



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

(11) PI 0703770-8 B1

(22) Data do Depósito: 09/11/2007

(45) Data de Concessão: 28/03/2017



(54) Título: MÉTODO PARA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES EM TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOIS ALIFÁTICOS C1-C4

(51) Int.Cl.: C07C 67/03; C07C 69/28; C07C 69/527; C10L 1/02

(30) Prioridade Unionista: 13/11/2006 US 60/858583

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY

(72) Inventor(es): RAJIV MANOHAR BANAVALI; GREGORY C. PIERCE

“MÉTODO PARA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES EM TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOIS ALIFÁTICOS C₁-C₄”

Fundamentos

Esta invenção no geral diz respeito a um método para esterificação de ácidos graxos livres em triglicerídeos com álcoois para produzir ésteres alquílicos de ácido graxo.

Preços altos de combustível e questões ambientais estão levando ao desenvolvimento de combustíveis alternativos, especialmente aqueles derivados de recursos renováveis. Um tal combustível, comumente conhecido como combustível “biodiesel”, contém ésteres metílicos de ácidos graxos, e é queimado em motores diesel. O combustível biodiesel é produzido da transesterificação de triglicerídeos, tais como óleos vegetais com álcoois, tipicamente com metanol. Entretanto, quantidades pequenas de ácidos graxos livres presentes em triglicerídeos causam problemas no processo de transesterificação, incluindo formação de espuma na mistura de reação. A técnica anterior divulga métodos para esterificação destes ácidos graxos livres, por exemplo, na WO 2006/064643. Entretanto, a técnica anterior mostra que resinas com um alto nível de reticulador são necessárias para catalisar a esterificação de ácidos graxos livres em triglicerídeos.

O problema tratado por esta invenção é encontrar um método melhorado para a esterificação de ácidos graxos livres em triglicerídeos.

Relatório da Invenção

A presente invenção é direcionada a um método para esterificação de ácidos graxos livres em triglicerídeos com álcoois alifáticos C₁-C₈ ou dióis; o dito método compreendendo as etapas de: (a) fornecer um catalisador compreendendo uma resina de troca de íon ácido tipo gel tendo 0,25% a 2,75% de reticulador; e (b) contatar o dito catalisador com uma mistura de reação compreendendo: (i) um triglicerídeo tendo pelo menos 1% de ácidos graxos livres; e (ii) um álcool alifático C₁-C₈ ou diol, sob condições

adequadas para esterificação.

Descrição detalhada

Todas as porcentagens são porcentagens em peso, e todas as temperaturas são em °C, a menos que de outro modo indicado. Porcentagens em peso de resina de troca de íon são fundamentadas em resina seca. Um grupo “alquila” é um grupo hidrocarbila saturado tendo de um a vinte átomos de carbono em um arranjo linear, ramificado ou cíclico. Em uma forma de realização preferida, grupos alquila são acíclicos. “Triglicerídeos” usados nesta invenção são gorduras ou óleos compreendendo triésteres de glicerina de ácidos graxos. Preferivelmente, triglicerídeos estão na forma de óleos vegetais, mas gorduras animais também podem ser usadas como um material de partida. Ácidos graxos são ácidos carboxílicos acíclicos alifáticos contendo de 8 a 20 átomos de carbono; tipicamente, eles contêm de 12 a 18 átomos de carbono. Com respeito às ligações carbono-carbono, os ácidos graxos podem ser saturados, monoinsaturados ou poliinsaturados (tipicamente 2 ou 3 ligações duplas carbono-carbono). Gorduras naturais também podem conter quantidades pequenas de outros ácidos graxos esterificados, ou livres, assim como quantidades pequenas (1 a 4%) de fosfolipídeos, por exemplo, lecitina, e quantidades muito pequenas (< 1%) de outros compostos, por exemplo, tocoferóis.

