



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

(11) PI 0915080-3 B1

(22) Data do Depósito: 03/06/2009

(45) Data de Concessão: 19/06/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE UMA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÁLCOOL E TRIGLICERÍDEOS EM UM REATOR TUBULAR DE ZONAS MÚLTIPLAS E REATOR TUBULAR COM ZONAS MÚLTIPLAS

(51) Int.Cl.: C10G 3/00; C10L 1/30

(30) Prioridade Unionista: 09/06/2008 US 61/060,053, 29/12/2008 US 12/345,470

(73) Titular(es): RENEWABLE ENERGY GROUP, INC

(72) Inventor(es): TOM MICHAEL ASHLEY

“PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE UMA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÁLCOOL E TRIGLICERÍDEOS EM UM REATOR TUBULAR DE ZONAS MÚLTIPLAS E REATOR TUBULAR COM ZONAS MÚLTIPLAS”

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se de modo aos métodos para a produção de ésteres de ácidos graxos pela reação de um éster e outro composto orgânico com a troca de grupos alcóxi ou acil. Mais particularmente, a presente invenção se refere aos métodos para a transesterificação de triglicerídeos, tais como óleos vegetais ou gorduras animais para produzir ésteres de ácidos graxos que podem ser utilizados na produção econômica do biodiesel.

[002] Biodiesel é o nome comum para os ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. O biodiesel é uma fonte de combustível alternativa promissora apropriada como um combustível para motores diesel ou aditivo de lubricidade de combustíveis diesel porque é biodegradável, atóxico e tem perfis de emissão reduzida em relação aos combustíveis convencionais. No entanto, os altos custos de matéria-prima e de processamento têm limitado o uso difundido do biodiesel.

[003] O método mais comum de produção de biodiesel é a transesterificação catalisada por base (ou alcoólise) de triglicerídeos, tais como óleos vegetais e gorduras animais. A reação de transesterificação envolve a reação do triglicerídeo com um álcool para formar ésteres de ácidos graxos e glicerol. A reação é sequencial, em que os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos,

monoglicerídeos e, em seguida, em glicerol com um mol de éster liberado em cada etapa. A transesterificação de óleos e gorduras também têm sido descritas juntamente com a produção de detergentes, cosméticos e agentes lubrificantes.

[004] Historicamente, triglicerídeos em óleos e gorduras foram metilados ou, de outro modo, esterificados em um processo de duas etapas usando um catalisador ácido, tal como é descrito na Patente US No. 4.695.411, de Stern et al., na Patente US No. 4.698.186, de Jeromin et al., e na Patente US No. 4.164.506, de Kawahara et al. Os processos de transesterificação empregando catalisadores alcalinos, como a Patente US No. 5.525.126, de Basu et al., a Patente US No. 5.908.946, de Stern et al., e a Patente US No. 6.538.146, de Turck, eram conhecidos na técnica, da mesma forma.

[005] A aplicação da técnica anterior tem, com certa frequência, resultado na produção de produtos de ésteres alquílicos inferiores que não atendem às especificações de qualidade nacional ou internacional aplicáveis para o biodiesel B100 (um produto de biodiesel puro não misturado com o diesel de petróleo). Frequentemente, esses problemas de qualidade, como de gelificação, podem ser atribuídos a um grau insuficiente de conversão de matérias-primas do processo, o rendimento insuficiente de produtos de éster alquílico e a separação incompleta dos produtos de reação. A invenção descritas a seguir resulta em graus de conversão e de rendimento melhorados, e em eficiências na separação de produtos, incluindo de modo que o produto resultante

B100 atende ou excede as especificações aplicáveis, mais notoriamente ASTM D6751 e a mais rigorosa EN 14214.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[006] Certas modalidades da presente invenção se referem aos dispositivos, processos e métodos para a produção de ésteres de alquila inferiores. Modalidades da presente invenção se referem aos dispositivos, equipamentos e métodos para a conversão melhorada de matérias-primas de processos e rendimento de produtos de éster de alquila. Modalidades da presente invenção se referem aos dispositivos, processos e métodos para melhorar o desempenho e eficiência em sistemas reatores e de decantação. Modalidades da presente invenção se referem aos dispositivos, processos e métodos para a realização a coalescência e decantação melhoradas de produtos da reação do biodiesel.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[007] Figura 1 é um fluxograma esquemático ilustrando dispositivos, processos e métodos da invenção para a produção de biodiesel e/ou de outros ésteres de alquila inferiores.

[008] Figura 2A mostra uma vista da seção ao longo do eixo longitudinal de um coalescedor e decantador.

[009] Figura 2B mostra a vista de uma seção transversal radial de um coalescedor e decantador.

[010] Figura 2C mostra a visão de uma seção transversal radial do decantador perto da saída da mistura reacional.

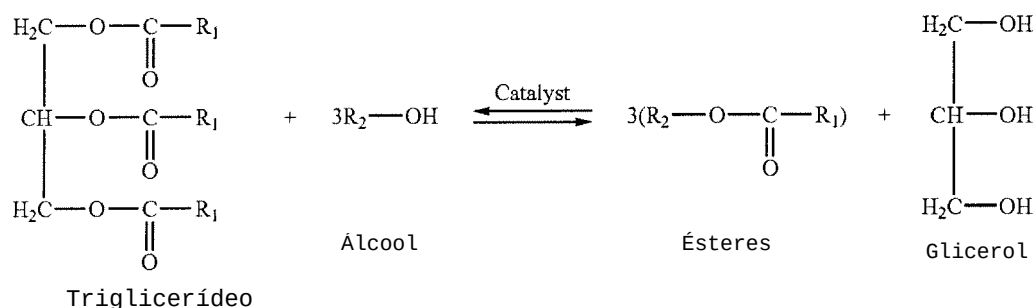
DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[011] Em algumas modalidades da presente invenção, uma série de dois ou mais reatores tubulares são utilizados na

produção de biodiesel e/ou outros produtos de ésteres de alquila inferiores. Em algumas modalidades, o biodiesel e/ou outros produtos de éster de alquila inferiores são gerados por uma reação de transesterificação. Em algumas modalidades, um ou mais reatores tubulares é/são acompanhados, em termos de fluxo de processo, por um decantador. Em algumas modalidades um ou mais dos decantadores é precedido, em termos de fluxo de processo, por um dispositivo de coalescência posicionado entre o decantador e o reator tubular precedente.

[012] Em algumas modalidades, o processo compreende a reação de triglicerídeos de ácidos graxos com um ou mais álcoois inferiores na presença de um catalisador alcalino homogêneo ou heterogêneo. Em algumas modalidades, os triglicérides de ácidos graxos podem compreender óleo de soja, óleo de canola e outros óleos vegetais refinados, ou ser apropriadamente fontes de triglicerídeos alternativas pré-tratadas como sebo bovino, gordura amarela, ou óleos de cozinha usados. Em algumas modalidades, os álcoois inferiores podem compreender metanol, etanol ou butanol. Em algumas modalidades, o catalisador alcalino pode compreender o alcóxido de sódio ou de potássio do álcool correspondente (por exemplo, metóxido de sódio, etóxido de potássio). A reação de movimento normal básica é geralmente designada de transesterificação do óleo ou gordura.

[013] Transesterificação é geralmente uma reação de equilíbrio, em que um éster é convertido em um éster diferente por troca dos grupos de ácido ou pela troca dos grupos álcool. Um exemplo de uma reação de transesterificação é mostrado abaixo:



[014] Conforme mostrado no esquema acima, um triglicerídeo reage com o álcool e é convertido por etapas em um diglicerídeo, um monoglicerídeo e, finalmente, no glicerol (também conhecido como glicerina) com um éster alquílico de ácido graxo liberado em cada etapa, resultando em 3 moléculas de éster. Além dos ésteres alquílicos de ácidos graxos resultando na reação, a glicerina é formado como um subproduto. O equilíbrio da reação pode ser deslocado para a formação dos ésteres alquílicos de ácidos graxos requeridos, aumentando a quantidade do reagente de álcool e/ou removendo o subproduto glicerina.

[015] Conforme aqui utilizado, o termo triglicerídeo tem o seu significado usual na técnica como glicerol, com todos os seus grupos hidroxila substituídos por ácidos graxos. Exemplos de matérias-primas de triglicerídeos adequadas para uso na presente invenção incluem as gorduras e óleos de origem natural ou sintética, ou suas misturas, compreendendo grupos de ácidos graxos C₄-C₂₄, e, em particular, grupos de ácidos graxos C₁₂-C₁₈, que podem ser lineares ou ramificados, saturados ou insaturados. A conversão porcentual de triglicerídeos é calculada com base em ácidos graxos presentes no triglicerídeo que é consumido na reação para a produção de intermediários reacionais, os produtos de reação desejados (ou seja, ésteres de alquila)e

produtos de reação indesejados. Em particular, a conversão porcentual dos triglicerídeos na reação de transesterificação é 100 por cento multiplicado pela relação da quantidade de triglicerídeos consumida na reação com a sua quantidade inicial. O rendimento porcentual é calculado com base no ácido graxo presente no triglicerídeo, que é convertido para no produto de éster de alquila desejado. Em geral, o rendimento porcentual de um produto desejado de uma reação em relação a um reagente selecionado é:

100 por cento x [No. de mols do produto desejado formado / No. inicial de mols do reagente selecionado x proporção estequiométrica do produto em relação ao reagente)].

