



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

(21) **PI0901633-3 A2**

(22) Data de Depósito: 29/05/2009
(43) Data da Publicação: 13/07/2010
(RPI 2062)



(51) Int.Cl.:

C07C 67/02

C07C 51/493

C10C 1/19

C10G 3/00

C11C 3/04

(54) Título: **MÉTODO PARA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES EM TRIGLICERÍDEOS COM METANOL**

(30) Prioridade Unionista: 13/11/2008 US 61/199074

(73) Titular(es): Rohm and Haas Company

(72) Inventor(es): Alfred Karl Schultz, Rajiv Manohar Banavali,
Robert Tryon Hanlon

(57) Resumo: Método para esterificação de ácidos graxos livres com metanol. O método tem as etapas de: (a) contatar um catalisador de esterificação heterogêneo em um reator com uma mistura de reação compreendendo: (i) metanol e (ii) uma mistura de triglicerídeos compreendendo 70-99,8 % em peso de triglicerídeos e 0,2-30 % em peso de ácidos graxos livres, sob condições apropriadas para esterificação, para produzir uma corrente de produto; (b) separar água e metanol da corrente de produto para produzir uma corrente de produto seco; (c) contatar a corrente de produto seco com metanol para produzir uma fase rica em metanol e uma fase rica em triglicerídeos; e (d) separar a fase rica em metanol e reciclar a mesma ao reator.

“MÉTODO PARA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES EM TRIGLICERÍDEOS COM METANOL”

Fundamentos

Esta invenção refere-se geralmente a um método para a esterificação de ácidos graxos livres em triglicerídeos com metanol para produzir ésteres metílicos de ácido graxo.

Os preços elevados dos combustíveis e preocupações ambientes estão dirigindo o desenvolvimento de combustíveis alternativos, especialmente os derivados de recursos renováveis. Um tal combustível, comumente conhecido como combustível "biodiesel" contém alquila, geralmente ésteres metílicos de ácidos graxos, e é queimado em motores a diesel. O combustível biodiesel é produzido a partir da transesterificação de triglicerídeos, como óleos vegetais com álcoois, tipicamente com metanol. No entanto, quantidades pequenas de ácidos graxos livres presentes em triglicerídeos causam problemas no processo de transesterificação, incluindo espumação na mistura de reação. É essencial que os triglicerídeos submetidos a transesterificação contenham níveis muito baixos de ácidos graxos livres residuais, com frequência menos que 0,1%. A técnica anterior descreve métodos para a esterificação de ácidos graxos livres em um reator de fluxo ou um sistema reator de múltiplos estágios, por exemplo em DE19600025. No entanto, a técnica anterior não ensina um método capaz de esterificar ácidos graxos livres de modo eficiente nos níveis baixos desejados de ácidos graxos residuais.

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

Descrição da Invenção

A presente invenção é dirigida a um método para a esterificação de ácidos graxos livres em triglicerídeos com metanol; o referido

método compreendendo etapas de: (a) contatar um catalisador de esterificação heterogêneo em um reator com uma mistura de reação compreendendo: (i) metanol e (ii) uma mistura de triglicerídeos compreendendo 70-99,8 % em peso de triglicerídeos e 0,2-30 % em peso de ácidos graxos livres, sob condições apropriadas para esterificação, para produzir uma corrente de produto; (b) separar água e metanol da corrente de produto para produzir uma corrente de produto seco; (c) contatar a corrente de produto seco com metanol para produzir uma fase rica em metanol e uma fase rica em triglicerídeos; e (d) separar a fase rica em metanol e reciclar a mesma ao reator.

