



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0705727-0 B1**

**(22) Data do Depósito: 15/08/2007**

**(45) Data de Concessão: 23/10/2018**



---

**(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR BIODIESEL A PARTIR DE GLICERÍDEOS**

**(51) Int.Cl.: C10L 1/02**

**(30) Prioridade Unionista: 15/08/2006 US 11/504.828**

**(73) Titular(es): REG SENECA, LLC**

**(72) Inventor(es): JOHN P. JACKAM; JOEL M. PIERCE; JEFFREY D. JONES; RICHARD H. TALLEY**

**(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/08/2007**

**PROCESSO PARA PRODUZIR BIODIESEL A PARTIR DE GLICERÍDEOS****CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção se refere a processos e sistemas melhorados para produção de biodiesel.

**FUNDAMENTO DA INVENÇÃO**

[002] Existe um interesse contínuo e crescente no uso de fontes renováveis como substituições para produtos químicos derivados do petróleo. Ésteres de alquila de ácido graxo (FAAEs) produzidos de gorduras e óleos têm sido investigados como substituições para tais materiais derivados de petróleo, particularmente combustível diesel.

[003] Sabe-se há tempos que triglicerídeos de gorduras e óleos podem ser usados como combustíveis para motores a diesel. Entretanto, tal uso tipicamente resulta em falha do motor. Remédios para tal falha do motor segundo a qual conversão de ácidos graxos, encontrados em lipídeos, em ésteres simples, tais como ésteres de metila e etila, tem sido propostos. Veja, por exemplo, o processo descrito na patente U.S n° 6.398.707. Um corpo crescente de evidência indica que esses ésteres desempenham bem em motores a diesel essencialmente não modificados e que tais ésteres eficazmente reduzem o rendimento dos poluentes de hidrocarboneto e particulados com relação ao combustível a diesel de petróleo. O termo "biodiesel" é aplicado a esses ésteres.

[004] Processos para produção de biodiesel são conhecidos por muitos anos. Por exemplo, patente U.S n° 4.164.506 revela uma síntese de biodiesel segundo os quais ácidos graxos são submetidos à catálise ácida. A conversão de triglicerídeos com catálise básica é descrita nas

patentes U.S n°s 2.383.601 e 2.494.366. Conversão de ambos ácidos graxos livres e triglicerídeos com catálise enzimática é revelada nas patentes U.S n° 4.956.286, 5.697.986 e 5.713.965. Nenhum desses processos, entretanto, completamente se dirige à produção de biodiesel de altas cargas de alimentação de ácido graxo livre com baixo valor.

[005] Uma análise econômica de qualquer processo para a produção de biodiesel indica que custo da carga de alimentação é a parte maior do custo de produção para biodiesel. Enquanto que uma carga de alimentação de ácido graxo livre (FFA) de 15% em peso é o teor mais alto que qualquer processo comercial atual tem proposto para manusear, produtores (de modo a converter custos) poderiam preferir usar cargas de alimentação tendo até 100% em peso de teor de FFA.

[006] Ainda, a maioria dos processos da técnica anterior não são atrativos, eles respondem sob esterificação catalisada de ácidos graxos. Catálise ácida não é adequada para processar tais cargas de alimentação contendo concentrações de FFA por duas razões principais. Primeiro, uma quantidade excessiva de catalisador ácido é requerida de modo a completamente converter cargas de alimentação tendo alto teor de FFA. Já que a catálise ácida deve ser neutralizada antes de processar os glicerídeos, o carregamento aumentado do catalisador resulta em uma quantidade excessiva de sal gerado. Ainda, tais processos geram um grande volume de água residual conforme revelado nas patentes U.S n°s 4.303.590, 5.399.731 e 6.399.800.

[007] Enquanto catálise enzimática tem sido reportada na literatura para esterificação de ácidos graxos livres,

ela é desvantajosa por causa da inibição do produto da reação da presença de água a qual resulta quando os ácidos graxos livres na carga de alimentação são esterificados com enzimas. Outro problema evidenciado do processamento enzimático é o alto custo de catalisadores enzimáticos. Ainda, catalisadores enzimáticos têm uma vida limitada.

[008] Para evitar operação de duas fases em leito empacotado e outros conjuntos de reação, alguns processos convencionais para produção de biodiesel usam co-solventes tóxicos voláteis. Tal um processo é revelado na patente U.S n° 6.642.399 B2. O uso de co-solventes tóxicos, voláteis é ambientalmente inaceitável.

[009] Ainda, alguns processos da técnica anterior para produzir biodiesel empregam água para lavar glicerina residual e sais dos FAAEs. Isso, entretanto, gera um grande volume de água residual e aumenta o risco de formar emulsões de FAAE, conforme revelado na patente U.S n° 5.399.731.

[010] Para ganhar mercado na indústria de combustíveis, biodiesel deve ser competitivamente avaliado com diesel de hidrocarboneto convencional. Para ser competitivamente avaliado, produção de biodiesel deve ser economicamente lucrativo. Lucro aumentado requer que a indústria de biodiesel tome vantagem de cargas de alimentação de custo mais baixo. Além disso, rendimentos totais de biodiesel de gorduras e óleos devem ser altos. Rendimento aumentado é um critério muito importante já que custos da carga de alimentação se aproximam de 2/3 do custo total de produção de biodiesel.

[011] Melhorias nos processos para produção de

biodiesel, portanto, necessitam ser desenvolvidas as quais resultam em um rendimento aumentado de biodiesel de cargas de alimentação e as quais minimizam subprodutos indesejados. Processos alternativos ainda necessitam ser desenvolvidos os quais não requerem altas pressões ou catálise ácida. Tais processos não deveriam empregar co-solventes tóxicos ou água para a extração de impurezas. Tais processos também necessitam produzir alto rendimento de biodiesel assim como empregar cargas de alimentação baratas. Ainda, tais cargas de alimentação necessitam ter um alto teor de FFA de modo ser competitivo com petrodiesel.

#### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

[012] Um processo é revelado o qual combina vários operações unitárias em um processo único e econômico para conversão de ácidos graxos livres em glicerídeos e a subsequente conversão de glicerídeos em glicerina e FAAEs. Os ésteres de alquila de ácido graxo da invenção produzidos de acordo com a invenção são tipicamente ésteres de metila de ácido graxo através de outros ésteres de alquila de ácido graxo podem ser produzidos.

[013] A invenção se refere a um processo para converter altas cargas de alimentação de ácido graxo livre (FFA), de baixo valor em biodiesel e glicerina de alta qualidade em um preço de mercado comparável com aquele dos combustíveis a base de diesel derivado de petróleo. O processo da invenção, portanto, substancialmente parte de conceitos de modelos convencionais do fundamento da técnica. Assim sendo, o processo da invenção fornece um processo e aparelho principalmente desenvolvido para o propósito de

produzir ésteres de alquila de ácido graxo e glicerina de alta qualidade de qualquer alta carga de alimentação de ácido graxo livre de baixo valor.

[014] Em um aspecto preferido da invenção, correntes enriquecidas em ésteres de alquila de ácido graxo são submetidas a sucessivos estágios de tratamento de destilação e/ou separação não evaporativa de modo a maximizar o rendimento de recuperação de biodiesel purificado.

[015] Outro aspecto da invenção se refere a separação e purificação de subprodutos principais de produção de biodiesel para produzir glicerina em um nível de pureza maior que 95 ou 99,7%, com níveis não detectáveis de álcool e menos que 0,5% em peso/peso (peso/peso) de sais.

[016] Um outro aspecto da invenção se refere ao tratamento de uma corrente de subproduto (da qual biodiesel tem sido separado) de modo a maximizar o rendimento de recuperação de biodiesel purificado.

[017] A invenção ainda se refere a minimização de correntes residual durante operações normais, o uso de condições de operação inferiores (tais como pressões) do que outros processos de biodiesel comercial, o não uso de co-solventes tóxicos e a produção de um subproduto de glicerina de alta qualidade.

[018] Em uma modalidade preferida, o processo é um processo contínuo.

[019] As etapas principais do processo incluem a transesterificação de uma corrente de glicerina com um álcool, preferivelmente na presença de um catalisador básico, para converter os glicerídeos em ésteres de alquila

de ácido graxo e glicerina.

[020] Os ésteres de alquila de ácido graxo são então separados da glicerina para produzir uma primeira fase líquida contendo uma corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e uma segunda fase líquida contendo uma corrente rica em glicerina.

[021] A corrente rica em éster de alquila de ácido graxo é então submetida a uma primeira destilação ou a um processo de separação não evaporativo. Preferivelmente, a corrente rica em éster de alquila de ácido graxo é submetida a destilação reativa, segundo a qual a corrente se submete a ambas reação química e de separação. Por meio da destilação reativa, a corrente é separada em (i) uma fração no fundo ou corrente de biodiesel compreende uma pluralidade dos ésteres de alquila de ácido graxo e (ii) uma fração superior (principalmente composta de álcool, uma primeira corrente de álcool úmida), enquanto que simultaneamente quimicamente reagindo duas ou mais componentes da corrente juntos em tal uma forma para remover impurezas indesejadas em uma ou mais corrente(s) de saída. Tal destilação reativa, por exemplo, aumenta a quantidade de rendimento de glicerídeos que saem da coluna de destilação enquanto que aumenta a pureza do biodiesel que sai da coluna de destilação. O biodiesel que sai da coluna de destilação pode ser separado em uma corrente de biodiesel purificada e uma corrente de subproduto.

[022] A corrente de biodiesel que sai da primeira coluna de destilação pode ainda ser submetida a uma segunda destilação ou a uma separação não evaporativa de modo a produzir uma segunda corrente de biodiesel purificada junto

com uma segunda corrente de combustível de subproduto. A segunda destilação preferida ocorre em um evaporador de películas finas ou um evaporador de película descendente, ou outro tal dispositivo evaporativo. Separação não evaporativa tipicamente é uma técnica de separação física, tais como cristalização por congelamento, extração de vapor ou separação líquido-líquido. Uma corrente de ácido graxo e/ou corrente enriquecida com glicerídeo podem ainda ser separadas da segunda corrente de combustível de subproduto e então re-introduzidas no processo para produção de ésteres de alquila de ácido graxo.

[023] A corrente rica em glicerina da segunda fase líquida pode ainda ser purificada para produzir um produto de glicerina purificado e uma (segunda) corrente de álcool úmido. Uma parte do produto de glicerina purificado pode então ser reciclada em um reator de glicerólise (em um processo de glicerólise descrito em mais detalhe abaixo) para reação com os ácidos graxos livres.

[024] As correntes de álcool úmido podem ainda ser purificadas, preferivelmente continuamente produzir um produto de álcool purificado. Ainda, pelo menos uma parte do produto de álcool purificado pode ser reciclado no reator de transesterificação para reação com os glicerídeos.

[025] Neutralização da corrente alcalina, formada durante o processo de transesterificação catalisada de álcali, pode proceder pela adição de um ácido mineral ou mais preferivelmente um ácido orgânico para a corrente. Neutralização pode ocorrer pela adição do ácido a corrente efluente de transesterificação diretamente ou para a

corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e/ou corrente rica em glicerina após tais correntes terem sido separadas da corrente efluente de transesterificação.

### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

[026] As características da invenção irá ser melhor entendidas com referência aos desenhos que acompanham os quais ilustram modalidades preferidas da invenção. Nos desenhos:

Figura 1 é um fluxograma esquemático do processo da invenção;

Figura 2 é um diagrama em blocos esquemático do sistema de produção de biodiesel de acordo com a invenção;

Figura 3 é um diagrama em blocos esquemático mostrando as etapas básicas da produção de biodiesel de acordo com o processo da invenção;

Figura 4 é um fluxograma esquemático do processo da invenção segundo o qual um ácido mineral é usado na neutralização do catalisador de álcali usado durante transesterificação; e

Figura 5 é um fluxograma esquemático do processo da invenção segundo o qual um ácido orgânico é usado na neutralização do catalisador de álcali usado durante transesterificação;

Figura 6 é um diagrama em blocos esquemático o qual demonstra destilação reativo da corrente rica em éster de alquila de ácido graxo sob separação da corrente efluente da transesterificação, conforme apresentado no exemplo nº 6;

Figura 7 é um diagrama em bloco esquemático o qual ilustra a reciclagem de uma corrente de uma corrente de

subproduto para posterior recuperação de ésteres de alquila de ácido graxo;

Figura 8 é um diagrama em blocos esquemático do processo da invenção ilustrando o uso de um separador não evaporativo para gerar correntes enriquecidas em ésteres de alquila de ácido graxo, glicerídeos e ácidos graxos livres dos quais biodiesel refinado pode ser recuperado;

Figura 9 é um diagrama esquemático ilustrando refinamento de biodiesel segundo a qual uma corrente de biodiesel é tratada em um dispositivo evaporativo, tal como um evaporador de película fina ou evaporador de película descendente, para posterior recuperação de ésteres de alquila de ácido graxo;

Figura 10 é um diagrama esquemático o qual demonstra uma modalidade da invenção segundo o qual subproduto (combustível) separado de uma corrente de biodiesel é ainda reciclado em um dispositivo evaporativo, tal como um evaporador de película fina ou evaporador de película descende, para posterior recuperação de ésteres de alquila de ácido graxo;

Figura 11 mostra outra modalidade da invenção segundo o qual a corrente de subproduto (combustível), separado do biodiesel purificado, é ainda separada para recuperação adicional de ésteres de alquila de ácido graxo;

Figura 12 ilustra uma modalidade da invenção segundo a qual uma corrente de biodiesel pode ser direcionada a um separador não evaporativo, separado em uma corrente enriquecida com ácido graxo e então redirecionada para um segundo dispositivo evaporativo para purificação.

#### **DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS**

[027] No processo da invenção, biodiesel é preparado reagindo glicerídeos com um álcool em um reator de transesterificação para produzir ésteres de alquila de ácido graxo. Essa reação tipicamente ocorre na presença de um catalisador de álcali. O álcool é tipicamente um álcool C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, preferivelmente metanol.

[028] A corrente efluente da transesterificação resultante pode então ser separada em uma corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e uma corrente rica em glicerina. Cada dessas correntes pode então ser purificada ou submetida a posteriores processos de separação de modo a maximizar a eficiência na recuperação de biodiesel, glicerina e álcool. Correntes de subproduto (combustível), separadas de biodiesel purificado, podem ser submetidas a posterior processamento de modo a maximizar a eficiência da recuperação de biodiesel.

[029] A corrente efluente da transesterificação alcalina formada durante o processo de transesterificação catalisada por álcali pode ser diretamente tratada com um agente de neutralização, tal como um ácido mineral ou um ácido orgânico. Alternativamente, o agente de neutralização pode ser adicionado a corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e/ou a corrente rica em glicerina após as correntes terem sido separadas da corrente efluente da transesterificação. Ésteres de alquila de ácido graxo são removidos dessa corrente com pH ajustado.

[030] Subseqüente à neutralização, a corrente neutralizada pode ainda ser purificada, tal como por destilação ou fracionamento.

[031] O processo da invenção pode ainda consistir de

uma etapa de esterificação segundo a qual uma carga de alimentação de ácido graxo livre é primeiro convertida em glicerídeos. Os glicerídeos resultantes são então introduzidos no reator de transesterificação.

[032] O uso do ácido como agente de neutralização converte sabões, formados no reator de transesterificação, em ácidos graxos livres. A sabão se forma da ação de cáustico com ácidos graxos no reator de transesterificação. A presença de sabão torna difícil efetuar separação de fase entre os ésteres de alquila de ácido graxo e a solução de glicerina, água, álcool e sal. Como consequência, o sabão emulsifica e retém muito dos ésteres de alquila de ácido graxo na fase rica em glicerina. Purificação da fase rica em glicerina é, portanto, complicada pela presença do sabão e o rendimento de ésteres de alquila é diminuído.

[033] Uma visão geral do processo da invenção pode ser apresentada na figura 3 segundo a qual a carga de alimentação 1 contendo ácidos graxos livres é introduzida em um reator de glicerólise 2 com glicerina segundo os quais os ácidos graxos são convertidos em glicerídeos. Os glicerídeos são então introduzidos no reator de transesterificação 4 com álcool segundo os quais os glicerídeos são transesterificados para formar ésteres de alquila de ácido graxo e glicerina. Álcool/corrente de álcali 3 pode ser introduzido no reator de transesterificação 4 como uma mistura combinada de catalisador de álcali e álcool, ou alternativamente o catalisador de álcali e álcool podem ser introduzidos no reator de transesterificação como correntes separadas no reator de transesterificação 4. A corrente efluente de

transesterificação 4a ou sua parte é então neutralizada durante a etapa de separação de fase/neutralização 5, ou antes ou após a corrente efluente 5a ser separada em uma corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e uma corrente rica em glicerina. Geralmente, álcool, glicerina e biodiesel podem ser refinada na etapa de refinamento de álcool 6, etapa de refinamento de glicerina 7 e etapa de refinamento de biodiesel 8, respectivamente. O álcool tipicamente sai do sistema como uma pequena parte da corrente residual 9a ou é reciclado via fluxo 11 de volta para o reator de transesterificação. Glicerina refinada é isolada em corrente de glicerina do tipo técnica 13 e/ou pode ser reciclada de volta via fluxo 15 para reator de glicerólise 2. Corrente residual 9b pode conter alguma glicerina não refinada. Os ésteres de alquila podem ainda ser refinados na etapa de refinamento de biodiesel 8 para produzir corrente de biodiesel purificado 18 e corrente residual 19 as quais podem ser úteis, por exemplo, como um combustível de queima.

[034] Conforme ilustrado na figura 7, pelo menos uma parte da corrente residual 19 pode ser re-introduzida nos processos anteriores, por exemplo, como corrente 351, no estágio de refinamento de biodiesel 8 para posterior recuperar ésteres de metila de ácido graxo, ou no reator de transesterificação 4 para transesterificar glicerídeos nos ésteres de metila de ácido graxo, ou no reator de esterificação 2 para esterificar ácidos graxos.