[016] Portanto, o rendimento porcentual do produto de éster de alquila com relação ao triglicerídeo é:

100 por cento [x No. de mols de éster de alquila formado / n° inicial de mols do triglicerídeo x 3],

sendo que "3" é a relação estequiométrica do éster alquílico em relação aos triglicérides na reação de transesterificação.

[017] Esta definição do rendimento é equivalente a 100 por cento multiplicado pela razão da massa efetiva do produto desejado em uma reação e a massa prevista do produto desejado. A massa prevista é determinada a partir da massa inicial de reagente utilizada na reação e a razão estequiométrica do produto em relação ao reagente. A massa prevista é dada por:

(Massa de reagente/ PM do reagente) x razão estequiométrica de produto em relação ao reagente x PM do produto, onde "PM" se refere ao peso molecular.

[018] Em geral, os álcoois adequados para uso na presente invenção tipicamente compreendem quaisquer álcoois alifáticos monoídricos primários e secundários com de um a oito átomos de carbono. Álcoois preferidos para uso no processo de transesterificação da presente invenção são metanol, etanol, propanol, isopropanol e butanol, com metanol e etanol sendo os mais preferidos. Um álcool particularmente preferido, por exemplo, é o metanol, pois é barato, reage rapidamente, e catalisadores, tais como NaOH dissolvem facilmente nele. Como usado aqui, o termo "alcanol" refere-se aos álcoois monoídricos ao contrário de glicóis ou gliceróis.

[019] Em geral, os catalisadores adequados para a reação de transesterificação incluem, mas não estão limitados, ao álcalis. Catalisadores de metal alcalino adequados para a reação de transesterificação da presente invenção incluem NaOH, LiOH, KOH, carbonatos e alcóxidos de sódio e potássio correspondentes solúveis, tais como metóxido de sódio, etóxido de potássio, propóxido de sódio, butóxido de potássio e semelhantes.

[020] Em algumas modalidades da presente invenção aqui descritas, o processo é otimizado para a produção de ésteres metílicos, utilizando óleos vegetais refinados. Embora os conceitos apresentados nesta divulgação são aplicáveis à produção dos ésteres dos álcoois etílico, butílico e até mesmo superiores, as propriedades desses álcoois e dos ésteres de alquila resultantes (por exemplo,

a densidade, viscosidade, miscibilidade, etc.), e a cinética da reação de transesterificação pode variar substancialmente. Por exemplo, a cinética associada ao uso de álcoois diferentes de metanol seria diferente da com metanol. Algumas das tais modalidades (usando álcoois diferentes do metanol) podem necessitar de tempos de reação mais longos nos reatores do que algumas das modalidades aqui descritas (usando metanol). Entende-se que se a produção de, por exemplo, ésteres etílicos for desejada, então o catalisador correspondente seria um etóxido (ou de sódio ou de potássio). Em certas modalidades, é preferível que o catalisador deva “corresponder” ao álcool, se um produto de alta pureza for desejado.

[021] Uma modalidade da presente invenção é ilustrada na Figura 1. A Figura 1 é um fluxograma esquemático ilustrando dispositivos inventivos, processos e métodos para a produção de biodiesel e/ou outros ésteres alquílicos inferiores. Um fluxograma geral do equipamento é mostrado em 10. Matérias-primas para o processo podem compreender óleo vegetal refinado 74, em algumas modalidades óleo de soja, metanol 76, e metóxido de sódio 78. (Em algumas modalidades, o metóxido de potássio pode ser usado em vez de metóxido de sódio). Também são mostrados dois reatores tubulares 20 e 50. Após os reatores tubulares 20 e 50, geralmente ficam os decantadores 32 e 62. Os produtos da reação do processo 10 são mostrados como sendo o biodiesel 70 e a glicerina pura 72.

[022] Conforme mostrado na Figura 1, o metóxido de sódio e metanol são misturados antes de serem introduzidos no fluxo de óleo 74 à montante do misturador estático 22. A

mistura de óleo, metanol e metóxido de sódio saindo do misturador estático 22 entra no misturador de alto cisalhamento 24 e passa pelo trocador de calor 26 antes de entrar no reator tubular horizontal 20. Após o reator tubular 20 está o coalescedor ou unidade coalescentes 28, que inclui o elemento coalescente 30, que está posicionado na entrada ao decantador 32. O decantador 32 é projetado de tal forma que a área interfacial entre as fases de biodiesel e glicerina é minimizada para minimizar o potencial para as reações reversas, que pode comprometer a conversão e o rendimento. O decantador 32 inclui um reservatório 36. A glicerina bruta 40 é puxada do reservatório 36. A fase de biodiesel, incluindo um pouco de óleo que não reagiu e metanol, e catalisador de metóxido de sódio sai do decantador 32 em 38 e é misturada com metanol e metóxido de sódio adicional antes de entrar no misturador estático 52 e passando pelo trocador de calor 56. Após passar pelo trocador de calor 56 a mistura de reação entra em um segundo reator tubular horizontal 50. Depois de sair do reator tubular 50 a mistura reacional entra na unidade de coalescimento 58, que inclui o elemento coalescente 60 antes de entrar no segundo decantador 62. Um segundo decantador 62 é projetado de modo que a área interfacial entre as fases de biodiesel e glicerina é minimizada para minimizar o potencial de reações reversas, que pode comprometer a conversão e o rendimento e também inclui o reservatório 66 para extração de glicerina do decantador. A fase de glicerina extraída pode ser unida com a fase de glicerina extraída do primeiro decantador 32 e sair do processo em 72. O produto da reação final de biodiesel é

removido do decantador 62 em 70. O produto reacional de biodiesel final pode ainda ser lavado e/ou refinado.

REATORES TUBULARES DE MÚLTIPLAS ZONAS

[023] Sabe-se que, conforme o avanço da reação de transesterificação, matéria-prima e outros reagentes são convertidos no éster alquílico desejado e em produtos de glicerina. Assim, a quantidade e características químicas e físicas desses reagentes, produtos e intermediários reacionais, como diglicerídeos e monoglicerídeos variam ao longo da reação. Especificamente, na fase inicial da reação, os triglicerídeos de ácidos graxos têm uma viscosidade relativamente alta, enquanto que o álcool tem uma viscosidade relativamente baixa. Além disso, estas duas fases são imiscíveis. Devido à alta concentração molar de álcool na mistura reacional inicial, a viscosidade superficial da mistura reacional, na massa, é relativamente baixa. Conforme a reação prossegue da região controlada de transferência de massa inicial para a região de cinética controlada, a mistura reacional torna-se uma fase "única" pseudo-homogênea composta de reagentes (triglicerídeos graxos e metanol), intermediários reacionais, tais como diglicerídeos e monoglicerídeos, e ésteres alquílicos de produtos reacionais e glicerina. É observado que tal conversão resulta em uma mudança na viscosidade superficial da mistura reacional, ou seja, a viscosidade da mistura reacional aumenta. Nos estágios finais da reação, a reação é completada (ou quase concluída), idealmente, até os limites impostos pelo equilíbrio. A mistura reacional neste estágio é composta principalmente do éster alquílico desejado e de produtos de glicerina, e álcool em excesso

residual, se for aplicável. Novamente, as viscosidades dos dois produtos primários são diferentes daquelas dos reagentes e intermediários reacionais. Mais notadamente, a viscosidade do produto de glicerina é relativamente alta, e resulta em uma viscosidade superficial da mistura reacional em massa neste estágio, que é maior do que nas seções anteriores do reator. Além disso, os produtos reacionais, ésteres alquílicos e glicerina constituem fases imiscíveis.

[024] Em algumas modalidades, a presente invenção fornece a conversão máxima possível de matéria-prima do processo, e rendimento de produto biodiesel, explicitamente tomando as características que mudam da mistura reacional, principalmente a viscosidade e a tensão interfacial (uma medida de miscibilidade), em consideração no processo de design do reator. A conversão atingível máxima e o rendimento são alcançados através da otimização dos diâmetros da tubulação do reator, do número, do tipo e espaçamento dos elementos de mistura estáticos, etc., em um reator compreendido de pelo menos três zonas distintas como descrito subsequentemente.

[025] Em algumas modalidades da presente invenção, os reatores tubulares podem ser configurados pelo ajuste dos diâmetros das tubulações (e, portanto, das velocidades de fluxo e números de Reynolds), pressões, temperaturas e tipo de misturador estático, configuração e espaçamento, ou a falta destes, de modo que novas condições ocorrem ao longo do comprimento dos reatores tubulares. Em algumas modalidades, o primeiro reator tubular pode compreender pelo menos três seções de reator gerais. Cada seção pode ter o mesmo diâmetro da tubulação. Em algumas modalidades,

as três seções geralmente correspondem às zonas de três diferentes condições de viscosidade da mistura reacional, e miscibilidade de fase que existe nas respectivas três seções. Em algumas modalidades, a viscosidade da mistura reacional é relativamente baixa na primeira seção e muda para uma maior viscosidade na segunda seção e muda para uma viscosidade ainda maior na terceira seção.