10 A invenção é ainda dirigida a um método para a esterificação de ácidos graxos livres em triglicerídeos com metanol; o referido método compreendendo as etapas de (a) contatar um catalisador de esterificação heterogêneo em um primeiro reator com uma mistura de reação compreendendo: (i) metanol e (ii) uma mistura de triglicerídeos
15 compreendendo 70-99,8 % em peso de triglicerídeos e 0,2 - 30 % em peso de ácidos graxos livres, sob condições apropriadas para esterificação, de modo a produzir uma primeira corrente de produto; (b) separar água e metanol da primeira corrente de produto para produzir uma primeira corrente de produto seco; (c) contatar a primeira corrente de produto seco com uma mistura
20 reciclada da etapa (f)compreendendo metanol para produzir uma primeira fase rica em metanol e uma primeira fase rica em triglicerídeos; (d) separar a primeira fase rica em metanol e reciclar a mesma para o primeiro reator; (e) contatar a primeira fase rica em triglicerídeos com um catalisador de esterificação heterogêneo em um segundo reator, sob condições apropriadas
25 para esterificação, para produzir uma segunda corrente de produto; e (f) separar a segunda corrente de produto em uma fase compreendendo metanol e uma segunda fase rica em triglicerídeos; e reciclar a fase compreendendo metanol para a etapa (c). Em algumas formas de realização da invenção, este método ainda compreende as etapas de: (g) contatar a segunda fase rica em

triglicerídeos com metanol para produzir uma segunda fase rica em metanol e uma fase de triglicerídeo final; e (h) separar a segunda fase rica em metanol e reciclar a mesma para o segundo reator.

Descrição Detalhada

5 Todas as porcentagens são porcentagens em peso (% em peso) e todas as temperaturas são em °C, salvo especificado em contrário. As porcentagens em peso da resina de troca iônica são baseadas em resina seca. Um grupo "alquila" é grupo hidrocarbila saturado tendo de um a vinte átomos de carbono em uma disposição linear, ramificada ou cíclica. Em uma forma
10 de realização preferida, os grupos alquila são acíclicos. "Triglicerídeos" usados nesta invenção são gorduras ou óleos compreendendo triésteres de glicerina de ácidos graxos. Preferivelmente, os triglicerídeos estão na forma de óleos vegetais, mas óleos animais também podem ser usados como um material de partida. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos alifáticos
15 acíclicos contendo de 8 a 22 átomos de carbono; tipicamente, eles contêm de 12 a 22 átomos de carbono. Com relação às ligações carbono-carbono, os ácidos graxos podem ser saturados, mono-insaturados ou poli-insaturados (tipicamente 2 ou 3 ligações duplas carbono-carbono. As gorduras naturais podem também conter quantidades pequenas de outros ácidos graxos
20 esterificados, ou livres, assim como quantidades pequenas (1-4%) de fosfolipídeos, por exemplo lecitina, e quantidades muito pequenas (< 1%) de outros compostos, por exemplo tocoferóis.

 O contato do metanol com a corrente de produto seco extrai ácido graxo livre residual da corrente de produto seco, assim diminuindo a
25 quantidade de transporte de ácido graxo livre para a próxima etapa de esterificação ou transesterificação. O método também recicla ácido graxo livre, aumentando a produção de éster metílico de ácido graxo. Em algumas formas de realização da invenção, o metanol está presente na mistura de reação da etapa (a) em uma quantidade de pelo menos 1,1 equivalentes com

