



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1010343-0 A2**

(22) Data de Depósito: 30/07/2010
(43) Data da Publicação: 18/12/2012
(RPI 2189)



* B R P I 1 0 1 0 3 4 3 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C10G 3/00
C07C 41/06
C07C 67/02
C10L 1/02
C10L 1/185

(54) **Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL INTEGRADO

(30) **Prioridade Unionista:** 13/08/2009 US 61/233,695

(73) **Titular(es):** CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES

(72) **Inventor(es):** Mitchell E. Loescher

(57) **Resumo:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL INTEGRADO. Processos integrados para a produção do biodiesel a base de éster de alquila de ácido graxo e a produção de tri-isoalquil gliceróis são revelados.

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL INTEGRADO**FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO****Campo da Invenção**

Modalidades aqui reveladas referem-se geralmente à
5 produção de biodiesel. Em um aspecto, modalidades reveladas
aqui se referem a processos para a produção de biodiesel à
base de alquil éster de ácido graxo e a produção de tri-
isoalquil gliceróis. Em outros aspectos, modalidades
reveladas aqui se referem a processos para a produção de
10 biodiesel a base de metil éster de ácido graxo (FAME) e a
produção de tri-isobutil gliceróis.

Fundamento

Combustível diesel é um destilado fracionado do
petróleo que é usado como combustível em motores a diesel.
15 Motores a diesel alimentam a maioria dos trens, grandes
caminhões e navios no mundo. As matérias-primas para o
diesel, petróleo é um combustível fóssil e, portanto, um
recurso não-renovável de fonte finita. Além disso, os
motores a diesel produzem emissões de gás com efeito de
20 estufa quinze por cento a mais por litro em relação à
gasolina. Escassez aguda e aumentos dos preços do petróleo
resultantes dramáticos em produtos refinados derivados de
petróleo têm alimentado o interesse em combustíveis
alternativos. Assim, os esforços de uma extensa pesquisa já
25 estão sendo dirigidos no sentido de substituir alguns ou
todos os combustíveis diesel derivados do petróleo por
combustíveis alternativos da queima mais limpa, tais como
biodiesel.

O biodiesel é produzido a partir de biomateriais ricos
30 em gorduras e óleos, por exemplo, os óleos vegetais. A

química básica envolvida na produção de biodiesel é a troca catalítica de ésteres naturais, principalmente glicerídeos, com um álcool primário. O biodiesel é, portanto, uma mistura de metil ou etil ésteres de vários ácidos graxos saturados e insaturados com um co-produto do glicerol.

Biodiesel é um combustível processado equivalente ao diesel que pode ser usado em qualquer motor a diesel, sem a necessidade de alterações mecânicas, e é compatível com a infra-estrutura existente de distribuição de combustíveis. Uma mistura de 20% de biodiesel com 80% de petróleo (B20) pode ser usada em todos os equipamentos de queima de diesel, incluindo motores de ignição por compressão e refervedores de aquecimento de óleo, sem qualquer modificação. Misturas maiores, incluindo o biodiesel puro, podem ser usadas em muitos motores feitos depois de 1994, mas pequenas modificações podem ser necessárias.

O biodiesel é biodegradável e não tóxico, e normalmente produz cerca de sessenta por cento a menos de emissões de gases estufa do que o diesel derivado do petróleo. Mesmo em misturas tão baixo quanto 20% de biodiesel, o biodiesel pode reduzir substancialmente os níveis de emissão e toxicidade de escape dos motores a diesel. O biodiesel é reconhecido mundialmente como um substituto e suplemento para o diesel de petróleo. Por exemplo, o biodiesel tem sido designado como um combustível alternativo pelo Departamento americano de Energia e o Departamento americano de Transporte, e está registrado com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como combustível e aditivo para combustível.

Desde a introdução do biodiesel na África do Sul

antes da II Guerra Mundial, um esforço significativo tem sido dispendido para aumentar a sua viabilidade como substituto para combustível. Em anos mais recentes, as pressões ambientais e econômicas, por exemplo, eventos como os embargos do petróleo e leis como a Lei do Ar puro, de 1990, que impulsionou o contínuo desenvolvimento desta tecnologia.

O biodiesel pode ser produzido normalmente pela transesterificação catalisada por ácido ou base de triglicerídeos encontrados no material biológico. O processo de transesterificação é uma temperatura baixa (cerca de 65°C (150°F)), baixa pressão (cerca de 1,4 bar a 2,4 bar (20 psia a 35 psia) (140 a 240 kPa)) tendo uma reação de conversão elevada (por exemplo, 98%) com poucas reações colaterais e curtos tempos de reação. Um produto secundário da reação de transesterificação de triglicerídeos é o glicerol.

Na transesterificação, uma gordura ou óleo é reagido com um álcool (tal como metanol ou etanol) na presença de um catalisador para efetuar a troca de ésteres naturais, tal como glicerídeo com o álcool primário para produzir glicerol e metil ésteres de ácido graxo (FAME), este último do qual forma o biodiesel. O álcool é normalmente carregado em excesso estequiométrico para conduzir a reação e podem ser recuperado para reutilização. O catalisador pode ser metóxido ou hidróxido de sódio ou de potássio, que é misturado com o álcool, antes da reação de transesterificação. O FAME resultante (biodiesel) e glicerol podem então ser separados.

O biodiesel foi produzido em 1937 por G. Chavanne da

Universidade de Bruxelas (Bélgica), pela transesterificação de óleos vegetais com etanol ou metanol. Variações, melhorias e modificações desse processo geral são descritas, por exemplo, na publicação do pedido de patente 5 U.S n°20040034244 e patentes U.S n°s 6.953.873, 4.300.009 e 4.433.184.

Derivados de éter glicerol, tal como tri-isobutil glicerol (TIG), também são componentes adequados para uso em biocombustíveis. TIG pode ser produzido, por exemplo, 10 pela eterificação de olefinas, tal como eterificação do glicerol com isobutileno usando um catalisador ácido. O isobutileno normalmente é carregado em um excesso estequiométrico para conduzir a reação e pode ser recuperado para reutilização. Eterificação do glicerol 15 inclui complexas reações de equilíbrio reversíveis. Variáveis da reação, tais como temperatura e quantidade de catalisador, podem ser usadas para controlar as concentrações de mono-, di- e tri-éteres produzidos.

