



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

**(11) PI 0611048-7 B1**

**(22) Data do Depósito:** 18/04/2006

**(45) Data de Concessão:** 05/07/2016



---

**(54) Título:** MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM ÉSTER ALQUÍLICO

**(51) Int.Cl.:** C07C 51/43

**(30) Prioridade Unionista:** 06/05/2005 US 11/123,607

**(73) Titular(es):** BATTELLE ENERGY ALLIANCE, LLC

**(72) Inventor(es):** DANIEL GINOSAR, ROBERT V. FOX, LUCIA M. PETKOVIC

## **MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM ÉSTER ALQUÍLICO**

### **PEDIDOS CORRELATOS**

[001] Esse pedido reivindica o benefício do Pedido US não provisório número 11.123.607, depositado em 6 de maio de 2005, intitulado PRODUCTION OF BIODIESEL USING EXPANDED GAS SOLVENTS, que é incorporado aqui como referência em sua totalidade.

### **DIREITOS GOVERNAMENTAIS**

[002] O Governo dos Estados Unidos da América detém determinados direitos com relação a essa invenção de acordo com o Contrato número DE-AC07-051D14517 entre o United States Department of Energy e Battelle Energy Alliance, LLC.

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

[003] A presente invenção se refere a um método para aperfeiçoar a razão de uma reação de transesterificação ou de esterificação usada na produção de biodiesel e separação a jusante subsequente do biodiesel. Mais especificamente, a presente invenção se refere ao emprego de um solvente expandido em gás para aperfeiçoar a razão de reação e a separação a jusante subsequente.

### **HISTÓRICO DA INVENÇÃO**

[004] O biodiesel vem sendo o alvo de muita investigação como uma alternativa para o combustível diesel de petróleo. Conforme usado aqui, o termo "biodiesel" se refere a um oxigenato de combustível à base de éster que é derivado de uma fonte biológica. O biodiesel é usado como uma alternativa para ou um aditivo ao combustível diesel de petróleo em automóveis ou outros veículos. O biodiesel é tipicamente produzido de um material de partida de

triglicerídeo ou um material de partida de ácido graxo por uma reação de transesterificação ou reação de esterificação, respectivamente. De modo geral, o triglicerídeo é reagido ou transesterificado com um álcool para produzir glicerol (também conhecido como glicerina) e um éster alquílico correspondente do triglicerídeo. De modo semelhante, o ácido graxo é reagido ou esterificado com um álcool, para produzir um éster alquílico correspondente de ácido graxo. Grandes quantidades de triglicerídeo e de materiais de partida de ácido graxo estão disponíveis de fontes baratas, tais como, gorduras ou óleos. Contudo, uma vez que essas gorduras ou óleos são muito viscosos para uso diretamente como o combustível biodiesel, os triglicerídeos ou ácidos graxos são transesterificados ou esterificados para produzir o éster alquílico correspondente, que possui uma viscosidade inferior em relação aquela do material de partida. Como tal, o éster alquílico correspondente é capaz de ser empregado como o combustível biodiesel.

[005] A transesterificação do triglicerídeo (ou a esterificação do ácido graxo) é conduzida com um excesso de álcool na presença de um catalisador. Uma vez que o álcool é imiscível com o triglicerídeo ou o material de partida do ácido graxo, uma razão de reação é limitada pela razão de mistura dos materiais de partida. Conforme a reação de transesterificação prossegue, dois produtos são formados, o éster alquílico e o glicerol. Uma fase inclui o éster alquílico e a outra fase inclui o glicerol. As fases líquidas são deixadas assentar por tempo suficiente e se separam antes das etapas de processamento adicionais serem conduzidas para purificar o éster alquílico do glicerol. Se

grandes quantidades de glicerol permanecerem na fase éster alquílico, a qualidade do combustível biodiesel será diminuída. De modo semelhante, a qualidade do glicerol é diminuída se o glicerol for contaminado com éster alquílico. Problemas significativos surgem na separação de duas fases, porque as fases são separadas pela gravidade e a separação produz grandes quantidades de água residual, o que aumenta o custo e complexidade do processo. O processo é também longo e requer várias horas para processar cada batelada de triglicerídeo ou de material de partida de ácido graxo.

[006] De modo a aperfeiçoar a razão de reação, fluidos supercríticos foram usados para dissolver os materiais de partida em uma fase crítica simples. Conforme revelado no Pedido Internacional WO 00/05327 de Ginosar e col., o álcool e o triglicerídeo (ou o ácido graxo) são solvatados em um fluido crítico, que fornece uma fase simples onde ocorre a reação. Contudo, de modo que a reação prossiga, as condições de temperatura e pressão devem ser suficientemente altas para manter o fluido na fase crítica. Portanto, a reação requer temperaturas e pressões elevadas e/ou fluxos de solvente.

[007] Deve ser desejável aumentar a razão da reação de transesterificação ou reação de esterificação e aperfeiçoar a separação do éster alquílico de outros produtos da reação.

#### BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[008] A presente invenção se refere a um método para produzir um éster alquílico. O método compreende provisão de uma mistura de reação compreendendo um álcool e um

triglicerídeo ou ácido graxo. Cada um dentre o álcool e triglicerídeo ou ácido graxo pode ser provido em uma fase líquida. Um gás de expansão é dissolvido no álcool. O álcool é reagido com o triglicerídeo ou ácido graxo em uma fase simples para produzir o éster alquílico. O gás de expansão pode ser um gás de expansão apolar que é dissolvido no álcool. O gás de expansão apolar pode ser selecionado do grupo consistindo em dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano, etileno, propileno, butileno, penteno, isômeros dos mesmos e misturas dos mesmos. A mistura de reação pode ser mantida a uma temperatura abaixo, em ou acima da temperatura crítica do gás de expansão a uma pressão abaixo, em ou acima da pressão crítica do gás de expansão. Por exemplo, a temperatura da mistura de reação pode ser mantida de aproximadamente 10°C a aproximadamente 200°C. A pressão da mistura de reação pode ser mantida de aproximadamente 1.480,28 kPa (200 psig) a aproximadamente 34.575,11 kPa (5000 psig).

