

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

(21) **PI0608734-5 A2**



* B R P I 0 6 0 8 7 3 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 28/02/2006

(43) Data da Publicação: 26/01/2010
(RPI 2038)

(51) *Int.Cl.:*

C10L 1/18 (2010.01)

C10L 1/00 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO ÓLEO COMBUSTÍVEL, E APERFEIÇOAMENTO EM UM PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO COMBUSTÍVEL**

(30) Prioridade Unionista: 01/03/2005 US 60/657.580

(73) Titular(es): MICHIGAN STATE UNIVERSITY

(72) Inventor(es): ASPI KOLAH, CARL LIRA, DENNIS MILLER, LARS PEEREBOOM, NAVINCHANDRA ASTHANA

(74) Procurador(es): Walter de Almeida Martins

(86) Pedido Internacional: PCT US2006006909 de 28/02/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/093896 de 08/09/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO ÓLEO COMBUSTÍVEL, E APERFEIÇOAMENTO EM UM PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO COMBUSTÍVEL. Trata-se de um processo para preparação de uma composição de óleo combustível (combustível diesel ou óleo de aquecimento) que consiste em uma mistura de um triglicerídeo de éster de ácido graxo transesterificado com alanol e um acetal de glicerol. O processo prevê preferencialmente uma etapa prévia de formação de pelo menos uma parte do triglicerídeo transesterificado com alanol contendo o glicerol para utilização na formação do acetal de glicerol. A composição pode igualmente ser formada de uma reação de 1,1-dietóxietano ou 1,1-dietóxietano e glicerol para formação do acetal no triglicerídeo transesterificado com alanol.

PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO ÓLEO
COMBUSTÍVEL, E APERFEIÇOAMENTO EM UM PROCESSO PARA
PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO COMBUSTÍVEL

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

5 (1) Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para
preparação de uma composição compreendendo uma mistura útil
como combustível tipo diesel ou óleo combustível. Em
particular, a presente invenção refere-se a um processo que
10 permite a produção da composição sem necessidade de uma
etapa de separação intermediária (extração) para remoção de
um produto derivado de glicerol da transesterificação de um
triglicerídeo, tal como um óleo vegetal.

(2) Descrição da Técnica Associada

15 O biodiesel tem vindo a ganhar uma crescente
importância como o próximo principal biocombustível para
sustentabilidade energética. A produção de biodiesel na
Europa já é da ordem de um bilhão de galões (3,785 trilhões
de litros) por ano, porém a produção nos Estados Unidos da
20 América é de apenas 100 milhões de galões (378,5 milhões de
litros) por ano. Entretanto, o recente pico de preço do
petróleo, a crescente conscientização ambiental dos
consumidores dos Estados Unidos da América, e a aprovação
oficial, em outubro de 2004, do incentivo fiscal sobre
25 biodiesel (H. R. 4520) pelo Congresso norte-americano,
proporcionando um crédito fiscal de US\$ 1.00 por galão

(3,785 litros) para o biodiesel, são fatores que promovem o interesse e o rápido crescimento das tecnologias de biodiesel nos Estados Unidos da América.

Praticamente toda a produção de biodiesel de óleo vegetal (triglicerídeo) segue um conjunto comum de vias de reação: em primeiro lugar, a transesterificação do triglicerídeo com excesso de metanol e catalisador de NaOH para obtenção de éster de ácido graxo, que é o produto de biodiesel; subseqüentemente, a separação da fase líquida de éster (+óleo residual) da fase de produto derivado de glicerol (+NaOH); destilação para separar o éster do óleo residual; e recuperação de glicerol puro como produto derivado. O éster de metila resultante é comercializado como aditivo para combustível, normalmente em uma proporção de 2% até 20% por volume, e dessa forma a composição resultante é designada como "biodiesel". Existem oxigenatos que podem ser adicionados ao combustível diesel para promoverem também uma queima mais limpa. A incerteza de um mercado para grandes quantidades de glicerol do biodiesel e a necessidade de processos de produção contínuos de biodiesel constituem dois desafios reconhecidos para a implementação em larga escala do biodiesel.

A patente norte-americana n° 6.890.364 B2 e o documento US 2004/0025417 A1 de Delfort e outros descrevem um processo para produção de acetais de glicerol para utilização em combustíveis diesel, e estes documentos são aqui incorporados na íntegra a título de referência. O

pedido de patente norte-americano publicado n° 2003/0167681 A1, que é igualmente aqui incorporado na íntegra a título de referência, descreve um processo similar de duas etapas. As condições de processo permitem a formação dos acetais, com filtração do sólido e do catalisador da composição produzida, que é uma mistura de acetais. A mistura de acetal é adicionada em uma quantidade de entre 1 até 40%, preferencialmente 1 até 20% por volume ao combustível diesel e é solúvel nos óleos combustíveis diesel ou de aquecimento, o que é importante para prevenção da separação durante a armazenagem. O aditivo de acetal reduz as emissões de materiais em partículas, particularmente de motores a diesel e funciona como um oxigenato.

A patente norte-americana n° US 5.917.059 concedida a Bruchmann refere-se a um processo para formação de acetais. Também as patentes norte-americanas n° US 6.713.640 e n° US 6.548.681 concedidas a Miller e outros se referem a um processo para preparação de acetais. Ambas as referências são aqui incorporadas na íntegra a título de referência.

Existe uma necessidade de um processo mais direto para formação desses acetais de glicerol em composições de óleo combustível.