Em uma forma de realização da invenção, a mistura de reação é aquecida em uma faixa de temperatura de 40°C a 150°C durante pelo menos 15 minutos em contato com o catalisador. Alternativamente, a temperatura é pelo menos 50°C, alternativamente pelo menos 55°C, alternativamente pelo menos 60°C. Alternativamente, a temperatura é não maior do que 110°C, alternativamente não maior do que 90°C, alternativamente não maior do que 85°C, alternativamente não maior do que 80°C, alternativamente não maior do que 75°C. Quando a reação é realizada em um reator de batelada, preferivelmente o tempo de reação é pelo menos 0,5 hora, alternativamente

pelo menos 1 hora, alternativamente pelo menos 2 horas, alternativamente pelo menos 3 horas, alternativamente pelo menos 6 horas. Alternativamente, o tempo de reação não é maior do que 24 horas, alternativamente não maior do que 16 horas, alternativamente não maior do que 10 horas, alternativamente não maior do que 6 horas. Em uma forma de realização onde a temperatura é de 55 a 75°C, o tempo de reação é de 0,5 a 6 horas. O catalisador é removido da mistura de reação por filtração, centrifugação, ou qualquer outro método padrão para separar sólidos e líquidos. Quando a reação é realizada em um reator contínuo, preferivelmente o tempo de contato é de pelo menos 30 minutos, alternativamente pelo menos 45 minutos. Preferivelmente, o tempo de contato é de não mais do que 6 horas, alternativamente não mais do que 4 horas, alternativamente não mais do que 2 horas.

Em uma forma de realização da invenção, o triglicerídeo contém de 1% a 99% de ácidos graxos livres (não esterificados), alternativamente até 80%, alternativamente até 50%, alternativamente até 40%, alternativamente até 30%, alternativamente até 20%, alternativamente até 10%. Em uma forma de realização, o triglicerídeo contém pelo menos 1% de ácidos graxos livres, alternativamente pelo menos 2%, alternativamente pelo menos 3%, alternativamente pelo menos 5%. Em uma forma de realização da invenção, o triglicerídeo contém de 2% a 40% de ácidos graxos livres.

Em uma forma de realização da invenção, o álcool alifático C_1-C_8 ou diol é um álcool C_1-C_4 ; alternativamente ele é metanol, etanol ou n-butanol; alternativamente ele é metanol ou etanol; e o mais preferivelmente metanol. Em uma forma de realização da invenção, o álcool alifático C_1-C_8 ou diol é um diol C_1-C_8 , alternativamente um diol C_1-C_4 , por exemplo, etileno glicol. Em uma forma de realização da invenção, o álcool está presente em uma quantidade de pelo menos 1,1 equivalente com base em ácido graxo livre, alternativamente pelo menos 2 equivalentes, alternativamente pelo

menos 5 equivalentes, alternativamente pelo menos 10 equivalentes, alternativamente pelo menos 15 equivalentes. Em uma forma de realização da invenção, o álcool está presente em uma quantidade de não mais do que 25 equivalentes.

5 A resina de troca de íon usada na presente invenção é uma resina do tipo gel, não uma resina macrorreticular. Uma resina macrorreticular é uma resina tendo uma área de superfície de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ e um diâmetro de poro médio de $50 \text{ \AA}$ a $500 \text{ \AA}$; alternativamente uma área de superfície de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $80 \text{ m}^2/\text{g}$ e um diâmetro de poro médio de $100 \text{ \AA}$ a 300
10 $\text{ \AA}$. Resinas do tipo gel adequadas incluem, por exemplo, resinas acrílicas, resinas estirênicas, e combinações destas. As resinas contêm unidades polimerizadas de um monômero multietilenicamente insaturado (reticulador). Preferivelmente, o nível de reticulador na resina é de não mais do que 2,5%, alternativamente não mais do que 2,25%, alternativamente não mais do que
15 2%, alternativamente não mais do que 1,75%. Em uma forma de realização, o nível do reticulador é de pelo menos 0,5%, alternativamente pelo menos 0,75%, alternativamente pelo menos 1%. Preferivelmente, o tamanho de partícula médio da resina tipo gel é de $100 \text{ }\mu\text{m}$ a $2000 \text{ }\mu\text{m}$, mais preferivelmente de $200 \text{ }\mu\text{m}$ a $800 \text{ }\mu\text{m}$. Em uma forma de realização da
20 invenção, a resina de troca de íon compreende unidades polimerizadas de estireno e um reticulador, por exemplo, aromáticos de divinila; di-, tri- e tetra-(met)acrilatos ou (met)acrilamidas; éteres e ésteres de di-, tri- e tetra-alílicos; éteres polialílicos e polivinílicos de glicóis e polióis. Em uma forma de realização da invenção, o reticulador é dietilenicamente insaturado, por
25 exemplo, divinilbenzeno (DVB). Em uma forma de realização da invenção, a funcionalidade de ácido da resina de troca de íon compreende grupos ácido sulfônico, grupos do ácido carboxílico, grupos do ácido fosfórico ou uma mistura destes. Uma resina de troca de íon ácido típica tem de 0,4 a 8 meq/g de funcionalidade de ácido, em uma base seca, alternativamente pelo menos 2