[009] Pelo menos uma dentre temperatura e pressão pode ser ajustada, tal como por diminuição, para separar o éster alquílico de pelo menos um dentre o gás de expansão, glicerol e álcool em excesso. Pelo menos um dentre temperatura e pressão pode também ser ajustado, tal como por abaixamento de pelo menos uma dentre temperatura e pressão para a temperatura ambiente e pressão ambiente, para recuperar o gás de expansão.

[010] A presente invenção também se refere a um método para produzir um éster alquílico que compreende dissolução de um gás de expansão em um álcool para formar um solvente

expandido em gás, contatando o solvente expandido no gás com um triglicerídeo ou um ácido graxo e reagindo o álcool e triglicerídeo ou ácido graxo em uma fase simples para formar o éster alquílico.

#### BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

[011] Embora o relatório descritivo termine com as reivindicações especificamente ressaltando e reivindicando distintamente o que é considerado como a presente invenção, as vantagens dessa invenção podem ser mais prontamente obtidas da descrição que se segue da invenção, quando lida em conjunto com os desenhos anexos, onde:

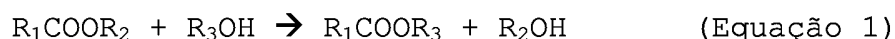
[012] A figura 1 é uma ilustração esquemática de uma modalidade de um sistema para produção de éster alquílico de acordo com a presente invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[013] Um solvente expandido em gás é empregado para aperfeiçoar a razão da reação para produção de biodiesel. O solvente expandido em gás também provê um método para melhorar a qualidade do produto de uma reação de esterificação ou reação de transesterificação que produz biodiesel. Conforme usado aqui, o termo "solvente expandido em gás" se refere a um líquido onde a quantidade do gás expandido é dissolvida. O solvente expandido em gás é também usado para aperfeiçoar a separação do biodiesel de outros produtos de reação. Dissolvendo-se o gás de expansão dentro do líquido, o volume do líquido pode ser aumentado e as propriedades do solvente expandido em gás podem ser alteradas, de modo que a razão de reação é aumentada. O gás de expansão pode ser subsequenteemente recuperado do solvente expandido em gás para ajudar na separação do

biodiesel de outros produtos de reação.

[014] O biodiesel produzido usando o solvente expandido em gás pode ser um éster alquílico ou uma mistura de ésteres alquílicos, dependendo da pureza dos materiais de partida que forem usados. O biodiesel pode ser uma mistura de ésteres alquílicos, que dependem da fonte de óleo usada como o material de partida. Portanto, conforme usado aqui, o termo "éster alquílico" engloba um tipo simples de éster alquílico ou uma mistura de tipos diferentes de ésteres alquílicos. Um éster alquílico de um glicerídeo pode ser produzido por uma reação de transesterificação onde um álcool é reagido com um glicerídeo. Alternativamente, um éster alquílico de um ácido graxo pode ser produzido por uma reação de esterificação onde um álcool é reagido com um ácido graxo. Cada um dentre álcool e o triglicerídeo ou ácido graxo está presente em uma fase líquida na reação. A reação química para produzir o éster alquila é mostrada na Equação 1:



[015] Na reação, o éster orgânico,  $R_1COOR_2$ , é reagido com o álcool,  $R_3OH$ , para produzir o éster orgânico,  $R_1COOR_3$  e o álcool,  $R_2OH$ .  $R_1$  pode ser uma cadeia de hidrocarboneto alifática possuindo de quatro a trinta e seis átomos de carbono.  $R_2$  pode ser glicerol ou outra cadeia de hidrocarboneto alifática possuindo de quatro a trinta e seis átomos de carbono.  $R_2$  é ligado ao  $R_1$  através de uma ligação éster ("COO").  $R_1COOR_2$  pode ser um acilglicerol, gordura, óleo, cera ou ácido graxo. O acilglicerol pode ser mono, di ou trissubstituído incluindo, porém não limitado a um monoglicerídeo, diglicerídeo ou triglicerídeo. Se

$R_1COOR_2$  for um monoglicerídeo, diglicerídeo ou triglicerídeo, gordura ou óleo,  $R_1$  pode ser uma cadeia de hidrocarboneto alifático ( $C_4$  a  $C_{36}$ ) e  $R_2$  pode ser glicerol. Se  $R_1COOR_2$  for um ácido graxo,  $R_1$  pode ser uma cadeia hidrocarboneto alifático ( $C_4$  a  $C_{36}$ ) e  $R_2$  pode ser hidrogênio ou um metal (isto é,  $R_2$  é o sal do ácido graxo ( $R_1COO^{\text{M}^+}$ )).  $R_1COOR_2$  pode incluir também um ácido graxo livre ( $R_1COO^-$ ). Se  $R_1COOR_2$  for uma cera,  $R_1$  pode ser uma cadeia hidrocarboneto alifático ligada ao  $R_2$  através da ligação éster. Em uma modalidade,  $R_1COOR_2$  é um triglicerídeo, tal como um triglicerídeo de óleo vegetal, óleo de soja ou óleo de amendoim. Em outra modalidade,  $R_1COOR_2$  é um ácido graxo incluindo, porém não limitado ao ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico ou ácido linoléico. O triglicerídeo ou o ácido graxo podem ser obtidos de uma gordura animal, óleo animal, gordura vegetal, óleo vegetal ou mistura dos mesmos, tais como, óleo de semente de canola, óleo de gergelim, óleo de soja, óleo de coco, óleo de milho, óleo de girassol, óleo de palma, óleo do núcleo da palma, óleo de coco, óleo de açafrão, óleo de oliva, óleo de semente de linho, óleo de semente de algodão, óleo tungue, óleo de mamona, gordura de boi, gordura de porco, gordura de frango, gordura de peixe, gordura convertida ou misturas dos mesmos. O triglicerídeo ou o ácido graxo pode também ser obtidos de óleos residuais comestíveis, tais como, gordura de restaurante, gordura doméstica, óleo residual de fritura industrial ou misturas dos mesmos.