[026] Conforme as misturas reacionais fluem através do reator, a transesterificação prossegue, resultando em uma mudança contínua na composição e, portanto, em uma mudança nas propriedades da mistura reacional. As propriedades incluem, mas não estão limitadas, a composição química, número de fases, viscosidade, composição de fases, miscibilidade das fases e densidade. No primeiro estágio ou seção do reator, as fases de matéria-prima e catalisador de metanol são imiscíveis. Conforme a reação prossegue, uma fase líquida pseudo-homogênea predomina na segunda seção do reator. Conforme a reação se aproxima do completamento, duas fases relativamente imiscíveis, éster de alquila e glicerina bruta, são formadas e são predominantes na terceira seção do reator.

[027] O fluxo no reator tubular pode ser caracterizado pelo número de Reynolds:

$$Re = \rho v d / \mu,$$

em que ρ é a densidade da mistura reacional, v é a velocidade do tubo média, d é o diâmetro do tubo interno, e μ é a viscosidade da mistura, sendo utilizado como valor característico neste aspecto. O número de Reynolds do fluxo varia conforme a mistura reacional flui através do reator devido, pelo menos, às mudanças nas propriedades de mistura

reacional, densidade e viscosidade. O número de Reynolds também pode variar ao longo do comprimento do reator através da variação no diâmetro do reator.

[028] Tal como descrito em mais detalhes abaixo, o fluxo em qualquer ponto ao longo do reator pode ser caracterizado como laminar, transicional ou turbulento. Fluxo transicional, em geral, refere-se a um fluxo que é uma mistura de fluxo laminar e turbulento, com a turbulência perto do centro da tubulação, e fluxo laminar perto das bordas. O fluxo laminar existe para Números de Reynolds inferiores a cerca de 2300 e turbulência totalmente desenvolvida para números de Reynolds superiores a cerca de 4000. A turbulência começa a se desenvolver em uma escala superior a um número de Reynolds de 2300. Assim, o fluxo transicional existe em um intervalo de números de Reynolds entre cerca de 2300 e 4000.

[029] No cálculo do número de Reynolds, a densidade é calculada de acordo com a relação conhecida na temperatura reacional. A relação é utilizada para a densidade média de uma mistura “monofásica” pseudo-homogênea:

$$1/\rho = \sum w_i/\rho_i,$$

onde ρ_i é a densidade do componente i e w_i é a fração de massa daquele componente.

[030] Alternativamente, a densidade pode ser determinada empiricamente com um densímetro. Uma relação correspondente se aplica no caso de viscosidade. Além da determinação experimental de μ usando um viscosímetro, a viscosidade da mistura pseudo-homogênea pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\ln \mu = \sum x_i \ln \mu_i$$

onde μ_i é a viscosidade do componente i e x_i é a fração molar do componente i .

[031] A composição de alimentação ao primeiro reator inclui triglicerídeos, álcool e catalisador. A alimentação é uma mistura bifásica com uma fase contínua, incluindo primariamente triglicerídeo e uma fase dispersa incluindo primariamente álcool e certa quantidade de catalisador. Conforme a mistura reacional flui ao longo da primeira seção do reator, os triglicerídeos e álcool reagem para formar éster alquílico e glicerina. A mistura reacional na primeira seção geralmente é caracterizada por um líquido bifásico com uma fase contínua, incluindo na maior parte triglicerídeos e alguns intermediários reacionais e éster alquílico e uma fase dispersa incluindo principalmente álcool, catalisador e certa quantidade de produto de glicerina.

[032] Quando a concentração dos intermediários reacionais (i.e., mono e diglicerídeos) e éster alquílico na mistura reacional é suficiente para produzir um efeito co-solvente, a mistura reacional torna-se uma mistura "monofásica" pseudo-homogênea. Essa transição identifica o limite entre a primeira e a segunda seções do reator.

[033] A fase líquida pseudo-homogênea pode ser considerada composta de uma única fase contínua e duas fases dispersas. As fases na segunda seção são geralmente mais miscíveis do que as fases da primeira seção. As fases dispersas na segunda seção incluem uma fase alcoólica e uma fase de glicerina. A fase contínua compreende triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, éster alquílico do produto e certa quantidade de metanol. Como

indicado acima, a viscosidade da mistura reacional na primeira seção é geralmente inferior àquela da segunda seção, devido à concentração molar de álcool na mistura reacional inicial.

[034] Conforme a mistura reacional flui ao longo da segunda seção, a fase alcoólica é esgotada devido à reação de transesterificação, resultando em um eventual desaparecimento de uma fase alcoólica distinta em algum ponto ao longo do reator. O álcool restante é dividido entre a fase de glicerina e a fase contínua. A transição da mistura reacional de uma mistura "monofásica" pseudo-homogênea composta de uma fase contínua e duas fases dispersas a uma mistura bifásica com maior viscosidade e maior grau de imiscibilidade representa uma transição da segunda seção para terceira seção ou seção de saída da reação. Na terceira seção, a fase de glicerina inclui principalmente glicerina e certa quantidade de álcool e catalisador e a fase contínua inclui principalmente éster alquílico com certa quantidade de intermediários da reação, álcool e catalisador.

[035] Em algumas modalidades, a combinação de parâmetros do diâmetro da tubulação, velocidade de fluxo, temperatura e pressão operacional é configurada para otimizar a intensidade de mistura ao longo do curso da reação, especificamente sobre a faixa de composição de mistura reacional, viscosidade e miscibilidade que ocorre durante a reação.

[036] Em algumas modalidades, misturadores estáticos são incorporados em uma ou mais seções do reator que são projetados para acomodar as características únicas da

mistura reacional em cada seção. Os tipos de misturadores estáticos utilizados podem incluir, mas não estão limitados, a lâmina montada, embalagem estruturada ou embalagem aleatória, ou combinações dos mesmos.

[037] Em várias modalidades da invenção, a mistura reacional na primeira e segunda seções é estaticamente misturada para aumentar a conversão de reagentes em produtos através da reação de transesterificação. Tal mistura ou emulsão, em geral, melhora a homogeneidade da mistura reacional e fornece área interfacial aumentada entre as fases, o que aumenta a conversão e rendimento. Por exemplo, a mistura aumenta o contato dos reagentes (ou seja, o álcool e triglicerídeos) na primeira seção do reator que então aumenta a conversão através da reação de transesterificação.

[038] Conforme discutido acima, os reagentes (álcool e triglicerídeos) residem principalmente em fases separadas na mistura reacional na primeira e segunda seções. Deste modo, a reação ocorre devido à transferência de massa dos reagentes entre as fases. Deste modo, a fase inicial da reação de transesterificação é comumente conhecida como a região controlada de transferência de massa. Tal transferência de massa é intensificada pelo aumento da área superficial de contato da fase dispersa com a fase contínua. Em várias modalidades da invenção, a mistura reacional é misturada para manter uma distribuição de tamanho de gotícula selecionada da fase dispersa ou fases em uma determinada seção ou seções, ou partes destas. Em tais modalidades, um tamanho de gota no máximo, mediano ou médio pode ser mantido que é menor do que um valor

selecionado. Em modalidades adicionais, uma distribuição de tamanho de gotícula com uma largura desejada pode também ser mantida. Por exemplo, um desvio padrão inferior ao valor desejado pode ser mantido. Em certas modalidades, a mistura reacional é misturada na primeira e segunda seções para manter uma distribuição de tamanho de gotículas selecionada em ambas as seções. Em algumas modalidades exemplares, o tamanho das gotículas pode ser inferior a 100 microns, menor do que 50 microns ou mais restrito, menor do que 20 microns.

[039] Espera-se que tal mistura melhore a transferência de massa de álcool e catalisador para a fase de triglicerídeos contínua para facilitar a conversão de equilíbrio em ésteres alquílicos e glicerina. Além disso, na segunda seção do reator, espera-se que um tamanho de gotícula reduzido da fase de glicerina aumente a transferência de massa de glicerina para fora da fase contínua para a fase de glicerina, também mudando a conversão de equilíbrio para os ésteres alquílicos e glicerina.

[040] Em certas modalidades da presente invenção, a mistura de reação é misturada devido a um perfil de fluxo aleatório turbulento que existe em ambos os regimes de turbulência transitório ou completamente desenvolvido. A mistura reacional pode ser alternativamente ou adicionalmente ser misturada por um misturador estático, como mencionado acima, disposta no reator que interrompe o perfil de fluxo aleatório e sobrepõe uma estrutura de fluxo diferente do fluxo ininterrupto. O fluxo ininterrupto pode

ser laminar, transicional ou de turbulência completamente desenvolvida.

[041] Em algumas modalidades, o grau de mistura fornecido a cada seção pode ser ajustado para se adaptar às diferenças nas propriedades físicas nas seções. Em particular, o grau de mistura aplicado à primeira e segunda seções pode ser diferente para manter uma distribuição de tamanho de gotas selecionada em cada uma das seções devido às diferenças nas propriedades físicas.