[035] Alternativamente, conforme ilustrado na figura 8, pelo menos uma parte 351 da corrente residual 358 pode ser separada em (i) corrente enriquecida em éster de alquila de

ácido graxo 371 e (ii) corrente enriquecida com glicerídeo 376 e/ou corrente enriquecida em éster de alquila de ácido graxo 374 em separador 370. Corrente enriquecida em éster de alquila de ácido graxo 371 pode então ser re-introduzida no estágio de refinamento de biodiesel 8. As correntes enriquecidas com glicerídeo 376 e/ou ácido graxo livre 374 podem então ser re-introduzidas no reator de transesterificação 4 e/ou reator de esterificação 2.

[036] O processo da invenção pode ser um processo contínuo. Por exemplo, um processo contínuo, a qual uma ou mais etapas a seguir são realizadas em uma forma contínua, é aparente da descrição fornecida aqui:

- (1) o condicionamento opcional de uma carga de alimentação contendo ácido aquecendo, misturando e filtrando;
- (2) continuamente reagindo os ácidos graxos livres na carga de alimentação com glicerina em um reator de glicerólise ou esterificação para produzir glicerídeos;
- (3) reagindo os glicerídeos em um reator de transesterificação com álcool para produzir ésteres de alquila de ácido graxo e glicerina. Essa reação preferivelmente ocorre na presença de um catalisador de álcali;
- (4) separando (por exemplo, por separação gravitacional de duas fases relativamente imiscíveis), ésteres de alquila de ácido graxo e glicerina da corrente efluente da transesterificação para produzir uma corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e uma corrente rica em glicerina;
- (5) purificar a corrente rica em éster de alquila de ácido graxo por destilação ou fracionamento. Em uma modalidade preferida, a corrente rica em éster de alquila de ácido

graxo é purificada por destilação reativa segundo a qual uma reação na coluna de destilação ou fracionamento ajuda na redução de impurezas indesejadas tal como glicerina. O éster de alquila de ácido graxo purificado é aceitável para uso como biodiesel;

(6) purificar a corrente rica em glicerina, preferivelmente pelo uso de um ácido orgânico, tal como um ácido orgânico fraco como ácido acético, ácido fórmico ou ácido propiônico, e recuperar álcool da corrente. A glicerina purificada pode então ser introduzida no reator de glicerólise;

(7) purificar as correntes de álcool umedecidas resultando das etapas (5) e (6) e remover água das correntes; e

(8) reciclar pelo menos uma parte do álcool purificado para o reator de transesterificação para reação com o glicerídeo.

[037] O processo pode ainda consistir de submeter a corrente de biodiesel da etapa (5) a posterior separação por uma segunda destilação ou separação não evaporativa de modo a produzir uma corrente de biodiesel mais purificada (uma segunda corrente de biodiesel purificada) e uma segunda corrente de combustível de subproduto.

[038] Uma outra opção, a corrente de biodiesel da etapa (5) pode ainda ser separada em um separador não evaporativo em (i) corrente enriquecida em éster de alquila de ácido graxo e (ii) uma corrente enriquecida de ácido graxo livre e/ou glicerina. Separadores não evaporativos preferidos para uso aqui incluem processos de cristalização por congelamento e processos de separação líquido-líquido.

[039] A corrente enriquecida de éster de alquila de

ácido graxo, resultante dessa separação, pode então ser combinada com a corrente de biodiesel da etapa (5) e então submetida a segunda destilação ou separação não evaporativa. A corrente enriquecida de ácido graxo livre e glicerina pode então ser re-introduzida nos reatores de transesterificação ou esterificação.

[040] A carga de alimentação, da qual o biodiesel pode ser produzido, tipicamente contém uma pluralidade de ácidos graxos livres. A carga de alimentação contém entre cerca de 3 a cerca de 100% em peso de ácidos graxos livres, e opcionalmente, uma gordura e/ou óleo.

[041] Tipicamente, a carga de alimentação é uma carga de alimentação lipídica. A carga de alimentação de ácido graxo livre para uso na invenção pode ser um material lipídico de baixo grau derivado de gorduras animais e óleos vegetais, incluindo gorduras e óleos reciclados. Por exemplo, a carga de alimentação para a produção de combustível de biodiesel pode ser uma carga de alimentação de graxa, tal como uma graxa residual ou uma graxa amarela. Tais materiais lipídicos de baixo grau são muito complexos e tipicamente são difíceis para economicamente processar usando estado atual dos processos da técnica por causa de seus altos níveis de ácido graxo livre (variando de uns poucos porcentos a 50 % e mais). Além disso, tais materiais contêm material e contaminantes não processáveis que devem ser removidos antes de processar ou durante refinamento dos produtos.

[042] A carga de alimentação pode ser primeiro introduzida em um vaso ou reator de condicionamento que é operativo em aquecimento, mistura e/ou filtragem da carga

da alimentação para produzir uma carga de alimentação condicionada. A carga de alimentação pode então ser filtrada, tal como usando uma peneira de extração.

[043] Subseqüente a filtração, a concentração de ácidos graxos livres na carga de alimentação lipídica condicionada pode ser medida. Opcionalmente, a concentração de ácidos graxos livres na carga de alimentação condicionada pode ser continuamente medida durante o processo. Medições podem ser feitas com um dispositivo de medição de ácido graxo livre em linha, tal como um dispositivo de titulação ou espectrofotômetro próximo do infravermelho, que é operativo para quantificar a concentração do ácido graxo livre na carga de alimentação condicionada.

[044] Durante condicionamento, a carga de alimentação pode ser aquecida a uma temperatura na faixa de cerca de 35°C a cerca de 65°C, preferivelmente entre cerca de 55°C a cerca de 65°C, enquanto misturada. Uma mistura uniforme de glicerídeos, ácidos graxos livres e materiais não saponificáveis estão tipicamente presentes na carga de alimentação condicionada.

[045] Durante glicerólise, glicerina é usada como um reagente para converter os ácidos graxos livres na carga de alimentação em glicerídeos (mono-, di- e triglicerídeos). Reação dos ácidos graxos livres na carga de alimentação tipicamente ocorre na ausência de um catalisador. No reator de glicerólise, o ácido graxo livre na carga de alimentação é misturado e continuamente reagido com glicerina em uma temperatura e pressão apropriadas para produzir uma corrente efluente do reator de glicerólise que contenha geralmente menos que cerca de 0,5% em peso de ácidos graxos

livres e uma pluralidade de glicerídeos. Glicerólise preferivelmente ocorre na ausência de ambos catalisador e co-solvente.

[046] A glicerina, tipicamente um produto de glicerina purificada, é normalmente adicionado ao reator de glicerólise em uma taxa que é maior do que a quantidade estequiométrica de glicerina requerida para a reação de glicerólise. A quantidade de glicerina introduzida no reator de glicerólise é geralmente em uma proporção estequiométrica de cerca de 35% a cerca de 400% de glicerina para ácido graxo livre de modo a produzir o glicerídeo. Em uma modalidade preferida, a quantidade de glicerina adicionada ao reator de glicerólise está em uma taxa de cerca de 300% da quantidade estequiométrica de ácidos graxos livres na carga de alimentação.

[047] Preferivelmente, glicerólise é conduzida em uma temperatura na faixa de cerca de 150°C a cerca de 250°C, tipicamente de cerca de 180°C a cerca de 250°C, mais tipicamente de cerca de 180°C a cerca de 230°C. A reação tipicamente procede sob agitação. A reação é ainda tipicamente conduzida em uma pressão de cerca de 0,1 psi absoluto a cerca de 15 psi absoluto, mais tipicamente cerca de 2 psi absoluto.

[048] Reação dos ácidos graxos livres e glicerina tipicamente ocorre na presença de um catalisador tal como  $ZnCl_2$ , mas em uma modalidade preferida é realizada na ausência de um catalisador. A corrente efluente do reator de glicerólise pode conter menos que 0,5% em peso de ácidos graxos livres e uma pluralidade de glicerídeos.

[049] A glicerólise é tipicamente uma reação contínua.

A reação contínua do ácido graxo livre na carga de alimentação com glicerina para produzir o glicerídeo no reator de glicerólise pode ser conduzida em resposta a um sinal do dispositivo de medição de ácido graxo em linha ou espectrofotômetro.

[050] Durante glicerólise, água é removida; os glicerídeos produzidos sendo essencialmente livres de água. Água é tipicamente continuamente removida do reator de glicerólise como um vapor através de uma coluna de fracionamento ou um exaustor no espaço superior do reator. Preferivelmente, o vapor exaurido do reator de glicerólise é fracionado para produzir três correntes, a primeira fração tendo uma alta concentração de não saponificáveis evaporados da carga de alimentação que são condensados como uma corrente líquida, a segunda fração sendo uma fração líquida tendo uma alta concentração de glicerina, e uma fração de vapor e uma terceira fração líquida tendo uma alta concentração de água. A fração líquida contendo a glicerina pode então ser retornada para o reator de glicerólise.

[051] O reator de glicerólise pode consistir de dois ou mais reatores tanque agitados contínuos operados em série. O tempo de residência de tais reatores é tipicamente de cerca de 30 a não mais que cerca de 500 minutos, e preferivelmente não mais que 200 minutos.

[052] Uma pluralidade de glicerídeos contidos na corrente efluente da glicerólise é reagido com um álcool no reator de transesterificação, tal como um reator tanque agitado contínuo. Nessa reação, os glicerídeos na corrente efluente do reator de glicerólise são transesterificados em

ésteres de alquila de ácido graxo e glicerina. Transesterificação procede em uma temperatura e pressão apropriadas para produzir a corrente efluente do reator de transesterificação.

[053] Transesterificação, a qual preferivelmente é um processo contínuo, ocorre na presença de um catalisador básico. Catalisadores básicos adequados incluem tais catalisares de álcali como hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. O catalisador de álcali pode ser adicionado ao reator de transesterificação em uma taxa suficiente para catalisar a reação. Tipicamente, a quantidade de álcool adicionado ao reator de transesterificação é de cerca de 1 mol a 5 moles de álcool para cada mol da parte de ácido graxo dos glicerídeos presentes na corrente de entrada do reator de transesterificação. Mais tipicamente, a reação é cerca de 2 moles de álcool para cada mol da parte de ácido graxo presente nos glicerídeos introduzidos no reator de transesterificação. O catalisador, tipicamente hidróxido de potássio, é adicionado em uma relação de cerca de 0,5% a 3% em peso do catalisador para glicerídeos em peso, mais tipicamente cerca de 1%.

[054] Alternativamente, um alcóxido, tal como metilato de potássio, pode ser adicionado ao reator de transesterificação para facilitar a catálise básica. Como tal, a conversão rápida de glicerídeos em ésteres de alquila pode ocorrer na presença de alcóxido cáustico, tal como catalisadores de metóxido cáustico.

[055] A reação de transesterificação tipicamente ocorre em uma temperatura na faixa de cerca de 25°C a cerca de

65°C, preferivelmente de cerca de 50°C a cerca de 60°C, e uma pressão de cerca de 14,5 psia a cerca de 3,625 psia.

[056] O álcool é normalmente adicionado ao reator de transesterificação em uma taxa a qual é maior do que a quantidade estequiométrica de álcool requerido para a reação de transesterificação catalisada de álcali. Por exemplo, o álcool pode ser adicionado ao reator de transesterificação em uma taxa igual a cerca de 200% da quantidade estequiométrica de álcool requerido para a reação catalisada.

[057] Preferivelmente, várias adições de álcool ou catalisador são feitas para o reator de transesterificação.

[058] O reator de transesterificação tipicamente contém pelo menos dois reatores tanque agitados contínuos que são operados em série. Cada desses reatores tanque tipicamente tem um tempo de residência de cerca de 5 minutos a cerca de 90 minutos, tipicamente cerca de 60 minutos.

[059] A corrente efluente do reator de transesterificação resultante contém um éster de alquila de ácido graxo e glicerina. Preferivelmente, pelo menos uma parte da glicerina é removida do reator de transesterificação antes da pluralidade de glicerídeos ser reagidos com o álcool.

[060] Uma pluralidade dos ésteres de alquila de ácido graxo resultante podem então ser separados da glicerina na corrente efluente de transesterificação. Separação em duas fase imiscíveis distintas, isto é, uma primeira fase líquida na qual a pluralidade de ésteres de alquila de ácido graxo pode ser concentrada e uma segunda fase líquida na qual glicerina pode ser concentrada, é tipicamente

dependente das diferenças nas densidades nas duas fases e emprega força gravitacional e/ou força centrífuga.

[061] Tipicamente, as duas fases são separadas em uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 65°C para produzir a corrente rica de éster de alquila de ácido graxo e a corrente rica de glicerina. Esse processo de separação pode ser uma operação contínua e pode ser realizado em um clarificador ou por meio de uma filtração por membrana.

[062] Em uma modalidade preferida, a corrente rica em éster de alquila de ácido graxo é submetida a destilação reativa na etapa de refinamento de biodiesel 8 para separar a corrente rica de éster de alquila de ácido graxo em uma fração de fundo, uma fração superior (principalmente compreendendo excesso de álcool) e uma corrente do produto de éster de alquila de ácido graxo. Tal separação utiliza as diferenças nas pressões de vapor dos componentes da corrente rica de éster de alquila de ácido graxo e a perda reativa de glicerina. As condições na coluna de destilação ou fracionamento incluindo condições de temperatura e pressão, simultaneamente com e no mesmo vaso segundo a qual a dita separação corre, promove uma reação química para que ocorra. Destilação reativa na modalidade apresentada na figura 6 diminui a concentração de glicerina e aumenta a quantidade de glicerídeos que saem da coluna. Desse modo, destilação reativa aumenta a eficácia do processo de produção.

[063] O resultado final da destilação reativa é que a quantidade de glicerina vista na corrente efluente de transesterificação, ou a primeira fase líquida, é maior do que a quantidade total de glicerina a qual sai da coluna de

destilação ou fracionamento. Isso é atribuível a reação da glicerina com ácidos graxos livres ou ésteres de alquila de ácido graxo na coluna de destilação para formar glicerídeos.

[064] Preferivelmente, a fração superior produzida pela coluna de destilação de éster de alquila de ácido graxo é uma corrente de álcool (primeira) a qual compreende essencialmente o álcool. Preferivelmente a fração do fundo compreende impureza tendo um alto ponto de ebulição, materiais não saponificáveis, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e ácidos graxos.

[065] Preferivelmente, a coluna de destilação ou coluna de fracionamento de éster de alquila de ácido graxo é operada em uma pressão abaixo de cerca de 15 psi absoluto. Mais preferivelmente, a coluna de destilação ou coluna de fracionamento de éster de alquila de ácido graxo é operada em uma pressão na faixa de cerca de 0,1 psi absoluto a cerca de 3 psi absoluto. Preferivelmente, a coluna de destilação ou coluna de fracionamento de éster de alquila de ácido graxo é operada em uma temperatura na faixa de cerca de 180°C a cerca de 290°C, mais preferivelmente entre cerca de 230°C a cerca de 270°C. Preferivelmente, a coluna de destilação ou coluna de fracionamento de éster de alquila de ácido graxo contém um material de empacotamento.

[066] A corrente da segunda fase líquida rica em glicerina pode ainda ser purificada e álcool recuperado dela. O álcool recuperado é operativo para produzir um produto de glicerina purificada e uma (segunda) corrente de álcool úmido. Em uma modalidade preferida, essa etapa emprega uma ou mais de fracionamento de glicerina (segundo

as quais as frações dentro da corrente rica em glicerina são separadas por destilação), separação de fase (segundo as quais as impurezas que co-fracionam com glicerina são removidas por imiscibilidade e diferenças na densidade) e polimento da glicerina (segundo as quais outras impurezas são removidas da glicerina).

[067] A corrente rica em glicerina pode ainda ser submetida a separação de fase segundo a qual a fase líquida rica em éster de alquila de ácido graxo a fase líquida rica em glicerina são separadas das duas fases líquidas podem então ser submetidas a purificação conforme descrito nos parágrafos acima.

[068] A corrente rica em glicerina pode ainda ser purificada em uma coluna de destilação ou fracionamento de glicerina para produzir um material de fundo, uma corrente lateral e uma corrente superior. Preferivelmente, o material de fundo contém essencialmente materiais residuais; a corrente lateral contém essencialmente glicerina e impurezas traço; e a corrente superior contém essencialmente álcool e água que é coletada para posterior purificação e reciclada.

[069] Preferivelmente, a coluna de destilação de glicerina é operada em uma temperatura elevada entre cerca de 180°C e cerca de 280°C, mais preferivelmente entre cerca de 180°C a cerca de 230°C. A coluna de destilação é tipicamente operada em uma pressão reduzida, de abaixo de cerca de 15 psi absoluto, tipicamente a pressão está na faixa de cerca de 0,1 psi absoluto a cerca de 3 psi absoluto.

[070] A corrente rica em glicerina pode ainda ser

submetida a coluna de descoloração segundo as quais impurezas coloridas e odores são removidos da glicerina, isto é, "polimento da glicerina". A coluna de descoloração tipicamente compreende um leito empacotado de carbono ativado operado em uma temperatura na faixa de cerca de 35°C a cerca de 200°C, preferivelmente entre cerca de 40°C a cerca de 100°C. O tempo de contato é geralmente menor que quatro horas. Finos de carbono ativado carregados através do leito empacotados são removidos por filtração.

[071] Água pode ser ainda removida das correntes de álcool úmido para produzir álcool purificado submetendo a corrente de álcool úmido a uma coluna de destilação ou fracionamento de álcool em uma temperatura na faixa de cerca de 60°C a cerca de 110°C e em uma pressão na faixa de cerca de 14 psi absoluto a cerca de 20 psi absoluto. Preferivelmente, essa purificação compreende adsorção sobre peneiras moleculares que podem então ser secadas e reutilizadas ou destilação resultante em um produto do fundo consistindo principalmente de água.