[016]  $R_3$  pode ser um grupo de hidrocarboneto de cadeia curta, que é anexado a um grupo hidroxila do álcool.  $R_3$  pode incluir, porém não está limitado ao grupo metila,



etila, propila ou butila. Como tal, o álcool  $R_3OH$  pode incluir, porém não está limitado ao metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, t-butanol ou misturas dos mesmos. O álcool pode ser selecionado dependendo dos produtos de reação desejados.

[017] O gás de expansão pode ser dissolvido em um dos materiais de partida líquidos ou reagentes, tais como, o álcool, triglicerídeo ou o ácido graxo. Como tal, além de funcionar como o material de partida, o álcool, triglicerídeo ou ácido graxo podem também funcionar como o líquido dentro do qual o gás de expansão é dissolvido. O gás de expansão pode ser substancialmente solúvel no líquido. O gás de expansão pode ter também uma polaridade oposta à polaridade do líquido. Portanto, o gás de expansão pode alterar pelo menos uma dentre solubilidade e polaridade do líquido. O gás de expansão pode também aumentar ou expandir o volume do líquido. Por exemplo, se o dióxido de carbono for usado como gás de expansão e for dissolvido em 1 mL de metanol como o líquido, o volume do metanol aumenta de 1 mL a cerca de 5 mL a 10 mL. Uma vez que o gás de expansão e o líquido possuem polaridades opostas, o solvente expandido em gás pode ter uma polaridade que está entre a polaridade do gás de expansão e a polaridade do líquido. Em outras palavras, o solvente expandido no gás pode exibir propriedades semelhantes aquelas do gás de expansão e aquelas do líquido. Como tal, o solvente expandido em gás pode melhorar a capacidade miscível do material de partida do álcool com o triglicerídeo ou material de partida do ácido graxo.

[018] Para tornar o álcool miscível com o triglicerídeo

ou o ácido graxo, o gás de expansão do solvente expandido no gás pode ser um gás apolar, tal como, dióxido de carbono ou um gás hidrocarboneto. O gás hidrocarboneto pode incluir, porém não está limitado ao metano, etano, propano, butano, pentano, isômeros dos mesmos (isto é, n-butano, isobutano, t-butano, n-pentano, isopentano, etc.) ou misturas dos mesmos. O gás apolar pode também incluir etileno, propileno, butileno, penteno ou misturas dos mesmos. O gás de expansão pode incluir também uma mistura de gases apolares, tal como uma mistura de dióxido de carbono e pelo menos um gás hidrocarboneto. O gás de expansão pode ser substancialmente solúvel no líquido, que é o álcool nessa modalidade. Por exemplo, a solubilidade do gás de expansão no líquido pode variar de cerca de 1% em peso (% em peso) a cerca de 20% em peso. O líquido do solvente expandido no gás pode ser um solvente polar, tal como um álcool de cadeia curta. O líquido pode incluir, porém não está limitado ao metanol, etanol, propanol, butanol, isômeros dos mesmos ou misturas dos mesmos. O álcool de cadeia curta usado como o solvente pode ser o mesmo ou diferente do álcool usado como o material de partida da reação, à medida que exista álcool suficiente presente como material de partida para levar a reação ao término. Como tal, o álcool pode funcionar como o material de partida, o líquido do solvente expandido no gás ou como uma mistura de material de partida e o líquido do solvente expandido no gás. Uma vez que o líquido do solvente expandido no gás pode incluir o mesmo álcool usado como o material de partida, o solvente expandido no gás pode substituir o álcool usado nas reações de transesterificação

ou esterificação convencionais. O gás de expansão e o líquido do solvente expandido no gás podem se selecionados com base em vários fatores, tais como, temperatura, pressão, produtos de reação desejados, solubilidade dos produtos de reação, quantidade de álcool em excesso necessária para levar a reação ao término e os processos de separação pós reação.

[019] Uma vez que o gás de expansão é apolar e o álcool é polar, a polaridade do solvente expandido no gás pode ser intermediária, ou estar entre a polaridade do gás de expansão e a do álcool. Como tal, o gás de expansão pode alterar as propriedades do álcool. Conforme o álcool do solvente expandido no gás se torna mais apolar, o álcool pode ser substancialmente miscível com o triglicerídeo ou ácido graxo, provendo contato aumentado entre os reagentes e aumentando a razão da reação. Portanto, o transporte de massa desses reagentes nas fases líquidas diferentes é substancialmente eliminado, o que aumenta a razão total da reação.

[020] Para dissolver o gás de expansão no álcool, o gás de expansão pode ser mantido em ou próximo à sua temperatura crítica (" $T_c$ ") e pressão crítica (" $P_c$ ") (isto é, em ou próximo a um ponto crítico do gás de expansão). Por exemplo, cada uma dentre temperatura e pressão pode estar ligeiramente abaixo, em ou ligeiramente acima da  $T_c$  e  $P_c$ . Uma temperatura ligeiramente abaixo, em ou ligeiramente acima de  $T_c$  é referida aqui como temperatura "próximo a crítica". De modo semelhante, uma pressão ligeiramente abaixo, em ou ligeiramente acima de  $P_c$  é referida aqui como uma pressão "próximo a crítica". A  $T_c$  do gás de expansão é

a temperatura acima da qual o gás de expansão não exibe uma fase distinta de gás e líquido. A  $P_c$  do gás de expansão é a pressão mínima necessária para liqüefazer o gás de expansão a uma temperatura incrementalmente abaixo de sua  $T_c$ . Se o gás de expansão for aquecido a uma temperatura acima da  $T_c$  e pressurizado a uma pressão acima da  $P_c$ , o gás de expansão está em uma fase supercrítica e exibe muitas propriedades de ambos um gás e um líquido. Essas propriedades incluem, porém não estão limitadas a densidade, viscosidade, capacidade de difusão e solubilidade. Contudo, as propriedades do gás de expansão na fase crítica podem ser diferentes das propriedades do gás de expansão na fase líquida ou fase de gás. Por exemplo, na fase crítica, o gás de expansão pode exibir uma viscosidade que é mais semelhante aquela de um gás e uma densidade que é mais semelhante aquela de um líquido. O gás de expansão pode também exibir propriedades semelhantes às propriedades da fase crítica a uma temperatura e pressão próxima, porém não acima, a  $T_c$  e a  $P_c$ .