[042] Em algumas modalidades, o grau de mistura estruturada fornecido por misturadores estáticos é ajustado e é diferente na primeira e segunda seções para se adaptar às diferenças nas propriedades físicas entre as seções. O grau de mistura estruturado pode variar entre as seções devido às diferenças, por exemplo, de miscibilidade e viscosidade. Em tais modalidades o grau de mistura estruturada fornecido à primeira e segunda seções é ajustado para manter um tamanho de gotas máximo ou médio de uma fase ou fases dispersas em ambas as seções. Em tais modalidades, uma seção pode ter tamanho de gotícula máximo ou médio menor do que o outro. Em uma modalidade exemplar, a primeira seção pode ter um tamanho máximo ou médio inferior a 20 microns e a segunda seção pode ter um tamanho de gotículas máximo o médio inferior a 50 microns.

[043] Um misturador estático, em geral, é um dispositivo para misturar (mistura) de materiais líquidos, em particular, de líquidos que são imiscíveis ou que têm vários graus de miscibilidade. Vários tipos de misturadores estáticos ou de estruturas para a realização de mistura estática são conhecidos na técnica e podem incluir, mas não

estão limitados, a incorporação de elementos de mistura como chicanas, material de embalagem, material de embalagem fluidizante ou suas combinações dentro do reator. Exemplos de material de embalagem incluem anéis Pall, anéis Raschig, selas Berl, esferas inertes, e assim por diante.

[044] Misturadores estáticos exemplares incluindo elementos misturadores podem incluir uma série de lâminas ou chicanas que podem ser feitas de metal ou de uma variedade de plásticos. Os materiais típicos da construção dos componentes misturadores estáticos incluem o aço inoxidável, polipropileno, Teflon, Kynar e poliacetal. Misturadores estáticos com uma variedade de estruturas ou arranjos de elementos misturadores são possíveis e disponíveis comercialmente. Modalidades exemplares incluem, mas não se limitam, a um elemento misturador em espiral ou helicoidal que se estende ao longo de um comprimento de um reator tubular, conjuntos de chicanas (por exemplo, semi-elípticas, semicirculares) espaçadas ao longo de um comprimento de um reator tubular, e conjuntos de lâminas (que se cruzam ou não) espaçadas ao longo de um comprimento de um reator tubular. Misturadores estáticos podem ser obtidos, por exemplo, a partir de Koflo Corporation de Cary, IL (<http://www.koflo.com/static-mixers.html>) e Chemineer, Inc. de Dayton, Ohio (http://www.chemineer.com/kenics_products.php).

[045] Em geral, uma distribuição de tamanho de gotas de uma mistura reacional submetida à mistura estática é uma função das propriedades físicas da mistura reacional (por exemplo, densidade, viscosidade e grau de miscibilidade), a velocidade de fluxo, regime de fluxo (isto é, laminar,

transicional, turbulento) e as características ou parâmetros do misturador estático. As características ou parâmetros do misturador estático dependem do tipo e da estrutura do misturador estático. Por exemplo, um misturador estático composto por lâminas que se cruzam pode ter parâmetros, incluindo o comprimento das lâminas e inclinação longitudinal (ou seja, o ângulo de ataque das lâminas em relação ao fluxo).

[046] Várias correlações são conhecidas e disponíveis que relacionam tamanho de gotículas antecipado em um fluido escoável através de um misturador estático para as propriedades físicas do fluido, sua velocidade e os parâmetros do misturador. Alternativamente, a distribuição de tamanho da gotícula pode ser determinada empiricamente. Em certas modalidades da presente invenção, os misturadores estáticos na primeira seção, segunda seção, ou ambas as seções do reator têm parâmetros que fornecem um tamanho de gotícula desejado ou distribuição de tamanho de gotícula em toda ou na maior parte do comprimento das seções. Nessas modalidades, pelo menos uma característica dos misturadores estáticos na primeira e segunda seção são diferentes para responder pelas diferenças nas propriedades físicas e propriedades de fluxo da mistura reacional nas seções.

[047] Em outras modalidades, uma seção do reator pode incluir pelo menos dois misturadores estáticos ou conjuntos de elementos misturadores em uma posição axial que são espaçadas ao longo de um eixo do reator. Geralmente, a estrutura imposta no fluxo pelo misturador estático ou elementos misturadores decai com a distância do misturador estático ou elementos. Na ausência de outra interrupção do

fluxo, a estrutura no fluxo decai até o ponto de que em alguma distância crítica (L_c) do misturador estático, o fluxo retorna ao seu estado ininterrupto ou não-estruturado. Espera-se que a distribuição de tamanho de gotícula fornecida pela mistura estruturada do misturador estático também tenderá a decair, embora não seja necessário, na mesma taxa do que a distribuição de tamanho de gotícula do fluxo ininterrupto.

[048] Misturadores ou elementos de mistura espaçados podem ser particularmente vantajosos em seções de reatores que são relativamente longos em comparação com outras seções, como a segunda seção do reator. Um misturador ou misturadores estáticos longos que se estendem por toda ou por uma parte substancial de uma seção aumenta os custos dos equipamentos e aumenta a queda de pressão. Além disso, devido à imiscibilidade relativamente baixa ou natureza pseudo-homogênea da mistura reacional na segunda seção, a distribuição de tamanho de gotículas colocada na mistura reacional é mantida a uma distância significativa de um misturador estático.

[049] Em certas modalidades exemplares, o espaçamento dos misturadores ou elementos misturadores estáticos pode ser inferior a $0,5 L_c$, $0,5 L_c$ a L_c , L_c a $1,5 L_c$, $1,5 L_c$ a $2 L_c$, $2 L_c$ a $3 L_c$ ou maior do que $3 L_c$. Em outras modalidades, os misturadores ou conjuntos ou elementos misturadores estáticos podem ser espaçados para manter a distribuição do tamanho de partículas desejada por toda a seção do reator, que pode corresponder a uma ou mais das faixas acima citadas.

[050] Em algumas modalidades, a primeira seção do reator pode incorporar pelo menos um misturador estático ou conjuntos de elementos misturadores. O grau de imiscibilidade é relativamente elevado em comparação com a segunda seção do reator. Assim, o grau de mistura fornecido à mistura reacional na primeira seção pode ser maior do que a segunda seção. Em algumas modalidades, os parâmetros do misturador de um misturador estático que fornecem as características desejadas (tamanho de gotícula máximo ou médio) de uma distribuição de gotícula da fase dispersa na seção inicial do reator são iguais ou diferentes do que na segunda seção.

[051] Em alguns casos, a primeira seção inclui um misturador estático único relativamente longo, que é projetado com base na velocidade do fluxo, viscosidade e imiscibilidade de fase da mistura reacional. O misturador estático único pode se estender ao longo de uma porção axial que é pelo menos 5% ou mais do comprimento da primeira seção.

[052] Em outras modalidades, a primeira seção inclui vários misturadores estáticos ou conjuntos de elementos de mistura espaçados ao longo de uma porção axial do reator. A porção axial ocupada pelos misturadores podem ser de pelo menos 10% ou mais do comprimento da primeira seção. Em tais modalidades, os misturadores estáticos podem ser separados por uma distância menor do que o espaçamento dos misturadores estáticos em uma segunda seção, devido à menor viscosidade e miscibilidade mais baixa na primeira seção do reator. O espaçamento é pequeno o suficiente para manter uma distribuição de tamanho de gotículas desejada. Por

exemplo, a distância pode ser inferior a L_c . Como discutido acima, o uso de um ou mais misturadores estáticos dentro da seção inicial do reator sobrepõe os componentes de fluxo estruturados no perfil de fluxo turbulento (aleatório) da mistura reacional. Tal sobreposição resulta na velocidade localizada adicional e em variações de pressão no fluxo e, portanto, em uma mistura mais eficaz da mistura, do que aquela alcançável em um fluxo turbulento sem os misturadores estáticos. Em algumas modalidades, a mistura reacional deixando a seção inicial do reator compreende uma mistura de fase única pseudo-homogênea tendo uma viscosidade mais elevada do que a alimentação do reator. O misturador estático na primeira seção é projetado para produzir gotículas de fase dispersa (ou seja, metanol) geralmente abaixo de 50 microns de diâmetro (e, em algumas modalidades, geralmente abaixo de 20 microns de diâmetro), na velocidade do fluxo e viscosidade da mistura reacional. A viscosidade relativamente alta da fase contínua (isto é, matéria-prima), e a natureza imiscível das fases, geralmente necessita do uso de pelo menos um misturador estático relativamente longo para garantir que o tamanho de gotícula da fase dispersa seja alcançado.

[053] Em algumas modalidades da presente invenção, na segunda seção do reator, os misturadores estáticos também podem ser incorporados, que estão ajustados com a velocidade de fluxo da mistura reacional, composição e viscosidade nesta seção do reator para garantir que a distribuição do tamanho de gotículas das fases dispersas (metanol e glicerina com um alto teor de metanol) nesta seção do reator seja mantida na faixa desejada geralmente

abaixo de 50 microns (e, em algumas modalidades, geralmente abaixo de 20 microns). A seção pode incluir vários misturadores estáticos espaçados ao longo de uma porção axial do reator, o comprimento da porção axial se estendendo entre a posição do primeiro misturador estático até o último misturador estático. O comprimento da porção axial pode ser de pelo menos 50%, 70%, 90% ou mais de 90% do comprimento da segunda seção.