[072] Pelo menos uma parte do produto de glicerina purificada pode então ser retornada para o reator de glicerólise para reação com ácidos graxos livres na carga de alimentação; pelo menos uma parte do álcool purificado sendo reciclado no reator de transesterificação para reação com glicerídeos.

[073] É tipicamente desejado neutralizar o éster de alquila de ácido graxo e glicerina produzida no reator de transesterificação. Neutralização é freqüentemente requerida em virtude das condições cáusticas as quais caracterizam a transesterificação. Tal neutralização pode

ocorrer pela adição de um ácido a corrente efluente de transesterificação ou a ou corrente rica em éster de alquila de ácido graxo ou corrente rica em glicerina após tais correntes serem separadas da corrente efluente de transesterificação. Tratamentos com ácido adequados incluem tratamentos com ácido mineral ou mais preferivelmente com ácido orgânico.

[074] Ácidos minerais adequados incluem ácido sulfúrico e ácido fosfórico. Reação do catalisador de álcali com um ácido mineral faz com que um sal insolúvel seja removido da corrente rica em glicerina em uma operação de separação de sólidos.

[075] Figura 4 é uma ilustração do processo segundo o qual um ácido mineral, tal como ácido fosfórico, é empregado. Em particular, figura 4 ilustra introdução da carga de alimentação 1 contendo os ácidos graxos livres no reator de glicerólise 2 segundo os quais os ácidos graxos livres são convertidos em glicerídeos pela esterificação. Os glicerídeos são então introduzidos no reator de transesterificação 4 com álcool 3 e catalisador de álcali 318 em 317 (ilustrado na figura 7) segundo os quais os glicerídeos são transesterificados para formar ésteres de alquila de ácido graxo e glicerina.

[076] A corrente efluente da transesterificação 4a é primeiro separada na primeira separação de fase 320, tipicamente pelas técnicas de separação gravitacional, em uma corrente rica em éster de alquila de ácido graxo em uma corrente rica em glicerina. Cada dessas correntes podem então ser purificadas em uma segunda separação de fase 322 de acordo com os processos descritos aqui.

[077] O ácido de neutralização, ácido fosfórico, 324 é adicionado ou antes da primeira separação de fase 320 ou subsequente a primeira separação de fase 320 da corrente efluente de transesterificação após a corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e corrente rica em glicerina terem sido separadas. Tais portas alternativas ou combinação de introdução do ácido no processo são representadas pelas linhas pontilhadas na figura 4.

[078] Infelizmente, uso de ácido fosfórico produz um precipitado insolúvel. A formação do precipitado insolúvel comanda o uso de um filtro na etapa de filtração 326 e/ou um filtro na etapa de filtração 328. Filtros adequados incluem filtros do tipo tambor a vácuo rotativos, placa e prensas assim como prensas de esteira.

[079] Em adição ao uso de uma unidade de filtração, uso de um ácido mineral ainda requer o enxágüe dos sais de subproduto insolúvel de modo a lavar materiais orgânicos residuais dos mesmos. Solventes adequados incluem álcoois C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, tal como metanol. Ilustrada na figura 4 é a introdução de solvente álcool 329 para uso como enxágüe com álcool 330 o qual remove resíduo orgânico do bolo do filtro. Secagem a vácuo 322 é então usada para remover álcool do bolo do filtro e para secar o sal purificado o qual então sai do processo como corrente residual 334. O solvente pode então ser recuperado como corrente 364 para reutilizar no processo.

[080] Preferivelmente, o processo compreende secar o sal insolúvel em um secador sob condições segundo as quais a temperatura do secador excede o ponto de ebulição do solvente na pressão operacional do secador. O secador pode

opcionalmente ser operado sob um vácuo para melhorar a secagem. O secador pode ainda incluir um condensador para recuperar o solvente para reutilizar.

[081] Figura 4 ainda ilustra a refinação de álcool, glicerina e biodiesel em vaso de refinação de álcool 6, vaso de refinação de glicerina 7 e vaso de refinação de biodiesel 8, respectivamente. O álcool tipicamente sai do sistema como uma corrente de subproduto 9a ou é reciclado por meio de 11 de volta para o reator de transesterificação 4. Glicerina refinada é isolada como glicerina purificada 13. Uma parte da corrente de glicerina pode ser reciclada de volta como corrente 15 para o reator de glicerólise 2. Os ésteres de alquila podem ainda ser purificados para produzir biodiesel purificado 18 ou podem sair do sistema como subproduto 19 na forma de, por exemplo, combustível de queima.

[082] É mais preferível empregar um ácido orgânico versus um ácido mineral, entretanto. Enquanto existem ácidos inorgânicos que não criam sais precipitantes sob neutralização com a corrente transesterificada, todos sofrem de sérias desvantagens. Por exemplo, ácido clorídrico e perclorídrico produzem cloretos nas correntes do processo as quais, por sua vez, provocam corrosão indesejável do aço e aço inoxidável, especialmente em temperaturas elevadas. Ácidos sulfúrico, ácido sulfuroso e sulfeto de hidrogênio sofrem de sérias desvantagens devido a presença de enxofre o qual aumenta a tendência do enxofre sair com o produto de biodiesel final. Isso, por sua vez, provoca falha potencial dos limites do nível de enxofre e a formação de óxido de enxofre indesejado nas emissões de

motores que queimam biodiesel. Ácido arsênico, ácido crômico, ácido hidrocianico e ácido hidrofúorico são indesejavelmente perigosos para uso e/ou requerem métodos de tratamento adicionais indesejados para o descarte dos subprodutos indesejados. Finalmente, ácido iódico não produz precipitados indesejados, mas ele não é economicamente viável.

[083] Quando um ácido orgânico é usado, nenhum sal insolúvel é formado e desse modo é desnecessário submeter a corrente a qualquer operação de separação de sólidos. Tal ácido orgânico adequado inclui ácidos orgânicos fracos, tais como ácido fórmico, ácido acético e ácido propiônico. Em tais casos, o pH da corrente rica em glicerina resultante da transesterificação pode primeiro ser ajustado para abaixo de 8,0, preferivelmente entre cerca de 6,5 a cerca de 7,0.

[084] Figura 5 contrasta o processo da invenção segundo o qual um ácido orgânico 325 é usado na neutralização do catalisador de álcali versus um ácido mineral. Em uma modalidade, ácido orgânico é adicionado ao efluente de transesterificação antes da separação da corrente rica em éster de alquila de ácido graxo forme a corrente rica em glicerina, em uma relação em peso de cerca de 0,1% a cerca de 5%, mais tipicamente cerca de 0,9%. Em outra modalidade, ácido orgânico é adicionado a corrente rica em glicerina em uma relação em peso de cerca de 1% a cerca de 7%, mais tipicamente cerca de 4%. O uso de um ácido orgânico produz as etapas de filtração, enxágüe do bolo do filtro e secagem a vácuo desnecessária e desse modo oferece vantagens sobre o uso do ácido mineral.

[085] Conforme ilustrado na figura 7, uma parte da corrente de subproduto (combustível) 351 é separada em separador 370 em corrente enriquecida em éster de alquila de ácido graxo 371 e/ou uma segunda corrente 374 enriquecida em ácidos graxos livres e/ou uma terceira corrente 376 enriquecida em glicerídeos. A parte da segunda corrente tendo o teor mais baixo de ácido graxo livre é então introduzida no reator de transesterificação 4 e a parte da corrente tendo o teor mais alto de ácido graxo livre é introduzida no reator de transesterificação 2.

[086] Figura 9 ilustra uma modalidade para etapa de refinamento de biodiesel 8 segundo a qual um rendimento aumentado de biodiesel pode resultar pelo uso de um segundo reator de destilação ou separador não evaporativo. Em uma modalidade preferida, esse segundo reator de destilação é um ou mais dispositivo de evaporação, tal como evaporadores de película fina ou evaporadores de película descendente conhecidos na técnica. Tipicamente, esse segundo reator de destilação ocorre na unidade de refinamento de biodiesel. Ainda, uma unidade separadora pode também ser usada para tratar a corrente de subproduto (combustível) a qual resulta da purificação do biodiesel.

[087] Um sistema pode ser construído de acordo com os ensinamentos apresentados aqui para a produção de biodiesel de uma carga de alimentação, tal como uma carga de alimentação lipídica tendo ácidos graxos livres. O sistema pode incluir:

- (1) um reator de condicionamento opcional o qual é operativo para continuamente converter a carga de alimentação em uma carga de alimentação

condicionada. O reator de condicionamento é operativo em aquecimento, mistura e filtragem da carga de alimentação de modo a produzir uma carga de alimentação condicionada;

- (2) um sistema opcional para continuamente medir a concentração do ácido graxo livre na carga de alimentação condicionada. Sistemas adequados incluem um dispositivo de medição de ácido graxo livre em linha o qual é operativo para quantificar a concentração do ácido graxo livre na carga de alimentação condicionada;
- (3) um reator de glicerólise segundo o qual o ácido graxo livre na carga de alimentação é continuamente reagido com glicerina para produzir um glicerídeo. Essa reação pode ser em resposta a um sinal do dispositivo de medição de ácido graxo livre em linha;
- (4) um reator de transesterificação para continuamente reagir o glicerídeo com um álcool e o qual é operativo para converter o glicerídeo em um éster de alquila de ácido graxo e glicerina, preferivelmente por uma reação catalisador por álcali. Essa reação pode proceder em resposta ao sinal do dispositivo de medição de ácido graxo livre em linha;
- (5) um separador para continuamente separar o éster de alquila de ácido graxo da glicerina e o qual é operativo para produzir uma corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e uma corrente rica em glicerina. Separadores adequados incluem um

clarificador ou uma centrífuga de separação de fase a qual é operativo para produzir (uma primeira) fase líquida no qual o éster de alquila de ácido graxo é concentrado e uma (segunda) fase líquida na qual glicerina é concentrada.

- (6) Um purificador para continuamente purificar a corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e recuperar o álcool da corrente rica em éster de alquila de ácido graxo; o purificador sendo operativo para produzir um produto de biodiesel purificado e uma primeira corrente de álcool úmido. Purificadores adequados incluem colunas de fracionamento e destilação. Em uma modalidade preferida, a corrente rica em éster de alquila de ácido graxo é purificada por destilação reativa para produzir biodiesel;
- (7) Um separador evaporador opcional, tal como um evaporador de película fina ou um evaporador de película descendente, para posterior separação de biodiesel em uma corrente enriquecida em éster de alquila de ácido graxo e uma corrente de subproduto (combustível);
- (8) Um separador não evaporativo opcional para separação da corrente de subproduto (combustível) em uma corrente enriquecida em éster de alquila de ácido graxo e uma corrente enriquecida com glicerídeo/ácido graxo livre;
- (9) Um purificador para continuamente purificar a corrente rica em glicerina e recuperar álcool da corrente rica em glicerina; o purificador sendo

operativo para produzir um produto de glicerina purificada e uma segunda corrente de álcool úmido. Purificadores adequados incluem colunas de fracionamento e destilação, incluindo destilação reativa;

- (10) Um purificador para continuamente purificar as correntes de álcool úmido que é operativa para produzir um produto de álcool purificado. Tais purificadores incluem uma coluna de fracionamento de álcool para tratar as correntes de álcool; e
- (11) Vias para reciclar pelo menos uma parte do produto de glicerina purificada para o reator de glicerólise e reciclar pelo menos parte do álcool purificado no reator de transesterificação para continuamente reagir com o glicerídeo.

[088] Referindo-se a figura 1, uma modalidade preferida do processo de produção de biodiesel 10 para a conversão de altas cargas de alimentação de ácido graxo livre em biodiesel é apresentada.

[089] Na etapa de introdução de carga de alimentação 12, carga de alimentação é introduzida no processo 10. A carga de alimentação introduzida é preferivelmente condicionada na operação de condicionamento da carga de alimentação 14 segundo a qual a carga de alimentação é aquecida e misturada no reator de condicionamento 16; a alta carga de alimentação de ácido graxo livre sendo aquecida e misturada para assegurar uma mistura uniforme. O ácido graxo livre pode ser quantificado, tal como em um dispositivo de medição de ácido graxo livre em linha 18, segundo a qual a concentração de ácidos graxos livres na

carga de alimentação é determinada por espectroscopia, titulação ou outros meios adequados. Em uma primeira separação, substâncias sólidas (insolúveis) são removidas no filtro 24.

[090] A carga de alimentação pode incluir pelo menos um ácido graxo livre em uma concentração na faixa de cerca de 3% a cerca de 97% em peso; umidade, impurezas e matérias não saponificáveis em uma concentração até cerca de 5% em peso; e um remanescente que inclui monoglicerídeos, diglicerídeos e/ou triglicerídeos. A carga de alimentação pode ainda incluir caixa de gordura.

[091] Preferivelmente, a etapa de condicionamento é realizada e produzir uma carga de alimentação condicionada com uma temperatura na faixa de cerca de 35°C a cerca de 250°C e mais preferivelmente na faixa de cerca de 45°C a cerca de 65°C. Em uma modalidade preferida, a carga de alimentação é aquecida a uma temperatura na faixa de cerca de 55°C a cerca de 65°C. Preferivelmente, a carga de alimentação condicionada resultante é substancialmente livre de sólidos insolúveis.

[092] A carga de alimentação condicionada é introduzida em uma reação de glicerólise ou esterificação em 26 a qual preferivelmente compreende a etapa de adição de glicerina 28, etapa de aquecimento 32, etapa de glicerólise 34 nos quais ácidos graxos livres são convertidos em glicerídeos e etapa de resfriamento efluente de glicerólise 38.

[093] Preferivelmente, a etapa de reação de glicerólise 26 ainda compreende realizar a reação de glicerólise em uma temperatura na faixa de cerca de 150°C a cerca de 250°V; e remover água do ambiente da reação de glicerólise. Mais

preferivelmente, a etapa de reação de glicerólise 26 ainda compreende usar dois ou mais reatores tanque agitados contínuos em série.

[094] Em uma modalidade preferida o ácido graxo livre e glicerina são continuamente reagidos, tipicamente na ausência de um catalisador, em um reator de glicerólise em uma temperatura de cerca de 220°C e em uma pressão de cerca de 2 psi absoluto, em uma reação de esterificação para produzir uma corrente efluente que contém menos que 0,5% em peso de ácidos graxos livres e uma pluralidade de glicerídeos. Preferivelmente, o produto de glicerina purificada é continuamente adicionado ao reator de glicerólise em uma taxa na faixa de cerca de 35% a cerca de 400% da quantidade estequiométrica de ácidos graxos livres e água é continuamente removida do reator de glicerólise como um vapor na etapa de exaustão de água 35 através de uma coluna de fracionamento que retorna glicerina condensada para o reator de glicerólise.

[095] Preferivelmente, o reator para etapa de glicerólise 34 compreende pelo menos dois reatores tanque agitados contínuos que são operados em série, os reatores tendo um tempo de residência combinado de não mais que cerca de 400 minutos para carga de alimentação com uma concentração de 20% em peso de ácido graxo livre.

[096] Água é preferivelmente removida como vapor através de uma coluna de fracionamento ou uma coluna de destilação que retorna glicerina condensada para o reator de glicerólise.

[097] O efluente da etapa de reação de glicerólise 26 é introduzido na reação de transesterificação catalisada por

álcali em 42 o qual preferivelmente compreende etapa de medição de álcool 44, etapa de medição de catalisador 46, etapa de adição de alcóxido 48 e etapa de transesterificação 50 segundo os quais os glicerídeos se submetem a transesterificação no reator de transesterificação.

[098] Na etapa de transesterificação 50, glicerídeos são contatados com uma quantidade eficaz de álcool e uma quantidade eficaz de catalisador de álcali sob condições segundo os quais os glicerídeos, álcool e catalisador de álcali entram em contanto substancialmente íntimo. Preferivelmente, o catalisador de álcali é selecionado do grupo que consiste de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.

[099] A etapa de reação de transesterificação 42 é preferivelmente conduzida em uma temperatura na faixa de cerca de 20°C a cerca de 65°C e em uma pressão absoluta na faixa de cerca de 1,45 psia. Mais preferivelmente, a etapa de reação de transesterificação 42 compreende conduzir a transesterificação em uma temperatura na faixa de cerca de 25°C a cerca de 65°C e em uma pressão absoluta próxima da atmosfera. Em uma modalidade preferida, o álcool e catalisador de álcali são misturados em taxas prescritas para sua adição para a operação de reação de transesterificação.

[0100] Em uma modalidade preferida, a etapa de reação de transesterificação 42 compreende reagir a pluralidade de glicerídeos contido na corrente efluente de glicerólise com um álcool no reator de transesterificação. No reator de transesterificação, a pluralidade dos glicerídeos são

preferivelmente misturados com o álcool e catalisador de álcali por um agitador e continuamente reagidos com o álcool.

[0101] Preferivelmente, o álcool, mais preferivelmente metanol, é adicionado ao reator de transesterificação em uma taxa igual a cerca de 200% da quantidade estequiométrica de álcool requerida para a reação catalisada e o catalisador de álcali é adicionado ao reator de transesterificação em uma taxa de cerca de 0,5% em peso a 2,0% em peso de glicerídeos presentes na corrente efluente de glicerólise. Mais preferivelmente, o catalisador de álcali é dissolvido no álcool antes de sua introdução no reator de transesterificação.

[0102] Preferivelmente, o reator de transesterificação compreende pelo menos dois reatores tanque agitados contínuos que são operados em série, ditos reatores tendo um tempo de residência combinado de não mais que cerca de 90 minutos.

[0103] A corrente efluente do reator de transesterificação contém uma pluralidade de ésteres de alquila de ácido graxo e glicerina. O efluente da etapa de reação de transesterificação 42 é preferivelmente introduzido na segunda separação em 52 na qual uma fase leve (por exemplo, gravidade específica de 0,79 a 0,88) é separada de uma fase pesada (por exemplo, gravidade específica de 0,90 a 1,20). Na etapa de purificação de biodiesel (operação) 58 (referenciada como 8 na figura 3), excesso de metanol e impurezas com alta ebulição são preferivelmente separados dos ésteres de alquila de ácido graxo na fase leve e o álcool é coletada para reutilizar.