Por exemplo, patente U.S n° 5.476.971 revela a reação 20 do glicerol puro com isobutileno na presença de um catalisador ácido em uma reação de duas fases para produzir butil éteres terciário. O processo de eterificação está também em uma temperatura baixa (cerca de 93°C (200°F), baixa pressão (cerca de 10 bar (150 psia) (1.000 kPa)) 25 tendo uma reação de conversão elevada (por exemplo, 98%).

Eterificação do glicerol e isobutileno para produzir TIG normalmente exige a importação de glicerol e isobutileno relativamente puro. Alimentações de alta pureza são geralmente necessárias para evitar a separação e o 30 retorno dos butenos e butanos misturados.

Por conseguinte, existe uma necessidade de melhoria dos processos para a produção de combustíveis a base de biodiesel, incluindo FAME e TIG.

SUMÁRIO DAS MODALIDADES REIVINDICADAS

5 Em um aspecto, modalidades reveladas aqui se referem a um processo para a produção de um combustível biodiesel, o processo incluindo: alimentar um alquil éter terciário para uma zona de reação de decomposição contendo pelo menos um catalisador de decomposição; contatar o alquil éter
10 terciário com pelo menos um catalisador de decomposição em uma temperatura e uma pressão para decompor o alquil éter terciário em um álcool e uma isoolefina; separar o álcool e isoolefina para recuperar uma fração que compreende o álcool e uma fração que compreende a isoolefina; alimentar,
15 pelo menos, uma parte da fração que compreende o álcool, e pelo menos um de um óleo vegetal e gordura animal para uma zona de reação de transesterificação, contatar o álcool e pelo menos um de um óleo vegetal e uma gordura animal na presença de pelo menos um catalisador de transesterificação
20 em condições de temperatura e pressão suficientes para transesterificar o óleo vegetal ou gordura animal para formar um produto compreendendo a transesterificação de alquil ésteres de ácido graxo e glicerol; separar o produto da transesterificação para recuperar uma fração que
25 compreende os alquil ésteres de ácido graxo e uma fração que compreende o glicerol; alimentar, pelo menos um parte da fração que compreende o glicerol, e pelo menos uma parte da fração que compreende a isoolefina para uma zona de reação de eterificação; contatar a isoolefina e o glicerol
30 na presença de pelo menos um catalisador de eterificação

sob condições de temperatura e pressão para formar um produto da eterificação compreendendo pelo menos um de alquil glicerol mono-terciário, alquil glicerol di-terciário, e alquil glicerol tri-terciário; separar o
5 produto da eterificação para recuperar uma fração compreendendo alquil glicerol di-terciário e alquil glicerol tri-terciário.

Em outro aspecto, modalidades reveladas aqui se referem a um processo para a produção de um combustível
10 biodiesel, o processo incluindo: alimentar um metil butil éter terciário para uma zona de reação de decomposição contendo pelo menos um catalisador de decomposição; contatar o metil butil éter terciário com pelo menos um catalisador de decomposição em uma temperatura e uma
15 pressão para decompor o metil butil éter terciário em um metanol e um isobutileno; separar o metanol e isobutileno para recuperar uma fração que compreende o metanol e uma fração que compreende a isobutileno; alimentar, pelo menos, uma parte da fração que compreende o metanol, e pelo menos
20 um de um óleo vegetal e gordura animal para uma zona de reação de transesterificação; contatar o metanol e pelo menos um de um óleo vegetal e uma gordura animal na presença de pelo menos um catalisador de transesterificação em condições de temperatura e pressão suficientes para
25 transesterificar o óleo vegetal ou gordura animal para formar um produto compreendendo a transesterificação de metil ésteres de ácido graxo e glicerol; separar o produto da transesterificação para recuperar uma fração que compreende os metil ésteres de ácido graxo e uma fração que
30 compreende o glicerol; alimentar, pelo menos, uma parte da

fração que compreende o glicerol, e pelo menos uma parte da fração que compreende a isobutileno para uma zona de reação de eterificação; contatar o isobutileno e o glicerol na presença de pelo menos um catalisador de eterificação sob condições de temperatura e pressão para formar um produto da eterificação compreendendo pelo menos um de butil glicerol mono-terciário, butil glicerol di-terciário, e butil glicerol tri-terciário; separar o produto da eterificação para recuperar uma fração compreendendo butil glicerol di-terciário e butil glicerol tri-terciário.

Outros aspectos e vantagens da invenção serão evidentes a partir da seguinte descrição e reivindicações anexadas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Figura 1 é um fluxograma simplificado de um processo para a produção de biodiesel, de acordo com modalidades reveladas aqui.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Modalidades reveladas aqui se referem geralmente à produção de biodiesel. Em um aspecto, modalidades reveladas aqui se referem a processos para a produção de biodiesel a base de alquil éster de ácido graxo e a produção de tri-isoalquil gliceróis. Em outros aspectos, modalidades reveladas aqui se referem a processos para a produção de biodiesel a base de metil éster de ácido graxo (FAME) com a produção de tri-isobutil gliceróis.

Referindo-se agora à Figura 1, um processo para a produção de biodiesel a base de alquil éster de ácido graxo (FAME) e a produção de tri-isoalquil gliceróis (tais como TIG) de acordo com modalidades reveladas aqui é ilustrado.

Um bio-óleo contendo triglicerídeo pode ser alimentado através de linha de fluxo 12 para a zona de reação de transesterificação 14. Em paralelo, um alquil éter terciário (tais como o MTBE, ETBE, etc) pode ser alimentado através de linha de fluxo 16 para a zona de reação de decomposição 18, onde o alquil éter terciário pode ser decomposto para formar um álcool e uma isoolefina.

Os produtos da decomposição podem então ser separados em uma fração de álcool e uma fração isoolefina, recuperados através de linhas de fluxo 20 e 22, respectivamente. O álcool pode ser alimentado através de linha de fluxo 20 para a zona de reação de transesterificação 14. Na zona de reação de transesterificação 14, pelo menos uma parte das gorduras, óleos ou ceras presentes no biomaterial é reagida com água superaquecida e/ou álcool sob condições de pressão, temperatura e tempo suficientes para realizar a transesterificação dos reagentes para produzir ácidos carboxílicos de ácidos graxos, alquil ésteres de de ácidos graxos e gliceróis como co-produto. Os produtos de alquila de ácido graxo (ésteres e ácidos carboxílicos), glicerol e álcool não reagido podem então ser separados e recuperados através de linhas de fluxo 24, 26 e 28, respectivamente.