[021] As condições de temperatura e pressão empregadas para manter o gás de expansão em ou próximo a sua  $T_c$  e  $P_c$  (em ou próximo ao seu ponto crítico) podem depender do gás usado como o gás de expansão. Cada uma dentre temperatura e pressão pode estar em ou acima da  $T_c$  e  $P_c$  o gás de expansão. A temperatura e a pressão podem também estar ligeiramente abaixo de cada  $T_c$  e  $P_c$  do gás de expansão, à medida que o gás de expansão exibe propriedades semelhantes aquelas na fase crítica. Para manter o gás de expansão em ou próximo a sua  $T_c$ , a temperatura do gás de expansão pode ser mantida em uma faixa de aproximadamente 75°C, abaixo da

$T_c$  do gás de expansão para aproximadamente  $75^{\circ}\text{C}$ , acima da  $T_c$  do gás de expansão. Conforme usado aqui, uma temperatura próximo a crítica se refere a uma temperatura que é superior ou igual a 0,9 vezes a  $T_c$ . Apenas como exemplo, o gás de expansão pode ser mantido a uma temperatura variando de aproximadamente  $10^{\circ}\text{C}$  a aproximadamente  $200^{\circ}\text{C}$ . Para manter o gás de expansão em ou próximo a sua  $P_c$ , a pressão do gás de expansão pode variar de aproximadamente 0,1 vezes sua  $P_c$  a aproximadamente 10 vezes sua  $P_c$ . Apenas como exemplo, a pressão do gás de expansão pode ser mantida em uma faixa de aproximadamente 1.480,28 kPa a aproximadamente 34.575,11 kPa. Conforme usado aqui, próximo a pressão crítica se refere a uma pressão que é superior ou igual a 0,5 vezes a  $P_c$ .

[022] Para produzir o éster alquílico, o solvente expandido em gás e o triglicerídeo podem ser contatados em um recipiente, tal como um reator. O recipiente pode ser um reator de batelada ou um reator contínuo, tal como um frasco, recipiente de aço, tubo de aço, misturador estático, ou recipiente de agitação como é conhecido na técnica. O recipiente pode ser formado de vidro, gás, aço inoxidável, ligas de níquel, ligas de titânio, aço revestido com vidro, aço revestido com polímero, aço revestido com cerâmica ou misturas dos mesmos. O recipiente pode ser equipado com dispositivos para aquecer o conteúdo do recipiente e com dispositivos para pressurizar o conteúdo do recipiente. Em uma modalidade, o solvente expandido em gás e o triglicerídeo são introduzidos no recipiente. Em outra modalidade, o álcool e o triglicerídeo são introduzidos no recipiente e o gás de expansão é

dissolvido no álcool para formar o solvente expandido em gás.

[023] Embora as modalidades aqui descrevam a transesterificação do triglicerídeo para produzir o éster alquílico, um versado na técnica reconhecerá que princípios semelhantes se aplicam à esterificação do ácido graxo para produzir o éster alquílico. Conforme mostrado na figura 1, uma corrente de alimentação do álcool 2 pode ser adicionada a um recipiente 4, juntamente com uma corrente de alimentação do triglicerídeo 6, para formar uma mistura de reação. O recipiente 4 pode ser mantido a uma temperatura e pressão, tal que, o gás de expansão está abaixo de seu ponto crítico. Por exemplo, o recipiente 4 pode ser mantido a temperatura ambiente e pressão ambiente ou a uma temperatura próxima, porém abaixo da  $T_c$  do gás de expansão. Nesse ponto na reação, o álcool 2 e o triglicerídeo 6 podem ser substancialmente imiscíveis. Pelo menos três moles do álcool 2 podem ser adicionados ao recipiente 4 para cada mol do triglicerídeo 6 para permitir que a reação chegue ao final. Uma corrente de alimentação do gás de expansão 8 pode ser adicionada ao espaço aéreo do recipiente 4, contendo o álcool 2 e o triglicerídeo 6. Pelo menos uma dentre temperatura e pressão dentro do recipiente 4 pode ser ajustada, trazendo o gás de expansão para ou próximo ao seu ponto crítico. Por exemplo, a temperatura e a pressão podem ser aumentadas das condições ambientes para abaixo, em ou acima da  $T_c$  e  $P_c$  do gás de expansão 8. Alternativamente, se o gás de expansão 8 já estiver em sua  $T_c$ , a pressão pode ser aumentada para a abaixo, em ou abaixo da  $P_c$  do gás de expansão 8, e enquanto mantendo a

temperatura em ou acima da  $T_c$  do gás de expansão 8. Como tal, o gás de expansão 8 pode se dissolver no álcool 2, formando o solvente expandido de gás. Uma vez que o gás de expansão 8 altera a polaridade do álcool de polar para apolar, o álcool 2 e o triglicerídeo 6 podem ser tornar miscíveis e formarem uma fase simples 10 no recipiente 4. Além disso, para alterar a solubilidade e polaridade, a fase líquida do álcool 2 pode também ser expandida. Pelo menos uma porção do álcool 4 do solvente expandido de gás pode reagir com o triglicerídeo 6 para formar o éster alquílico e o glicerol. Por formação da fase simples 10 usando o solvente expandido em gás, a transferência da massa de interfase entre o álcool 2 e o triglicerídeo 6 pode ser eliminada, aumentando a razão da reação.