OBJETIVOS

Um objetivo da presente invenção consiste portanto na provisão de um processo para preparação de um óleo (diesel ou de aquecimento) que contorne a necessidade de

uma etapa de separação, normalmente uma etapa de destilação após a formação de transesterificação do éster de alcanol do triglicerídeo, para remoção do glicerol. Um objetivo adicional da presente invenção consiste na provisão de um
5 processo que produza de forma confiável e econômica ésteres de ácidos graxos derivados biologicamente para utilização em óleos combustíveis, tais como óleo de aquecimento ou biodiesel. Estes e outros objetivos irão tornar-se progressivamente aparentes mediante referência à descrição
10 que se encontra a seguir e às reivindicações.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para preparação de uma composição útil como óleo combustível que compreende a reação, em um vaso fechado, de uma mistura
15 compreendendo glicerol e um éster de ácido graxo transesterificado de alcanol inferior, em que o alcanol contém 1 até 6 átomos de carbono, com um aldeído, uma cetona ou um diéter contendo 1 até 20 átomos de carbono, acetal como agente formador de glicerol na presença de um
20 catalisador ácido sólido em um vaso fechado a uma temperatura elevada para formação de uma mistura do éster de ácido graxo e do acetal do glicerol para provisão da composição.

A presente invenção refere-se a um processo para
25 preparação de uma composição útil como óleo combustível que compreende:

reação em um vaso fechado de uma mistura resultante

de transesterificação parcial de um triglicerídeo com um alcanol inferior contendo 1 até 6 átomos de carbono, a mistura compreendendo glicerol, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, ésteres de ácido graxo transesterificados de alcanol inferior, e excesso de alcanol, com um aldeído, uma cetona ou um diéter contendo 1 até 20 átomos de carbono como agente formador de acetal de glicerol na presença de um catalisador de ácido sólido em um vaso fechado a uma temperatura elevada para formação de uma mistura do éster de ácido graxo e do acetal do glicerol para provisão da composição. Preferencialmente o éster de ácido graxo transesterificado de alcanol inferior é um éster de metila ou etila derivado de uma transesterificação de metanol ou etanol de um triglicerídeo de óleo vegetal.

15 Preferencialmente o aldeído consiste em acetaldeído. Preferencialmente o processo é contínuo. Preferencialmente o processo compreende uma etapa prévia de transesterificação parcial de um triglicerídeo com o alcanol para provisão da mistura. Preferencialmente o processo com a etapa prévia é contínuo. Preferencialmente o catalisador utilizado é um catalisador ácido sólido. Preferencialmente o processo compreende as etapas de adição do alcanol à mistura para reação com triglicerídeos não reagidos presentes na mistura. Preferencialmente o processo

20 é realizado como uma destilação reativa contínua com remoção da composição à medida em que a mesma é formada. Preferencialmente a mistura com éster de ácido graxo

25

compreende adicionalmente quantidades de impurezas de ácidos graxos livres e água.

A presente invenção também se refere a um processo para preparação de uma composição útil como óleo combustível que compreende a reação de uma mistura compreendendo 1,1-dimetóxietano ou 1,1-dietóxietano com glicerol em um éster de ácido graxo transesterificado de álcool inferior ou na mistura descrita acima, em que o alcanol contém 1 até 6 átomos de carbono, na presença de um catalisador ácido sólido em um vaso fechado, a uma temperatura elevada para formação de uma mistura do éster de ácido graxo e um acetal do glicerol para provisão da composição. Preferencialmente o processo compreende uma etapa prévia adicional de reação de uma mistura de acetaldeído e metanol ou etanol para formação do 1,1-dimetóxietano ou 1,1-dietóxietano com subsequente remoção da água formada na reação da mistura. Preferencialmente, o metanol ou etanol são separados da mistura. Preferencialmente, a reação é realizada a uma pressão de entre cerca de 1 atmosfera ($1,033 \text{ kgf/cm}^2$) e 27,2 atmosferas ($28,103 \text{ kgf/cm}^2$) (400 psig) e a uma temperatura entre cerca de 80° e 200° C .

A presente invenção também se refere a um processo para preparação de uma composição útil como um combustível de um éster de ácido graxo transesterificado, com um aperfeiçoamento que compreende:

(a) reação de metanol ou etanol com acetaldeído

para formação de um 1,1-di-metóxi-etano ou 1,1-dietóxi-etano e água em uma mistura de reação;

(b) separação de água da mistura de reação; e reação da mistura de reação da etapa (b) com glicerol no éster de ácido graxo transesterificado da transesterificação para formação de uma mistura de 2-metil-4-hidróximetil 1,3-dioxolano e 5-hidróximetil-2-metil-1,3-dioxano no éster de ácido graxo transesterificado constituindo a composição. Preferencialmente a razão molar de metanol ou etanol para acetaldeído na etapa (a) é de entre cerca de 1 para 1 e 4 para 1.

É bem conhecido que o metanol é o álcool mais utilizado atualmente para fabricação de biodiesel através de um processo em lotes catalisado por uma base. Isto deve-se ao fato de o metanol ser pouco dispendioso; entretanto, o metanol é vantajoso do ponto de vista do processamento em lotes devido ao fato de não dissolver bem o biodiesel ou o glicerol, e portanto serem formadas duas fases líquidas durante o curso da reação. O processo em lotes auferiu vantagens destas duas fases no fato de as mesmas proporcionarem um meio econômico para separação do biodiesel do produto derivado de glicerol ao final da reação. No presente processo contínuo, que envolve um reator de leito fixo e uma coluna de destilação reativa, é desejável manter uma única fase de reação para que cada um

dos reagentes possa contatar intimamente os outros reagentes. O etanol é um solvente substancialmente melhor que o metanol para glicerol e biodiesel, de tal forma que em um excesso relativamente reduzido de etanol somente se encontra presente uma única fase de reação. Esta fase única proporciona uma separação muito mais eficiente no processo contínuo - e portanto o etanol é um álcool preferencial do ponto de vista de processamento.

Adicionalmente ao fato de proporcionar melhores solubilidades, o etanol é um componente desejável para inclusão no biodiesel. Os ésteres etílicos de ácido graxo ("Fatty Acid Ethyl Esters" - FAEE) e constituem o biodiesel "etílico" possuem melhores propriedades combustíveis que os ésteres metílicos de ácido graxo do biodiesel tradicional.