O álcool não reagido recuperado através da linha de fluxo 28 pode ser reciclado para a zona de reação de transesterificação 14 para reutilização. Se for necessário manter a relação estequiométrica desejada do álcool para transesterificação de triglicerídeos na zona de reação 14, álcool e/ou água adicionais podem ser alimentados para a zona de reação de transesterificação 14 via linha de fluxo

30.

O glicerol como co-produto recuperado através da linha de fluxo 26 e isoolefina recuperados através da linha de fluxo de 22, então, ser alimentado para uma zona de reação de eterificação 32. Na zona reação de eterificação 32, o glicerol e a isoolefina podem ser reagidos na presença de um catalisador de eterificação de glicerol para produzir tri-isoalquil, que pode ser recuperado através de linha de fluxo 34. Se necessário, isoolefina não reagida pode ser separada do produto da reação e reciclada para a zona de reação de eterificação 32 para reutilização.

O tri-isoalquil glicerol recuperado através da linha de fluxo 34, e alquil éster de ácido graxo recuperado através da linha de fluxo 24, então, podem ser usados independentemente como combustíveis ou aditivos de combustível biodiesel. Conforme ilustrado, o tri-isoalquil glicerol e alquil éster de ácido graxo podem ser combinados para formar um combustível biodiesel ou corrente para aditivo de combustível biodiesel 36.

Em algumas modalidades, o alquil éter alquila terciário alimentado para a zona de reação de decomposição 18 pode incluir metil butil éter terciário (MTBE). Unidades de produção de MTBE atualmente existem em muitas refinarias. Além disso, é desejado remover MTBE do pool de gasolina. Processos de acordo com modalidades reveladas aqui podem, portanto, fornecer uma ou mais de uma, de a) uma saída para o MTBE, quando necessário ou desejado, b) um modo conveniente e econômico para o transporte das matérias-primas (álcool e isoolefina, sob a forma de alquil éter terciário) na proporção estequiométrica requerida para

as zonas de reação de transesterificação e eterificação 14, 32 e, c) transformação da gliceróis produzidos durante a reação de transesterificação de biocombustíveis ou de aditivos de biocombustíveis, entre outros benefícios.

5 Com relação à decomposição de alquil éteres terciários, um ou mais alquil éteres terciários podem ser alimentados para a zona de reação de decomposição, e podem ser selecionados, em algumas modalidades, baseado no álcool e/ou isoolefina resultante para uso nas zonas de reação de
10 eterificação e transesterificação. Alquil éteres terciários que podem ser utilizados em modalidades reveladas aqui podem incluir etil butil éter terciário(MTBE), etil butil éter terciário(ETBE), amil metil éter terciário (TAME) e amil etil éter terciário (TAEE), entre outros.
15 Preferivelmente, o álcool e olefinas resultantes são facilmente separáveis. A reação de decomposição (também referida como uma reação de desidratação ou craqueamento) pode ser realizada em um ou mais reatores de leito fixo na presença de um catalisador. A adição de água ou um álcool
20 terciário (como TBA, usado como um equivalente da água, decompondo-se em uma isoolefina e água) para uma corrente de alimentação de alquil éter terciário, por exemplo, pode ser benéfico para suprimir reações colaterais indesejáveis. Outros equivalentes de água podem também ser usados.

25 Exemplos de reatores de leito fixo úteis em modalidades reveladas aqui podem incluir sistemas de reatores tubulares, reatores com ponto de ebulição, reatores com coluna de bolhas, reatores de leito fixo tradicionais, reator de coluna destilação catalítica, os
30 reatores de fluxo pulsado, e suas combinações. Um ou mais

reatores podem ser utilizados no fluxo de série ou fluxo paralelo, e cada reator pode incluir uma ou mais zonas de reação contendo um ou mais catalisadores de decomposição adequado.

5 Dentro do escopo desse pedido, o termo "sistema de reator catalítico destilação" significa um aparelho em que a reação catalítica e a separação dos produtos ocorrem pelo menos parcialmente simultaneamente. O aparelho pode incluir um reator de coluna de destilação catalítica convencional, 10 onde a reação e destilação ocorrem concorrentemente em condições de ponto de ebulição, ou uma coluna de destilação combinada com pelo menos um reator secundário, onde o reator secundário pode ser operado como um reator de fase líquida ou um reator de ponto de ebulição. Enquanto ambos 15 os sistemas de reator de destilação catalítica descritos podem ser preferidos sobre reação de fase líquido convencional seguida por separações, um reator de coluna de destilação catalítica pode ter as vantagens da contagem do número de peças, redução do custo de capital, aumento da 20 produtividade do catalisador por quilo de catalisador, a remoção eficiente do calor (calor de reação pode ser absorvido no calor de vaporização da mistura), e um potencial para mudar o equilíbrio. Colunas de destilação de parede dividida, onde pelo menos uma seção da coluna de 25 parede dividida contém uma estrutura de destilação catalítica, podem também ser utilizadas, e são consideradas "sistemas de reator de destilação catalítico" aqui.

Catalisadores adequados para utilização na zona de reação de decomposição dos processos revelados aqui podem 30 incluir qualquer catalisador de decomposição. Em algumas

modalidades, o catalisador de decomposição pode incluir um catalisador de alumina-silica sintético amorfo tratado com HF seletivamente envenenado, tal como revelado no pedido de patente U.S de nº de série 12/260,729, requerido pelo requerente da presente revelação e que é aqui incorporado por referência.

As reações podem ser realizadas na fase de vapor, em fase líquida ou de fase dupla de líquido e vapor. Devido à natureza das reações de equilíbrio, realizando as reações na fase vapor ou fase dupla de vapor e de líquidos pode resultar em uma maior conversão por passe ou maior produtividade de olefina do que uma reação em fase líquida, que pode também exigir maior pressão.

As condições de reação de decomposição podem variar de acordo com a mistura de alimentação utilizados e as olefinas desejadas produzidas. Temperaturas de decomposição podem variar entre 100°C a 500°C em algumas modalidades; 130-350°C em outras modalidades e de 150°C a 300°C ainda em outras modalidades. A reação de decomposição pode ser realizada sob pressões na faixa de 1-22 bar (0-300 psig) (100 a 2.200 kPag) em algumas modalidades, 1-11 bar (0-150 psig) (100 a 1.100 kPag), em outras modalidades. Em algumas modalidades, a pressão é mantida de forma que a olefina como produto está na fase líquida ou parcialmente na fase líquida à temperatura de reação utilizada. A velocidade espacial horária líquida (LHSV) (o volume de líquido por volume de catalisador por hora) em que a reação é realizada pode estar dentro do intervalo de 0,5-200 h⁻¹ em algumas modalidades, 1-50 h⁻¹ em outras modalidades e 1-10 h⁻¹ ainda em outras modalidades.