Preferivelmente, separando os ésteres de alquila de ácido graxo da glicerina envolve usar a diferença de densidade entre a primeira fase líquida leve e a segunda fase líquida pesada para separá-las.

[0104] Na etapa de purificação de biodiesel 56, diferenças na pressão do vapor componente são usadas para separar excesso de álcool e impurezas de alta ebulição de ésteres de alquila de ácido graxo na fase leve, e o álcool é coletado para reutilizar.

[0105] Em uma modalidade preferida, segunda etapa de separação 52 compreende separar os ésteres de alquila de ácido graxo da glicerina na corrente efluente de transesterificação em um clarificador contínuo na etapa de separação de fase 54. Preferivelmente, no clarificador contínuo, uma primeira fase líquida leve na qual a pluralidade de ésteres de alquila de ácido graxo são concentrados e uma segunda fase líquida pesada na qual glicerina é concentrada são continuamente separadas em uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 65°C para produzir uma corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e uma corrente rica em glicerina.

[0106] Alternativamente, a etapa de separação pode ser uma coluna de destilação reativa ou fracionamento segundo os quais éster de alquila de ácido graxo e glicerina podem ser separados. A corrente efluente de transesterificação que entra na coluna reativa contém, em adição aos ésteres de alquila de ácido graxo, uma certa quantidade de glicerina, glicerídeos e carga de alimentação lipídica não reagida ou não convertida. Na coluna reativa, parte da glicerina reage com ácidos graxos não reagidos e/ou ésteres

de alquila de ácido graxo para formar glicerídeos.

[0107] Em modalidades preferidas, a fase leve é separada na etapa de purificação de ésteres de alquila de ácido graxo 56. Na etapa 56, diferenças nas pressões de vapor componente são usadas para separar excesso de álcool e impurezas de alta ebulição de ésteres de alquila de ácido graxo na primeira fase líquida, e o álcool é coletado para reutilizar.

[0108] Preferivelmente, purificar a etapa de corrente rica em éster de alquila de ácido graxo 58 ainda compreende usar uma coluna de destilação para separar a corrente rica em éster de alquila de ácido graxo em uma fração de fundo, uma fração superior compreendendo principalmente o álcool, e uma fração de corrente lateral compreendendo um produto de éster de alquila de ácido graxo. Preferivelmente, a fração de fundo produzida pela coluna de destilação compreende impurezas, materiais não saponificáveis, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e ácidos graxos livres. Preferivelmente, o produto de éster de alquila de ácido graxo produzido pela coluna de destilação satisfaz especificação ASTM D6751. Preferivelmente, a fração superior produzida pela coluna de destilação compreende essencialmente o álcool.

[0109] Em modalidades preferidas, a fase pesada da segunda etapa de separação 52 é tratada na etapa de separação de catalisador 62 compreendendo etapa de adição de ácido mineral 64, etapa de precipitação de catalisador 66 no qual o catalisador de álcali é reagido com um ácido mineral para produzir um precipitado sólido, etapa de filtração de efluente do reator de precipitação de

catalisador 70 na qual uma etapa de lavagem de álcool 68 ocorre antes que o precipitado de sal de álcali seja removido na etapa de recuperação de sal 71, etapa de separação de filtrado 72 no qual o filtrado sem precipitado é separado em duas fases líquidas, com os ácidos graxos e ésteres de alquila de ácido graxo fluindo para o topo e a glicerina e a maioria do álcool descendo para o fundo, etapa de neutralização de pH 74 no qual o pH da glicerina é aumentado, e etapa de reciclagem de ácido graxo livre 76.

[0110] Glicerina bruta pode ser tratada na etapa de purificação de glicerina 80 segundo a qual a glicerina é purificada por diferenças nas pressões do vapor componente. Uma modalidade preferida compreende etapa de destilação ou fracionamento 84 no qual o álcool e impurezas de alta ebulição são separados da glicerina. Etapa de descoloração de glicerina 86 compreende usar um leito empacotado de carbono ativado para remover cor e odor da glicerina destilada.

[0111] Preferivelmente, em purificar a corrente rica em glicerina e recuperar álcool da mesma para produzir o produto de glicerina purificada e uma corrente de álcool úmido, o catalisador de álcali na corrente rica em glicerina é reagido com um ácido mineral, tal como ácido fosfórico ou ácido sulfúrico, para produzir um sal insolúvel tendo um valor de fertilizante que é removido da corrente rica em glicerina em uma operação de separação de sólidos e conseqüentemente filtrada e enxaguada com o álcool.

[0112] O pH da corrente rica em glicerina é ajustado para cerca de neutro adicionando uma solução de álcali

cáustico e então ainda purificada em uma coluna de destilação de glicerina que é operada em uma temperatura na faixa de cerca de 180°C a cerca de 230°C e uma pressão abaixo de 1 psi absoluto em uma coluna de descoloração compreendendo um leito empacotado de carbono ativado operado em uma temperatura na faixa de cerca de 40°C a cerca de 200°C.

[0113] Em uma modalidade preferida, o pH da corrente rica em glicerina é ajustado para entre cerca de 6,5 a 8,0 pela adição de um ácido. Um ácido orgânico, tal como um ácido orgânico fraco, como ácido acético, ácido propiônico ou ácido fórmico, é então introduzido na corrente rica em glicerina. Sais presentes na corrente rica em glicerina permanecem solúveis. Desse modo, etapas de filtragem e enxágüe são desnecessárias para uso do ácido orgânico.

[0114] Preferivelmente, o álcool úmido é tratado na etapa de purificação de álcool 88 na qual água é removida do álcool úmido. Mais preferivelmente, a água é removida por diferenças ou adsorção de pressão de vapor. Em uma modalidade preferida, o álcool é purificado por destilação ou fracionamento na etapa de destilação ou fracionamento 90. Em uma modalidade preferida, purificar a corrente de álcool úmido compreende remover água da mesma para produzir um produto de álcool purificado. Preferivelmente, a corrente de álcool úmido é purificada em uma coluna de destilação de álcool que é operada em uma temperatura na faixa de cerca de 60°C a cerca de 110°C e em uma pressão na faixa de cerca de 14 psi absoluto a cerca de 20 psi absoluto.

[0115] Na etapa de reciclagem de glicerina 92, a

glicerina é preferivelmente reciclada para etapa 28 e na etapa de reciclagem de álcool 94, o álcool é preferivelmente reciclado para etapa 44. Preferivelmente, etapa de reciclagem de glicerina 92 envolve reciclar pelo menos uma parte do produto de glicerina purificada no reator de glicerólise para reação com a pluralidade de ácidos graxos livres na carga de alimentação. Preferivelmente a etapa de reciclagem de álcool envolve reciclar pelo menos uma parte do produto de álcool purificado no reator de transesterificação para reação com a pluralidade de glicerídeos. A adição de álcool requerida para a reação de transesterificação é fornecida para o tanque com alcóxido. Biodiesel é liberado para comercializar na etapa de liberação de biodiesel 96 e glicerina é liberada para comercializar na etapa de liberação de glicerina 98.

[0116] Referindo-se a figura 2, uma modalidade do sistema 110 para a conversão de altas cargas de alimentação de ácido graxo livre em biodiesel é apresentada. Sistema de produção de biodiesel 110 preferivelmente compreende os subsistemas e reatores descritos abaixo segundo o qual o álcool empregado é metanol.

[0117] No subsistema de introdução de carga de alimentação 112, a carga de alimentação é introduzida no sistema 110. Em uma modalidade preferida, o material de alimentação é composto de entre 0 e 100% de teor de ácido graxo livre, com o remanescente compreendendo mono-, di- e triglicerídeos, umidade, impurezas e não saponificáveis (MIU).

[0118] A carga de alimentação introduzida pode

opcionalmente ser condicionada em um subsistema de condicionamento de carga de alimentação 14 compreendendo um vaso de mistura e aquecimento 16 de carga de alimentação na qual a alta carga de alimentação de ácido graxo livre é aquecida e misturada para assegurar uma mistura uniforme e homogênea com viscosidade uniforme. A concentração de ácidos graxos livres na carga de alimentação pode ser medida pelo dispositivo de medição em linha 18. A concentração é medida continuamente para permitir controle contínuo de etapas do processo a-jusantes.

[0119] Preferivelmente, o material de alimentação é aquecida no vaso de mistura e aquecimento 16 da carga de alimentação para assegurar que todos os lipídeos disponíveis são líquidos e que os sólidos estão suspensos. Temperaturas na faixa de pelo menos 35°C, mas não mais que 200°C são adequadas para fundir os lipídeos, diminuir suas viscosidades e permitir mistura completa da carga de alimentação. Um tanque agitado jaquetado pode ser usado para fornecer agitação e manter a carga de alimentação em temperatura elevada.

[0120] A carga de alimentação condicionada pode então ser introduzida no subsistema de reação de glicerólise 26 o qual compreende aparelho de adição de glicerina 28, aquecedor na entrada 32, primeira reator de glicerólise 134 e um segundo reator de glicerólise 136 e refrigerador efluente de glicerólise 38. O produto filtrado da etapa 24 é combinado com glicerina e submetida a condições que promovem a reação de glicerólise no subsistema de reação de glicerólise 126. Em uma modalidade preferida, essas condições incluem uma temperatura de reação entre cerca de

150°C a cerca de 250°C e uma pressão entre cerca de 0,1 psi absoluto e cerca de 30 psi. Uma condição mais preferida é uma temperatura de cerca de 220°C e uma pressão de cerca de 2 psi.

[0121] Glicerina é adicionada a carga de alimentação de gordura filtrada em excesso da quantidade molar de ácido graxo livre da carga de alimentação de gordura. Esse excesso está na faixa de 10% a 300% de excesso de glicerina (de 110% a 400% da quantidade estequiométrica). Nessa modalidade, os reatores de glicerólise usados como elementos 134 e 136 são configurados como dois reatores tanque agitados contínuos, aquecidos em série. Nesses vasos, a mistura de glicerina e gordura (contendo ácidos graxos livres) é agitada para manter dois fluidos imiscíveis em contato íntimo.

[0122] Em uma modalidade preferida, mistura é fornecida por um agitador. Sob essas condições, os ácidos graxos livres são convertidos em glicerídeos (mono-, di- e triglicerídeos) com a produção de água. A água é exaurida como vapor e removida do sistema junto com qualquer água que estava inicialmente presente na carga de alimentação no exaustor de vapor de água 35. O teor de ácido de graxo livre da corrente efluente do reator nessa modalidade preferida da invenção pode consistentemente ser mantido em menos que 0,5% em peso/peso.

[0123] Por causa da natureza corrosiva dos ácidos graxos livres, o reator de glicerólise é preferivelmente construído de materiais resistentes a ácidos orgânicos.

[0124] O efluente do subsistema de reação de glicerólise 126 contém mono-, di- e triglicerídeos e ácidos

graxos residuais. O efluente da reação de glicerólise é introduzido para o subsistema de transesterificação catalisada por álcali 142 o qual preferivelmente compreende um aparelho de medição de metanol 144, aparelho de medição de hidróxido de potássio 146, aparelho de adição de metóxido 148 e primeiro reator de transesterificação 150 e segundo reator de transesterificação 151 nos quais os glicerídeos se submetem a transesterificação.

[0125] No subsistema de reação de transesterificação 142, os glicerídeos são transesterificados com um catalisador de álcali e um simples álcool tendo 1 a 5 carbonos. Em uma modalidade preferida, o catalisador de álcali é hidróxido de potássio e o álcool é metanol. Os ácidos graxos livres residuais são saponificados consumindo uma quantidade molar de catalisador de álcali cerca de igual ao número de moles de ácido graxo livre presente.

[0126] A reação de transesterificação é preferivelmente catalisada por metóxido de potássio, o qual é formado da adição de hidróxido de potássio para metanol. A quantidade de hidróxido de potássio adicionado é preferivelmente equivalente a 0,5% a 2,0% em peso/peso dos glicerídeos presentes na solução de alimentação. O metanol e catalisador são combinados e adicionados a solução de glicerídeos que vêm dos reatores de glicerólise pelo aparelho de adição de metóxido 148.

[0127] Um excesso estequiométrico de 200% de metanol baseado no número de moles de ácidos graxos disponível nos glicerídeos é adicionado a mistura de reação. Ao entrar cada reator de transesterificação 150 e 151, o sistema de duas fases se submete a mistura vigorosa.

[0128] Preferivelmente, a temperatura de reação é mantida entre cerca de 25°C e cerca de 65°C. Nessa temperatura, a miscibilidade das fases é limitada e mistura é requerida para alcançar uma alta taxa de conversão. O tempo de residência requerido é dependendo da composição de glicerídeo da alimentação (entre mono-, di- e triglicerídeo), temperatura, concentração de catalisador e taxa de transferência de massa.

[0129] Desse modo, intensidade da agitação é preferivelmente considerada ao selecionar um tempo de residência. Tipicamente, o tempo de residência requerido para mais que (>) 90 % de conversão de glicerídeos em ésteres de alquila é 20 a 30 minutos.

[0130] No reator de transesterificação, a presença de hidróxido de potássio, metanol e ésteres de ácido graxo podem ser corrosivos. Em uma modalidade preferida, pelo menos dois reatores tanque agitados contínuos em série são usados. Materiais resistentes adequados são preferivelmente escolhidos para os reatores.

[0131] O efluente do subsistema de transesterificação 142 pode ser introduzido para o subsistema de separação de fase 52 o qual compreende tanque de separação de fase 54 no qual uma fase leve (por exemplo, gravidade específica de 0,79 a 0,88) é separada de uma fase pesada (por exemplo, gravidade específica de 0,90 a 1,2). As correntes do efluente do separador de fase são ésteres de alquila de ácido graxo de fase leve compreendidos de metanol e ésteres de alquila (biodiesel), uma fração do excesso de álcool e algumas impurezas, e uma fase pesada (glicerina bruta) contendo glicerina, álcool, FAAEs, sabões, catalisador de

álcali, um traço de água e algumas impurezas.

[0132] Unidade de separação de fase 54 é preferivelmente um separador líquido/líquido, capaz de separar da fase pesada da fase leve. Unidades de separação de fase adequadas incluem equipamento comercialmente disponível, incluindo clarificador contínuo 54.

[0133] No subsistema de purificação de biodiesel 56, excesso de metanol e impurezas com alta ebulição podem ser separados do ácido graxo e ésteres de metila na fase leve na coluna de fracionamento 58 e metanol coletado para reutilizar. Preferivelmente, purificando o subsistema da corrente rica em éster de metila de ácido graxo 56 ainda compreende uma coluna de destilação de éster de alquila de ácido graxo 58 para separar a corrente rica em éster de alquila de ácido graxo em uma fração do fundo, uma fração superior compreendendo principalmente metanol, e uma fração de corrente lateral compreendendo um produto de éster de alquila de ácido graxo.

[0134] Preferivelmente, a fração do fundo produzida pela coluna de destilação 58 compreende impurezas, e materiais não saponificáveis, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e ácidos graxos. Preferivelmente, o produto de éster de metila de ácido graxo produzido pela coluna de destilação na figura 2 satisfaz especificação ASTM D 6751.

[0135] Preferivelmente, a fração superior produzida pela coluna de destilação 58 compreende essencialmente metanol. Preferivelmente, coluna de destilação 58 é operada sob pressão abaixo de cerca de 2 psi absoluto e em uma temperatura na faixa de cerca de 180°C para cerca de 280°C.

Mais preferivelmente, coluna de destilação 58 é operada sob pressão na faixa de cerca de 0,1 psi absoluto a cerca de 2 psi absoluto e em uma temperatura na faixa de cerca de 180°C a cerca de 230°C. Preferivelmente, coluna de destilação 58 contem material de empacotamento estruturado altamente eficiente.

[0136] A fase pesada separada no tanque de separação de fase 54 é preferivelmente tratada no subsistema de separação de catalisador 62 compreendendo um aparelho de adição de ácido mineral 64 (tal como ácido fosfórico), reator de precipitação de catalisador 66, filtro de efluente do reato de precipitação de catalisador 70 na qual lavagem com metanol 68 ocorre antes do precipitado de fosfato de potássio 171 seja removido do filtro, tanque de separação do filtrado 72, tanque de neutralização de pH e aparelho de reciclagem de ácido graxo livre 76.

[0137] No subsistema de separação de catalisador 62, a fase de glicerina bruta é bombeada para um reator de precipitação de catalisador onde um ácido mineral 64 é adicionado. Preferivelmente, a quantidade de ácido adicionado é uma quantidade molar igual a quantidade molar de catalisador de álcali usado na reação de transesterificação. O produto da reação é um sal insolúvel que pode ser separado como um sólido. Em adição a formar um sal insolúvel, o ácido converte sabões formados no subsistema de reação de transesterificação 142 em ácidos graxos.

[0138] Em uma modalidade preferida, hidróxido de potássio é usado como o catalisador de transesterificação e a reação de precipitação usa ácido fosfórico para formar

fosfato de potássio monobásico. Esse sal não é solúvel nesse sistema e pode ser removido por simples filtração. Como o sal de fosfato de potássio é filtrado no filtro de efluente do reator de precipitação de catalisador 70, metanol 68 é usado para lavar glicerina e outras substâncias químicas do processo fora do precipitado.

[0139] O filtrado do filtro de efluente do reator de precipitação de catalisador 70 é enviado a outra operação de separação de fase onde duas fases líquidas formam e separam de acordo com suas gravidades específicas relativas no tanque de separação do filtrado 72. Glicerina, água, impurezas e maioria do metanol reportam o fundo ou fase pesada, enquanto que ésteres de alquila de ácido graxo, parte do álcool e ácidos graxos reportam para o topo, ou fase leve. A fase leve é combinada com a fase leve do subsistema de separação de fase prévia (subsistema 52) e enviada para a coluna de fracionamento 58. A fase pesada é enviada para uma operação de reação onde qualquer ácido residual é neutralizado no reator de neutralização de pH 74 adicionando uma pequena quantidade de cáustico. Em uma modalidade preferida, isso é realizado em um reator tanque agitado contínuo.