[054] Novamente, a sobreposição de misturas estruturadas no fluxo da mistura reacional resulta na velocidade localizada e em variações de pressão e, conseqüentemente, aumenta a intensidade de mistura além daquela alcançável na sua ausência. Tal intensidade de mistura intensificada assegura que a conversão máxima (ou seja, a conversão de equilíbrio) e o rendimento sejam atingidos na segunda seção do reator. Em algumas modalidades, a mistura reacional que sai da segunda seção do reator é uma mistura bifásica que tem uma viscosidade mais elevada do que a mistura reacional pseudo-homogênea que ocorre dentro na segunda seção do reator. As propriedades de mudança das fases dispersa e contínua ao longo da reação na da segunda seção do reator, e o Número de Reynolds da fase única pseudo-homogênea que eles constituem, resultam em designs de misturadores estáticos que são geralmente mais curtos no comprimento do que aqueles empregados na primeira seção do reator.

[055] Na seção final do reator, a viscosidade da mistura reacional aumentou ou não aumenta acima daquela na seção intermediária. Em algumas das modalidades desta invenção, os misturadores estáticos não são usados nesta

terceira seção. A turbulência relativamente baixa do fluxo nesta terceira seção facilita a separação das fases existentes nesta terceira seção.

[056] Como discutido acima, a mistura reacional na terceira seção inclui uma fase contínua que é primariamente produto éster alquílico e uma fase dispersa que é primariamente glicerina. O álcool é dividido entre as duas fases. A separação da fase de glicerina da mistura reacional ajuda a impulsionar a reação até o seu mais alto grau alcançável de conversão e rendimento.

[057] Em algumas modalidades da invenção, diâmetros de tubulação diferentes, e design de misturador estático e espaçamento podem ser utilizados nas três seções do reator para otimizar a intensidade de mistura ou a falta desta, e reduzir os custos de bombeamento e o custo de capital dos reatores. Conforme a mistura reacional flui da segunda seção para a terceira seção, há um aumento na viscosidade. Consequentemente, é esperado que o número de Reynolds diminuiria entre a segunda e terceira seção, mesmo que o diâmetro da tubulação fosse inalterado. Uma modalidade da presente invenção utiliza os diâmetros das tubulações na terceira seção, que resulta na redução adicional do número de Reynolds na terceira seção. O diâmetro da tubulação na terceira seção pode ser projetado de modo que o regime de fluxo na terceira seção esteja nos regimes transitórios ou laminares. A redução ou eliminação da turbulência dos regimes de fluxo transitório ou laminar facilita a separação da glicerina e as fases de éster alquílico existentes nesta seção do reator. Em algumas modalidades, o

fluxo laminar é alcançado pelo menos em porções da terceira seção do reator.

[058] Em algumas modalidades, ao projetar as três seções do reator (por exemplo, os diâmetros de tubulação, design de misturador estático e espaçamento) exclusivamente em virtude das propriedades de fluxo e miscibilidades de fases existentes em cada seção, a conversão máxima pode ser realizada com custos de capital reator e operacional mínimos.

[059] Um exemplo de uma modalidade do primeiro reator da presente invenção envolve um total de aproximadamente 274,32 metros de tubulação com diâmetro de 7,62 centímetros, especificamente 30, seções de tubulação de 9,144 metros de comprimento ligadas em série. A seção inicial do reator é de 18,288 metros de comprimento e incorpora um único misturador estático relativamente longo, a segunda seção do reator é de 228,6 metros de comprimento e incorpora 13 misturadores estáticos relativamente curtos, a terceira seção do reator é de 27,432 metros de comprimento e não incorpora misturadores estáticos. Para esta modalidade, a temperatura de reação nominal é de 80 °C.

[060] No sistema de reator exemplar acima, a primeira seção e a segunda seção têm misturadores estáticos que incluem misturadores estáticos de lâmina inclinada longitudinalmente, construídos de aço inoxidável de Koflo Corporation. O misturador estático na primeira seção tem um comprimento total de 96,52 centímetros; os misturadores estáticos na segunda seção são de 50,8 centímetros de comprimento.

[061] Em modalidades exemplares, a segunda seção inclui entre 6 e 20 misturadores. Os comprimentos dos misturadores estáticos na segunda seção são entre 30,48 e 60,96 centímetros. A distância entre os misturadores é de entre 9,144 e 39,624 metros, que é entre 0,5 e 2 vezes a distância que a mistura estruturada se deteriora até zero.

[062] Em algumas modalidades, os misturadores estáticos na segunda seção podem diferir entre si. Por exemplo, o comprimento dos misturadores e dos parâmetros dos misturadores pode variar a partir da extremidade à montante até a extremidade à jusante da segunda seção para responder pela mudança na viscosidade e miscibilidade. Por exemplo, o grau e a quantidade de mistura fornecida pelos misturadores pode diminuir desde a extremidade à montante até a extremidade à jusante. Em modalidades exemplares, o espaçamento entre os misturadores, o tipo de misturador (por exemplo, a lâmina longitudinalmente inclinada, a embalagem aleatória), o comprimento dos misturadores, o comprimento das lâminas ou sua inclinação longitudinal podem ser alterados nesta seção do reator, conforme necessário para atingir a intensidade de mistura desejada.

[063] Em outras modalidades, o tipo, configuração, estrutura e espaçamento dos elementos de mistura como a embalagem estruturada e/ou embalagem aleatória pode ser otimizado de forma semelhante em cada seção ou subseção do reator.

[064] A razão molar de álcool em relação aos triglicerídeos empregada em algumas modalidades da presente invenção varia de 4:1 a 9:1. O catalisador (isto é, alcóxido de sódio ou potássio) varia de 0,2% em peso a 1,0%

em peso, com base no peso da matéria-prima de triglicerídeos.

[065] Em algumas modalidades, um misturador de alto cisalhamento é usado antes de um ou ambos os reatores. O misturador de alto cisalhamento produz gotículas de fase dispersa, que são menores ou, em geral, menores do que 10 microns de diâmetro e, assim, minimizam a duração da região controlada de transferência de massa da reação de transesterificação.

[066] Em outras modalidades, a combinação de parâmetros do diâmetro da tubulação, velocidades de fluxo, temperatura operacional, pressão e viscosidade é configurada de modo que um fluxo relativamente "transitório" da mistura reacional ocorre na primeira seção do reator de fluxo tubular. Nesta primeira seção, o número de Reynolds pode ser de aproximadamente 4.000 ou menos.

[067] Pode ser desejável para o fluxo na segunda seção, após o fluxo transitório ou laminar na primeira seção ser próximo de, em ou acima de turbulência totalmente desenvolvida. Assim, nesta modalidade, o diâmetro da tubulação do reator pode ser diminuído para aumentar o número de Reynolds na segunda seção do reator. Em algumas modalidades o número de Reynolds do fluxo na segunda seção está dentro da região turbulenta (isto é, maior do que 4000). Nesta seção do reator tubular, a mistura reacional é relativamente constantemente misturada pela natureza do fluxo turbulento da mistura reacional. Em algumas modalidades, a mistura reacional também é submetida a uma mistura estruturada conferida por misturadores estáticos adicionais posicionados dentro da segunda seção do reator

tubular. Os misturadores estáticos aumentam a probabilidade de que a mistura reacional seja altamente homogeneizada na segunda seção. A eficácia da mistura na segunda seção aumenta a conversão máxima (ou seja, a conversão de equilíbrio) e o rendimento no reator.

[068] Na seção final do reator, a viscosidade da mistura reacional aumentou ou não aumenta e, conseqüentemente, diminui o número de Reynolds. O fluxo pode ser turbulento, transitório ou laminar. Em algumas modalidades, o diâmetro da tubulação do reator é aumentado para reduzir ainda mais o número de Reynolds na terceira seção do reator a um regime de fluxo transitório ou laminar. Em algumas modalidades da presente invenção, os misturadores não são usados nesta terceira seção. A turbulência relativamente baixa ou laminar natureza do fluxo nesta terceira seção facilita a separação das fases da mistura de reação que são existentes nesta terceira seção. Em algumas modalidades, o fluxo nesta terceira seção do reator tubular pode se aproximar do fluxo laminar, com uma quantidade de depósito de fase de glicerina do fluxo. Uma das fases é primariamente o produto reacional glicerina. A separação deste produto a partir da mistura ajuda a impulsionar a reação ao seu mais alto grau alcançável de conversão e rendimento.