5 Separação dos produtos resultantes da decomposição pode ser realizada através de um ou mais separadores em série ou paralelo. Quando um sistema de reator de coluna de destilação é usado, a separação dos produtos pode ser realizada simultaneamente com a reação. Separadores úteis em modalidades reveladas aqui podem incluir a destilação, a separação líquido-líquido, extração, separação ou outros processos conhecidos por aqueles versados na técnica.

10 Por exemplo, em algumas modalidades, um efluente do reator de decomposição pode ser alimentado para uma primeira coluna de destilação para separar e recuperar as isoolefinas. Por exemplo, isobutileno pode ser separado do MTBE não reagido, metanol, e quaisquer agentes pesados, recuperando uma fração superior rica em isobutileno. As
15 frações superiores ricas em isobutileno, em algumas modalidades, podem ser uma corrente de isoolefina de alta pureza, com uma concentração de isoolefina de pelo menos 99,5 por cento em peso. MTBE não reagido, metanol e agentes pesados podem ser recuperados como uma fração inferior da
20 primeira coluna de destilação e alimentados com uma segunda coluna de destilação, que o MTBE não reagido pode ser separado do agente pesado e o metanol. O MTBE não reagido pode ser recuperado como uma fração superior rica em MTBE, uma parte que pode ser reciclado para a zona de reação de
25 decomposição 18 em algumas modalidades. O agente pesado e metanol podem ser recuperados como uma fração inferior da segunda coluna de destilação. O metanol pode então ser separado dos agentes pesados, tais como alimentando os agentes pesados e metanol para uma terceira coluna de
30 destilação. Uma fração superior rica em metanol e uma

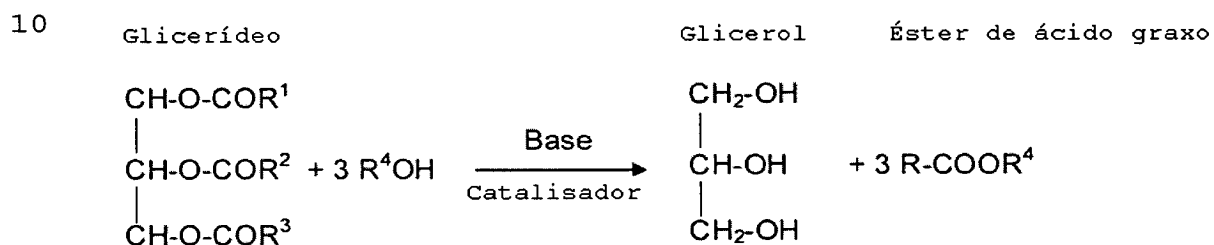
fração inferior rica em agentes pesados podem ser recuperadas, onde as frações superiores ricas em metanol podem ser alimentadas para uma zona de reação de transesterificação 14.

5 Na zona de reação de transesterificação, uma gordura ou óleo é reagido com um álcool (como metanol ou etanol) na presença de um catalisador para efetuar a troca de ésteres naturais, tal como glicerídeo com o álcool primário para produzir glicerol e alquil ésteres de ácido graxo, tal como
10 FAME, o último dos quais forma o biodiesel. No processo aqui descrito, o álcool (por exemplo, metanol) para alimentar o processo de transesterificação é recebido como um produto da decomposição de alquil éter terciário (por exemplo, MTBE).

15 Matérias-primas para a produção de combustíveis biodiesel baseados em alquil ésteres de ácido graxo e aditivos para combustíveis, tal como FAME, podem incluir óleos vegetais e gorduras animais, que são ésteres de ácidos graxos superiores. O termo gordura (óleo animal ou
20 vegetal, se o líquido) é normalmente confinado em ésteres (glicerídeos) de ácidos graxos com glicerol, e o termo cera para ésteres de outros álcoois. Como óleos vegetais naturais podem conter diversas quantidades menores de ácidos graxos livres, os ácidos graxos livres podem ser
25 removidos por tratamento prévio antes de realizar a reação de transesterificação com um álcool.

A química básica envolvida na produção de biodiesel é a reação de troca catalítica de ésteres naturais (principalmente glicerídeos) com um álcool primário
30 (geralmente metanol ou etanol). Uma solução alcoólica de

uma base (geralmente NaOH, KOH metóxido de potássio, ou metóxido de sódio) pode ser usada como um catalisador. Portanto, biodiesel é uma mistura de metil ou etil ésteres de vários ácidos graxos saturados e insaturados. Co-produto é o glicerol, o que representa 16-25% em peso. Biodiesel também pode conter alguns ácidos graxos (produtos da hidrólise de ésteres) em pequenas quantidades, dependendo da quantidade de água na alimentação ou o catalisador utilizado.



15 onde R^4OH = metanol ou etanol; $\text{R} = \text{R}^1, \text{R}^2$ ou R^3 .

Os grupos alquila R^1, R^2 e R^3 do glicerídeo como produto natural são, em geral, diferentes no comprimento da cadeia e grau de insaturação. Os grupos alquila são geralmente de cadeia reta e tem número par de átomos de carbono de 4 a 26. A exceção é o ácido isovalérico ramificado $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$, que ocorre em quantidades relativamente grandes de golfinhos. Alguns ácidos graxos insaturados têm dois ou três duplas ligações nas cadeias de alquila. Ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixo do que os seus homólogos saturados. O comprimento da cadeia de ácidos graxos insaturados é geralmente na faixa de $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$. O óleo de canola tem um maior grau de insaturação no comprimento de cadeia $\text{C}_{16}\text{-C}_{20}$ que o óleo de milho.