[0140] Seguindo reator de neutralização de pH 74, a fase de glicerina bruta é enviada para o subsistema de refinamento de glicerina 80, onde o metanol e água são separados e coletados para posterior purificação e a glicerina é separada das impurezas de alta ebulição. Em uma modalidade preferida, separação de glicerina é realizada em coluna de destilação ou fracionamento de glicerina 84 com uma sucção lateral de glicerina. A glicerina destilada pode

ainda ser tratada na coluna de descoloração de glicerina 86 na qual carbono ativado é usado para remover cor e odor da glicerina destilada.

[0141] O metanol recuperado da coluna de destilação contem quantidades traço de água e é portanto considerado uma corrente de metanol "úmido" que deve ser purificado antes de reutilizar no processo em subsistema de purificação de metanol 88. Essa corrente de metanol "úmido" é coletada e purificada pela destilação na coluna de purificação de metanol 90 antes de ser bombeada de volta nos tanques de armazenamento da invenção.

[0142] A corrente de glicerina destilada é então submetida a descoloração e desodorização através do leito de carbono ativado 86. A alimentação entra na coluna do fundo e é deixada fluir a-montante através do leito de carbono ativado resultando em um a glicerina sem cor, sem solvente e sem sal que é >95% pura.

[0143] Bomba de reciclagem de glicerina 92 pode ser usada para reciclar glicerina em aparelho de adição de glicerina 28. Aparelho de reciclagem de metanol 94 é preferivelmente usado para reciclar metanol em aparelho de medição de metanol 144.

[0144] Biodiesel é então liberado para comercializar em veículo de liberação de biodiesel 96 e glicerina é liberada para comercializar em veículo de liberação de glicerina 98.

[0145] O processo pode também consistir de refinamentos para aumentar o rendimento de produção de biodiesel. Figura 7 ilustra a opção de aumentar o rendimento na produção de biodiesel por posterior tratamento da corrente de subproduto 358, dependendo de uma grande extensão em sua

concentração relativa de ésteres de alquila de ácido graxo, glicerídeos, e ácidos graxos livres na corrente de subproduto 358. Como ilustrado, uma parte da corrente de subproduto 358 pode ser tratada na etapa de refinamento de biodiesel 8. Como mostrado na figura 7, corrente enriquecida em éster de alquila de ácido graxo 315A da corrente de combustível de subproduto 351 é redirecionada para o estágio de refinamento de biodiesel 8 para posterior recuperação de ésteres de alquila de ácido graxo. Corrente 358, ao conter partes significantes de glicerídeos, pode ainda ser introduzida no reator de transesterificação 4 ou reator de esterificação 2. Como ilustrado, uma fração da corrente de subproduto 358 é introduzida como corrente 351C no reator de transesterificação 4. Alternativamente, corrente 351D, ao conter alto teor de ácido graxo livre é preferivelmente introduzida no reator de esterificação 2.

[0146] Na figura 8, uma parte da corrente de subproduto 358, representada como corrente 351, pode primeiro ser separada, preferivelmente em separador não evaporativo 370, como corrente rica em éster de alquila de ácido graxo 371 e/ou corrente rica enriquecida com glicerídeos 376 e/ou corrente enriquecida com ácidos graxos livres 374. A fração contendo baixo teor de ácido graxo livre pode então ser introduzida como corrente 376 no reator de transesterificação 4 e corrente 374 contendo teor mais alto de ácido graxo livre pode ser introduzida no reator de esterificação 2. Técnicas não evaporativas adequadas que podem ser usadas são cristalização por congelamento, extração de vapor ou separação líquido-líquido.

[0147] Rendimento aumentado de biodiesel pode ainda

resultar pelo uso de um segundo reator de destilação ou separador não evaporativo no estágio de refinamento de biodiesel 8. Como mostrado na figura 9, uma corrente rica em ácido graxo, tal como corrente enriquecida 323 separada da corrente de efluente de transesterificação na primeira separação de fase 320, é introduzida para trocador de calor 405 e introduzida via bomba 406 no tambor de vaporização instantânea 410. Faixa de temperatura de operação típica para tambor de vaporização instantânea 410 é de cerca de 60°C a cerca de 205°C, mais tipicamente cerca de 140°C, e pressão de operação típica é de cerca de 1 psi absoluto. Vapor 412 é removido e a corrente líquida 411 é então bombeada através da bomba 415 na coluna de destilação 420. Em uma modalidade preferida, como discutido acima, coluna de destilação 420 é uma coluna de destilação reativa. Fração superior 422 entra no trocador de calor 440 e sai do sistema na forma de vapor, principalmente como excesso de álcool, como corrente 442. Condensado 441A que sai do trocador de calor 440 sai do sistema e corrente líquida 441B re=entra na coluna de destilação. A fração do fundo 421 da coluna de destilação 420 é principalmente a corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e pode então ser introduzida no refeedor 430 onde ela é ou ainda separada como corrente de vapor 432 na coluna de destilação 420 ou sai como corrente de biodiesel 431A. Corrente de biodiesel 431A consiste principalmente de ésteres de alquila de ácido graxo, glicerídeos e uma quantidade traço de glicerina e, dependendo da acidez a-montante, alguns ácidos graxos. Essa corrente pode ainda ser submetida a uma segunda destilação na coluna de destilação 450, via tanque de manutenção 440,

para produzir corrente de biodiesel purificada 350C e corrente de subproduto (combustível) 350A. Em uma modalidade preferida, coluna de destilação 450 é ou um ou mais evaporadores de película fina ou evaporadores de película descendente conhecidos na técnica. A temperatura na segunda coluna de destilação 450 é aproximadamente a mesma como a temperatura na coluna de destilação 420. Em uma modalidade alternativa, mostrada na figura 10, uma parte da corrente de subproduto (combustível) 350A pode ser re-introduzida na segunda coluna de destilação 450 via tanque de manutenção 440.

[0148] O segundo procedimento de destilação pode ocorrer em uma ou mais colunas de destilação. Por exemplo, um evaporador de película fina ou evaporador de película descendente pode ser usado. Ainda, vários evaporadores de película fina ou evaporadores de película descente em paralelo ou em série podem ser usados. Tempo de residência da corrente de biodiesel no evaporador de película fina e evaporador de película descendente é geralmente curto.

[0149] O evaporador de película fina consiste de placas distribuidores rotativas internas as quais servem para igualmente dispersar o biodiesel no topo da placa aquecida do evaporador para as superfícies internas de uma concha cilíndrica aquecida. Lâminas finas então espalham, agitam e movem o biodiesel a-jusante ao longo da concha aquecida em tempo rápido enquanto que ésteres de alquila de ácido graxo são rapidamente evaporados e re-condensados em uma superfície resfriada, tipicamente no centro do evaporador. Com essa configuração particular, a corrente de biodiesel purificada então sai do fundo do centro do evaporador, e

a corrente de subproduto (combustível) sai do fundo do perímetro externo do evaporador.

[0150] O evaporador de película descendente consiste de uma concha externa enchida com vapor ou outro meio de aquecimento e tubos paralelos, verticais através do qual o biodiesel desce. O fluxo de biodiesel é controlado tal que o biodiesel cria uma película ao longo das paredes internas do tubo, as quais progridem a-jusante enquanto que o biodiesel é seletivamente evaporado do líquido. Separação entre vapores de biodiesel e o líquido residual tipicamente consiste de uma mistura de glicerídeos, ácidos graxos e alguns ésteres de alquila de ácido graxo não evaporados ocorrem nos tubos. O vapor de biodiesel é liquefeito em um condensador resfriado e recuperado.

[0151] Como em coluna de destilação 420, essa segundas colunas de destilação 450, são tipicamente operadas em uma pressão abaixo de 0,01 psi absoluto a cerca de 0,03 psi absoluto e em uma temperatura na faixa de cerca de 180°C a cerca de 230°C.

[0152] Figura 11 apresenta uma outra modalidade da invenção segundo a qual a corrente de subproduto (combustível) 350A é introduzida no separador 370. Separador 370 é preferivelmente um separador não evaporativo. Uma corrente enriquecida em éster de alquila de ácido graxo 371 pode ser separada de uma corrente 372 enriquecida em glicerídeos e/ou ácidos graxos livres em separador 370. A corrente enriquecida em éster de alquila de ácido graxo 371 pode então ser re-introduzida na segunda coluna de destilação 450 via tanque de manutenção 440 para posterior separação no biodiesel purificado. Corrente 372

em glicerídeos e/ou ácidos graxos livres podem então ser re-introduzidos no reator de transesterificação 4 e reator de esterificação 2.

[0153] Figura 12 apresenta outra modalidade segundo a qual a corrente rica em éster de ácido graxo 371 pode ser ramificada e introduzida como corrente 371A com a corrente de biodiesel purificada 350C. Além disso, uma parte da corrente 371 pode ser re-introduzida na segunda coluna de destilação 450. Ainda, figura 12 ilustra a opção de introduzir ou uma parte ou toda a corrente de biodiesel 431A, como 452, da primeira coluna de destilação 420 no separador 370 para separação em uma corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e uma corrente rica em ácido graxo livre e/ou glicerídeo. 371. A corrente enriquecida com ácido graxo livre e/ou glicerídeo 372 pode então ser re-introduzida no reator de transesterificação 4 e/ou reator de esterificação 2.

[0154] Com relação a descrição acima então, é para percebido que relações dimensionais ótimo para as partes da invenção, incluem variações em tamanho, materiais, conformação, forma, função e maneira de operação, conjunto e uso, são aparentes e óbvios facilmente aparentes para aquele versado na técnica, e todas relações equivalentes para aqueles ilustrados nos desenhos e descritos no relatório são intencionados para ser incluídos pela presente invenção.

[0155] Portanto, o seguinte é considerado como ilustrativo somente dos princípios da invenção. Ainda, já que modificações e mudanças numerosas irão facilmente ocorrer para aqueles versados na técnica, não é desejado

limitar a invenção a exata interpretação e operação mostradas e descritas, e conseqüentemente, todas modificações e equivalentes adequados podem ser utilizados, enquadrando-se dentro do escopo da invenção.

### **EXEMPLOS**

#### **EXEMPLO N° 1**

[0156] Gordura amarela com uma concentração de ácido graxo de 20% em peso e 2% de umidade, impurezas e não saponificáveis (MIU) foi alimentada para reatores de glicerólise com tanque agitado contínuo em 45,3 kg por minuto (kg/min). A gordura foi filtrada e titulada intermitentemente quando ela foi alimentada para o reator de glicerólise. Glicerina foi adicionada a uma taxa de 5,89 kg/min. A temperatura da mistura de glicerina e gordura foi elevada para 210°C quando ela foi alimentada para o primeiro dos reatores tanque agitados contínuos de glicerólise. No reator, a pressão foi reduzida para 2 psi e a temperatura foi mantida a 210°C. O vaso foi ajustado com um agitador de alta intensidade para manter os líquidos imiscíveis em contato. Vapor de água produzido pela reação foi removido através de exaustores no espaço superior do reator. O tempo de residência em cada dos reatores de glicerólise era 2,5 horas. A conversão de ácidos graxos em glicerídeos no primeiro vaso era 85%. A concentração de ácido graxo que deixa o segundo reator foi mantida a 0,5% em peso/peso.

[0157] O produto dos reatores de glicerólise foi resfriado para 50°C e alimentado continuamente para os reatores de transesterificação na qual uma solução de hidróxido de potássio em metanol foi adicionada. O

hidróxido de potássio foi adicionado a uma taxa de 0,49 kg/min e misturado com 9,97 kg/min de metanol. A transesterificação ocorre em dois reatores tanque agitados contínuos em série, cada com um tempo de residência de duas horas.

[0158] O produto transesterificado foi então alimentado para um tanque de separação de fase onde a maioria dos ésteres de metila de ácido graxo, uma pequena quantidade de glicerídeos não reagidos e uma pequena concentração de metanol não reagido flui para o topo. A glicerina, a maioria do metanol não reagido, parte dos ésteres de metila de ácido graxo, hidróxido de potássio e sabões desceram para o fundo.

[0159] O fundo, ou fase pesada foi enviado para um reator de acidificação onde o catalisador de hidróxido de potássio adicionado na etapa de transesterificação foi reagido com 0,88 kg/min de ácido fosfórico. Os sabões convertidos em ácidos graxos e hidróxido de potássio foi neutralizado. O produto dessa acidificação era fosfato de potássio monobásico, o qual não era solúvel nesse sistema.

[0160] O precipitado de fosfato de potássio monobásico foi filtrado para fora e o filtrado foi alimentado para o segundo tanque de separação de fase onde os ésteres de metila de ácido graxo e ácidos graxos livres presentes no filtrado fluíram para o topo e glicerina e metano desceram para o fundo. O topo, ou fase leve foi misturado com a fase leve do primeiro tanque de separação de fase e alimentado para a coluna de fracionamento de éster de metila de ácido graxo. O pH da fase pesada foi ajustado de volta para 7,5 com hidróxido de potássio e alimentado para a coluna de

fracionamento de glicerina.

[0161] A coluna de fracionamento de glicerina recuperou 4,5 kg/min de metanol e 8,16 kg/min de glicerina. A glicerina produzida era mais que 95% pura com concentrações não detectáveis de sais e metanol. Essa corrente de glicerina foi separada em duas correntes: 5,89 kg/min foi reciclada de volta para o tanque de alimentação de glicerina para a reação de glicerólise e 2,26 kg/min foi bombeada através da coluna de descoloração e coletada para comercializar.

[0162] As duas correntes de fase leve foram alimentadas para a coluna de fracionamento de éster de metila de ácido graxo onde 0,907 kg/min de metanol foi recuperado e 41,7 kg/min de ésteres de metila de ácido graxo satisfazendo ASTM D6751-02 (especificação padrão para estoque de mistura de combustível de biodiesel (B100) para combustíveis destilados) foram produzidas.

#### EXEMPLO N° 2

[0163] Sebo não comestível branqueável especial com uma concentração de ácido graxo livre de 4% em peso e 0,5% de MIL (umidade, impurezas e não saponificáveis) foi alimentado para um reator tanque agitador a 45,3 kg/min. A gordura foi filtrada e titulada continuamente quando ela foi alimentada para os reatores de glicerólise. Glicerina foi adicionada a uma taxa de 1,17 kg/min. A temperatura da mistura de gordura e glicerina foi elevada para 210°C quando ela foi alimentada no primeiro dos reatores tanque agitados contínuo de glicerólise. No reator a pressão foi reduzida para 2 psi e a temperatura foi mantida. O vaso foi ajustado com um agitador para manter os líquidos imiscíveis

em contato. O vapor de água produzido pela reação foi removido através de exaustores no espaço superior do reator. O tempo de residência em cada dos reatores de glicerólise era 2,5 horas. A conversão dos ácidos graxos em glicerídeos no primeiro vaso era 92%. A concentração de ácido graxo que deixa o segundo reator foi mantida a 0,5% em peso.

[0164] O produto dos reatores de glicerólise foi resfriado para 50°C e alimentado para os reatores de transesterificação na qual uma solução de hidróxido de potássio em metanol foi adicionado. O hidróxido de potássio foi adicionado a uma taxa de 0,45 kg/min e misturado com 9,97 kg/min de metanol. A transesterificação ocorreu em dois reatores tanque agitados contínuos em série, cada com um tempo de residência de duas horas.

[0165] O produto transesterificado foi então alimentado para um tanque de separação de fase onde a maioria dos ésteres de metila de ácido graxo e uma pequena concentração de metanol não reagido fluíu para o topo. A glicerina, a maioria do metanol não reagido, parte dos ésteres de metila de ácido graxo, hidróxido de potássio e sabões desceram para o fundo.

[0166] O fundo, ou fase pesada foi enviada para um reator de acidificação onde o catalisador de hidróxido de potássio adicionado na operação de transesterificação foi reagido com 0,811 kg/min de ácido fosfórico. Os sabões convertidos de volta a ácidos graxos e hidróxido de potássio foi neutralizado. O produto dessa acidificação era fosfato de potássio monobásico, o qual não era solúvel nesse sistema.

[0167] O precipitado de fosfato de potássio monobásico foi filtrado fora e o filtrado foi alimentado para o segundo tanque de separação de fase onde os ésteres de metila de ácido graxo e ácidos graxos livres fluíram para o topo e a glicerina e metanol desceram para o fundo. O topo, ou fase leve foi misturado com a fase leve do primeiro tanque de separação de fase e alimentado para a coluna de fracionamento de éster de metila de ácido graxo. O pH da fase pesada foi ajustado para 7,8 com 0,04 kg/min de hidróxido de potássio e alimentada para a coluna de fracionamento de glicerina.

[0168] A coluna de fracionamento de glicerina recuperou 4,53 kg/min de metanol e 4,62 kg/min de glicerina. A glicerina produzida era mais que 95% pura com concentrações não detectáveis de sais e metanol. A corrente de glicerina foi separada em duas correntes: 1,17 kg/min foi reciclada de volta para o tanque de alimentação de glicerina para o reator de glicerólise e 3,44 kg/min foi coletado para comercializar.

[0169] As duas correntes de fase leve foram alimentada para a coluna de fracionamento de éster de metila de ácido graxo no qual 0,95 kg/min de metanol foi recuperado e 42,1 kg/min de ésteres de metila de ácido graxo satisfazendo ASTM D6751-02 (Especificação padrão para estoque de mistura de combustível biodiesel (B100) para combustíveis destilados) foram produzidos.

### EXEMPLO N° 3

[0170] Óleo de soja do tipo alimentício, desgomado com uma concentração de ácido graxo livre de 0,5% em peso e 0,5% de MIL (umidade, impurezas e não saponificáveis) foi

alimentado para uma câmara de condicionamento a 45,3 kg/min. A gordura foi filtrada e titulada continuamente quando ela foi transferida do condicionador de carga de alimentação. Devido a baixa concentração de ácidos graxos livres, a seção de glicerólise do processo foi contornada ao usar essa carga de alimentação.