[069] Em algumas modalidades, ao projetar o reator tubular de modo que o número de Reynolds na entrada e na saída do reator tubular estejam nas regiões de transição e/ou laminar, uma tubulação de diâmetro relativamente grande pode ser usada, e um comprimento mais curto do reator é necessário para produzir o tempo de retenção

necessário para um nível aceitável de conclusão de reação. Tanto o diâmetro maior quanto o comprimento mais curto do reator podem diminuir os custos de capital e operacionais (incluindo bombeamento e aquecimento) do reator. Em algumas modalidades, o uso de misturadores estáticos na primeira e segunda seções do reator em geral garante que a conversão de equilíbrio seja alcançada, apesar dos Números de Reynolds relativamente baixos e das dimensões do reator compactas da modalidade. A falta de misturadores estáticos e o número de Reynolds relativamente baixo em algumas modalidades da seção final do reator facilita a separação da fase de glicerina da fase de biodiesel e, deste modo, facilita a conversão adicional (maior do que o equilíbrio) e o rendimento nesta seção do reator. O número de Reynolds relativamente baixo nesta terceira seção do reator e a consequente separação facilitada de fases facilita ainda mais as operações de coalescência e decantação mais eficientes operações nas etapas seguintes de certas modalidades da presente invenção.

[070] Em algumas modalidades, a mistura reacional a partir do primeiro reator será separada, por retirada de glicerina, para melhorar o equilíbrio da reação no segundo reator.

[071] Em algumas modalidades, um segundo reator tubular 50 pode ser configurado para acompanhar o primeiro decantador 32. O metanol e metóxido de sódio adicional pode ser adicionado à mistura reagente que entra no segundo reator tubular 50 como mostrado na Figura 1.

[072] Em algumas modalidades, um segundo reator tubular 50 pode ter o diâmetro, comprimento tubular e configuração

dos misturadores estáticos iguais ou diferentes, como podem ser utilizados no primeiro reator tubular 20. A retirada de uma quantidade significativa de glicerina no primeiro decantador 32 favorece o equilíbrio reacional no reator tubular 50 para fornecer uma maior concentração de biodiesel na saída do segundo reator tubular 50 do que seria possível, dada a quantidade de metanol e de catalisador utilizado, sem remoção prévia da parte do componente de glicerina. Em algumas modalidades, o segundo reator tubular 50 pode também compreender três seções semelhantes às três seções do primeiro reator tubular 20.

[073] Em algumas modalidades, um terceiro reator tubular seguido por um terceiro coalescedor e decantador pode vir após o segundo decantador 62. Em algumas de tais modalidades, metanol adicional e/ou catalisador podem ser adicionados aos produtos reacionais antes da introdução no terceiro reator tubular.

COALESCEDOR / DECANTADOR

[074] Decantadores de biodiesel tradicionais têm normalmente empregado somente ajuste de Stokes. Algumas modalidades da presente invenção precedem uma operação de decantação, como em 32 com uma unidade de coalescência 28 compreendendo ainda um elemento coalescente 30. O primeiro decantador 32 pode empregar principalmente processos de ajuste de Stokes para minimizar a área interfacial entre as fases no decantador, até a fase de glicerina atingir o depósito 36. Embora a função principal das unidades do coalescedor e do decantador seja a separação de fases, a reação de transesterificação ainda vai ocorrer nas unidades de coalescente e decantadora, embora a um ritmo mais lento

do que normalmente ocorre no reator tubular. Como discutido acima, a mistura reacional do reator inclui uma fase de glicerina dispersa em uma fase de "biodiesel" contínua. O álcool já não está mais em uma fase separada, mas está dividido entre as fases de biodiesel e glicerina. Em algumas modalidades, decantadores são concebidos para remover um mínimo de 99,7% da fase de glicerina da fase de biodiesel ou éster alquílico.

[075] Em geral, os coalescedores líquido-líquido são usados para acelerar a fusão de muitas gotículas para formar um número menor de gotas, mas com um diâmetro maior. Isso aumenta as forças de empuxo na equação da Lei de Stokes. O assentamento das gotículas maiores à jusante da unidade de coalescência (por exemplo, em uma unidade de decantação) requer então um tempo de residência consideravelmente menor. Coalescedores exibem um método de operação em três etapas: (1) a captura de gotículas, (2) combinar, agregar ou coalescer gotículas capturadas, e (3) ajuste de Stokes com as gotículas coalescidas.

[076] Na primeira etapa, as gotículas arrastadas são recolhidas principalmente, quer por assentamento de Stokes intra-meio ou interceptação direta. Elementos que dependem do assentamento de Stokes intra-meio confinam a distância que uma gotícula pode subir ou cair entre as placas paralelas ou dobras de folhas de embalagem. Na interceptação direta, uma multiplicidade de fios ou filamentos finos e fios (por exemplo, malhas, co-entrelaçados de fios e linhas e fios e lãs de vidro) coletam gotículas finas conforme elas se deslocam na direção das partículas ao redor delas. Uma regra geral com

Interceptação Direta é que o tamanho do alvo (ou seja, os fios ou filamentos) deve ser próximo à gotícula de tamanho médio na dispersão. Na etapa dois, a coalescência da gotícula, uma vez que várias gotículas são coletadas em uma placa, fio, ou fibra, tendem a se combinar de modo a minimizar suas energias interfaciais. A coalescência depende de fatores, incluindo a adesão das gotículas ao meio coalescente, a fração de vazio do meio e a tensão interfacial entre as gotículas e o meio de coalescência.

[077] Em algumas modalidades, a unidade coalescente 28 serve para acelerar significativamente a separação da fase da fase de glicerina da fase de biodiesel. Uma vez que a fase de glicerina é um produto reacional, ao removê-lo rapidamente, o equilíbrio da reação é "inclinado" para a formação de produto adicional de biodiesel. A rápida remoção da fase de glicerina reduz significativamente a eliminação de metanol na fase de glicerina e resulta em maior conversão e rendimento. Em algumas modalidades, essa reação adicional é facilitada através do fornecimento do metanol em excesso na mistura reacional. Embora certo grau de metanol seja por fim dividido na fase de glicerina, a taxa de tal divisão é efetivamente reduzida pela remoção acelerada de glicerina na seção de coalescência do decantador. Como resultado, a fração de metanol em uma fase de glicerina separada retirada do decantador é inferior a um processo que emprega o decantador para separação de fases sem a unidade de coalescência. Em algumas modalidades, a seção de Stokes do decantador é configurada para fornecer pelo menos uma hora de tempo de retenção, para garantir a reação suficientemente completa, bem como a

separação de fases eficaz, e para minimizar a área interfacial das fases de modo que a reversão da reação não ocorra.

[078] Em várias modalidades, o coalescedor é projetado para capturar pelo menos 70%, ou mais restritivamente, pelo menos 80% de fase dispersa superior a 5 microns de diâmetro e pelo menos 80%, ou mais restritivamente, pelo menos 95% de todas as gotículas maiores do que 35 microns. Em algumas modalidades, o coalescedor é projetado de tal forma que o tamanho de gotícula médio que sai do coalescedor é de pelo menos 100 microns, 300 microns ou, mais restritivamente, pelo menos 500 microns.

[079] Em uma modalidade exemplar, o coalescedor é projetado para capturar 85% de todas as gotículas da fase dispersa superior a 10 microns de diâmetro e mais de 99% de todas as gotículas da fase dispersa maiores do que 35 microns de diâmetro. Nesta modalidade exemplar, o meio coalescente é construído principalmente de fibras de Teflon e fios de aço inoxidável. O tamanho médio de gotícula que sai do coalescedor é de aproximadamente 500 microns. O diâmetro do coalescedor é dimensionado de modo que o fluxo da massa através do coalescedor seja sub-turbulento. Em algumas das modalidades da presente invenção, o comprimento do coalescedor é inferior a 3 pés. A velocidade de sedimentação de uma gotícula de 500 microns é aproximadamente 200 vezes maior que a velocidade de sedimentação de uma gotícula de 35 microns nas condições existentes na presente invenção, com um impacto benéfico correspondente na diminuição do comprimento da seção Stokes requerida para efetuar a separação. Em uma modalidade da

presente invenção, o uso de um coalescedor resulta na remoção de 99% da fase dispersa da fase contínua na seção Stokes em menos de um minuto, enquanto que a mesma separação de gotículas de 35 microns levaria mais de 90 minutos.

[080] Além disso, o número de gotículas de 35 microns necessário para deslocar o mesmo volume que uma gotícula de 500 microns é de cerca de 2900, e a área superficial total das gotículas de 35 microns é aproximadamente 14 vezes aquele de uma única gotícula de 500 microns. Assim, o coalescedor serve para minimizar significativamente a área superficial e o tempo para a eliminação de metanol de fase contínua pela fase dispersa. Tal decréscimo de eliminação resulta em concentrações de metanol aumentadas restante na fase contínua e, conseqüentemente, na conversão e rendimento aumentados.

[081] Como resultado da velocidade de sedimentação mais rápida, um grau de separação de fases da fase de glicerina da fase de biodiesel é maior do que a separação das fases realizada em um processo sem a unidade coalescedora usando o mesmo decantador. O grau de separação de fases é a razão de uma fase de glicerina separada retirada do decantador para a fase de glicerina na mistura fluida que sai do reator. Além disso, o uso do coalescedor reduz o comprimento do decantador necessário para conseguir uma separação de fases selecionada da fase de glicerina da fase de biodiesel. Da mesma forma, o uso do coalescedor reduz o tempo de residência exigido em um decantador necessário para conseguir uma separação de fases selecionada da fase de glicerina da fase de éster alquílico.