30 Em geral, os catalisadores básicos são mais eficazes

para a transesterificação de ésteres carboxílicos com um álcool que catalisadores ácidos. Catalisadores adequados para utilização na zona de reação de transesterificação dos processos revelados aqui podem incluir qualquer catalisador de transesterificação heterogênea, usado como leito fixo, leito móvel, ou suspensão, ou pode ser um catalisador homogêneo, co-alimentados com os reagentes. Em algumas modalidades, o catalisador de transesterificação pode incluir um catalisador de transesterificação heterogêneo onde um catalisador de transesterificação é homogêneo é co-alimentado com os reagentes em concentrações baixas (entre 0,1 e 150 ppm), como revelado no pedido de patente U.S de nº de série 12/029.283, requerido pelo requerente da presente revelação e que é aqui incorporado por referência.

Catalisadores heterogêneos úteis para a transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais podem incluir catalisadores podem incluir óxidos metálicos, tais como óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de zinco, óxido de sódio, óxido de potássio, óxido de lantânio, etc, suportado sobre um suporte, tais como sílica, alumina e carbono/ou material carbonáceo. Suporte de carbono e carbonáceo serão, preferencialmente, grupos funcionais de superfície, tais como hidroxila ou carbonila ou ambos para imobilizar compostos organometálicos na superfície do suporte. A quantidade total dos componentes de metal ou metal ativo sobre um alcóxido de metal sólido, hidróxido de metal ou catalisadores de óxido de metal é de cerca de 0,05% em peso a cerca de 20% do peso em algumas modalidades, e de cerca de 0,07% em peso a cerca de 12% em peso de outras modalidades.

Exemplos de compostos catalíticos sólidos solúveis (homogêneos) incluem 2-metoxietóxido de zinco, 2-metoxietóxido de cálcio, 2-metoxipropóxido de zinco, etóxido de zinco, carbonato de zinco, alcóxi alquila, 2-
5 metoxipróxido de cálcio, etóxido de cálcio, metóxido de cálcio, carbonato de alquil alcoxi de cálcio, 2-metoxietóxido de magnésio, 2-metoxipróxido de magnésio, etóxido de magnésio, metóxido de magnésio, butóxido de magnésio, carbonato de alcóxi alquila magnésio, alcóxido de
10 lantânio, carbonato de alcoxi alquila lantânio, sais de zinco de ácidos carboxílicos, sais de magnésio de ácidos carboxílicos, sais de cálcio de ácidos carboxílicos e glicerídeos de Mg, Ca, Zn, entre outros. A mistura desses também pode ser usada. Compostos solúveis de Ca, Mg, Zn e
15 La podem ser obtidos pela reação de óxido ou hidróxido desse metal com um carbonato ou orgânico ou uma mistura de carbonato orgânico e um álcool ou ácidos carboxílicos ou uma mistura de ácido carboxílico orgânico e um álcool, como metanol, 2-metoxietanol, etc, à temperatura de 93°C a 260°C
20 (200°F a 500°F), de preferência de 121°C a 232°C (250°F a 450°F) em fase líquida ou presença de líquido e vapor. Tais soluções preparadas são úteis para catalisar a reação de transesterificação (quando usado em uma concentração suficiente). Tais soluções preparadas são também úteis para
25 a adição de pequena quantidade desses metais na corrente de alimentação de um reator para obter um tempo de ciclo do catalisador longo. Os catalisadores heterogêneos revelados aqui são normalmente também catalisadores básicos.

Inicialmente, o processo de transesterificação, de
30 matérias-primas, água e quaisquer reagentes adicionais,

solventes, catalisadores e outros componentes opcionais, podem ser introduzidos numa zona de reação de transesterificação. Esta introdução para a zona de reação de transesterificação pode ser através de qualquer meio conhecido por aquele versado na técnica para o transporte de sólidos, líquidos ou composições de fase mista. Em algumas modalidades, por exemplo, a matéria-prima pode ser introduzida através de um funil. Em outras modalidades, a matéria-prima pode ser introduzida na zona de reação de transesterificação através de uma linha de alimentação ou de conduíte. Contato dos componentes dentro da zona de reação de transesterificação pode ser efetuado pelo fluxo contracorrente, agitação contínua ou intermitente, mistura estática, ou por outros meios conhecidos na técnica.

A reação de transesterificação pode ser realizada em um ou mais reatores, na presença de um ou mais catalisadores homogêneos e/ou heterogêneos, como descrito acima. Quando são utilizados catalisadores homogêneos, o catalisador homogêneo pode ser posteriormente separado do efluente do reator e reciclado, se desejado ou necessário para especificações do produto. Exemplos de reatores de transesterificação úteis em modalidades reveladas aqui podem incluir reatores tubulares, reatores de ponto de ebulição, reatores de coluna de bolhas, reatores de leito fixo tradicionais, reatores de coluna de destilação catalítica, reatores de coluna de destilação com parede dividida, reatores de fluxo pulsado, e suas combinações. Um ou mais reatores podem ser utilizados em fluxo paralelo ou fluxo em série, e cada reator pode incluir uma ou mais zonas de reação para o contato dos reagentes com um ou mais

catalisadores de transesterificação adequado.

Uma vez introduzidos na zona de reação de transesterificação, os reagentes são contatados, em condições de temperatura e pressão suficientes para converter pelo menos alguns dos triglicerídeos na matéria-prima em ácidos carboxílicos e glicerol. A matéria-prima é deixada permanecer na zona de reação por um tempo suficiente para converter pelo menos alguns triglicerídeos na matéria-prima em ácidos carboxílicos e glicerol, e tais tempos de reação podem ser obtidos através de processos em batelada, semi-batelada ou contínuos. Além dos reagentes de álcool, a água pode ser alimentada como um reagente de transesterificação, reagindo com as gorduras, óleos e ceras para produzir ácidos carboxílicos e glicerol. Por exemplo, a água pode ser levada à zona de reação de transesterificação, e/ou água, alimentada como um modificador de reação ou resultante da decomposição de um equivalente da água e recuperada a partir da decomposição de alquil éteres terciários, pode ser introduzida como um reagente para a zona de reação de transesterificação. Quando a água é usada, a reação de transesterificação mostrada acima é ilustrativa, onde $R^4 = \text{hidrogênio}$.

As temperaturas utilizadas no reator de transesterificação podem variar de cerca de 150°C a 500°C. Em outras modalidades, as temperaturas operacionais podem variar de cerca de 200°C a 450°C. A pressão no reator de transesterificação deve ser suficientemente elevada para manter a água em fase líquida ou na viscosidade tipo-líquida como às temperaturas elevadas de funcionamento (por exemplo, quando operando em temperaturas superiores à

temperatura da água supercrítica, 374°C).