O etanol é um combustível "verde", já que é derivado de fontes renováveis tais como milho e biomassa. O etanol pode ter uma melhor estabilidade de preço a longo prazo que o metanol, que é derivado de gás natural, devido ao fato de os processo de produção de etanol a partir de milho e biomassa estarem ainda em fase de aperfeiçoamento ao passo que os preços do gás natural tendem a elevar-se ainda mais nos próximos anos. Finalmente, o etanol é menos tóxico que o metanol, e o combustível diesel pode suportar a presença de baixas concentrações de etanol (<5%) sem efeitos adversos.

Encontra-se a seguir um esquema da síntese de acetal sem produção de água na reação de

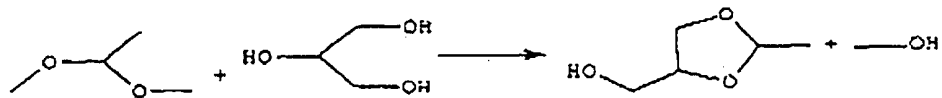
transesterificação:



Acetaldeído metanol

1,1-dimetóxietano (1,1-DME)

(a 1,1-dietóxietano (1,1, DEE))



1,1-

glicerol

2-metil-4-

metanol

dimetóxietano

hidróximetil-

(etanol)

(1,1-

(1,3-dioxolano

dietóxietano)

O composto de anel de seis elementos 5-hidróximetil-2-metil-1,3-dioxano é produzido em quantidades aproximadamente iguais ao 2-metil-4-hidróximetil-1,3-dioxolano ilustrado acima.

A síntese de acetal sem produção de água em destilação reativa é importante pelo fato de a água liberada na formação de acetal de glicerol poder hidrolisar ésteres de metila e degradar catalisadores ácidos sólidos. Isto pode ser evitado através da formação do intermediário 1,1-DME como espécie produtora de acetal em um vaso de reação separado como etapa prévia. O 1,1-DME (um 1,1-DEE) é então alimentado para a coluna de DR, onde reage com o

glicerol e libera metanol (ou etanol).

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é um diagrama de fluxo esquemático de um processo para preparação da composição da presente invenção que é preferencialmente uma mistura de acetais de glicerol, de acetaldeído e de um triglicerídeo transesterificado de etanol produzido em reação prévia.

A Figura 2 é um diagrama de fluxo esquemático ilustrando resultados de equilíbrio de massa de larga escala modelados em computador do processo da Figura 1 com base em parâmetros estabelecidos de Dhale e outro, Chem. Engineering Science 2881-2890 (2004)).

A Figura 3 é um diagrama de fluxo esquemático ilustrando uma etapa prévia separada de vaso de reação de acetaldeído e álcool para formação de 1,1-dimetiletano ou 1,1-dietiletano, que é reagido com o glicerol em um vaso de reação principal. (A Figura 3 ilustra uma formação contínua de biodiesel e acetal de glicerol através de 1,1-dietóxietano (1,1-DEE) como agente de acetalização.)

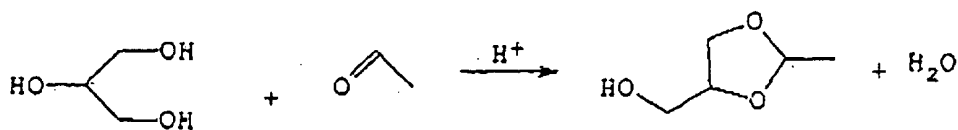
A Figura 4 é um diagrama de fluxo esquemático, como modificação da Figura 1, com um vaso de reação para oxidação de álcool para o acetal. A oxidação parcial do álcool para o aldeído é uma via praticada industrialmente para a formação do aldeído (acetaldeído).

DESCRIPÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES PREFERENCIAIS

O processo para produção de biodiesel utiliza destilação reativa para conversão completa de óleo vegetal

em biodiesel ou combustível, simultaneamente convertendo glicerol em um derivado de acetal adequado para inclusão no biodiesel como aditivo de combustível. A formação e inclusão deste derivado de glicerol de acetal no biodiesel é importante por diversos motivos: 1) acresce a produção de massa em geral do combustível produzido; 2) remove glicerol enquanto o mesmo é formado durante a transesterificação, permitindo que uma reação de equilíbrio limitado prossiga até estar completa; e 3) elimina a necessidade e dependência de recuperação a jusante, purificação e venda, ou descarte do glicerol. Adicionalmente, o processo proposto utiliza catalisadores ácidos sólidos tais como resinas de troca iônica ao invés de uma base solúvel, evitando dessa forma o custo da recuperação e descarte de uma base do processo.

O glicerol é preferencialmente convertido *in situ* em seu derivado de acetal após a transesterificação. O acetal de glicerol resultante constitui portanto um aditivo para combustível de biodiesel. Os aldeídos ou cetonas reagem prontamente com dióis vizinhos na presença de ácido formando acetais cíclicos; o Esquema 1 ilustra a reação de glicerol com acetaldeído para formação de 4-hidróximetil-2-metil-1,3-dioxolano (HMD) e produto derivado de água.



Esquema 1. Formação de acetal de glicerol (HMD) de glicerol

e acetaldeído.

A reação do acetaldeído com glicerol também forma o acetal cíclico de seis elementos (5-hidróximetil-2-metil-1,3-dioxano) através dos grupos hidroxila C1 e C3 do glicerol, de tal forma que o produto final de HMD é uma mistura de isômeros. Os produtos de acetal são compostos voláteis (ponto de ebulição 180-200° C) com boas propriedades de combustão. Qualquer aldeído ou cetona podem ser utilizados, porém o acetaldeído é um reagente preferencial devido ao fato de poder ser prontamente produzido ou reproduzido por oxidação catalítica de etanol. Delfort e outros (citados anteriormente) relataram recentemente que a adição de misturas de acetal de glicerol (HMD) de 5% por peso ao combustível diesel aperfeiçoam o desempenho do combustível diesel, com uma redução de 10-30% das emissões de materiais em partículas. Desta forma, o HMD é um bom aditivo para combustível para inclusão no produto final de biodiesel.