[024] A reação para produzir o éster alquílico pode ser catalisada por um catalisado sólido (um catalisador heterogêneo) ou um catalisador líquido (um catalisador homogêneo). Como tal, o recipiente 4 pode incluir também um catalisador 12. A reação pode também ser processada sem um catalisador. Contudo, o tempo de reação é substancialmente maior se nenhum catalisador for empregado. O catalisador líquido pode ser um ácido uma base. Exemplos de catalisadores líquidos básicos incluem, porém não estão limitados ao hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonatos de sódio ou potássio, alcóxidos de sódio ou potássio (metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio, butóxido de sódio, metóxido de potássio, etóxido de potássio, propóxido de potássio, butóxido de potássio ou misturas dos mesmos) ou misturas dos mesmos. Os alcóxidos de sódio ou potássio podem ser providos em um suporte

sólido. Exemplos de catalisadores líquidos ácidos incluem ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, ácido nítrico, um ácido sulfônico orgânico ou misturas dos mesmos. O catalisador sólido pode também possuir propriedades ácidas ou propriedades básicas. Exemplos de catalisadores sólidos incluem, porém não estão limitados aos sólidos cristalinos microporosos, tais como, zeólitos; óxidos inorgânicos não cristalinos, tais como, alumina, sílica, sílica-alumina, óxido de boro, óxidos de fósforo, dióxido de titânio, dióxido de zircônio, óxido de cromo, óxido de zinco, magnésio, óxido de cálcio ou óxidos de ferro ou misturas dos mesmos. O catalisador sólido pode ser não modificado ou pode ser modificado com cloro, flúor, enxofre ou misturas dos mesmos. O catalisador sólido pode ser também modificado com um ácido ou base. O catalisador sólido pode ser também uma resina trocadora de íon possuindo propriedades tanto ácidas quanto básicas. Se um catalisador sólido for empregado, o catalisador sólido pode ser formado em um leito embalado catalítico ou pode flutuar livre dentro do recipiente 4.

[025] Se o catalisador 12 for hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, o catalisador 12 pode reagir com o álcool, tal como, metanol, para produzir metóxido de sódio ou metóxido de potássio. O metóxido de sódio ou metóxido de potássio pode reagir com o triglicerídeo para formar o éster alquílico. Se o catalisador 12 for o alcóxido de sódio ou potássio, o alcóxido pode reagir com o triglicerídeo para formar o éster alquílico. Íons hidróxido que permanecem após a reação com o triglicerídeo podem ser neutralizados para prevenir corrosão.



[026] Conforme a reação prossegue para o término, duas fases líquidas podem ser formar. Uma fase pode incluir o éster alquílico e a outra fase pode incluir o glicerol. Álcool em excesso e o catalisador 12, se o catalisador líquido for usado, podem ser dispersos em ambas as fases. Se o catalisador 12 for um catalisador sólido, o catalisador sólido pode ser facilmente removido da reação, tal como por filtração. Cada um dos produtos de reação e o álcool em excesso podem ser seqüencial e seletivamente removidos por ajuste de pelo menos uma dentre temperatura e pressão no recipiente 4 ou em um separador, tal como em um separador por gravidade. Se o catalisador 12 for um líquido, o catalisador 12 pode ser removido por separação por gravidade. Alternativamente, o catalisador líquido pode ser neutralizado. Uma primeira corrente de produto 14 que inclui o glicerol, o éster alquila, o álcool em excesso, o gás de expansão e o catalisador líquido, quando presentes, podem ser transferidos para um primeiro separador 16. Por ajuste em pelo menos uma dentre temperatura e pressão no primeiro separador 16, a solubilidade dos produtos de reação, do álcool em excesso, do gás de expansão e do catalisador líquido, se presentes, na primeira corrente de produto 14, pode ser alterada, uma vez que o gás de expansão 8 pode começar a dessorver do solvente expandido no gás. Por exemplo, pelo menos uma dentre temperatura e pressão no primeiro separador 16 pode ser abaixada. Conforme a temperatura ou pressão for abaixada, o último produto solúvel, tal como, o glicerol, pode sair da primeira corrente de produto 14. Uma corrente enriquecida com glicerol 18 pode deixar o primeiro separador 16 e pode

ser recuperada. A remoção da corrente enriquecida com glicerol 18 do primeiro separador 16 pode melhorar o equilíbrio de reação por direcionar a reação para a produção do éster alquílico. Como tal, a quantidade de álcool em excesso usada para direcionar a reação ao término pode ser substancialmente reduzida.

[027] A corrente isenta de glicerol 20 que inclui o éster alquílico, o álcool em excesso, o gás de expansão, o catalisador líquido, se presente, e qualquer triglicerídeo não reagido 6 pode ser transferida para um segundo separador 22. Apenas como exemplo, os primeiro e segundo separadores 16, 22 podem ser separadores múltiplos, em cascata. Pelo menos uma dentre temperatura e pressão no segundo separador 22 pode ser ajustada para retirar o álcool em excesso da corrente isenta de glicerol 20. Nesse ponto, uma pequena quantidade do gás de expansão 8 pode permanecer na corrente isenta de glicerol 20, dependendo da temperatura e pressão no recipiente 4. Contudo, qualquer gás de expansão remanescente 8 pode eventualmente dessorver da corrente isenta de glicerol 20 e chegar ao equilíbrio. A corrente de álcool em excesso 24 pode ser removida do segundo separador 22. O álcool em excesso pode também ser removido da corrente isenta de glicerol 20 por borbulhamento de solvente expandido em gás adicional através da corrente isenta de glicerol 20, que vaporiza o álcool em excesso. Pelo menos uma dentre temperatura e pressão pode então ser adicionalmente ajustada para retirar o éster alquílico. A corrente de éster alquílico 26 pode ser removida do segundo separador 22 e usada como uma substituição ou como um aditivo ao combustível diesel de

petróleo. O éster alquílico pode também ser usado como agentes tensoativos detergentes, herbicidas, diluentes de pesticidas, agentes aglutinantes ou aditivos lubrificantes para fluidos hidráulicos e de transmissão. Após os produtos de reação e o álcool em excesso serem removidos, pelo menos uma dentre temperatura e pressão pode ser ajustada para temperatura ambiente e pressão, permitindo que o gás de expansão 8 seja coletado. O gás de expansão 8 pode ser reciclado e reutilizado em reações subsequentes.

[028] A separação do glicerol do éster alquílico pode também ocorrer dentro do vaso 4 por permitir que duas fases assentem por um período de tempo, tal como, na separação por gravidade. As duas fases podem ser então fisicamente separadas e cada um dentre glicerol e éster alquílico recuperado.