base no ácido graxo livre, alternativamente pelo menos 2 equivalentes, alternativamente pelo menos 5 equivalentes, alternativamente pelo menos 10 equivalentes, alternativamente pelo menos 15 equivalentes,. Em algumas formas de realização da invenção, o metanol está presente em etapa (a) em uma quantidade de não mais que 25 equivalentes, alternativamente não mais do que 22 equivalentes. Em algumas formas de realização da invenção, substancialmente todo o metanol presente na mistura de reação na etapa (a) foi reciclado na etapa (d) a partir da extração da corrente de produto na etapa (c), isto é, o metanol a ser usado como um reagente é primeiro usado para extrair ácido graxo livre residual da corrente de produto. Em algumas formas de realização da invenção, pelo menos 70% do metanol presente na etapa (a) foi reciclado da etapa (d), alternativamente pelo menos 80%, alternativamente pelo menos 85%, alternativamente pelo menos 90%, alternativamente pelo menos 95%. A fase rica em metanol é a fase superior e a fase rica em triglicerídeos é a fase inferior. Preferivelmente, o líquido contendo metanol usado como um agente de extração na etapa (c) compreende pelo menos 90% metanol, alternativamente pelo menos 95%, alternativamente pelo menos 98%, alternativamente pelo menos 99%. Preferivelmente, o líquido contendo metanol compreende não mais que 0,2% água, alternativamente não mais que 0,1%, alternativamente não mais que 0,05%, alternativamente não mais que 0,03%, alternativamente não mais que 0,02%. Nestas formas de realização usando dois reatores, e onde uma segunda corrente de produto é separada em uma fase compreendendo metanol e uma segunda fase rica em triglicerídeos, e a fase metanol é reciclada e contatada com a corrente de produto seco do primeiro reator, como um agente de extração, o líquido usado como um agente de extração também contém os ácidos graxos livres, e traços de outras espécies, por exemplo ésteres metílicos de ácido graxo, água e triglicerídeos. Em outras formas de realização, o metanol novo é contatado com a corrente de produto seco como um agente de extração.

Em algumas formas de realização da invenção, o método ainda compreende etapas adicionais de: (e) separar água e metanol da segunda corrente de produto para produzir uma segunda corrente de produto seco; (f) contatar a segunda corrente de produto seco com metanol para produzir uma
5 segunda fase rica em metanol e uma segunda fase rica em triglicerídeos; e (g) separar a segunda fase rica em metanol e reciclar a mesma para o segundo reator.

Em algumas formas de realização da invenção, o peso do metanol adicionado como um agente de extração para a corrente de produto
10 de um reator na etapa (c) é de 3% a 50% do peso total da corrente de produto seco e metanol, alternativamente pelo menos 5%, alternativamente pelo menos 10%, alternativamente não mais que 40%, alternativamente não mais que 30%, alternativamente não mais que 25%. A quantidade de metanol pode
15 variar consideravelmente dependendo tanto do nível de ácido graxo livre no triglicerídeo e a relação estequiométrica desejada de metanol para ácido graxo livre, e a quantidade pode ser calculada facilmente a partir destes parâmetros.

Preferivelmente, reatores contínuos são usados no método desta invenção, apesar de reatores em batelada poderem ser também usados. Os reatores contínuos apropriados incluem, por exemplo reatores de leito
20 compactado, reatores de tanque agitado contínuo, reatores de coluna, etc. Preferivelmente, os reatores são configurados como reatores de fluxo em co-corrente, isto é, o ácido graxo e metanol passam através do reator na mesma direção. Em algumas formas de realização da invenção, se tem mais de um reator, alternativamente mais do que dois, em alguns casos até cinco reatores,
25 com separação de água das correntes de produto entre os reatores. O método desta invenção pode ser usado para alguns ou todos os reatores. Tipicamente, a corrente de produto do último reator é enviada para um processo de transesterificação, onde ela é contatada com um catalisador de transesterificação e um álcool, preferivelmente após separar a água. Os

álcoois preferidos para transesterificação são álcoois C_1 - C_4 , preferivelmente metanol e etanol, o mais preferivelmente metanol.

A separação de água da corrente de produto é obtida usando qualquer tecnologia conhecida. Os exemplos incluem, por exemplo

5 evaporação em pressão atmosférica ou reduzida e separação mecânica de uma fase rica em água. Em algumas formas de realização da invenção o nível de água da corrente de produto é reduzido e pelo menos 50%, alternativamente pelo menos 60 %, alternativamente pelo menos 70 %, alternativamente pelo menos 80%, alternativamente pelo menos 90%, alternativamente pelo menos

10 95%, alternativamente pelo menos 98%, alternativamente pelo menos 99%. Em algumas formas de realização em que a mistura de triglicerídeos da etapa (a) contém um triglicerídeos e 4-15 % em peso de ácidos graxos, o nível de água na corrente de produto é reduzido em não mais que 0,3 % em peso, alternativamente não mais que 0,2 % em peso, alternativamente não mais que

15 0,1 % em peso, alternativamente não mais que 0,05 % em peso, alternativamente não mais que 0,02 % em peso. Em algumas formas de realização da invenção, em que a corrente de produto é submetida a transesterificação após extração com metanol, metanol adicional pode ser adicionado à corrente de produto para prover metanol em excesso suficiente

20 para facilitar a transesterificação.