meq/g, alternativamente pelo menos 4 meq/g. Preferivelmente, a funcionalidade de ácido está na forma de grupos ácido sulfônico. Em uma forma de realização da invenção, quando a reação é realizada em um reator de batelada, a resina está presente em uma quantidade de 0,1% a 20% (com base em peso seco da resina) da mistura de reação, alternativamente de 1% a 15%, alternativamente de 2% a 8%. A reação também pode ser realizada em um reator contínuo em que o catalisador é confinado ao reator, por exemplo, em um leito de catalisador.

Exemplos

Os dados para reação de esterificação são fundamentados na porcentagem de conversão de ácido graxo livre (FFA) ao éster metílico. O FFA usado nestes Exemplos é ácido esteárico de grau reagente, reforçado em óleo vegetal (óleo de canola de grau alimentício tendo < 0,1% de ácidos totais), com uma quantidade fixa de catalisador de fase sólida, refluxada em metanol durante 2, 4 ou 6 horas. As condições padrão são 8,2% de ácido esteárico (22,5 g), 73,6% de óleo (202,5 g), 18,2% de metanol (50 g), e 5% de resina seca (13,75 g). As condições de reação específicas são detalhadas no Exemplo 1. O procedimento esboçado no Exemplo 1 permaneceu constante por todo o estudo de esterificação. Variações no tipo de catalisador, quantidade de catalisador, e quantidade de FFA, foram todas conduzidas sob as mesmas condições experimentais como esboçado no Exemplo 1. Todas as reações subseqüentes usando óleos comercialmente disponíveis, tais como, óleo de frango da Europa e óleo de palma da Malásia, foram conduzidas sob as mesmas condições conforme Exemplo 1. A esterificação de FFA que foi separada de glicerol residual foi conduzida sob as mesmas condições listadas no Exemplo 1.

Exemplo 1: Esterificação de Ácido Esteárico em Óleo Vegetal

Em um frasco RB de 1L de quatro bocas equipado com um condensador Soxhlet contendo peneiras moleculares 3A ativadas de 50 g,

termômetro e agitador mecânico, foram adicionados leitos de catalisador de resina de troca de íon enxaguados com metanol (13,75 g, 5% em peso da mistura de reação). Óleo de canola (202,5 g, 0,23 mol de triglicerídeos) foi carregado ao frasco e agitação mecânica iniciou a 185 RPM. Depois, ácido esteárico (22,5 g; 0,079 mol, 8,2% de óleo) foi adicionado e o frasco foi aquecido por lâmpada infravermelha externa para atingir 60°C durante 20 minutos. A 60°C, metanol (50 g, 1,56 mol ou 20 equivalentes com base em FFA) foi carregado ao frasco. A mistura foi deixada atingir a temperatura de refluxo (~ 65 a 67°C) com agitação eficiente (235 rpm). O refluxo foi condensado através de um condensador de água e passado através das peneiras moleculares novamente no frasco.

A reação foi realizada a 65°C a 67°C (temperatura de refluxo) e pressão atmosférica durante 6 horas. Amostras foram tomadas em intervalos de 30 minutos, usando uma pipeta de polietileno de haste longa com furo pequeno para evitar a retirada de leitos de catalisador. As amostras foram filtradas através de filtro MILLIPORE PTFE de 0,45 µm em um frasco de vidro de uma onça (28,35 g) tarado. O peso da amostra foi registrado. Amostras foram separadas em duas fases, uma fase metanólica no topo contendo uma mistura de ésteres metílicos de ácido graxo e uma fase de fundo de ácido esteárico e óleo de canola principalmente não reagidos. Depois de 6 horas, a mistura foi esfriada a temperatura ambiente. O catalisador foi recuperado por filtração da fase orgânica. Uma amostra final da fase líquida foi tomada por análise e a mistura de óleo, metanol, ácido esteárico remanescente foi descartada.