[082] Em algumas modalidades, um decantador pode ser utilizado que tenha um comprimento que é significativamente mais longo do que o necessário para remover por separação a fase de glicerina. Como indicado acima, a fase de glicerina pode ter um tamanho de gotícula médio que resulta na remoção por sedimentação em menos de um minuto. No entanto, um decantador mais longo que fornece um tempo de residência mais longo permite que a reação de transesterificação continue no decantador, mesmo após a fase de glicerina ter sido removida por sedimentação da fase de biodiesel. Como resultado, a conversão total dos reagentes, e o rendimento do biodiesel (éster alquílico) são aumentados. Em algumas modalidades, o grau de conversão e rendimento no fluxo de produto a partir do primeiro reator é de pelo menos 86% e 78%, respectivamente; o grau de conversão e rendimento no fluxo do produto retirado do primeiro decantador é de pelo menos 90% e 88%, respectivamente. Em algumas modalidades, o grau de conversão e produtividade no fluxo de produto a partir do segundo reator é de, pelo menos, 99,1% e 98,4%, respectivamente; o grau de conversão e rendimento no fluxo do produto retirado do segundo decantador é de, pelo menos, 99,8% e 99,7%, respectivamente.

[083] Figuras 2A-C mostram uma modalidade de um decantador e coalescedor combinados de acordo com uma modalidade da presente invenção. Figura 2A mostra uma vista na secção ao longo do eixo longitudinal do coalescedor e decantador. Figura 2B mostra uma vista de uma secção transversal radial do coalescedor e decantador. A Figura 2C mostra uma visão de um corte transversal radial do decantador perto da saída da mistura reacional. É mostrada

a unidade de coalescência 28 com o elemento coalescente 30. O fluxo da mistura reacional, tal como o produto da reação do primeiro reator tubular 20, entra na unidade coalescedora 28 através da tubulação J-80 que, entre outras coisas, reduz a frente da velocidade do fluxo de mistura reacional. A mistura, com sua velocidade reduzida, entra e passa pelo elemento coalescente 30. A mistura que sai do elemento coalescente 30 entra na unidade de decantação 32. Em algumas modalidades, e conforme mostrado nas Figuras 2A e 2B, a unidade coalescedora 28 é posicionada para introduzir a mistura reacional na porção do fundo da unidade de decantação 32. Em algumas modalidades, a unidade coalescedora 28 é posicionada de modo que mais de 90 por cento do fluxo da mistura reacional da unidade coalescedora entrada na unidade de decantação 32 abaixo do ponto médio da altura do decantador de fluxo horizontal 32. Em algumas modalidades, esse posicionamento mais baixo da unidade coalescedora 28 reduz significativamente o tempo de separação da fase de glicerina a partir da unidade de biodiesel no decantado 32. Isto vantajosamente desloca o equilíbrio em favor de mais reação e inibe as reações de equilíbrio reversas. A glicerina é removida do depósito 36 através das tubulações de saída 86. O biodiesel, o metanol não reagido, o catalisador residual e uma quantidade muito pequena de glicerina são extraídos do decantador 32 através da tubulação de saída 84.

[084] A segunda unidade de coalescência 58 e o segundo decantador 62 podem ser de designs similares ou idênticos que uma primeira unidade de coalescência 28 e um segundo decantador 32, respectivamente. Em algumas modalidades, os

volumes da primeira e da segunda unidade coalescedora são os mesmos. Como alternativa, o volume da segunda unidade de coalescência é maior que a primeira unidade de coalescência. Em tais modalidades, os diâmetros da primeira e segunda unidades de coalescência são iguais e o comprimento da primeira unidade de coalescência é menor do que o comprimento da segunda unidade de coalescência.

[085] O produto de biodiesel obtido pelas modalidades da presente pode ter concentrações de triglicerídeos e diglicerídeos e monoglicerídeos que são mais baixas que as concentrações de biodiesel tradicionais. Modalidades da presente invenção podem ser adaptadas para particularmente fornecer essas concentrações.

[086] Uma desvantagem bem conhecida dos combustíveis de biodiesel produzidos pelos processos anteriores é a gelificação em condições de temperatura mais baixa, ou seja, a partir de uma faixa de temperatura de aproximadamente 32 °F. Uma causa de tal gelificação são as concentrações suficientemente altas de mono e di e triglicerídeos que não reagem. Uma maneira de reduzir ou evitar tal gelificação é processar o biodiesel para remover ou reduzir a concentração de tais componentes, o que incorre em custos adicionais de processamento. No entanto, as incorporações da presente invenção têm conversão e rendimento melhorados em relação aos processos conhecidos, o que resulta em concentrações significativamente menores dos componentes que não reagem no biodiesel. Como resultado, as modalidades da invenção podem produzir biodiesel em que a gelificação causada por tais componentes é substancialmente reduzida ou eliminada. Além disso, o

processamento adicional para remover tais componentes não é necessário. Em algumas modalidades, as concentrações de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos no fluxo de produto de biodiesel a partir do segundo decantador são na remoção do excesso de álcool, de menos de 0,1% em peso, menos de 0,1% em peso e menos de 0,2% em peso, respectivamente, com um conteúdo de glicerina total de menos de 0,05% em peso.

[087] Em uma modalidade da presente invenção, a instalação de produção de biodiesel vai produzir 15.000.000 de galões e biodiesel por ano com base em 8.000 horas por ano de tempo operacional. A instalação irá produzir biodiesel B100 atendendo ou excedendo o padrão de biodiesel europeu EN 14214.

[088] Embora modalidades particulares da invenção e suas variações tenham sido descritas em detalhes, outras modificações e métodos serão evidentes para as pessoas versadas na técnica. Assim, deve ser entendido que várias aplicações, modificações e substituições podem ser feitas dos equivalentes, sem se afastar do espírito da invenção ou do escopo das reivindicações. Vários termos foram usados na descrição para transmitir um entendimento da invenção; será entendido que o significado desses vários termos se estende às variações linguísticas ou gramaticais comuns ou suas formas. Além disso, deve ser entendido que a invenção não se limita às modalidades que foram estabelecidas para fins de exemplificação, mas deve ser definida apenas por uma leitura clara das reivindicações que serão anexadas, incluindo a gama completa de equivalência para a qual cada elemento é intitulado.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de biodiesel a partir de uma reação de transesterificação de álcool e triglicerídeos em um reator tubular de zonas múltiplas, o processo **caracterizado** pelo fato de compreender:

permitir que uma mistura reacional fluida flua através de um reator tubular de múltiplas zonas com três zonas ao longo de seu eixo,

em que os ésteres alquílicos e glicerina são formados a partir de álcool e triglicerídeos na mistura reacional conforme a mistura reacional flui através das zonas,

em que as zonas compreendem uma zona de entrada, uma zona de saída e uma zona intermediária entre as zonas de entrada e saída,

em que o fluxo da mistura reacional na zona intermediária é turbulento e o fluxo muda para laminar ou transicional na zona de saída.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que um diâmetro do reator tubular na zona de saída é maior do que na zona intermediária, o maior diâmetro facilitando a transição do fluxo turbulento para o fluxo laminar ou transicional.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o fluxo na zona de entrada é turbulento.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o fluxo na zona de entrada é laminar ou transicional, em que um diâmetro do reator tubular na zona de entrada é ajustado para fornecer o fluxo laminar ou transicional.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que uma viscosidade da mistura reacional aumenta entre a zona de entrada e a zona intermediária e aumenta entre a zona intermediária e a zona de saída.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a mistura reacional na zona de entrada compreende uma fase dispersa em uma fase contínua, uma maior parte da fase contínua sendo de triglicerídeos e uma maior parte da fase dispersa sendo de álcool.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a mistura reacional na zona intermediária compreende duas fases dispersas em uma fase contínua, uma maior parte de uma fase dispersa compreendendo álcool, uma maior parte da outra fase dispersa compreendendo glicerina, e uma maior parte da fase contínua compreendendo triglicerídeos e ésteres alquílicos.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a mistura reacional na zona de saída compreende uma fase dispersa em uma fase contínua, uma maior parte da fase dispersa compreendendo glicerina e uma maior parte da fase contínua compreendendo éster alquílico.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o fluxo na zona de entrada é laminar ou transicional e muda para turbulento na zona intermediária.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que um diâmetro do reator

tubular na zona intermediária é menor que um diâmetro do reator tubular na zona de entrada, de modo a fornecer um fluxo turbulento na zona intermediária.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que uma viscosidade da mistura reacional aumenta entre a zona de entrada e a zona intermediária e aumenta entre a zona intermediária e a zona de saída.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um misturador estático é posicionado na zona de entrada e/ou zona intermediária que modifica um fluxo da mistura reacional, aumentando a homogeneidade da mistura reacional e aumentando a conversão e/ou rendimento de uma reação de transesterificação, e não existe misturador estático na zona de saída.