O processo encontra-se ilustrado na Figura 1. O óleo vegetal é em primeiro lugar parcialmente convertido por transesterificação em um pré-reator contínuo (de leito fixo, de agitação, de borbulhamento ou de outra configuração multifásica) contendo um catalisador ácido sólido. Alternativamente etanol ou metanol, ou uma mistura dos dois, podem ser efetivamente utilizados como álcool de alimentação; o metanol é menos dispendioso, porém o etanol solubiliza melhor todas as espécies em uma fase única.

Devido ao fato de a transesterificação ser uma reação de equilíbrio limitado, a corrente de efluente da coluna 1 do pré-reator é uma mistura de biodiesel, óleo não reagido, glicerol, e álcool. Esta corrente é alimentada para o topo de uma coluna 2 de destilação reativa de fluxo de contracorrente de tipo contínuo. Uma mistura de álcool e acetaldeído é alimentada na proximidade do fundo da coluna. As colunas de destilação reativa contêm normalmente três seções ou zonas, uma zona de enriquecimento para purificação do produto de topo, uma zona de reação contendo um catalisador sólido onde ocorrem as reações, e uma zona de separação ("stripping") para purificação do produto de fundo. Com a zona de reação da coluna operando próximo de 80° C até 200° C, preferencialmente 130° C até 160° C, o álcool volátil, aldeído, e qualquer água presente deslocam-se no sentido ascendente no interior da coluna na forma de vapores, enquanto que o éster, o óleo, e o glicerol se deslocam no sentido descendente na forma de líquidos. Na zona de reação, o álcool contata triglicerídeos não reagidos ou parcialmente reagidos de tal forma que ocorre uma transesterificação adicional para éster de ácido graxo. Simultaneamente, o acetaldeído reage com glicerol formando derivados de acetal, com água produzida ingressando na fase de vapor e saindo através do topo da coluna afastando-se do produto de biodiesel. Assim, enquanto a fase líquida se desloca no sentido descendente no interior da coluna, o glicerol é convertido em HMD e é removido como um produto

de transesterificação, permitindo que a reação de formação de biodiesel de equilíbrio prossiga até se encontrar completa.

O biodiesel puro e o HMD saem através do fundo da coluna sem necessidade de purificação adicional. A água, o álcool e o acetaldeído saem através do topo da coluna, onde o álcool e acetaldeído não reagidos são recuperados e reciclados através de simples destilação.

A Figura 2 ilustra o resultado de uma simulação de processo utilizando o software de simulação de processo AspenPlus. A simulação foi realizada levando-se somente em conta o comportamento de reação e fase de equilíbrio entre as espécies no sistema. É portanto testada a viabilidade termodinâmica do processo proposto. São simulados dois reatores - um pré-reator onde a alimentação para o processo é parcialmente convertida em biodiesel, e em segundo lugar a coluna de destilação reativa onde ocorre a completação da transesterificação e ocorre a formação dos acetais de glicerol.

A Corrente 1 (triglicerídeo - neste caso trioleína, um triglicerídeo modelo) e a Corrente 2 (metanol) são misturadas no pré-reator agitado proporcionando uma conversão de 96% de triglicerídeos e uma Corrente 3 de saída contendo pequenas quantidades de triglicerídeos não reagidos. A Corrente 3 é alimentada para a coluna de destilação reativa juntamente com a Corrente 4, uma combinação de metanol e acetaldeído. Na coluna de 15

estágios, é obtida uma conversão completa de triglicerídeos juntamente com uma conversão quase completa de glicerol para os compostos de acetal de glicerol desejados.

Os resultados ilustrados na Figura 2 indicam que as características termodinâmicas do processo contínuo de biodiesel são favoráveis e portanto o processo é viável do ponto de vista termodinâmico. Os números ao lado da coluna de destilação na Figura 2 indicam os números de estágios para alimentação e retirada de correntes da coluna - poderá ser prontamente observado que somente é requerida uma pequena coluna (15 estágios) para formação completa de biodiesel.

Aspectos econômicos do processo proposto

A formação de HMD e sua inclusão no biodiesel envolvem custos adicionais para fornecimento de acetaldeído, para reciclagem de acetaldeído e etanol, e para remoção de água. Estes custos são compensados pelo alívio dos custos de recuperação de glicerol e catalisador, pelo custo do catalisador em estado bruto, e pelo aumento de rendimento de biodiesel obtido pela formação de HMD. O acetaldeído pode ser adquirido no mercado à vista ("spot market") (no pior dos casos) a 0,455 dólares norte-americanos por libra (1 libra = 0,453 kg); é necessária uma quantidade de aproximadamente 0,5 libra (0,226 kg) de acetaldeído (MW ("Molecular Weight" - peso molecular)=44) por libra (0,453 kg) de glicerol (MW=92). Devido ao fato de o produto derivado de glicerol ser formado a uma taxa de

0,7 libra (0,317 kg)/galão (3,785 litros) de biodiesel, o custo do acetaldeído por galão (3,785 litros) de biodiesel é de 0,16 dólares norte-americanos em taxas de consumo estequiométricas. Com o peso molecular dos ésteres de ácido graxo sendo de aproximadamente 300, a adição de HMD (MW=120) ao biodiesel aumenta o rendimento em cerca de 13%, ou com o biodiesel a 1,50 dólares norte-americanos por galão (3,785 litros), o HMD irá adicionar valor em cerca de 0,20 dólares norte-americanos por galão (3,785 litros).

10 Assim, demonstra-se que o custo da formação de HMD é essencialmente compensado pelo valor adicional contribuído em termos de aumento de rendimento de biodiesel. Isto não inclui a economia obtida com a remoção de glicerol do óleo combustível e a recuperação de catalisador do processo.