Em algumas modalidades, a água, além de atuar como um reagente e um solvente, também pode servir como um catalisador. Sob condições de reação no reator de transesterificação, água líquida pode ser considerada bastante ácida ou básica devido à elevada constante de ionização da água (K_w) do que em temperatura ambiente ou de ebulição. Isso pode levar a um aumento da acidez de ligação do hidrogênio, o que pode, por sua vez, resultará em um aumento da acidez nestas temperaturas elevadas. K_w é conhecido por ser muito dependente da temperatura, e tende a aumentar com a temperatura (isto é, de $0,001 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, a -35°C (pH 8,5), $0,112 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ a 0°C (pH 7,5), de $0,991 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, a 25°C (pH 7,0), de $9,311 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ a 60°C (pH 6,5)), para $10^{12} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, a 300°C (pH 6,0, ~ 50 MPa). Como tal, a água líquida pode ser pelo menos parcialmente ionizada, e os prótons ácidos ($\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$) da água podem catalisar a reação doando um próton para o grupo carbonila do triglicerídeo, tornando-o mais reativo. Este triglicerídeo ativado é, portanto, mais suscetível ao ataque nucleofílico. A ionização da água também gera um grupo básico de hidroxila (OH^-) que também pode catalisar a reação de transesterificação por ataque nucleofílico do triglicerídeo.

A água, em condições na zona de reação de transesterificação, pode ainda servir como catalisador eficaz para a hidrólise e degradação de carboidratos, tais como amido, celulose ou glicerol. Assim, materiais sólidos alimentados juntamente com as gorduras, óleos e ceras podem ser convertidos em biocombustíveis ao mesmo tempo em

algumas modalidades.

Após a conversão de pelo menos uma parte dos triglicerídeos em ácidos carboxílicos, ésteres e glicerol, a mistura da reação é removida ou recuperada do reator de transesterificação, dependendo do tipo de processo utilizado. Neste ponto, o efluente do reator inclui um ou mais ácidos carboxílicos, ésteres, gliceróis, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, e matéria-prima não reagida e reagente de transesterificação (água ou álcool).

A mistura do efluente do reator de transesterificação pode então ser separada, tal como por destilação, separações líquido-líquido, extração, separação ou outros processos conhecidos por aqueles versados na técnica. O efluente do reator de transesterificação pode incluir um ou mais de hidrocarbonetos, FAME, outros ésteres, ácidos carboxílicos, gliceróis, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, água, álcool e solventes de baixa ebulição. O efluente do reator de transesterificação pode ser passado através de uma zona de separação, onde a água é removida dos componentes orgânicos da fase fluida e materiais leves, como solventes de baixo ponto de ebulição, alcoóis não reagidos ou vários subprodutos da reação, podem ser recuperados. Além disso, o glicerol pode ser separado do efluente do reator como um subproduto da reação de transesterificação. A mistura restante pode ser composta principalmente de alquil ésteres de ácido graxo, que pode ser usada como um aditivo ou biocombustível biodiesel, ou pode ser hidrotratada para melhorar a qualidade do combustível ou para remover uma parte do oxigênio do

biodiesel como produto.

O glicerol como subproduto derivado da zona de reação de transesterificação é alimentado, juntamente com a isoolefina (por exemplo, isobuteno), processo de decomposição de alquil éter terciário (por exemplo, MTBE), na zona de reação de eterificação. Na zona de reação eterificação, glicerol é reagido com isobutileno para formar um produto alquil glicerol mono-terciário, alquil glicerol di-terciário e alquil glicerol tri-terciário (por exemplo, TIG). Alimentação da isoolefina na maior relações maiores que estequiométricas pode favorecer a produção de produtos alquil glicerol di-terciário desejado e tri-isoalquil glicerol. A reação catalisada por ácido de glicerol e isobutileno ocorre em um reator, que pode ser, por exemplo, um reator tanque agitado contínuo. Catalisador ácido também pode ser alimentado para o reator conforme necessário.

O catalisador ácido usado na zona de reação de eterificação pode ser, por exemplo, catalisadores homogêneos (por exemplo, ácido p-tolueno sulfônico, ácido metano sulfônico, ácido sulfúrico e ácido sulfônico) e/ou catalisadores heterogêneos ou grande catalisadores de zeólito porosos. O isobutileno e glicerol são substancialmente imiscíveis e com agitação adequada forma duas fases, uma fase de glicerol polar e uma fase de isoolefina. O catalisador ácido homogêneo está contido principalmente na fase de glicerol. Existe algum isobutileno dissolvido na fase glicerol e maioria da reação de eterificação ocorre nesta fase. Transferência de massa da fase de isobutileno para a fase de glicerol mantém o

fornecimento de isobuteno na fase de glicerol.

Butil glicerol mono-terciário formado na fase de glicerol vai permanecer principalmente nesta fase. No entanto, produtos alquil di- e tri-terciário irão preferencialmente transferir para a fase de isobutileno.

Os efluentes da reação de eterificação podem então ser separados para recuperar reagentes não reagidos e produtos biocombustíveis desejados. Em algumas modalidades, a mistura da reação de eterificação pode ser enviada para um destilador para separar em uma fase de isoalquileno superior composto de alquil glicerol mono-terciário, alquil glicerol di-terciário e alquil glicerol tri-terciário em adição a isoolefina não reagida, e uma fase de glicerol inferior composta de glicerol, alquil glicerol mono-terciário, catalisador e pequenas quantidades de glicerol e alquil glicerol tri-terciário.

Em algumas modalidades, a fase de glicerol pode ser devolvida para o reator com glicerol da alimentação líquida e constituir o catalisador. Além disso, a fase de isobutileno pode continuar para uma coluna de extração, onde a isoolefina não reagida é extraída como uma fração superior e retorna para o reator junto com isoolefina da alimentação líquida. A fração inferior da coluna de destilação compreende uma pequena quantidade de catalisador, glicerol e alquil glicerol mono-terciário, bem como produtos alquil glicerol di-terciário e alquil glicerol tri-terciário. A fração inferior pode ser contatada com água para extrair o glicerol, catalisador e alquila glicerol mono-terciário para recuperação, reciclagem ou descarte. Produto alquil glicerol di- e tri-

terciário é recuperado para o uso como um aditivo de biocombustíveis ou biocombustíveis. Em algumas modalidades, o alquil glicerol di-e tri-terciário pode ser combinado com o alquil ésteres de ácidos graxos para uso como um aditivo de biocombustíveis ou biocombustíveis.