[029] Uma vez que o álcool 2 e o triglicerídeo 6 são miscíveis na presença do solvente expandido em gás, esses reagentes podem permanecer na fase líquida durante a reação. Em outras palavras, o álcool 2 e o triglicerídeo 6 podem reagir na fase líquida. Como tal, o solvente expandido em gás pode permitir que a reação ocorra em uma fase simples em temperaturas moderadas e pressão. Em contraste, as condições de temperatura de pressão usadas nos processos de fluido supercrítico da técnica anterior são substancialmente maiores, uma vez que a reação ocorre na fase supercrítica. Além disso, uma vez que o álcool e o triglicerídeo são dissolvidos no fluido supercrítico, grandes quantidades de fluido supercrítico são necessárias nos processos de fluido supercrítico da técnica anterior. Em contraste, uma quantidade menor do gás de expansão 8 é

usada no método da presente invenção, uma vez que o gás de expansão 8 é dissolvido em um material de partida, tal como, o álcool. O catalisador 12 usado no método da presente invenção pode também ser mais estável uma vez que nenhum íon hidróxido está presente precisando ser neutralizado. Portanto, o catalisador 12 pode ter uma longevidade aumentada em comparação à longevidade do catalisador usado nos processos da técnica anterior. Adicionalmente, uma vez que o catalisador 12 não precisa ser neutralizado, os produtos de reação não são contaminados com ácidos ou bases.

[030] Os exemplos que se seguem servem para explicar modalidades da presente invenção em mais detalhes. Esses exemplos não devem ser tidos como sendo exaustivos ou exclusivos ao escopo dessa invenção.

#### Exemplos

##### Exemplo 1

Efeitos de Dióxido de Carbono, Propano ou Etano na Dissolução de Metanol em Óleo de Soja

[031] Uma série de experimentos foi realizada em temperaturas diferentes e razões de metanol:óleo de soja iniciais para determinar o efeito do dióxido de carbono, propano ou etano como o gás de expansão na dissolução do metanol no óleo de soja. Com o aumento da solubilidade do metanol no óleo de soja usando dióxido de carbono, propano ou etano, é antecipado que as razões de reação seriam significativamente aperfeiçoadas.

[032] A assim chamada "célula de visão" foi estabelecida com um controlador de temperatura associado e bombas de pressão alta. O volume dessa célula de visão era

de aproximadamente 3 mL. Cerca de 1,5 mL de óleo de soja (adquirido da ICM Biomedicals, Inc.) e cerca de 1,5 mL de metanol (adquirido da Fisher Scientific International Inc.) foram carregados na célula de visão, juntamente com uma barra agitadora magnética. Os orifícios de célula e ambas as válvulas de entrada e saída da célula de visão fecharam antes da agitação ser iniciada na célula de visão. A temperatura na célula de visão foi aumentada para a temperatura de experimento desejada usando um controlador de temperatura Omega. Uma vez que a temperatura selecionada para o experimento tiver sido alcançada, a válvula de entrada conectando a célula de visão com as tubulações de admissão de gás é aberta e a pressão de gás é aumentado usando ambas bombas de seringa manual e Isco. A pressão do gás foi aumentada por introdução do dióxido de carbono, propano ou etano na célula de visão. A pressão do gás foi aumentada para uma pressão aproximada a da primeira pressão desejada. A pressão da célula de visão foi medida por um Indicador de Pressão Digital Heise. As condições de temperatura e pressão que foram testadas são mostradas nas Tabelas 1-3. Uma vez que a leitura da pressão era constante, a agitação foi interrompida. O sistema foi deixado estabilizar até as duas fases (o óleo de soja e o metanol) separarem, o que levou cerca de 30 minutos. As amostras (250 µl) foram então retiradas do fundo da célula de visão utilizando uma válvula de amostragem VICI e foram recebidas diretamente em um frasco que continha cerca de 1,6 mL de 1,2-dicloroetano. Essa amostra foi analisada quanto a metanol e óleo de soja por cromatografia de gás em um cromatógrafo de gás Hewlett Packard 6890, coluna Restek

MXT-65TG, detector FID.

[033] Após remoção da amostra, a agitação foi iniciada e a pressão aumentada para a segunda pressão desejada e o procedimento foi repetido. Para a segunda amostragem subsequente, o volume inicial real de ambas as fases de óleo de soja e metanol foi estimada por níveis de fase de inspeção visual e considerando que a amostragem anterior removeu cerca de 0,25 mL do conteúdo da célula de visão. Esse teste forneceu uma estimativa rápida do comportamento de fase e adequação relativa dos diferentes para aperfeiçoar a dissolução do metanol na fase de óleo de soja.

[034] Experimentos de controle foram realizados em uma célula fechada sob pressão própria do sistema partindo em uma razão de metanol:óleo inicial de 1:1. Nos experimentos de controle, a concentração de metanol na fase de óleo de soja estava abaixo de 2% em peso a 60°C e a 120°C.

[035] Quando o dióxido de carbono foi utilizado para pressurizar o sistema, uma fase inferior (em sua maioria óleo de soja) e uma fase superior (em sua maioria metanol) foram vistas sob todas condições de temperatura e pressão aplicadas. A concentração de metanol na fase de óleo de soja variou entre 5% em peso e 22% em peso, conforme mostrado na tabela 1. Contudo, usando o dióxido de carbono em temperaturas e pressões mais altas, isso mostrou um aperfeiçoamento na solubilidade da fase metanol na fase de óleo de soja, em comparação aos experimentos de controle, o que mostrou uma concentração de metanol no óleo de soja inferior a 2%. Como tal, a presença do dióxido de carbono aperfeiçoou a concentração de metanol no óleo de soja.