15 A invenção em termos amplos consiste na formação do acetal de glicerol, alternativamente o anel de cinco elementos ou de seis elementos, em uma mistura com os ésteres de ácido graxo transesterificados com álcool com subsequente queima da mistura juntamente com o biodiesel. A

20 reação de formação de acetal utiliza nominalmente acetaldeído para reação com o glicerol; de fato, esta é uma reação sem complexidade que continua até um ponto próximo da completação. A reação do glicerol com acetaldeído para formação do acetal cíclico libera água, e esta água pode

25 constituir um problema nas reações de formação do biodiesel na medida em que pode ocorrer hidrólise dos ésteres metílicos de ácido graxo que constituem o biodiesel,

liberando os ácidos graxos livres, o que é indesejável. Conforme foi anteriormente discutido, como alternativa, o acetaldeído é reagido com metanol para formação de 1,1-dimetóxietano ($\text{CH}_3\text{-CH-(OCH}_3)_2$). A reação envolve um mol de
5 acetaldeído e dois mols de metanol para obtenção do 1,1-dimetóxietano e água. A água é facilmente separada do produto, já que o 1,1-dimetóxietano tem seu ponto de ebulição a 64°C . O dimetóxietano encontra-se também comercialmente disponível. A mesma reação pode ser
10 realizada com 2 mols de etanol e 1 mol de acetaldeído para formação de 1,1-dietóxietano.

O 1,1-dimetóxietano ou 1,1-dietóxietano é então reagido com glicerol para formação do acetal cíclico e dois mols de metanol na configuração de destilação reativa. Não
15 é formada água tal como é formada quando é utilizado acetaldeído, e dessa forma é aliviado o possível problema de hidrólise do biodiesel na coluna de destilação reativa devida à presença de água. Além disso, pode igualmente ser utilizado 1,1-dietóxietano. O mesmo é feito de acetaldeído
20 e dois mols de etanol.

A Figura 3 ilustra o processo com os vasos para realização das reações. O 1,1-DEE é formado mediante reação de acetaldeído com excesso de etanol sobre um catalisador ácido em um reator de 1,1-DEE, em que pode ser obtida uma
25 conversão quase total do acetaldeído. Se não for obtida a conversão completa do acetaldeído, o acetaldeído não reagido pode ser prontamente recuperado da corrente de

saída do reator de 1,1-DEE por destilação, devido a seu baixo ponto de ebulição (21° C) e o mesmo pode ser reciclado novamente para a alimentação do reator. A água como produto de reação é removida da corrente de saída do reator de 1,1-DEE por métodos padrão utilizados na indústria tal como adsorção de oscilação de pressão utilizando peneiras moleculares 3A. O 1,1-DEE e o etanol são então alimentados para a coluna de destilação reativa onde o 1,1-DEE reage com o glicerol formando os acetais de glicerol e etanol. Neste modo de operação, a água é excluída da coluna de destilação reativa sendo desta forma evitada uma possível hidrólise dos ésteres de ácido graxo (biodiesel). Adicionalmente, este modo de operação permite a utilização de catalisadores ácidos sensíveis à água na coluna de destilação reativa. Com esses catalisadores sensíveis à água, é uma prática normalmente requerida secar a matéria prima de triglicerídeo e o etanol de alimentação anteriormente à alimentação dos mesmos para o processo.

Na Figura 4 é utilizado um pré-reator para formação do acetaldeído através de uma reação convencional conforme foi anteriormente discutido. A corrente de destilado da coluna de destilação reativa contém água, álcool, e excesso de acetaldeído não reagido. Esta corrente pode ser recuperada e os componentes podem ser reciclados de volta para a corrente para obtenção da operação mais eficiente possível do processo. O acetaldeído é removido em primeiro lugar por destilação regular ou instantânea ("flash"), e em

seguida o etanol e a água são separados alternativamente mediante utilização de um sistema dedicado de separação de etanol-água envolvendo adsorção de oscilação de pressão com peneiras moleculares ou mediante retorno da mistura para o
5 separador de etanol-água em uma instalação de produção de etanol integrada. A reciclagem de reagentes não utilizados no processo aplica-se a todos os conceitos alternativos na invenção descrita. Por exemplo, quando é utilizado 1,1-DEE como agente formador de acetal conforme a ilustração da
10 Figura 3, dois componentes saem através do topo da coluna de destilação, o etanol e o 1,1-DEE. Estes dois componentes podem ser separados por destilação comum e os componentes individuais podem ser reciclados para o processo.

É pretendido que a descrição precedente seja
15 interpretada de forma meramente ilustrativa da presente invenção e que a presente invenção seja limitada somente pelas reivindicações que se encontram em anexo.

- REIVINDICAÇÕES -

1. PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL
COMO ÓLEO COMBUSTÍVEL, caracterizado por compreender:

reação, em um vaso fechado, de uma mistura
5 resultante da transesterificação parcial de um
triglicerídeo com um alcanol inferior contendo 1 até 6
átomos de carbono, a mistura compreendendo glicerol,
monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, éster de
ácido graxo transesterificado com alcanol inferior, e
10 excesso de alcanol, com um aldeído, uma cetona ou um diéter
contendo 1 até 20 átomos de carbono como agente formador de
acetal de glicerol na presença de um catalisador ácido
sólido em um vaso fechado a uma temperatura elevada para
formação de uma mistura do éster de ácido graxo e do acetal
15 do glicerol para provisão da composição.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado por o agente formador de acetal consistir em
acetaldéido.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
20 caracterizado por o éster de ácido graxo transesterificado
com alcanol inferior ser um éster metílico derivado de uma
transesterificação com metanol de um triglicerídeo de óleo
vegetal.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
25 caracterizado por o aldeído consistir em acetaldéido e o
éster de ácido graxo ser um éster metílico ou etílico.

derivado de uma transesterificação com metanol ou etanol de um triglicerídeo de óleo vegetal.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o processo ser
5 contínuo.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por compreender adicionalmente uma etapa prévia de transesterificação de um triglicerídeo com o alcanol para provisão da mistura.