É tipicamente necessário que a alimentação líquida para a esterificação compreenda, pelo menos, um mol até quatro moles de isoolefina por mol de glicerol. A maior concentração de isoolefina normalmente resulta em uma maior produção de tri-éteres. Também é comum que a mistura de reação na zona de reação de esterificação seja mantida de forma que a fase de glicerol polar compreenda pelo menos 30% em peso da mistura de reação total, e que o teor de glicerol da fase glicerol polar compreenda, pelo menos, 50% em peso e de preferência pelo menos 60% em peso da fase polar. Condições de reação que são empregadas para a esterificação são temperaturas de 40°C - 150°C, de preferência cerca de 50°C - 100°C. As pressões são suficientes para manter a fase líquida, por exemplo, cerca de 2 a 20 bar (cerca de 15 a 300 psig) (200 a 2.000 kPa). Catalisadores homogêneos, quando utilizados, geralmente são usados em quantidades de cerca de 0,1 - 5,0% em peso da mistura de reação, de preferência cerca de 0,5-2,5%.

Os processos típicos de esterificação do glicerol e isobutileno para produzir TIG exigem a importação de glicerol e isobutileno de alta pureza, aumentando os custos do processo. Além disso, os processos típicos de transesterificação de bio óleos e gorduras de triglicerídeo exigem a importação de metanol além de outras matérias-primas.

Modalidades reveladas aqui podem vantajosamente integrar decomposição dos éteres com a produção de combustíveis ou aditivos de combustível biodiesel através da transesterificação e eterificação de matérias-primas e subprodutos da reação, como descrito acima. Essa integração proporciona isoolefinas e álcoois na relação estequiométrica necessária, e pode eliminar a necessidade de importar álcool, glicerol e isoolefinas.

Além disso, o MTBE é produzido ou já é capaz de ser produzido em muitas refinarias de petróleo e instalações petroquímicas. Processos para produção de biodiesel de acordo com modalidades reveladas aqui podem fornecer uma saída para o MTBE e podem também ser usados para empregar equipamentos ociosos. Como o uso do MTBE como aditivo de combustível está atualmente sendo suprimido em muitos países devido a questões práticas e ambientais, processos revelados aqui fornecem uma utilização alternativa viável para as unidades de produção de MTBE existentes. MTBE é uma forma conveniente e econômica para o transporte de isobutileno e metanol (na relação correta) da refinaria de petróleo ou outras instalações para produzir MTBE para a usina de biodiesel para utilização como alimentações para os processos de transesterificação e eterificação.

Embora a invenção tem sido descrita em relação a um número limitado de modalidades, aqueles versados na técnica, tendo o benefício dessa revelação, irão perceber que outras modalidades podem ser concebidas as quais não se afastam do escopo da invenção como revelado aqui. Assim, o escopo da invenção deve ser limitado somente pelas reivindicações em anexo.

Reivindicações

1. Processo para a produção de um combustível biodiesel, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 alimentar um alquil éter terciário para uma zona de reação de decomposição contendo pelo menos um catalisador de decomposição;

10 contatar o alquil éter terciário com pelo menos um catalisador de decomposição em uma temperatura e uma pressão para decompor o alquil éter terciário em um álcool e uma isoolefina;

separar o álcool e isoolefina para recuperar uma fração que compreende o álcool e uma fração que compreende a isoolefina;

15 alimentar, pelo menos, uma parte da fração que compreende o álcool, e pelo menos um de um óleo vegetal e gordura animal para uma zona de reação de transesterificação;

20 contatar o álcool e pelo menos um de um óleo vegetal e uma gordura animal na presença de pelo menos um catalisador de transesterificação em condições de temperatura e pressão suficientes para transesterificar o óleo vegetal ou gordura animal para formar um produto da transesterificação compreendendo alquil ésteres de ácido graxo e glicerol;

25 separar o produto de transesterificação para recuperar uma fração que compreende os alquil ésteres de ácido graxo e uma fração que compreende glicerol;

30 alimentar pelo menos uma parte da fração que compreende o glicerol, e pelo menos uma parte da fração que compreende isoolefina para uma zona de reação de esterificação;

contatar a isoolefina e o glicerol na presença de pelo menos um catalisador de eterificação, em condições de temperatura e pressão para formar um produto da eterificação que compreende pelo menos um de alquil glicerol mono-terciário, alquil glicerol di-terciário, e alquil glicerol tri-terciário;

separar o produto da eterificação para recuperar uma fração compreendendo alquil glicerol di-terciário e alquil glicerol tri-terciário.

10 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que ainda compreende utilizar pelo menos uma fração compreendendo alquil glicerol di-terciário e alquil glicerol tri-terciário e a fração compreendendo alquil ésteres de ácido graxo para formar um
15 combustível biodiesel ou um aditivo de combustível biodiesel.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que ainda compreende combinar pelo menos uma parte da fração
20 compreendendo alquil glicerol di-terciário e alquil glicerol tri-terciário e pelo menos uma parte da fração que compreende os alquil ésteres de ácido graxo para formar um combustível biodiesel ou um aditivo de combustível biodiesel.

25 4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o alquil éter terciário compreende pelo menos um metil butil éter terciário, etil butil éter terciário, Amil metil éter terciário, e amil etil éter terciário, o álcool compreende
30 pelo menos um de metanol e etanol, e a isoolefina

compreende pelo menos um de isobutileno e isoamilenos.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que o alquil éter terciário compreende metil butil éter terciário, a isoolefina compreende isobutileno, e o álcool compreende metanol.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que a fração que compreende a isoolefina tem uma pureza de pelo menos 99,5% em peso de isoolefina.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que o contato com o alquil éter terciário e separação do álcool e isoolefina são realizados simultaneamente em um sistema do reator de destilação catalítica.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que ainda compreende alimentar pelo menos um de água e equivalente a água para a zona de reação de decomposição.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador de decomposição compreende pelo menos um de um catalisador de decomposição heterogêneo, um catalisador de decomposição homogêneo, e suas combinações.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que ainda compreende alimentar um carboidrato para a zona de reação de transesterificação.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o óleo vegetal compreende pelo menos um óleo de canola e óleo de milho.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das
5 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que o contato com o álcool e a separação do produto de transesterificação são realizados simultaneamente em um sistema de reator de destilação catalítica.