Tabela 1: Efeito do Dióxido de Carbono como o Gás de Expansão

| Temperatura (°C) | Razão aproximada inicial de Metanol:Óleo (volume/volume) <sup>1</sup> | Pressão do dióxido de carbono (kPa) | Concentração de Metanol na Camada de Óleo - Peso do metanol/(peso do metanol + peso do óleo)* 100 |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 60               | 1                                                                     | 2.328                               | 5                                                                                                 |
| 60               | 2                                                                     | 4.314                               | 9                                                                                                 |
| 60               | 3                                                                     | 7.058                               | 21                                                                                                |
| 80               | 1                                                                     | 2.087                               | 12                                                                                                |
| 80               | 2                                                                     | 3.066                               | 10                                                                                                |
| 80               | 2                                                                     | 4.431                               | 13                                                                                                |
| 80               | 3                                                                     | 7.182                               | 19                                                                                                |
| 100              | 2                                                                     | 3.107                               | 11                                                                                                |
| 100              | 2                                                                     | 4.417                               | 15                                                                                                |
| 100              | 3                                                                     | 6.348                               | 22                                                                                                |
| 120              | 1                                                                     | 2.163                               | 7                                                                                                 |
| 120              | 2                                                                     | 3.087                               | 19                                                                                                |
| 120              | 3                                                                     | 4.466                               | 22                                                                                                |

<sup>1</sup> O volume inicial da célula foi preenchido com 50% em volume de óleo de soja e 50% em volume de metanol. O cálculo para as diferentes densidades de metanol e óleo de soja (0,795 g/cm<sup>3</sup> e 0,92 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente), a célula de visão inicialmente incluiu 0,86:1 em peso de metanol:óleo de soja. Uma vez que a amostragem removeu metanol e óleo de soja, as razões de metanol:óleo aproximadas em pontos subsequentes no experimento foram estimadas conforme indicado na Tabela 1.

[036] Quando propano foi utilizado como o gás de expansão em temperaturas entre 60°C e 120°C, uma pressão de aproximadamente 2.859 kPa e acima produziu expansão da fase do óleo de soja e aperfeiçoou a dissolução do metanol na fase de óleo de soja, conforme mostrado na Tabela 2. Os resultados mostram que uma concentração de metanol superior a 20% em peso na fase de óleo de soja foi obtida por utilização de propano como o gás de expansão em pressões médias. A dissolução quase completa de metanol na fase de óleo de soja foi obtida a 120°C quando iniciando de uma razão de metanol:óleo de 2:1 e 3:1 e pressões de 4.431 kPa e 5.865 kPa. O gás propano foi usado para expandir ambas as fases de óleo de soja e metanol, permitindo que uma fase simples se formasse.

Tabela 2: Efeito do Propano como o Gás de Expansão

| Temperatura<br>(°C) | Razão<br>aproximada<br>inicial de<br>Metanol:Óleo<br>(volume/volume) <sup>1</sup> | Pressão<br>do<br>Propano<br>(kPa) | Concentração de<br>Metanol na Camada<br>de Óleo - Peso do<br>metanol/(peso do<br>metanol + peso do<br>óleo)* 100 |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 60                  | 1                                                                                 | 1.638                             | 14                                                                                                               |
| 60                  | 2                                                                                 | 3.066                             | 18                                                                                                               |
| 60                  | 2                                                                                 | 4.231                             | 23                                                                                                               |
| 60                  | 3                                                                                 | 6.493                             | 32                                                                                                               |
| 80                  | 1                                                                                 | 2.094                             | 13                                                                                                               |
| 80                  | 2                                                                                 | 3.156                             | 20                                                                                                               |
| 80                  | 2                                                                                 | 4.479                             | 20                                                                                                               |
| 80                  | 3                                                                                 | 6.975                             | 34                                                                                                               |
| 100                 | 1                                                                                 | 2.059                             | 9                                                                                                                |



|     |   |       |    |
|-----|---|-------|----|
| 100 | 2 | 3.204 | 34 |
| 100 | 2 | 4.459 | 46 |
| 100 | 3 | 7.030 | 55 |
| 120 | 1 | 2.004 | 36 |
| 120 | 2 | 2.997 | 40 |
| 120 | 2 | 4.431 | 65 |
| 120 | 3 | 5.865 | 63 |

<sup>1</sup> O volume inicial da célula foi preenchido com 50% em volume de óleo de soja e 50% em volume de metanol. O cálculo para as diferentes densidades de metanol e óleo de soja (0,795 g/cm<sup>3</sup> e 0,92 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente), a célula de visão inicialmente incluiu 0,86:1 em peso de metanol:óleo de soja. Uma vez que a amostragem removeu metanol e óleo de soja, as razões de metanol:óleo aproximadas em pontos subsequentes no experimento foram estimadas conforme indicado na Tabela 2.

[037] Quando propano foi utilizado como o gás de expansão em temperaturas entre 60°C e 120°C, a expansão da fase de óleo de soja foi vista a 120°C e em pressões superiores a 19,15 kPa, conforme mostrado na Tabela 3. Um aperfeiçoamento marcante na solubilidade do metanol foi obtida a uma temperatura de 120°C, em pressões de 4.238 kPa ou maiores, e em razões de metanol:óleo de soja inicial de 2:1 e 3:1. Por exemplo, usando uma razão de metanol:óleo de soja inicial de cerca de 3:1, uma pressão de 6.913 kPa produziu a dissolução de metanol quase completa no óleo de soja a 120°C.

Tabela 3: Efeito de Etano como o Gás de Expansão

| Temperatura<br>(°C) | Razão<br>aproximada | Pressão<br>do Etano | Concentração de<br>Metanol na Camada |
|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|
|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|

|     | inicial de<br>Metanol:Óleo<br>(volume/volume) <sup>1</sup> | (kPa) | de Óleo - Peso do<br>metanol/(peso do<br>metanol + peso do<br>óleo)* 100 |
|-----|------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------|
| 60  | 1                                                          | 2.190 | 17                                                                       |
| 60  | 2                                                          | 3.059 | 21                                                                       |
| 60  | 2                                                          | 4.486 | 12                                                                       |
| 60  | 3                                                          | 6.348 | 14                                                                       |
| 60  | 3                                                          | 7.230 | 22                                                                       |
| 80  | 1                                                          | 2.204 | 5                                                                        |
| 80  | 2                                                          | 3.080 | 8                                                                        |
| 80  | 2                                                          | 4.466 | 16                                                                       |
| 80  | 3                                                          | 6.265 | 19                                                                       |
| 80  | 3                                                          | 7.058 | 22                                                                       |
| 100 | 1                                                          | 2.121 | 10                                                                       |
| 100 | 2                                                          | 3.080 | 31                                                                       |
| 100 | 2                                                          | 4.466 | 6                                                                        |
| 100 | 3                                                          | 6.141 | 19                                                                       |
| 100 | 3                                                          | 6.720 | 23                                                                       |
| 120 | 1                                                          | 2.197 | 2                                                                        |
| 120 | 2                                                          | 3.121 | 26                                                                       |
| 120 | 2                                                          | 4.473 | 59                                                                       |
| 120 | 3                                                          | 6.265 | 70                                                                       |
| 120 | 3                                                          | 6.913 | 75                                                                       |