Em algumas formas de realização da invenção, a mistura de reação é aquecida em uma faixa de temperatura de 40 °C a 160 °C durante pelo menos 15 min em contato com o catalisador. Alternativamente, a temperatura é pelo menos 50 °C, alternativamente pelo menos 55 °C,

25 alternativamente pelo menos 60 °C, alternativamente pelo menos 70 °C. Alternativamente, a temperatura não é maior do que 120 °C, alternativamente não é maior do que 110 °C, alternativamente não é maior do que 90 °C, alternativamente não é maior do que 85 °C, alternativamente não é maior do que 80 °C, alternativamente não é maior do que 75 °C. Tipicamente, a reação

é realizada em um reator de fluxo, e preferivelmente o tempo de contato é de pelo menos 30 min, alternativamente pelo menos 45 min. Preferivelmente, o tempo de contato não é maior do que 6 horas, alternativamente não é maior do que 4 h, alternativamente não é maior do que 2 h. Em algumas formas de realização da invenção, em que o álcool é metanol, a reação é realizada a 70 °C a 110 °C sob pressão, alternativamente de 75 °C a 100 °C. O tempo de contato é definido aqui como o comprimento do reator dividido pela velocidade de fluxo linear no reator.

Em algumas formas de realização da invenção, a mistura de triglicerídeos da etapa (a) contém 75% a 99,5% triglicerídeos, e 0,5 % a 25% de ácidos graxos livres. Em algumas formas de realização da invenção, esta mistura contém 80% a 99,5% de triglicerídeos e de 0,5% a 20% de ácidos graxos livres (não esterificados). Em algumas formas de realização da invenção, a mistura contém um triglicerídeo e não mais que 15% de ácidos graxos livres, alternativamente não mais que 12%, alternativamente não mais que 10%. Em algumas formas de realização, a mistura contém um triglicerídeo e pelo menos 0,5% de ácidos graxos livres, alternativamente pelo menos 1% de ácidos graxos livres, alternativamente pelo menos 2%, alternativamente pelo menos 3%, alternativamente pelo menos 4%, alternativamente pelo menos 5%. Os teores de ácidos graxos livres na alimentação para os reatores subsequentes irão como evidente ser bem menores do que os na alimentação para o primeiro reator devido à conversão da maior parte do ácido graxo livre para o éster no primeiro reator. Em algumas formas de realização da invenção, a mistura de triglicerídeos alimentada para o segundo reator compreende de 0,08% a 3% de ácidos graxos livres, alternativamente de 0,1% a 2%.

O contato do metanol com as correntes de produto secado ou fases ricas em triglicerídeos e separação das fases resultantes tipicamente é feito em equipamento de extração líquido-líquido convencional, por exemplo,

um misturador-assentador ou uma coluna de extração líquido-líquido.

Em algumas formas de realização da invenção, em que reatores múltiplos são usados, a corrente de produto seco de cada reator é contatada com metanol. Em algumas formas de realização, a fase rica em metanol de cada reator é retro-reciclada para o mesmo reator. Em algumas formas de realização, a fase rica em metanol do último reator é reciclada para um reator anterior. Em algumas formas de realização, metanol e água não são separados da corrente de produto do último reator, mas ao contrário uma fase rica em metanol da corrente de produto é reciclada e contatada com a corrente de produto seco de um reator anterior. Em tais casos, preferivelmente a fase rica em triglicerídeos do último reator é contatada com metanol e a fase rica em metanol desta extração é reciclada para o último reator.

Os catalisadores de esterificação heterogêneos apropriados incluem, por exemplo, resinas de troca iônica ácida (por exemplo uma resina de troca catiônica forte na forma de hidrogênio), zeólito na forma de ácido, ácidos de Lewis, catalisadores contendo estanho heterogêneos e combinações dos mesmos. O catalisador usado em cada reator pode ser igual ou diferente.