10 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o processo com a etapa prévia ser contínuo.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o catalisador ácido
15 ser um catalisador ácido de resina.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o catalisador ácido de resina consistir em uma resina ácida ou um óxido metálico.

20 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4 e 10, caracterizado por compreender adicionalmente a etapa de adição do alcanol à mistura para reação com triglicerídeos não reagidos presentes na mistura.

25 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por o processo ser

realizado como uma destilação reativa contínua com remoção da composição à medida que a mesma é formada.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a mistura com éster de ácido graxo 5 compreender adicionalmente quantidades de impurezas de ácidos graxos livres e água.

13. PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO ÓLEO COMBUSTÍVEL, caracterizado por compreender a reação de uma mistura compreendendo 1,1-dimetóxietano ou 10 1,1-dietóxietano com glicerol em um éster de ácido graxo transesterificado com álcool inferior, em que o álcool contém 1 até 6 átomos de carbono, na presença de um catalisador ácido sólido em um vaso fechado, a uma temperatura elevada para formação de uma mistura do éster 15 de ácido graxo e um acetal do glicerol para provisão da composição.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por compreender adicionalmente uma etapa prévia adicional de reação de uma mistura de acetaldeído e 20 álcool etílico ou metílico para formação do 1,1-dimetóxietano ou 1,1-dietóxietano com subsequente remoção de água formada na reação da mistura.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 e 14, caracterizado por metanol ou etanol 25 serem separados da mistura.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 14 e 15; caracterizado por a reação se realizada a uma pressão de entre cerca de 1 atmosfera (1,033 kgf/cm²) e 27,2 atmosferas (28,103 kgf/cm²) (400 psig) e a uma temperatura entre cerca de 80° e 200° C.

5 17. APERFEIÇOAMENTO EM UM PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO COMBUSTÍVEL, a partir de um éster de ácido graxo transesterificado, o aperfeiçoamento sendo caracterizado por compreender:

10 (c) reação de metanol ou etanol com acetaldeído para formação de um 1,1-di-metóxietano ou 1,1-dietóxietano e água em uma mistura de reação;

(d) separação de água da mistura de reação; e

15 (e) reação da mistura de reação da etapa (b) com glicerol no éster de ácido graxo transesterificado da transesterificação para formação de 2-metil-4-hidróximetil 1,3-dioxolano no éster de ácido graxo transesterificado como a composição.

20 18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por a razão molar de metanol ou etanol para acetaldeído na etapa (a) ser de entre cerca de 1 para 1 e 4 para 1.

25 19. PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO ÓLEO COMBUSTÍVEL, caracterizado por compreender:

reação em um vaso fechado de uma mistura

compreendendo glicerol e um éster de ácido graxo transesterificado de alcanol inferior, em que o alcanol contém 1 até 6 átomos de carbono, com um aldeído, uma cetona ou um diéter contendo 1 até 20 átomos de carbono, 5 acetal como agente formador de glicerol na presença de um catalisador ácido sólido em um vaso fechado a uma temperatura elevada para formação de uma mistura do éster de ácido graxo e do acetal do glicerol para provisão da composição.

10 20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o agente formador de acetal consistir em acetaldeído.