Os Exemplos 2 a 36 são os mesmos como no Exemplo 1 exceto para variações no tipo e quantidade de catalisador, tipo de óleos, tipo e quantidade de FFA, como mencionado nas tabelas.

Método CG:

A análise de CG/MS da mistura de reação foi conduzida para

analisar quanto ao estearato de metila. A análise mostrou 100% de conversão em 120 minutos para uma resina tipo gel tendo teor de DVB de 2%.

As amostras da mistura de reação foram diluídas a 1% com THF. As amostras diluídas foram injetadas em um CG HP 5890 Series II com um Detector HP 5972 MS. A coluna de CG foi SUPELCO EQUITY 1, 30 m x 0,25 mm, com 0,25 µm de espessura da película. O injetor foi de 1 µl, dividido 22:1, com uma temperatura de injeção de 250°C. O gás portador foi o hélio, com velocidade linear de 32 cm/s @ 210°C em um modo de fluxo constante. A temperatura da estufa foi mantida a 210°C durante 8 minutos, com um declive de 15°C/min até 320°C durante uma retenção de 5 minutos.

A análise de CG/MS do óleo de canola de partida e mistura de reação foi conduzida para analisar quanto aos ésteres. A análise indicou a presença de uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos {mistura de biodiesel típica (ésteres metílicos de ácidos palmítico, esteárico, linoleico e linolênico, etc)} e a presença de ácido esteárico. A análise também revelou a presença de glicerol.

As Tabelas exibem rendimentos percentuais de estearato de metila, exceto para a Tabela 2, que exhibe a porcentagem de ácido esteárico inicial remanescente.

Tabela 1: Triagem de Catalisadores de Ácido Forte quanto à Esterificação.

Exemplo	Catalisador ¹	HMS (mm)	cap de p (meq/g)	cap de v (eq/L)	2 h	4 h	6 h
0	Controle	NA	NA	NA	0%	0%	0%
1	Gel - 2% de DVB	0,75	5,13	1,17	100%		
2	Gel - 0,5% de DVB	0,75	5,15	1,18	100%		
3	Gel - 1% de DVB	0,75	5,94	1,2	100%		
4	Gel - 2,5% de DVB	0,75	4,7	0,85	100%		
5	Gel - 1,5% DVB	0,75	5,5	1,18	100%		
6	Gel - 4% de DVB	0,75	5,6	1,54	37%	54%	67%
7	Gel - 4,5% de DVB	0,7	4,8	1,35	64%	81%	94%
8	MR - 7% de DVB	0,6	2,7	0,95	90%		
9	MR - 12% de DVB	0,68	3,1	1,17	75%		
10	MR - 12% de DVB	0,67	3,21	1,03	55%	80%	98%
11	MR - 18,5% de DVB	0,77	4,8	0,8	49%	80%	95%
12	MR - 18,5% de DVB						74%

13	MR - 12% de DVB						70%
14	MR - 80% DVB		3,2				67%
15	MR - 18,5% de DVB	0,82	5,2	1,9			58%
16	MR - 12% de DVB	0,72	5,4				55%
17	MR - 12% de DVB	0,7	4,8	1,7			54%
18	MR - 18,5% de DVB		4,7				46%
19	96% de H ₂ SO ₄	NA	NA	NA		87%	

1. MR = macrorreticular

Os catalisadores tiveram as propriedades seguintes: todos foram resinas estirênicas tendo grupos ácido sulfônico. O tamanho médio harmônico das pérolas de resina (HMS) e a capacidade de peso (cap de p) e capacidade de volume (cap de vol) são listados na Tabela 1.