[0171] A concentração de ácido graxo que entra nos reatores de transesterificação era 0,5% em peso. O hidróxido de potássio foi adicionado a uma taxa de 0,45 kg/min e misturado com 9,97 kg/min de metanol. A transesterificação ocorreu em dois reatores tanque agitados contínuos em série, cada com um tempo de residência de duas horas.

[0172] O produto transesterificado foi então alimentado para um tanque de separação de fase onde a maioria dos ésteres de metila de ácido graxo e uma pequena concentração do metanol reagido fluíram para o topo. A glicerina, a maioria do metanol não reagido, partes dos ésteres de metila de ácido graxo, hidróxido de potássio e sabões desceram para o fundo.

[0173] O fundo, ou fase pesada foi enviado para um reator de acidificação onde o catalisador de hidróxido de potássio adicionado na operação de transesterificação foi reagido com 0,79 kg/min de ácido fosfórico. O pH da solução foi diminuído, e o produto dessa acidificação era fosfato de potássio monobásico, o qual não era solúvel nesse sistema.

[0174] O precipitado foi filtrado fora a 0,99 kg/min e o filtrado foi alimentado para o tanque de separação de fase nos quais os ésteres de metila de ácido graxo e ácidos

graxos livres fluíram para o topo e a glicerina e metanol desceram para o fundo. O topo, ou fase leve foi misturado com a fase leve do primeiro tanque de separação de fase e alimentado para a coluna de fracionamento de éster de metila de ácido graxo. A fase pesada foi transferida para outro tanque e o pH foi ajustado para 7,4 com 0,045 kg/min de hidróxido de potássio. Então, a mistura de glicerina/metanol foi alimentada para a coluna de fracionamento de glicerina.

[0175] A coluna de fracionamento de glicerina recuperou 4,53 kg/min de metanol e 3,85 kg/min de glicerina. A glicerina produzida tinha uma pureza maior que 95% com concentrações não detectáveis de sais e metanol. A glicerina foi coletada para comercializar.

[0176] As duas correntes de fase leve foram alimentada para a coluna de fracionamento de éster de metila de ácido graxo no qual 0,95 kg/min de metanol foi recuperado e 42,1 kg/min de ésteres de metila de ácido graxo satisfazendo ASTM D6751-02 (Especificação padrão para estoque de mistura de combustível biodiesel (B100) para combustíveis destilados) foram produzidos.

#### EXEMPLO N° 4

[0177] Gordura produzida pela caixa de gordura com uma concentração de ácido graxo livre de 68% em peso e 5% de MIU (umidade, impurezas e não saponificáveis) foi alimentada para a invenção a 45,3 kg/min. A gordura foi filtrada e titulada continuamente quando ela foi alimentada para os reatores de glicerólise. Glicerina foi adicionada a uma taxa de 19,9 kg/min. A temperatura da mistura de gordura e glicerina foi elevada para 210°C já que ela foi

alimentada no primeiro dos reatores tanque agitados contínuos de glicerólise. No reator, a pressão foi reduzida para 2 psia e a temperatura foi mantida. Vapor de água produzido pela reação foi removido através de exaustores no espaço superior do reator. O tempo de residência em cada dos reatores de glicerólise era 3,5 horas. A conversão de ácidos graxos em glicerídeos no primeiro vaso era 87%. A concentração de ácido graxo que deixa o segundo reator foi mantida a 0,5% em peso.

[0178] O produto dos reatores de glicerólise foi resfriado para 50°C e alimentado para os reatores de transesterificação onde uma solução de hidróxido de potássio em metanol foi adicionada. O hidróxido de potássio foi adicionado a uma taxa de 0,63 kg/min e misturado com 9,52 kg/min de metanol. A transesterificação ocorreu em dois reatores tanque agitados contínuos em série, cada com um tempo de residência de duas horas.

[0179] O produto transesterificado foi então alimentado para um tanque de separação de fase onde a maioria dos ésteres de metila de ácido graxo e 10% do metanol não reagido fluíram para o topo e a glicerina, a maioria do metanol não reagido, parte dos ésteres de metila de ácido graxo, hidróxido de potássio e sabões desceram para o fundo.

[0180] O fundo, ou fase pesada foi enviado para um reator de acidificação onde o catalisador de hidróxido de potássio adicionado na operação de transesterificação foi reagido com 1,1 kg/min de ácido fosfórico. Os sabões convertidos de volta para ácidos graxos e o hidróxido de potássio foi neutralizado. O produto dessa acidificação era

fosfato de potássio monobásico, o qual não era solúvel no sistema.

[0181] O precipitado de fosfato de potássio monobásico foi filtrado fora a 1,40 kg/min e o filtrado foi alimentado para o segundo tanque de separação de fase onde os ésteres de metila de ácido graxo e ácidos graxos livres fluíram para o topo e a glicerina e metanol desceram para o fundo. O topo, ou fase leve foi misturado com a fase leve do primeiro tanque de separação de fase e alimentado para a coluna de fracionamento de éster de metila de ácido graxo. O pH da fase pesada foi ajustado para 7,3 com 0,06 kg/min de hidróxido de potássio e alimentada para a coluna de fracionamento de glicerina.

[0182] A coluna de fracionamento de glicerina recuperou 45,3 kg/min de metanol e 18,14 kg/min de glicerina. A glicerina produzida tinha uma pureza maior que 95% com concentrações não detectáveis de sais e metanol. A corrente de glicerina foi reciclada de volta para tanque de alimentação de glicerina para a reação de glicerólise e um adicional de 1,81 kg/min de glicerina fresca foi adicionada para o tanque de alimentação de glicerina para fornecer suficiente alimentação de glicerina para a reação de glicerólise.

[0183] As duas correntes leves foram alimentadas para a coluna de fracionamento de éster de metila de ácido graxo onde 0,95 kg/min de metanol foi recuperado e 41,2 kg/min de ésteres de metila de ácido graxo satisfazendo ASTM D6751-02 (Especificação padrão para estoque de mistura de combustível biodiesel (B100) para combustíveis destilados) foram produzidos.

EXEMPLO N° 5

[0184] Gordura marrom com uma concentração de ácido graxo livre de 37% em peso e 5% de MIU (umidade, impurezas e não saponificáveis) foi alimentada para a invenção a 45,3 kg/min. A gordura foi filtrada e titulada continuamente quando ela foi alimentada para os reatores de glicerólise. Glicerina foi adicionada a uma taxa de 11,06 kg/min. A temperatura da mistura de gordura e glicerina foi elevada para 210°C já que ela foi alimentada no primeiro dos reatores tanque agitados contínuos de glicerólise. No reator, a pressão foi reduzida para 2 psia e a temperatura foi mantida. O vaso foi adaptado com um agitador para manter os líquidos imiscíveis em contato. Vapor de água produzido pela reação foi removido através de exaustores no espaço superior do reator. O tempo de residência em cada dos reatores de glicerólise era 3,0 horas. A conversão de ácidos graxos em glicerídeos no primeiro vaso era 90%. A concentração de ácido graxo que deixa o segundo reator foi mantida a 0,5% em peso.

[0185] O produto dos reatores de glicerólise foi resfriado para 50°C e alimentado para os reatores de transesterificação onde uma solução de hidróxido de potássio em metanol foi adicionada. O hidróxido de potássio foi adicionado a uma taxa de 0,54 kg/min e misturado com 9,52 kg/min de metanol. A transesterificação ocorreu em dois reatores tanque agitados contínuos em série, cada com um tempo de residência de duas horas.

[0186] O produto transesterificado foi então alimentado para um tanque de separação de fase onde a maioria dos ésteres de metila de ácido graxo e 10% do metanol não

reagido fluíram para o topo. A glicerina, a maioria do metanol não reagido, parte dos ésteres de metila de ácido graxo, hidróxido de potássio e sabões desceram para o fundo.

[0187] O fundo, ou fase pesada foi enviado para um reator de acidificação onde o catalisador de hidróxido de potássio adicionado na operação de transesterificação foi reagido com 0,96 kg/min de ácido fosfórico. Os sabões convertidos de volta para ácidos graxos e o hidróxido de potássio foi neutralizado. O produto dessa acidificação era fosfato de potássio monobásico, o qual não era solúvel no sistema.

[0188] O precipitado de fosfato de potássio monobásico foi filtrado fora a 1,22 kg/min e o filtrado foi alimentado para o segundo tanque de separação de fase onde os ésteres de metila de ácido graxo e ácidos graxos livres fluíram para o topo e a glicerina e metanol desceram para o fundo. O topo, ou fase leve foi misturado com a fase leve do primeiro tanque de separação de fase e alimentado para a coluna de fracionamento de éster de metila de ácido graxo. O pH da fase pesada foi ajustado para 7,5 com 0,05 kg/min de hidróxido de potássio e alimentada para a coluna de fracionamento de glicerina.

[0189] A coluna de fracionamento de glicerina recuperou 45,3 kg/min de metanol e 11,4 kg/min de glicerina. A glicerina produzida tinha uma pureza maior que 95% com concentrações não detectáveis de sais e metanol. A corrente de glicerina foi separada em duas correntes: 10,8 kg/min foi reciclada de volta para o tanque de alimentação e glicerina para a reação de glicerólise, e 0,54 kg/min foi

coletada para comercializar.

[0190] As duas correntes leves foram alimentadas para a coluna de fracionamento de éster de metila de ácido graxo onde 0,90 kg/min de metanol foi recuperado e 40,7 kg/min de ésteres de metila de ácido graxo satisfazendo ASTM D6751-02 (Especificação padrão para estoque de mistura de combustível biodiesel (B100) para combustíveis destilados) foram produzidos.

#### EXEMPLO N°6

[0191] Uma carga de alimentação contendo 0,3% em peso de ácidos graxos livres e cerca de 99,3% em peso de glicerídeos (o remanescente sendo água e sólidos insolúveis e não saponificáveis), em uma vazão de cerca de 18,5 kg por hora, foi aquecida para 50°C e adicionada a uma solução de hidróxido de potássio (1% de fluxo de carga de alimentação em uma base em peso) em metanol (relação estequiométrica de 2:1 de metanol: ácidos graxos ligados em glicerídeos). A transesterificação ocorreu em um reator tanque agitado contínuo com um tempo de residência de dez horas.

[0192] A vazão da corrente de efluente de transesterificação era aproximadamente 22,8 kg por hora e consistia de aproximadamente 79% em peso de ésteres de metila de ácido graxo, 8% em peso de glicerina, 9% em peso de metanol, 1,6% em peso de glicerídeos, com o remanescente sendo água, sólidos insolúveis e não saponificáveis e sabões.

[0193] Essa corrente foi separada em um separador de fluxo em uma corrente de fase leve e uma corrente de fase pesada, a corrente de fase leve tendo um fluxo de 18,8 kg por hora e uma composição de aproximadamente 94.26% em peso

de ésteres de metila de ácido graxo, 5,6% em peso de metanol, 0,09% em peso de glicerídeos e 0,05% em peso de glicerina livre.

[0194] Concentrações de glicerina livre nessa e outras amostras nesse exemplo foram determinadas usando uma solução de teste com enzima fornecido por Sigma-Aldrich, Inc de St. Louis, MO em um kit com código do produto BQP-02. Com esse kit, glicerina livre foi medida pelas reações enzimáticas acopladas que ultimamente produz um corante de quinonaimina que mostra uma absorbância máxima a 540 nm. O pico de absorbância foi medida usando um espectrofotômetro 20 Spectronic da Bausch & Lomb.

[0195] A corrente de fase leve foi analisada para glicerina e revelada conter aproximadamente 490 ppm de glicerina em peso. A corrente de fase leve foi introduzida em uma coluna de destilação mantida a 260°C a uma pressão de 150 mmHg. A corrente de vapor superior da coluna foi condensada, produzindo uma corrente líquida com uma vazão de cerca de 0,95 kg por hora, consistindo principalmente de metanol com um teor de glicerina de 135 ppm. A corrente líquida do fundo, tendo uma vazão de aproximadamente 17,8 kg por hora, consistia de aproximadamente 98,5% em peso de ésteres de metila de ácido graxo, 1,5% em peso de glicerídeos, e somente 3 ppm de glicerina. A destilação reativa referenciada nesse parágrafo é esquematicamente apresentada na figura 6.

[0196] As vazões gravimétricas calculadas usando essas análises de glicerina livre na alimentação para a coluna versus nas correntes de fundo e superior indicaram que cerca de 98% em peso da glicerina foi reagida em outras

porções na coluna de destilação em vez de simplesmente fluir ou para as correntes de fundo ou superiores.

[0197] Essa corrente líquida do fundo foi ainda refinada para produzir corrente de ésteres de metila de ácido graxo satisfazendo ASTM D6751-02 (Especificação padrão para estoque de mistura de combustível de biodiesel (B100) para combustíveis destilados).

[0198] Do seguinte, será observado que várias variações e modificações podem ser efetuadas sem se afastar do espírito e escopo verdadeiros dos novos conceitos da invenção.

### REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir biodiesel a partir de glicerídeos, caracterizado pelo fato de que compreende:

(A) reagir glicerídeos com pelo menos um álcool em uma reação de transesterificação para produzir uma corrente de efluente de transesterificação contendo ésteres de alquila de ácido graxo e glicerina;

(B) separar a corrente de efluente de transesterificação em uma primeira corrente rica em éster de alquila de ácido graxo e uma corrente rica em glicerina;

(C) recuperar uma primeira corrente de biodiesel;

em que pelo menos uma das condições seguintes prevalece:

(1) a primeira corrente rica em éster de alquila de ácido graxo é purificada por destilação reativa, em que os ésteres de ácido graxo são separados da glicerina e álcool residuais enquanto simultaneamente ocorre a reação da glicerina residual com ácidos graxos para produzir glicerídeos;

(2) um ácido orgânico é introduzido à corrente rica em glicerina.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que qualquer uma das condições (1) ou (2) prevalece e ainda em que pelo menos uma parte da primeira corrente de biodiesel é ainda submetida a uma segunda destilação ou separação não evaporativa para produzir uma segunda corrente de biodiesel purificado e uma corrente de subproduto de combustível.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a segunda destilação ou

separação não evaporativa é conduzida em pelo menos um evaporador de película fina ou pelo menos um evaporador de película descendente.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o ácido orgânico é um ácido orgânico fraco selecionado do grupo que consiste em ácido acético, ácido fórmico e ácido propiônico.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a corrente de álcool úmida é recuperada durante a purificação da corrente rica em glicerina.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende separar de pelo menos uma parte da primeira corrente de biodiesel uma corrente rica em glicerídeo e/ou ácido graxo livre e/ou uma segunda corrente rica em éster de ácido graxo.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que os ácidos graxos na corrente rica em glicerídeo e/ou ácido graxo livre são convertidos em glicerídeos e reagidos para produzir a corrente de efluente de transesterificação da etapa (A).

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a segunda corrente rica em éster de ácido graxo é ainda submetida à segunda etapa de destilação ou separação não evaporativa.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de ser contínuo.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o álcool é metanol.