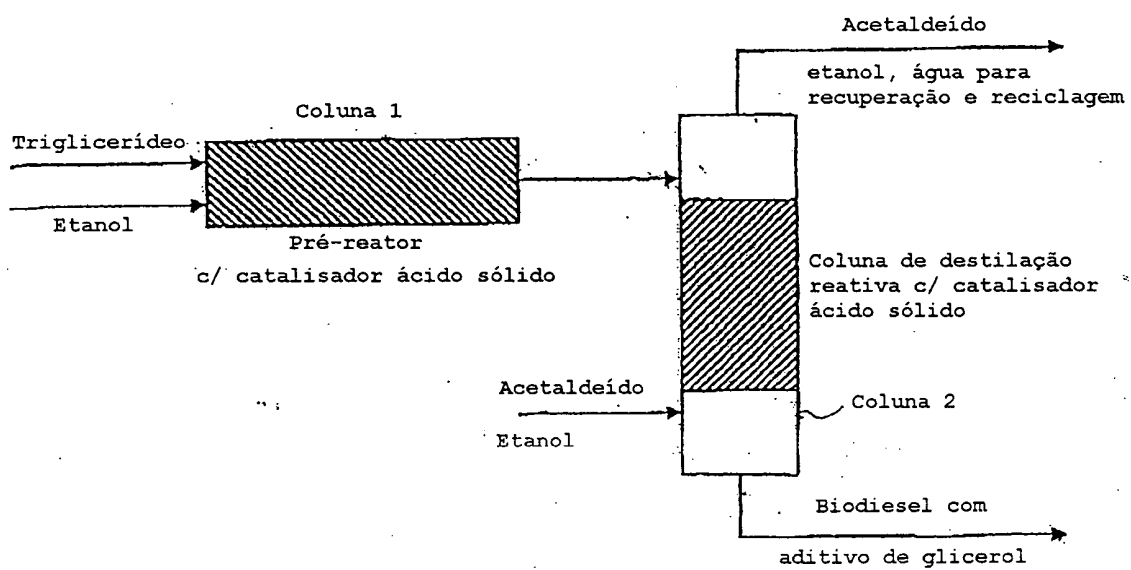


FIG. 1

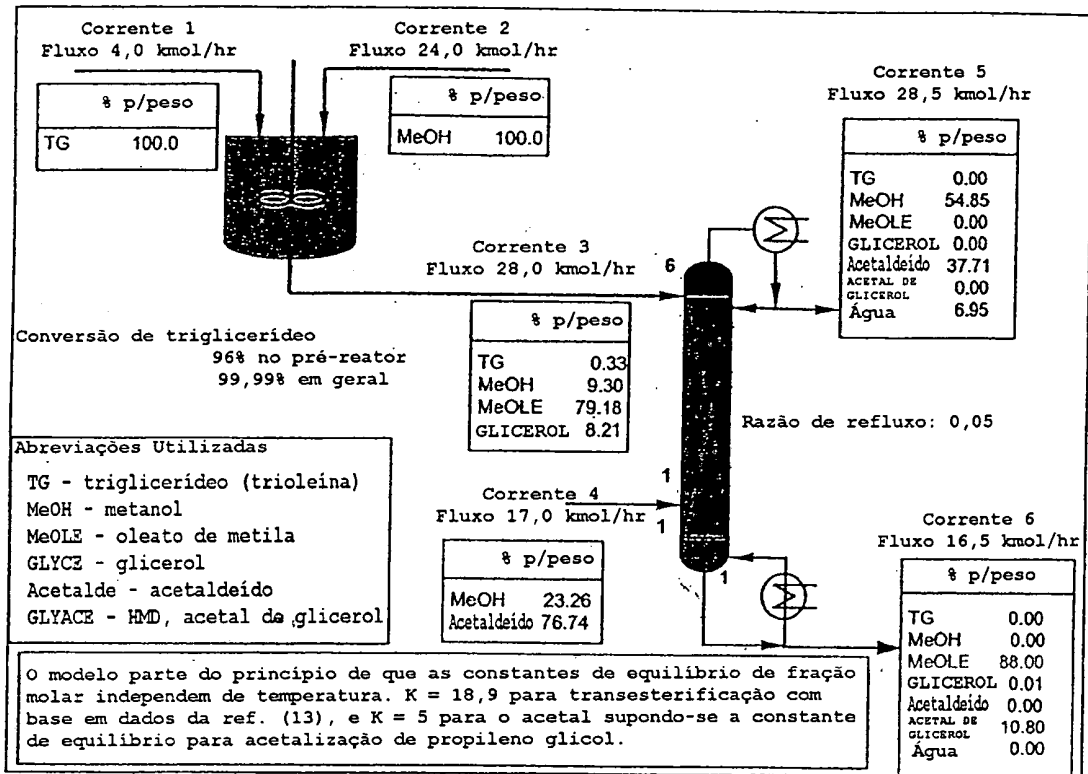


FIG. 2

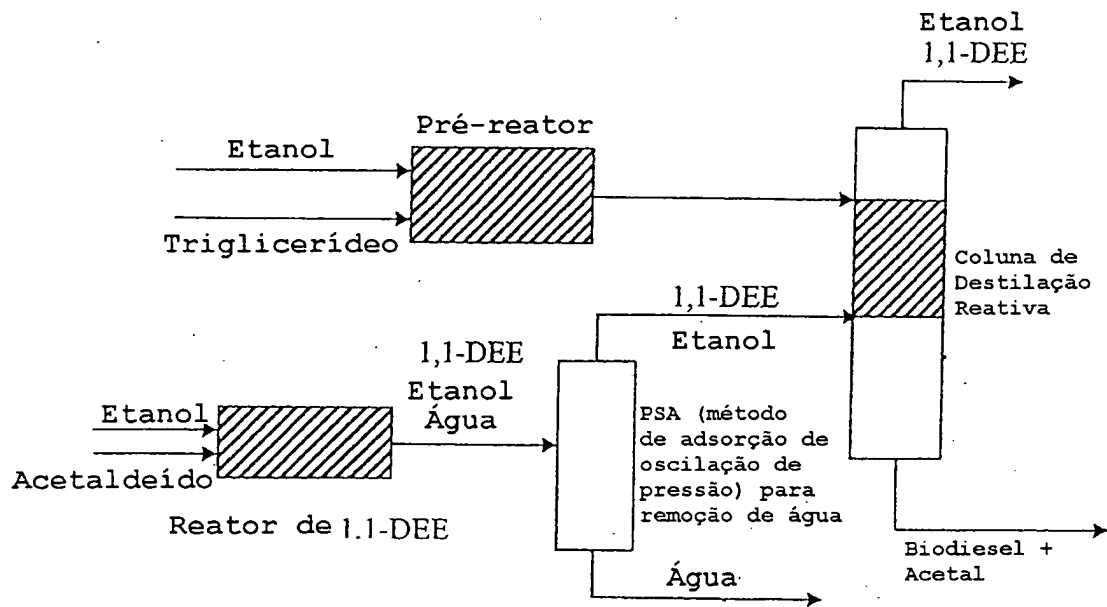


FIG. 3

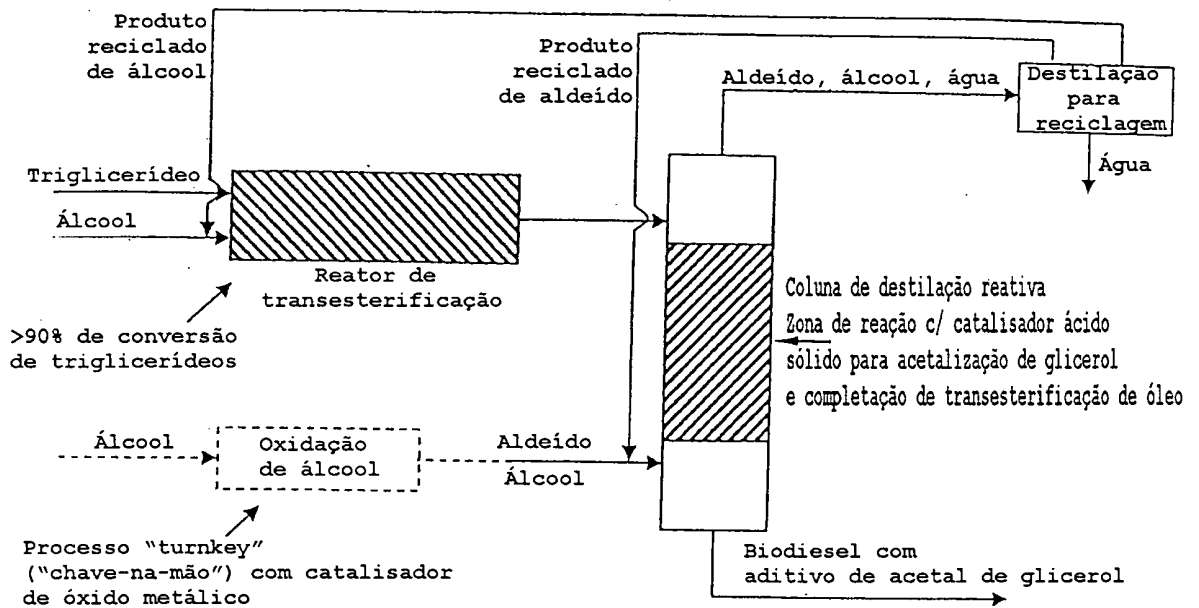


FIG. 4

- RESUMO -

PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO ÓLEO COMBUSTÍVEL, E APERFEIÇOAMENTO EM UM PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÚTIL COMO COMBUSTÍVEL