Tabela 2: Desaparecimento de Ácido Graxo Livre na Reação de Esterificação

Exemplo	Resina	FFA/Óleo	0	30 min	1 h	2 h	4 h
20	Gel - 2% de DVB	esteárico/canola	8,2%	3,2%	1,5%	0,4%	0%
21	Gel - 2,5% de DVB	esteárico/canola	8,2%			1,3%	0,1%
22	Gel - 2% de DVB	Natural ¹ /frango	1,3%			0,1%	0%
23	Gel - 2% de DVB	Controle	0%				0%

1. Óleo de frango com o nível que ocorre naturalmente de FFA.

Tabela 3: Esterificação de Óleos Comerciais: Óleo de frango, Óleo de palma

Exemplo	Catalisador	Óleo	2 h	4 h	6 h
24	Gel-2% de DVB	Palma	82%	88%	99%
25	Gel - 2% de DVB	Frango	100%		
26	MR - 12% DVB	Frango	92%		

Acima óleos com FFA que ocorre naturalmente somente (palma - 4%, frango - 2%)

Tabela 4: Reciclagem de Resina - Tempo de Ciclo de 2 h -% de Conversão de FFA

Ex.	Resina	Óleo	1	2	3	4	5	6	8	10
27	Gel - 2% de DVB	Canola	100	100	100	100	100	100	100	100
28	MR - 7% de DVB	Canola	90	84		83				
29	MR - 18,5% de DVB	Canola	46	34				23		19
30	MR - 12% de DVB	Canola	75	20		10		5		2
31	Gel - 2% de DVB	Palma	76	73	81	81	82			
32	Gel - 2% de DVB	Frango	100	97	99	84	81			

Tabela 4A: Reciclagem de resina - Propriedades de catalisador novo *versus* 10^a reciclagem

Exemplo	Tipo	WB	PB	% de SOL	Cap de p	Cap de vol
27-C10	> 10 ciclos	100	99	19,4	5,08	0,65
	Novo	100	98	20,0	5,13	0,71

Tabela 5: Cinética da Reação

Ex.	Resina	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min
33	MR - 7% de DVB		46%		78%	84%	87%
34	MR - 12% de DVB		29%		43%	73%	83%
35	Gel - 2% de DVB	57%	70%	86%	100%		100%
36	Gel - 2,5% de DVB	41%	63%	80%	85%		100%

Os resultados destes experimentos mostram que as resinas de ácido sulfônico forte de DVB baixo (menos do que 3%), de fase de gel catalisam a reação de FFA ao éster metílico em um modo muito fácil, quantitativo, e seletivo e satisfaz todas as necessidades; cinética rápida, conversão total, e reciclagem de resina. Uma resina de cátion tipo gel levemente reticulada (2%), teve cinética de reação rápida (conversão em menos do que 1 hora), conversão completa (100%), e boa reciclagem de resina (nenhuma degradação na atividade mesmo depois de 10 ciclos). Os estudos com os óleos comerciais também parecem promissores, tanto em termos de cinética rápida quanto de reações completas.

Boa seletividade para a esterificação foi demonstrada analisando-se quanto ao subproduto de éter dimetílico, que não foi detectado, e pelo equilíbrio de massa que responde por essencialmente todos o ácido esteárico.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para esterificação de ácidos graxos livres em triglicerídeos com álcoois alifáticos C₁-C₄; o dito método caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

5 (a) fornecer um catalisador compreendendo uma resina de troca de íon ácido tipo gel tendo 0,5% a 2,5% de reticulador e funcionalidade de ácido sulfônico e que compreende unidades polimerizadas de estireno e um reticulador; e

10 (b) contatar o dito catalisador com uma mistura de reação compreendendo: (i) um triglicerídeo tendo 1% de ácidos graxos livres; e (ii) um álcool alifático C₁-C₄, em uma faixa de temperatura de 40°C a 110°C.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool alifático C₁-C₄ é metanol ou etanol e o álcool está presente em uma quantidade de pelo menos 2 equivalentes com base em ácido graxo livre.

15 3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a resina tem 1% a 2,5% de reticulador.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a resina tem um tamanho de partícula médio de 100 µm a 2000 µm.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação é aquecida em um reator de batelada em uma faixa de temperatura de 40°C a 90°C durante pelo menos 0,5 hora.

25 6. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação está em contato com o catalisador em um reator contínuo em uma faixa de temperatura de 40°C a 90°C durante 15 minutos até 6 horas.