Em algumas formas de realização da invenção, o catalisador de esterificação heterogêneo é uma resina de troca iônica ácida de tipo gel tendo 0,5% a 2,75% de reticulador. Nestas formas de realização, a resina não é uma resina macrorreticular, que é uma resina tendo uma área de superfície de 25 m²/g a 200 m²/g e um diâmetro de poro médio de 50 Å a 500 Å; alternativamente uma área de superfície de 30 m²/g a 80 m²/g e um diâmetro de poro médio de 100 Å a 300 Å. As resinas de tipo gel apropriadas incluem, por exemplo, resinas acrílicas, resinas estirênicas, e combinações das mesmas. As resinas contém unidades polimerizadas de um monômero multietilenicamente insaturado (reticulador). Preferivelmente, o nível de reticulador na resina não é maior que 2,5%, alternativamente não maior do que 2,25%, alternativamente não maior que 2%, alternativamente não maior

que 1,75%. Em algumas formas de realização, o nível de reticulador é pelo menos 0,75%, alternativamente pelo menos 1%, alternativamente pelo menos 1,25%. Preferivelmente, o tamanho médio de partícula da resina de gel é de 100 μm a 2000 μm , mais preferivelmente de 200 μm a 800 μm . Em algumas formas de realização da invenção, a resina de troca iônica 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- alila, éteres de polialila e polivinila de glicóis e polióis. Em algumas formas de realização da invenção, o reticulador é dietilenicamente insaturado, por exemplo divinilbenzeno (DVB). Em algumas formas de realização da invenção, a funcionalidade de ácido da resina de troca iônica compreende grupos de ácido sulfônico, grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido fosfórico, ou uma mistura dos mesmos. Uma resina de troca iônica ácida 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 de ácido sulfônico.

Exemplo

Para simular um produto de reator de estágio único resultante da conversão de 95% de ácido graxo livre a 10 % em peso em 90 % em peso de triglicerídeos, 100 partes (em peso) de óleo de canola, 0,55 partes de ácido graxo livre (ácido oléico), 11 partes de éster metílico de ácido graxo (oleato de metila) foram misturados. Não foi incluída água para simular evaporação anterior de água produto. Então, 50 partes metanol foram adicionadas a esta mistura. Após agitar e assentar, as amostras de líquido foram tomadas e analisadas por cromatografia a gás das fases ricas em metanol (topo) e rica em óleo (fundo) resultantes. A relação de ácido graxo livre na fase rica em metanol para o ácido graxo livre na fase rica em óleo foi de 1,3/0,6, ou 2,2, enquanto a relação correspondente de éster metílico de ácido graxo foi de

0,1/7,0, ou 0,01. Assim, a extração de uma corrente de produto secada com metanol irá remover o ácido graxo livre indesejado e reciclagem do mesmo irá contribuir para a produção do éster metílico de ácido graxo desejado, e isto pode ser feito sem remover quantidades significantes de éster metílico de ácido graxo da corrente de produto. Este resultado não poderia ter sido previsto no início. Para qualquer triglicerídeo em particular contendo ácidos graxos livres, a utilidade da presente invenção pode ser determinada facilmente deste modo.

	Glicerídeos % em peso	ácido graxo livre % em peso	éster metílico de ácido graxo % em peso
Fase rica em metanol (topo)	0	1,3	0,1
Fase rica em óleo (fundo)	82,8	0,6	7,0

REIVINDICAÇÕES

1. Método para esterificação de ácidos graxos livres em triglicerídeos com metanol, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

5 (a) contatar um catalisador de esterificação heterogêneo em um reator com uma mistura de reação compreendendo: (i) metanol e (ii) uma mistura de triglicerídeos compreendendo 70-99,8 % em peso de triglicerídeos e 0,2-30 % em peso de ácidos graxos livres, sob condições apropriadas para esterificação, para produzir uma corrente de produto;

10 (b) separar água e metanol da corrente de produto para produzir uma corrente de produto seco;

 (c) contatar a corrente de produto seco com metanol para produzir uma fase rica em metanol e uma fase rica em triglicerídeos; e

 (d) separar a fase rica em metanol e reciclar a mesma ao reator.