5 Trata-se de um processo para preparação de uma composição de óleo combustível (combustível diesel ou óleo de aquecimento) que consiste em uma mistura de um triglicerídeo de éster de ácido graxo transesterificado com alcanol e um acetal de glicerol. O processo prevê
10 preferencialmente uma etapa prévia de formação de pelo menos uma parte do triglicerídeo transesterificado com alcanol contendo o glicerol para utilização na formação do acetal de glicerol. A composição pode igualmente ser formada de uma reação de 1,1-dimetóxietano ou 1,1-
15 dietóxietano e glicerol para formação do acetal no triglicerídeo transesterificado com alcanol.

- REIVINDICAÇÕES -

1. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO UTILIZÁVEL COMO ÓLEO COMBUSTÍVEL, caracterizada por compreender:

5 reagir em um recipiente fechado uma mistura resultante a partir de transesterificação parcial de um tri-glicerídeo com um alcanol inferior contendo 1 a 6 átomos de carbono, a mistura compreendendo glicerol, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, éster de 10 ácido graxo transesterificado de alcanol inferior, e alcanol em excesso, com um aldeído, cetona ou diéter com tendo 1 a 20 átomos de carbono como um agente de formação de acetal de glicerol na presença de um catalisador de 15 ácido sólido em um recipiente fechado a uma temperatura elevada para formar uma mistura do éster de ácido graxo e acetal do glicerol para prover a composição.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o agente de formação de acetal ser um acetaldeído.

20 3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por éster de ácido graxo transesterificado de alcanol inferior ser um metil éster derivado de transesterificação de metanol de um triglicerídeo de óleo vegetal.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o aldeído ser acetaldeído e o éster de ácido graxo ser um éster de metil ou etil derivado a partir de um transesterificação de metanol e etanol de triglicerídeo de óleo vegetal.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o processo ser contínuo.

6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por adicionalmente compreender um pré-passo de transesterificação de um triglicerídeo com o alcanol para prover a mistura.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o processo com o pré-passo ser contínuo.

8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o catalisador ácido ser um catalisador ácido de resina.

9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o catalisador ácido de resina ser uma resina ácida ou óxido de metal.

10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4 e 10, caracterizado por adicionalmente compreender a etapa de adição de alcanol à mistura para reagir com triglicerídeos não reagidos presentes na

mistura.

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por o processo ser realizado como uma destilação reativa contínua com a remoção da composição de acordo com a formação da mesma.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a mistura com éster de ácido graxo adicionalmente compreender quantidades de impureza de ácidos graxos livres e água.

13. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO UTILIZÁVEL COMO ÓLEO COMBUSTÍVEL, caracterizada por compreender reagir uma mistura compreendendo 1,1-dimetoxietano ou 1,1-dietoxietano com glicerol em um éster de ácido graxo transestreificado de álcool inferior, sendo que o alcanol contém de 1 a 6 átomos de carbono, na presença de catalisador de ácido sólido em um recipiente fechado, a uma elevada temperatura para formar uma mistura do éster de ácido graxo e um acetal do glicerol para prover a composição.

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por compreender adicionalmente um pré-passo adicional de reação de uma mistura de acetaldeído e um álcool de etil- ou metil- para formar o 1,1-dimetoxietano ou 1,1-dietoxietano e então remover água formada na reação a partir da mistura.

15. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 e 14, caracterizado por o metanol e etanol serem separados da mistura.

5 16. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 e 15, caracterizado por a reação ser conduzida em uma pressão de entre cerca de 1 atmosfera e 27.2 atmosferas (400 psig) e a uma temperatura entre 80° a 200°C.

10 17. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO UTILIZÁVEL COMO UM COMBUSTÍVEL A PARTIR DE UM ÉSTER DE ÁCIDO GRAXO TRANSESTERIFICADO , o melhoramento sendo caracterizado por compreender:

15 (c) reagir metanol e etanol com acetaldeído para formar um 1,1-di-metoxietano ou 1,1-dietoxietano e água em uma mistura de reação;

(d) separa água da mistura de reação; e

(e) reagir a mistura de reação da etapa (b) com glicerol no éster de ácido graxo transesterificado a partir da transesterificação para formar 2-metil-4 hidroximetil
20 1,3 - dioxolano no éster de ácido graxo transesterificado como a composição.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por a razão de mole de metanol ou etanol para acetaldeído na etapa (a) ser entre cerca de 1 para 1 e 4

para 1.

19. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO UTILIZÁVEL COMO ÓLEO COMBUSTÍVEL, caracterizada por compreender:

5 reagir em um recipiente fechado uma mistura compreendendo glicerol e um éster de ácido graxo transesterificado de alcanol inferior, sendo que o alcanol contém de 1 a 6 átomos de carbono, com um aldeído, cetona ou diéter contendo 1 a 20 átomos de carbono, acetal como um
10 agente de formação de glicerol na presença de um catalisador de ácido sólido em um recipiente fechado a uma temperatura elevada para formar uma mistura do éster de ácido graxo e o acetal do glicerol para prover a composição.

15 20. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o agente de formação de acetal ser um acetaldeído.