10 13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador de transesterificação é compreende pelo menos um de um catalisador de decomposição heterogênea, um catalisador de
15 decomposição homogênea, e suas combinações.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que o catalisador de
20 eterificação compreende pelo menos um de um catalisador de decomposição heterogênea, um catalisador de decomposição homogênea, e suas combinações.

15. Processo para a produção de um combustível biodiesel, caracterizado pelo fato de que:

25 alimentar um metil butil éter terciário para uma zona de reação de decomposição contendo pelo menos um catalisador de decomposição;

30 contatar o metil butil éter terciário com pelo menos um catalisador de decomposição em uma temperatura e uma pressão para decompor o metil butil éter terciário em um metanol e uma isobutileno;

separar o metanol e isobutileno para recuperar uma fração que compreende o metanol e uma fração que compreende a isobutileno;

5 alimentar, pelo menos, uma parte da fração que compreende o metanol, e pelo menos um de um óleo vegetal e gordura animal para uma zona de reação de transesterificação;

10 contatar o metanol e pelo menos um de um óleo vegetal e uma gordura animal na presença de pelo menos um catalisador de transesterificação em condições de temperatura e pressão suficientes para transesterificar o óleo vegetal ou gordura animal para formar um produto da transesterificação compreendendo metil ésteres de ácido graxo e glicerol;

15 separar o produto de transesterificação para recuperar uma fração que compreende os metil ésteres de ácido graxo e uma fração que compreende glicerol;

20 alimentar pelo menos uma parte da fração que compreende o glicerol, e pelo menos uma parte da fração que compreende isobutileno para uma zona de reação de eterificação;

25 contatar a isobutileno e o glicerol na presença de pelo menos um catalisador de eterificação, em condições de temperatura e pressão para formar um produto da eterificação que compreende pelo menos um de butil glicerol mono-terciário, butil glicerol di-terciário, e butil glicerol tri-terciário;

30 separar o produto da eterificação para recuperar uma fração compreendendo butil glicerol di-terciário e butil glicerol tri-terciário.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que ainda compreende utilizar pelo menos uma fração compreendendo butil glicerol di-terciário e butil glicerol tri-terciário e a fração que
5 compreende os metil ésteres de ácido graxo para formar um combustível biodiesel ou um aditivo para combustível biodiesel.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que a
10 fração que compreende o isobutileno tem uma pureza de pelo menos 99,5% em peso de isobutileno.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15, 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que o contato com o metil butil éter terciário e separação do
15 metanol e do isobutileno são realizados simultaneamente em um sistema do reator de destilação catalítica.

19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15, 16, 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que ainda compreende alimentar pelo menos um de água e um
20 equivalente à água para zona de reação de decomposição.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15, 16, 17, 18 ou 19, caracterizado pelo fato de que o catalisador de decomposição compreende pelo menos um de um catalisador de decomposição heterogênea, um
25 catalisador de decomposição homogênea, e suas combinações.

21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15, 16, 17, 18, 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que ainda compreende alimentar um carboidrato para a zona de reação de transesterificação.

30 22. Processo, de acordo com qualquer uma das

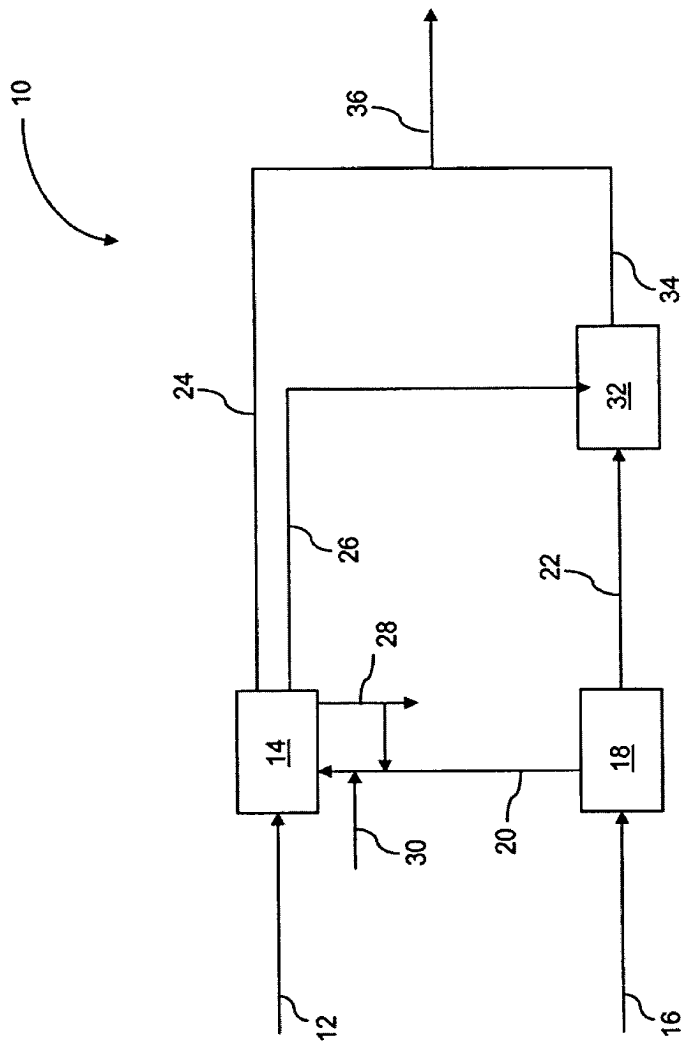
reivindicações 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21, caracterizado pelo fato de que o contato com metanol e a separação do produto da transesterificação são realizados simultaneamente em um sistema do reator de destilação catalítica.

23. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 ou 22, caracterizado pelo fato de que o óleo vegetal compreende pelo menos um óleo de canola e óleo de milho.

24. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, caracterizado pelo fato de que catalisador de transesterificação compreende pelo menos um de um catalisador de decomposição heterogênea, um catalisador de decomposição homogênea, e suas combinações.

25. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 ou 24, caracterizado pelo fato de que o catalisador de esterificação compreende pelo menos um de um catalisador de decomposição heterogênea, um catalisador de decomposição homogênea, e suas combinações.

FIGURA I



RESUMO

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL INTEGRADO

Processos integrados para a produção de biodiesel a base de éster de alquila de ácido graxo e a produção de 5 tri-isoalquil gliceróis são revelados.