13. Reator tubular com zonas múltiplas, para realizar o processo como definido na reivindicação 12, tal reator tubular com zonas múltiplas para produção de biodiesel a partir de um álcool e triglicerídeos a partir de uma reação de transesterificação, o reator **caracterizado** pelo fato de compreender:

uma seção tubular adaptada para permitir o fluxo de uma mistura reacional de uma entrada para uma saída da seção,

em que a seção tubular compreende pelo menos três zonas ao longo de seu eixo,

em que as zonas compreendem uma zona de entrada, uma zona de saída e uma zona intermediária entre as zonas de entrada e saída,

em que pelo menos um misturador estático é posicionado na zona de entrada, zona intermediária ou ambas para aumentar a homogeneidade de uma mistura reacional e criar uma fase dispersa tendo um tamanho de gotícula médio menor do que 100 microns.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que cada uma dentre a zona de entrada e a zona intermediária incluem pelo menos um misturador estático, e

em que o misturador estático na zona de entrada cria uma fase dispersa tendo um tamanho de gotículas máximo ou médio inferior a 20 microns e o misturador estático na zona intermediária cria uma fase dispersa tendo um tamanho de gotículas máximo ou médio inferior a 50 microns.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que as diferenças nas propriedades físicas compreendem uma viscosidade mais baixa na zona de entrada do que na zona intermediária.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que as características dos misturadores compreendem um número de misturadores em cada zona, tipo de misturador, comprimento do misturador e espaçamento dos misturadores.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que um comprimento de um misturador estático na seção de entrada é mais longo do que um misturador estático na zona intermediária para responder por uma menor miscibilidade de uma fase dispersa em uma fase contínua na zona de entrada.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a mistura reacional fluida compreende uma fase fluida dispersa, em que a mistura reacional ao longo de uma maior parte da zona de entrada compreende uma maior parte dos reagentes e a mistura reacional ao longo de uma maior parte da zona intermediária compreende produtos e reagentes, em que o processo compreende adicionalmente misturar a mistura reacional na zona de entrada e na zona intermediária para aumentar a homogeneidade da mistura reacional nas zonas, onde o grau de mistura na zona de entrada e zonas de saída é diferente para responder por uma diferença nas propriedades físicas nas zonas.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de que uma viscosidade da mistura reacional aumenta entre a zona de entrada e a zona intermediária devido a uma mudança na composição química decorrente de uma reação de transesterificação.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de que a fase dispersa ao longo de uma maior parte da zona de entrada compreende álcool e uma fase contínua compreendendo triglicerídeos.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de que a fase dispersa ao longo de uma maior parte da zona intermediária compreende uma fase dispersa incluindo álcool e uma fase dispersa incluindo glicerina e uma fase contínua incluindo triglicerídeos e éster alquílico.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de que a mistura é realizada

conforme a mistura reacional flui através de pelo menos um misturador estático em cada uma das zonas de entrada e intermediária, as características dos misturadores nas zonas são diferentes para responder por uma diferença nas propriedades da mistura reacional nas zonas.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado** pelo fato de que um comprimento de um misturador estático na zona de entrada é maior que um misturador estático na zona intermediária devido à baixa miscibilidade da fase dispersa na fase contínua na zona de entrada.

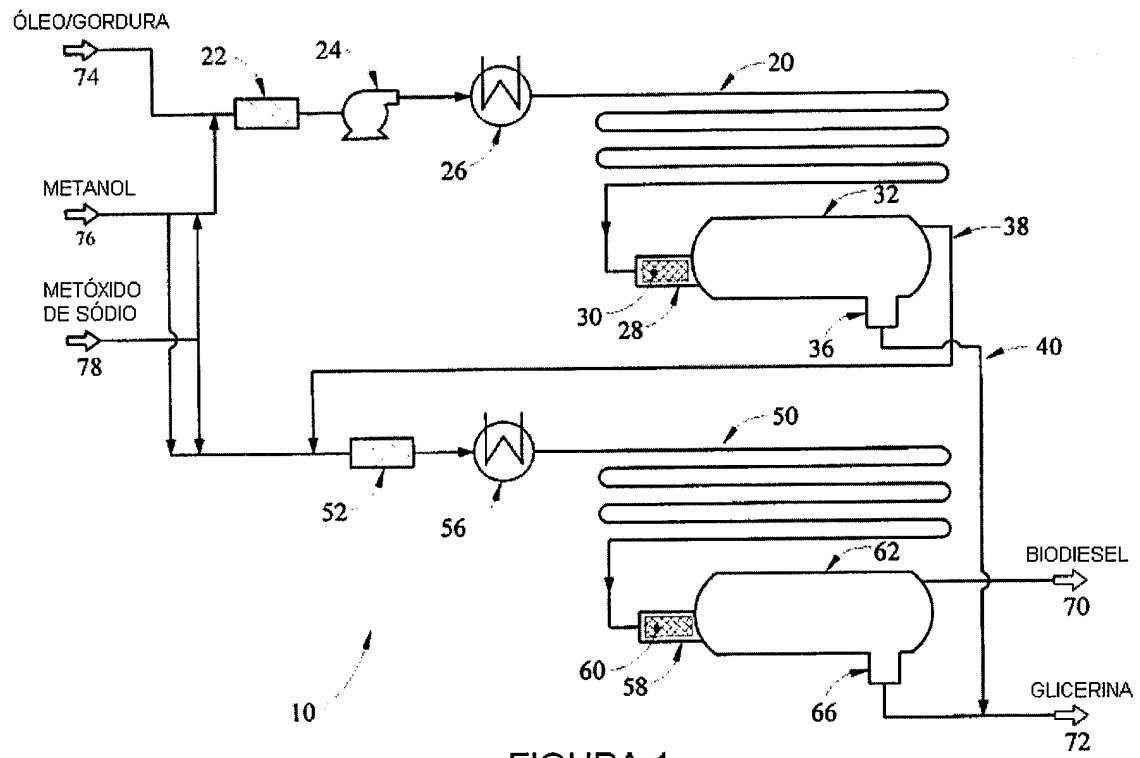
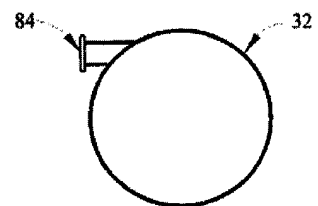
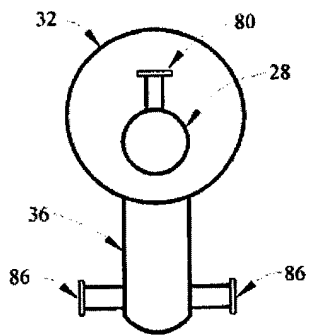
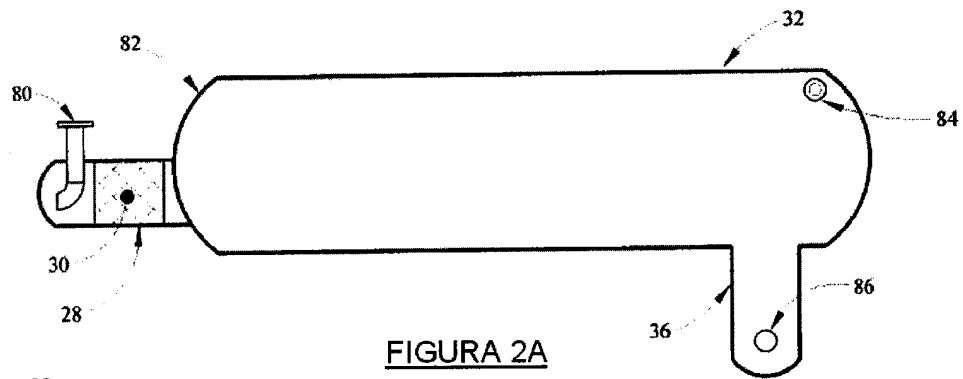


FIGURA 1



RESUMO

“PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE UMA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÁLCOOL E TRIGLICERÍDEOS EM UM REATOR TUBULAR DE ZONAS MÚLTIPLAS E REATOR TUBULAR COM ZONAS MÚLTIPLAS”

Modalidades de um processo para a produção de biodiesel a partir de uma reação de transesterificação de triglicerídeos e álcool em um reator tubular de zonas múltiplas são divulgadas. Ésteres alquílicos e glicerina são formados a partir de reagentes em uma mistura reacional conforme a mistura reacional flui através das zonas. As zonas incluem uma zona de entrada, uma zona de saída e uma zona intermediária entre as zonas de entrada e saída. As zonas são caracterizadas por propriedades físicas como viscosidade, densidade, composição e regime de fluxo. As zonas de entrada e intermédia incluem misturadores estáticos que executam a mistura estruturada que aumenta a conversão e rendimento. O grau de mistura fornecido pelo misturadores é diferente nas zonas para responder pelas diferenças nas propriedades físicas. Além disso, o fluxo do produto do reator passa através de um coalescedor para aumentar o tamanho da gotícula de uma fase de glicerina dispersa, facilitando tanto a separação rápida da fase de glicerina da fase de biodiesel quanto aumentando a conversão e o rendimento em um decantador.