739

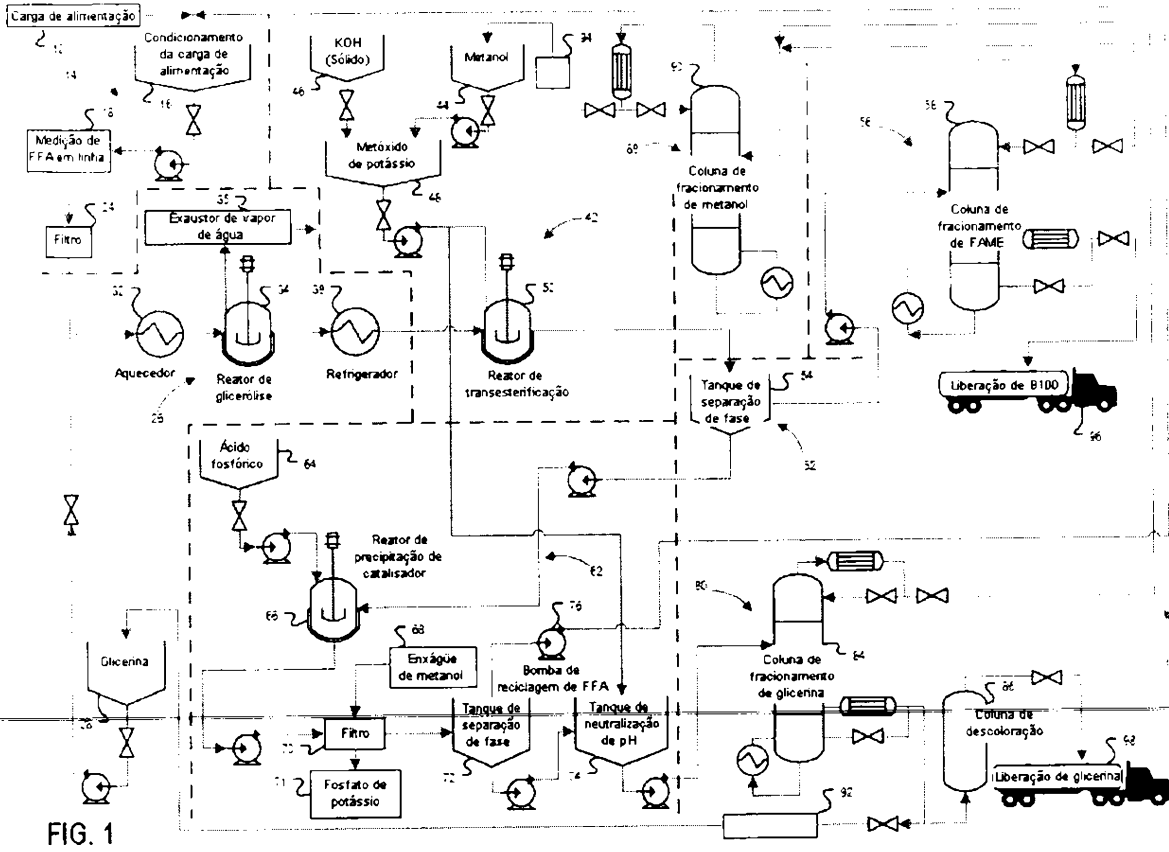


FIG. 1

742

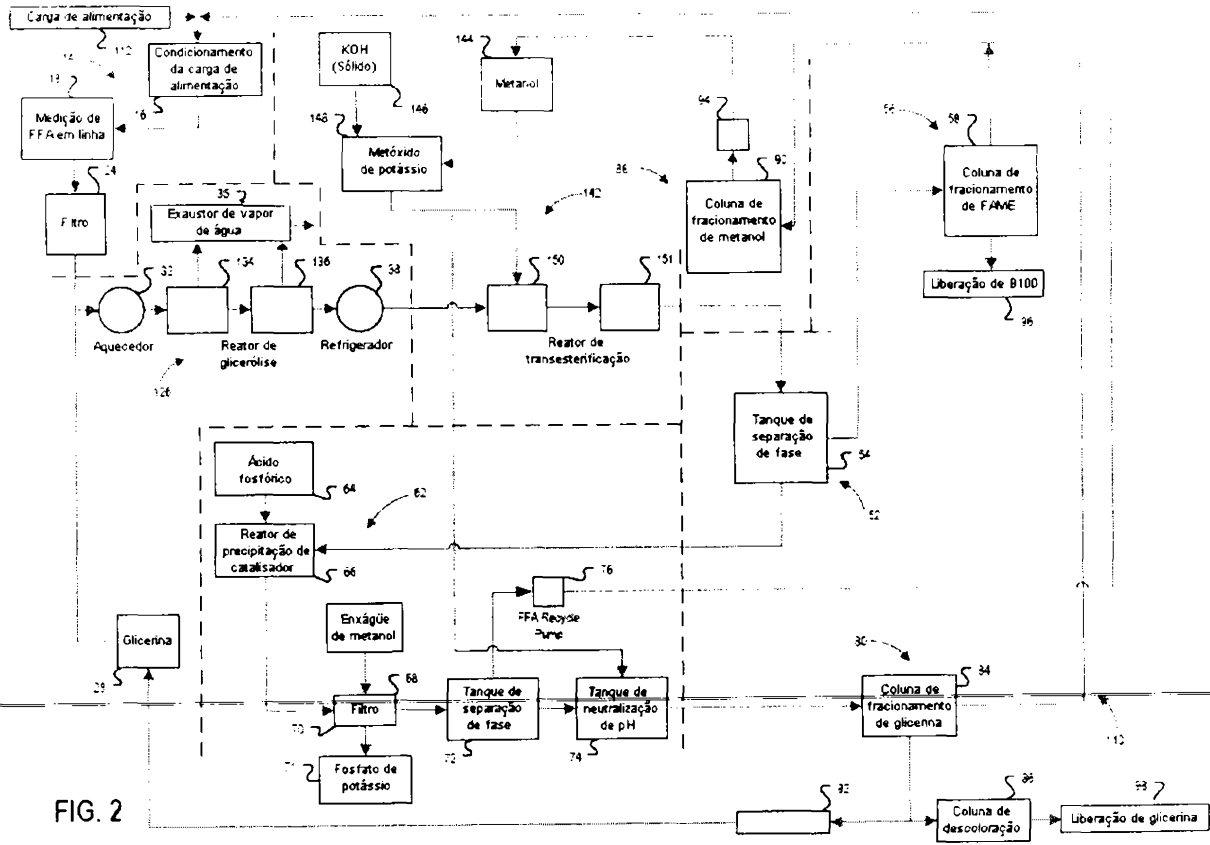


FIG. 2

747

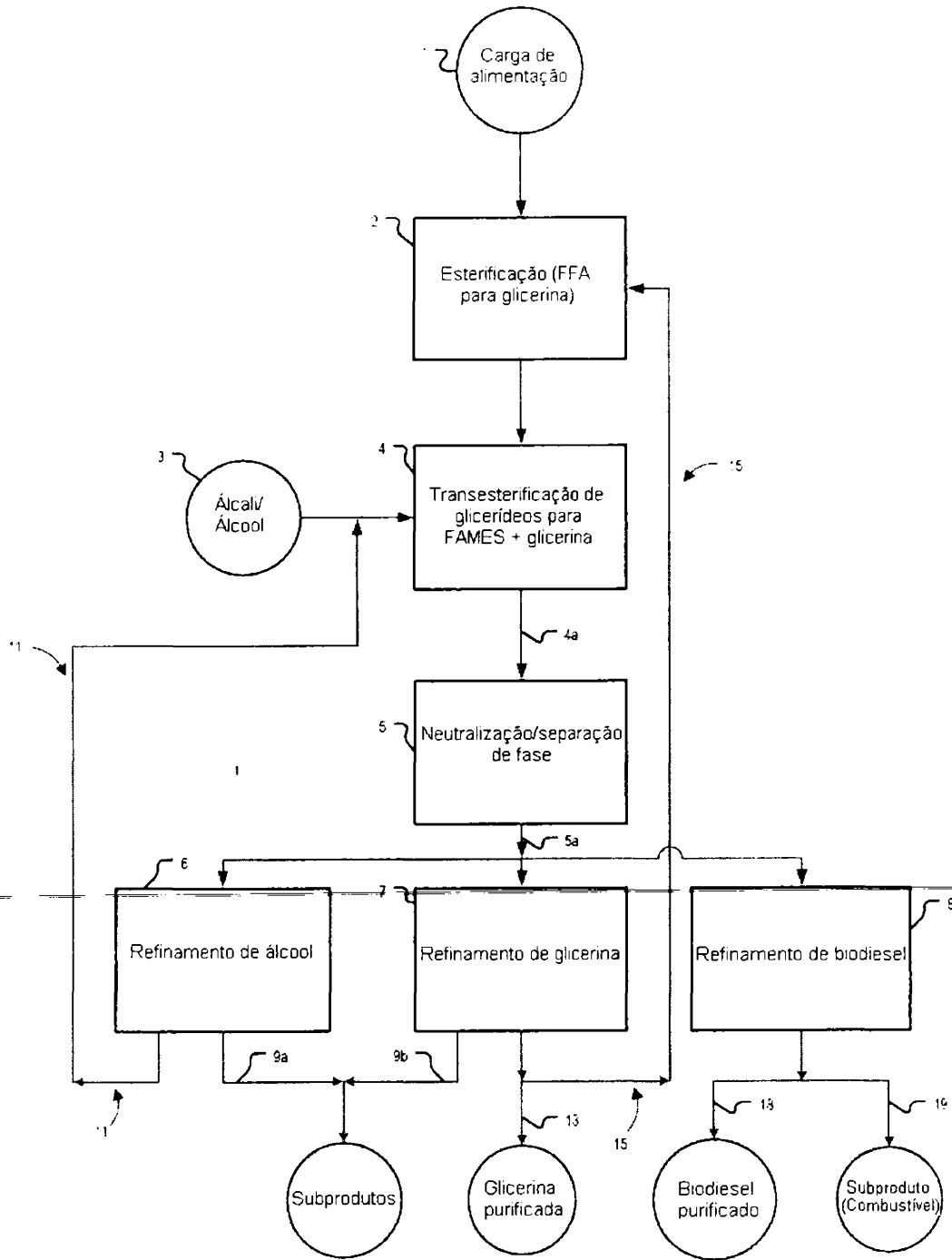


FIG. 3

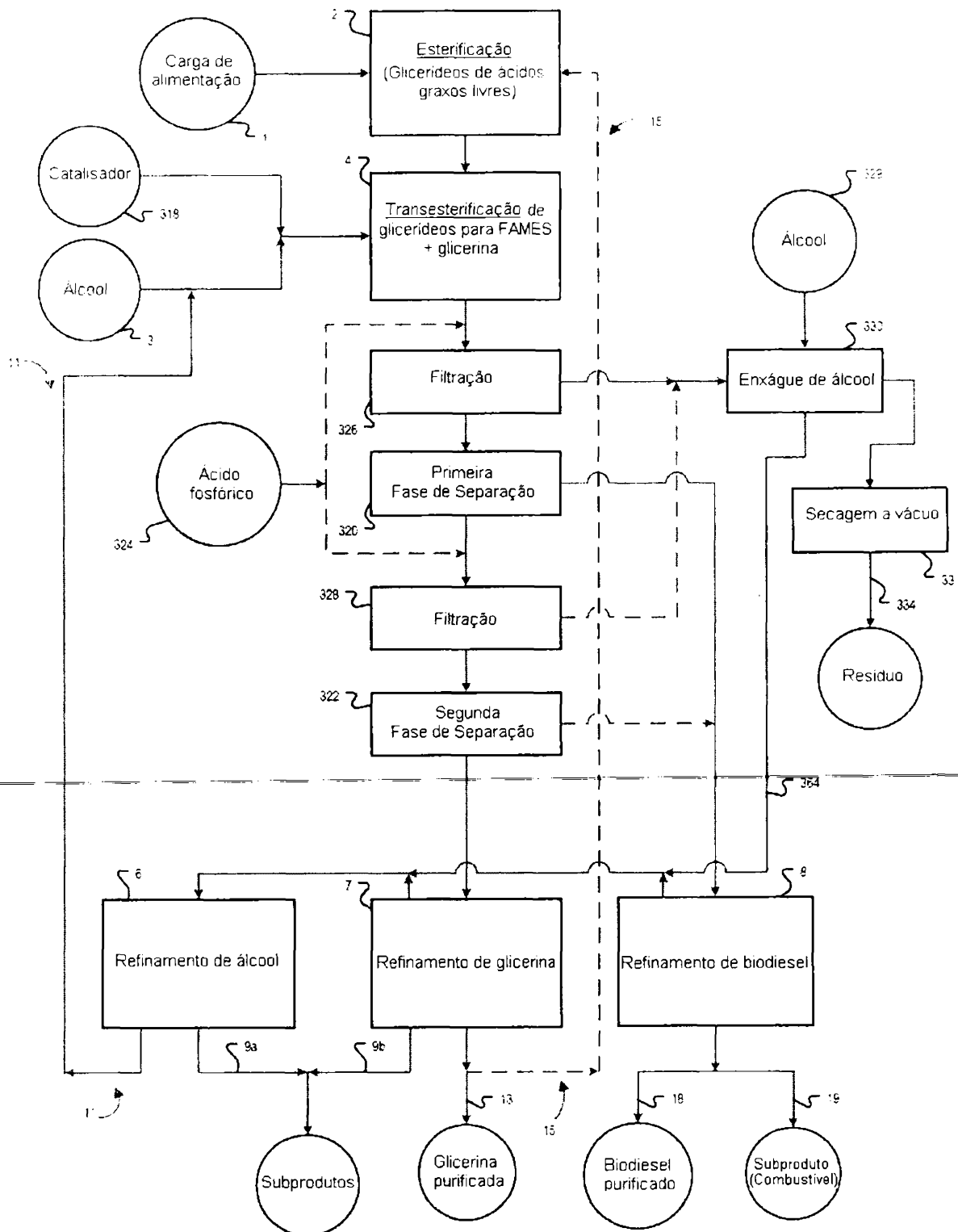


FIG. 4

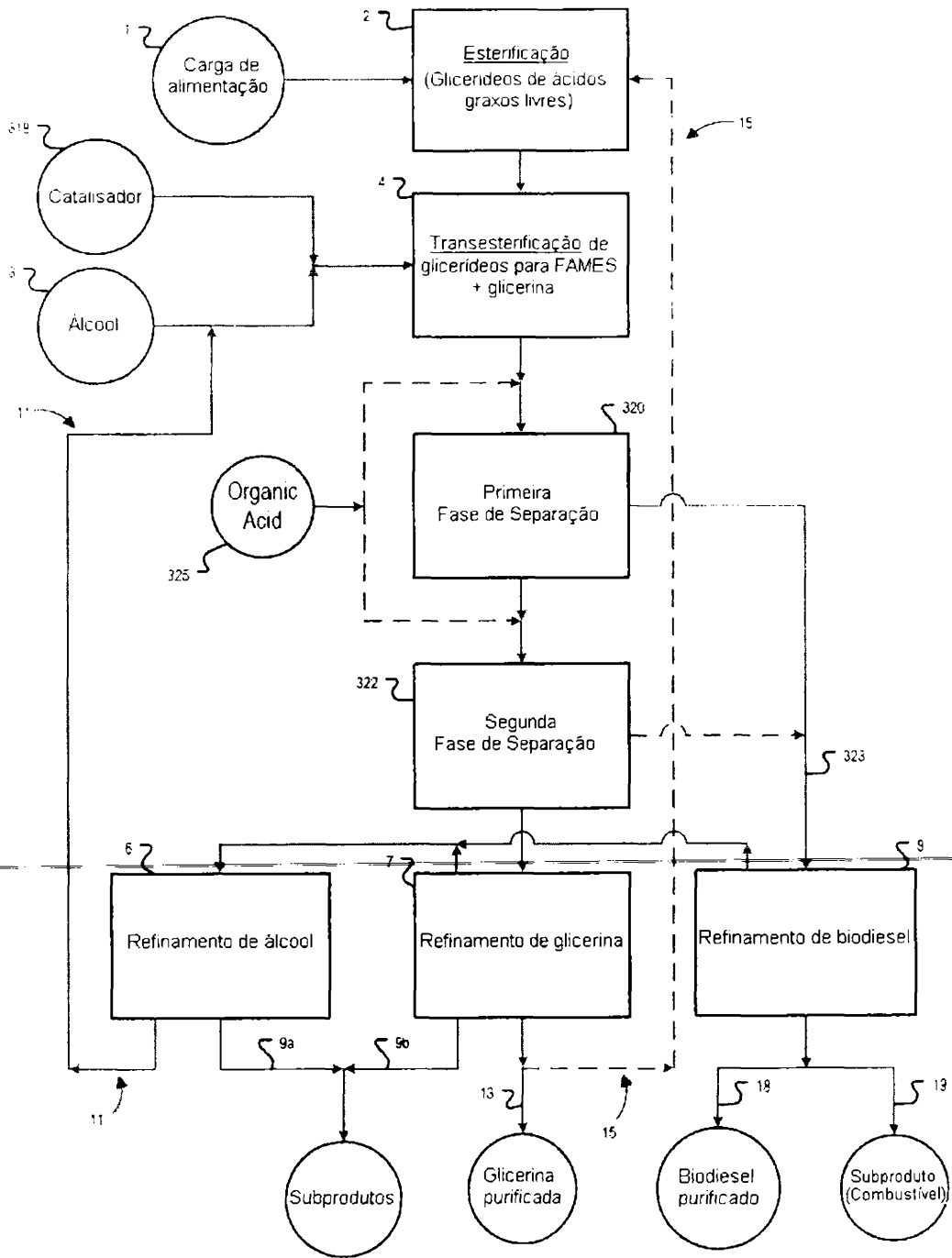


FIG. 5

744