15 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de triglicerídeos compreende 80% a 99,5% de triglicerídeos e de 0,5 % em peso a 20 % em peso de ácidos graxos livres.

 3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o teor de água da corrente de produto é reduzido em pelo menos
20 70 % em peso.

 4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a fase rica em triglicerídeos é contatada com um catalisador de esterificação heterogêneo em um segundo reator, sob condições apropriadas para esterificação, de modo a produzir uma segunda corrente de produto.

25 5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a primeira corrente de produto seco é contatada com uma quantidade de metanol de 3 % em peso a 40 % em peso de um total da corrente de produto seco e metanol.

 6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo

fato de compreender as etapas adicionais de:

(e) separar água e metanol da segunda corrente de produto para produzir uma segunda corrente de produto seco;

5 (f) contatar a segunda corrente de produto seco com metanol para produzir uma segunda fase rica em metanol e uma segunda fase rica em triglicerídeos; e

(g) separar a segunda fase rica em metanol e reciclar a mesma para o segundo reator.

10 7. Método para esterificação de ácidos graxos livres em triglicerídeos com metanol; caracterizado pelo fato de compreender as etapas de

(a) contatar um catalisador de esterificação heterogêneo em um primeiro reator com uma mistura de reação compreendendo: (i) metanol e (ii) uma mistura de triglicerídeos compreendendo 70-99,8 % em peso de triglicerídeos e 0,2 - 30 % em peso de ácidos graxos livres, sob condições
15 apropriadas para esterificação, de modo a produzir uma primeira corrente de produto;

(b) separar água e metanol da primeira corrente de produto para produzir uma primeira corrente de produto seco;

20 (c) contatar a primeira corrente de produto seco com uma mistura reciclada da etapa (f) compreendendo metanol para produzir uma primeira fase rica em metanol e uma primeira fase rica em triglicerídeos;

(d) separar a primeira fase rica em metanol e reciclar a mesma para o primeiro reator;

25 (e) contatar a primeira fase rica em triglicerídeos com um catalisador de esterificação heterogêneo em um segundo reator, sob condições apropriadas para esterificação, para produzir uma segunda corrente de produto; e

(f) separar a segunda corrente de produto em uma fase

compreendendo metanol e uma segunda fase rica em triglicerídeos; e reciclar a fase compreendendo metanol para a etapa (c).

5 8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a fase de triglicerídeo final é contatada com um álcool em um terceiro reator sob condições apropriadas para transesterificação.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a mistura de triglicerídeos compreende 80% a 99,5% de triglicerídeos e de 0,5 % em peso a 20 % em peso de ácidos graxos livres.

10 10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de ainda compreender as etapas de:

(g) contatar a segunda fase rica em triglicerídeo com metanol para produzir uma segunda fase rica em metanol e uma fase de triglicerídeo final; e

15 (h) separar a segunda fase rica em metanol e reciclar a mesma para o segundo reator.

RESUMO

P10901633-3

“MÉTODO PARA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES EM TRIGLICERÍDEOS COM METANOL”

Método para esterificação de ácidos graxos livres com metanol. O método tem as etapas de: (a) contatar um catalisador de esterificação heterogêneo em um reator com uma mistura de reação compreendendo: (i) metanol e (ii) uma mistura de triglicerídeos compreendendo 70-99,8 % em peso de triglicerídeos e 0,2-30 % em peso de ácidos graxos livres, sob condições apropriadas para esterificação, para produzir uma corrente de produto; (b) separar água e metanol da corrente de produto para produzir uma corrente de produto seco; (c) contatar a corrente de produto seco com metanol para produzir uma fase rica em metanol e uma fase rica em triglicerídeos; e (d) separar a fase rica em metanol e reciclar a mesma ao reator.