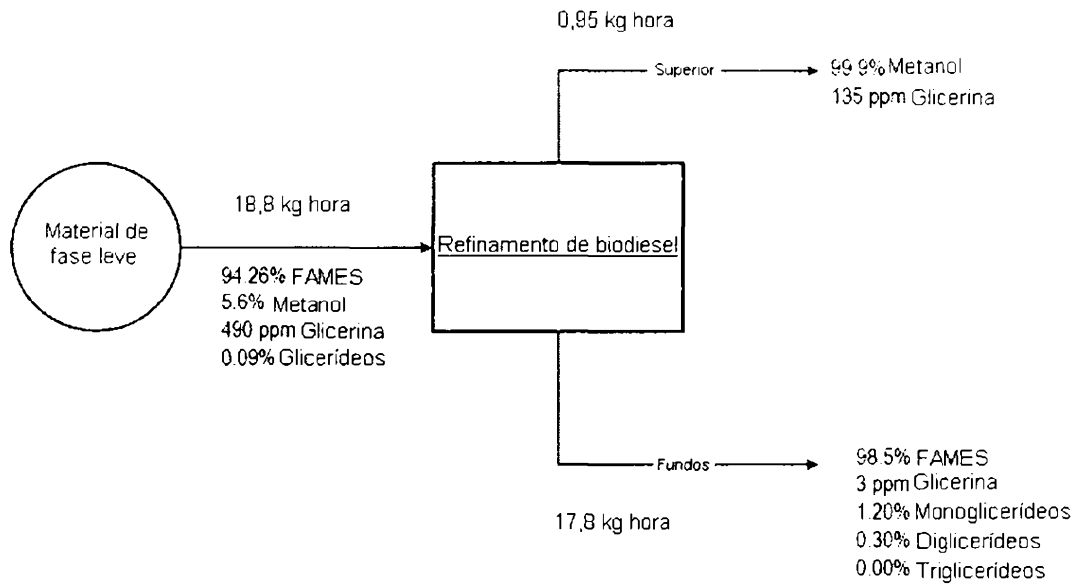


FIG. 6

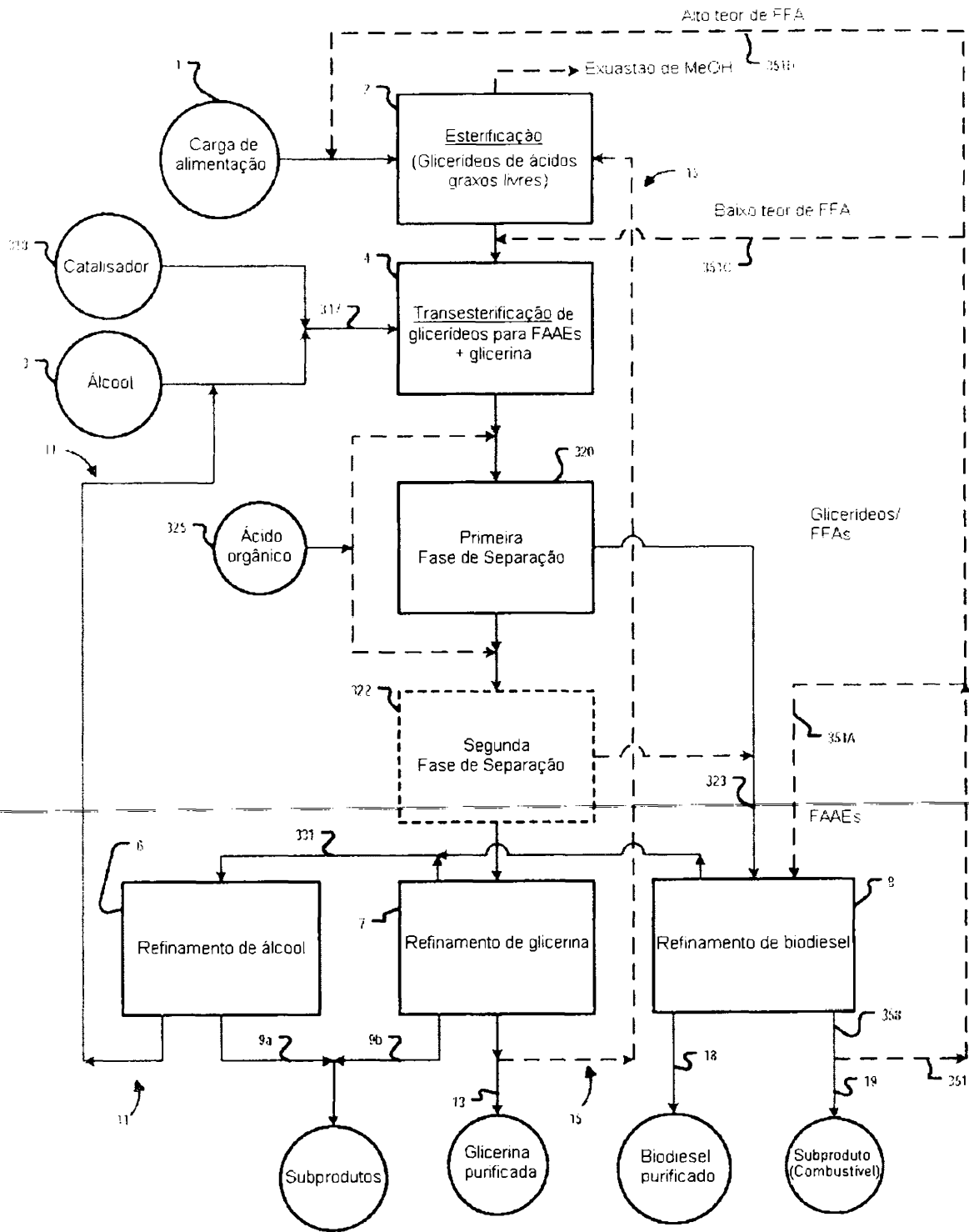


FIG. 7



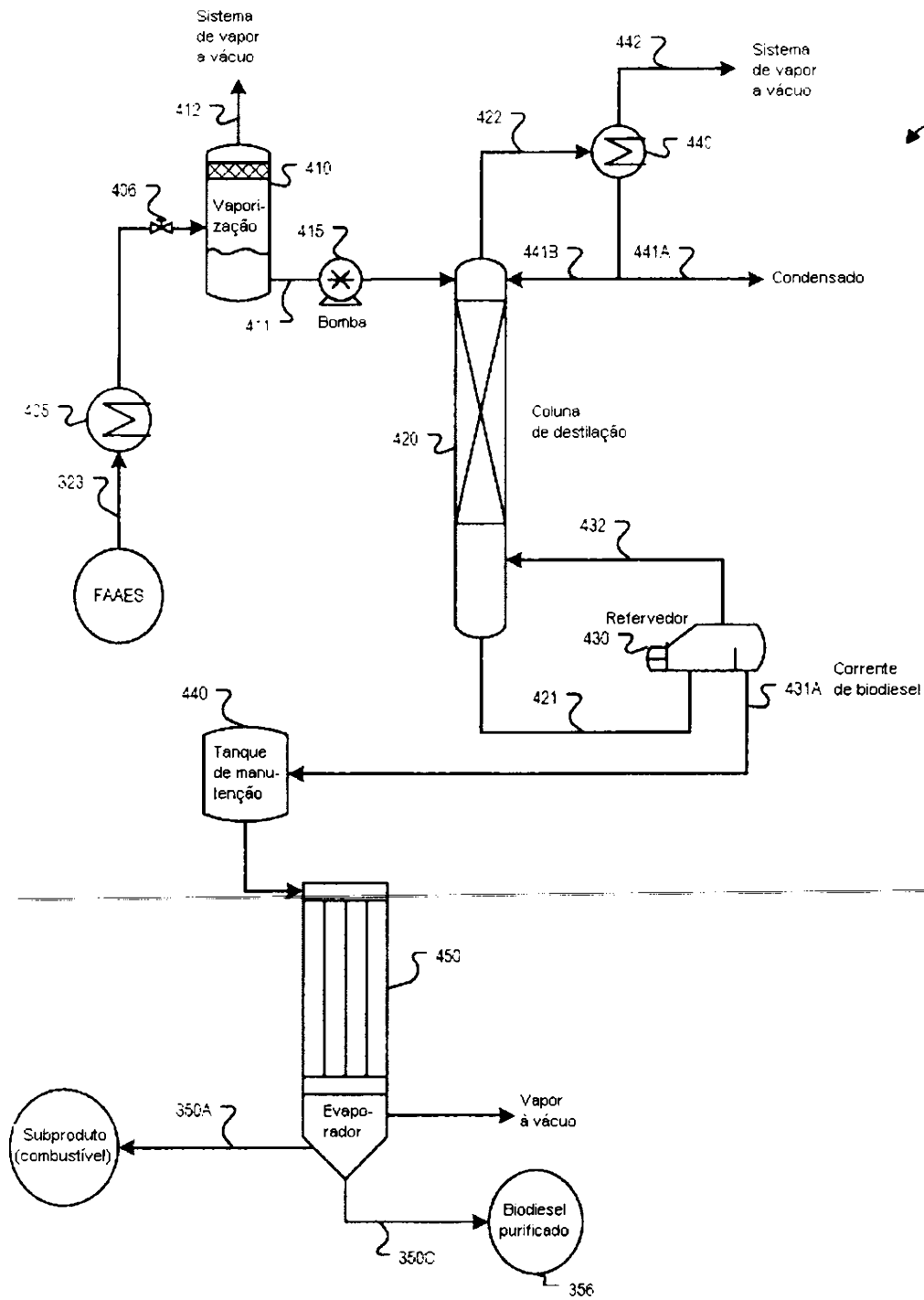


FIG. 9

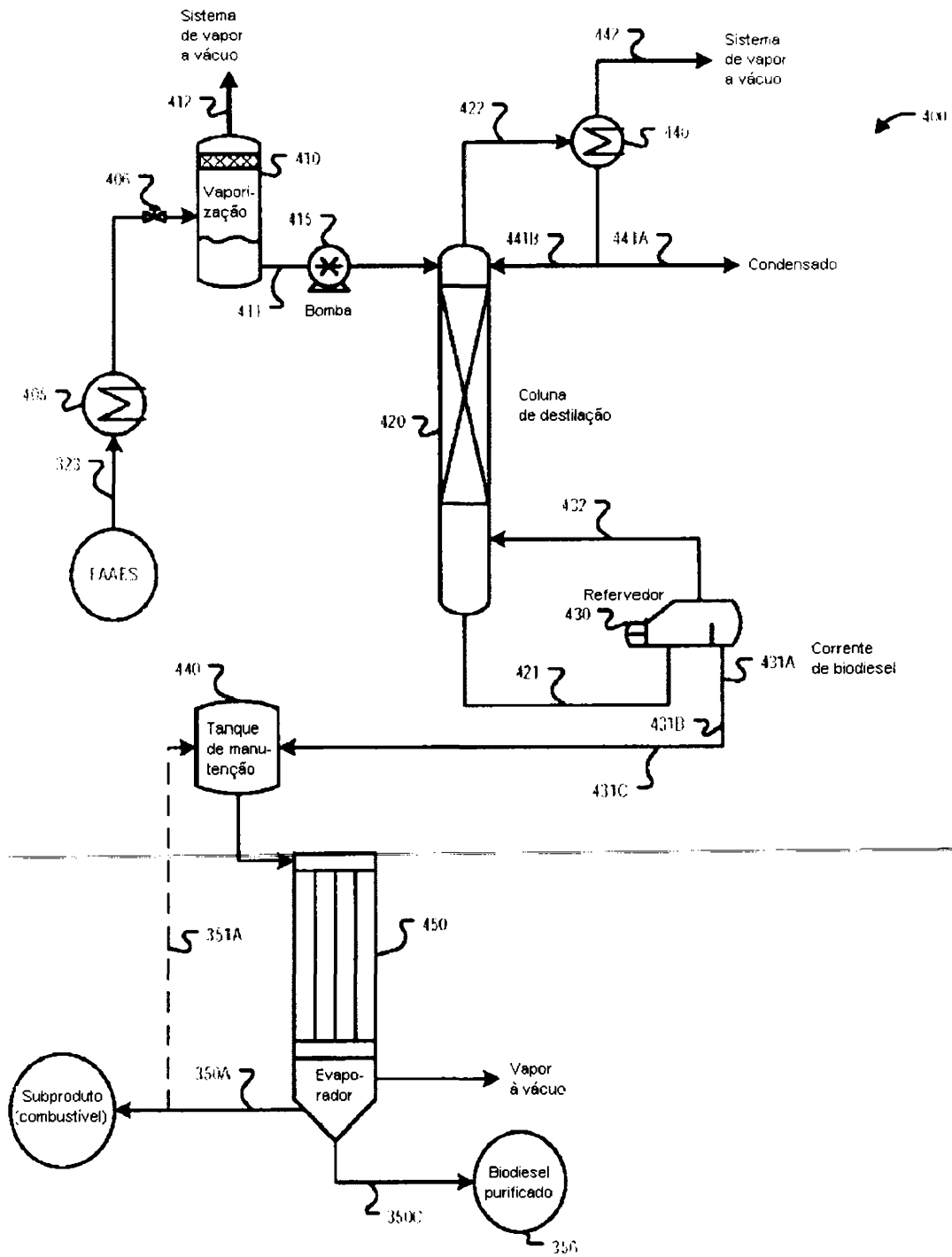
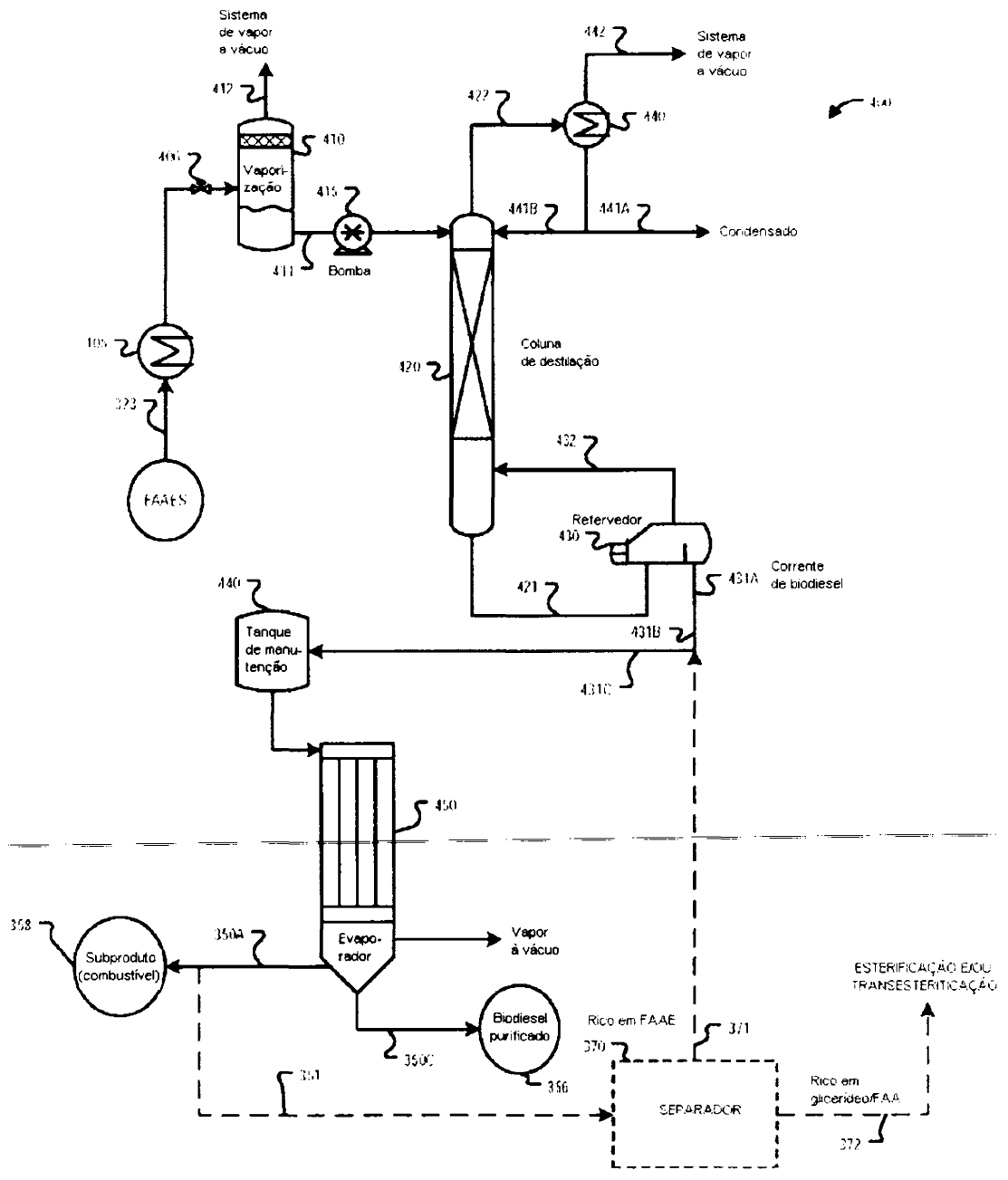


FIG. 10



747

FIG. 11

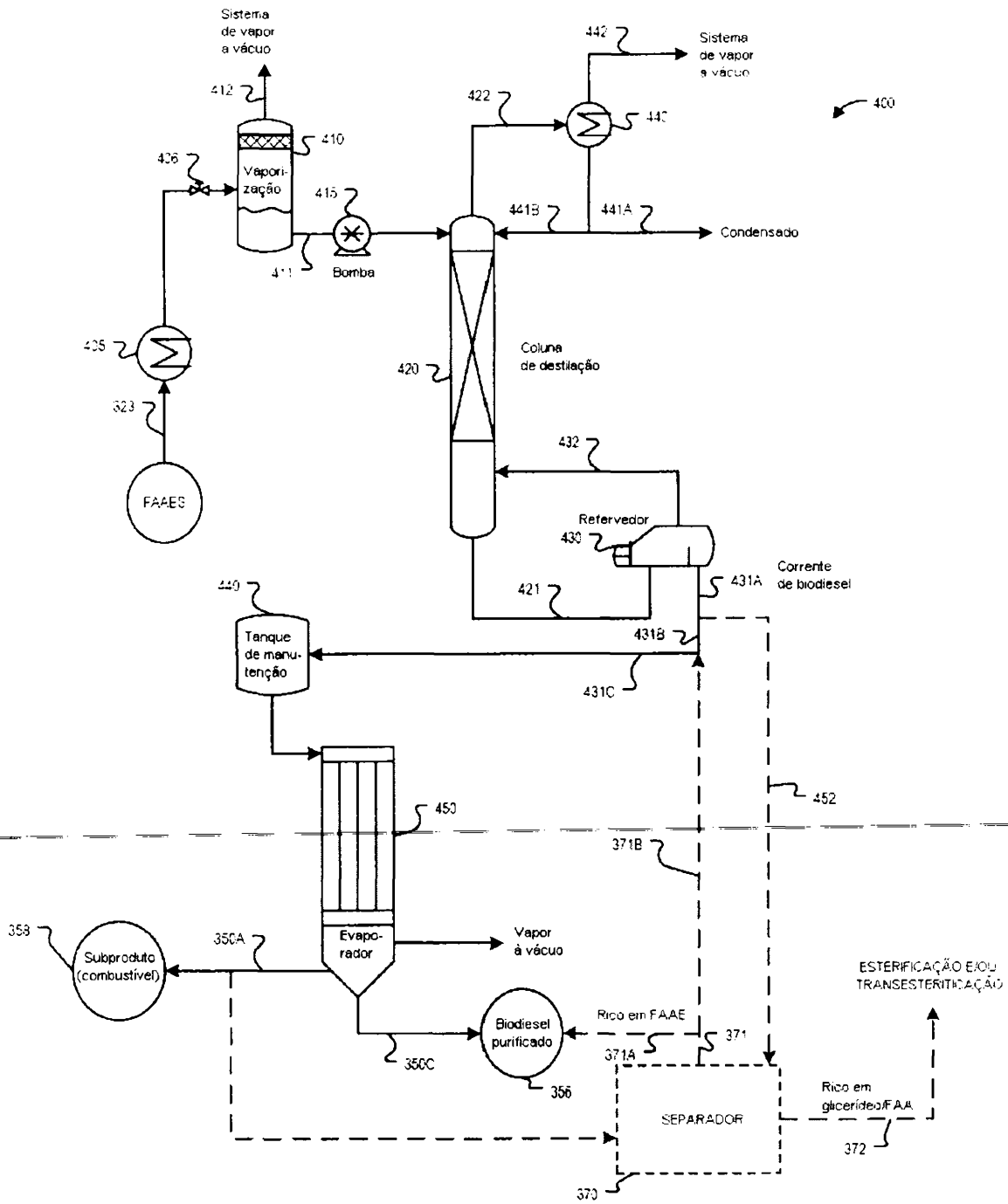


FIG. 12