<sup>1</sup> O volume inicial da célula foi preenchido com 50% em volume de óleo de soja e 50% em volume de metanol. O cálculo para as diferentes densidades de metanol e óleo de soja (0,795 g/cm<sup>3</sup> e 0,92 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente), a célula de visão inicialmente incluiu 0,86:1 em peso de

*metanol:óleo de soja. Uma vez que a amostragem removeu metanol e óleo de soja, as razões de metanol:óleo aproximadas em pontos subseqüentes no experimento foram estimadas conforme indicado na Tabela 3.*

[038] Embora a invenção possa ser suscetível a modificações e formas alternativas, as modalidades específicas foram mostradas, por meio de exemplo, nos desenhos e foram descritas em detalhes aqui. Contudo, deve ser entendido que a invenção não se destina a limitação das formas específicas descritas. Ao invés disso, a invenção deve cobrir todas as modificações, equivalentes e alternativas que se encontram dentro do conceito inventivo e escopo da invenção, conforme definidas pelas reivindicações apensas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para produção de um éster alquílico **caracterizado** pelo fato de que compreende:

provisão de uma mistura de reação em uma fase líquida, a mistura de reação compreendendo um álcool (2) e um triglicerídeo (6) ou ácido graxo;

dissolução de um gás de expansão (8) no álcool (2) para tornar o álcool (2) substancialmente miscível com o triglicerídeo (6) ou ácido graxo; e

reação do álcool (2) com o triglicerídeo (6) ou ácido graxo na fase líquida para produzir o éster alquílico.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a provisão da mistura de reação compreendendo o álcool (2) e o triglicerídeo (6) ou ácido graxo compreende a provisão do álcool (2) e do triglicerídeo (6) ou ácido graxo que são substancialmente imiscíveis na pressão e temperatura ambiente.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) no álcool (2) compreende a formação de um solvente expandido em gás.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) no álcool (2) compreende dissolução do gás de expansão (8) em um álcool (2) selecionado do grupo consistindo em metanol, etanol, propanol, butanol, isômeros dos mesmos e misturas dos mesmos.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de

expansão (8) no álcool (2) compreende dissolução de um gás de expansão apolar no álcool (2).

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) apolar no álcool (2) compreende dissolução do gás de expansão apolar selecionado do grupo consistindo em dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano, etileno, propileno, butileno, penteno, isômeros dos mesmos e misturas dos mesmos no álcool (2).

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) no álcool (2) compreende dissolução de 1% a 20% do gás de expansão no álcool (2).

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) no álcool (2) compreende manutenção da mistura de reação em uma temperatura abaixo, em ou acima de uma temperatura crítica do gás de expansão (8) e em uma pressão abaixo, em ou acima da pressão crítica do gás de expansão (8).

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) no álcool (2) compreende manutenção da mistura de reação a uma temperatura variando de 10°C a 200°C.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) no álcool (2) compreende manutenção da mistura de reação a uma pressão variando de 1,39 MPag a 34,5 MPag.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende, adicionalmente,

ajuste de pelo menos um dentre temperatura e pressão para separar o éster alquílico de pelo menos um dentre o gás de expansão (8), glicerol e álcool em excesso.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que o ajuste de pelo menos um dentre temperatura e pressão para separar o éster alquílico de pelo menos um dentre o gás de expansão (8), glicerol e álcool em excesso compreende diminuição de pelo menos um dentre temperatura e pressão.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende, adicionalmente, ajuste de pelo menos um dentre temperatura e pressão para recuperar o gás de expansão (8).

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que o ajuste de pelo menos um dentre a temperatura e pressão para recuperar o gás de expansão (8) compreende diminuição de pelo menos um dentre temperatura e pressão para temperatura ambiente e pressão ambiente.

15. Método para produção de um éster alquílico **caracterizado** pelo fato de que compreende:

dissolução de um gás de expansão (8) em um álcool (2) para formar um solvente expandido em gás, em que o álcool (2) do solvente expandido em gás é apolar;

contato do solvente expandido em gás com um triglicerídeo (6) ou um ácido graxo; e

reação do álcool (2) e do triglicerídeo (6) ou ácido graxo em uma fase líquida para formar um éster alquílico.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15,

**caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) no álcool (2) compreende dissolução do gás de expansão (8) em um álcool (2) selecionado do grupo consistindo em metanol, etanol, propanol, butanol, isômeros dos mesmos e misturas dos mesmos.

17. Método, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) no álcool (2) compreende dissolução de um gás de expansão (8) apolar no álcool (2).

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) apolar no álcool (2) compreende dissolução de um gás apolar selecionado do grupo consistindo em dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano, etileno, propileno, butileno, penteno, isômeros dos mesmos e misturas dos mesmos no álcool (2).

19. Método, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) no álcool (2) compreende manutenção do gás de expansão (8) e do álcool (2) a uma temperatura abaixo, em ou acima da temperatura crítica do gás de expansão e a uma pressão abaixo, em ou acima da pressão crítica do gás de expansão (8).

20. Método, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de expansão (8) no álcool (2) compreende manutenção do gás de expansão (8) e do álcool (2) a uma temperatura variando de 10°C a 200°C.

21. Método, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que a dissolução do gás de

expansão (8) no álcool (2) compreende manutenção do gás de expansão (8) e do álcool (2) a uma pressão variando de 1,39 MPag a 34,5 MPag.

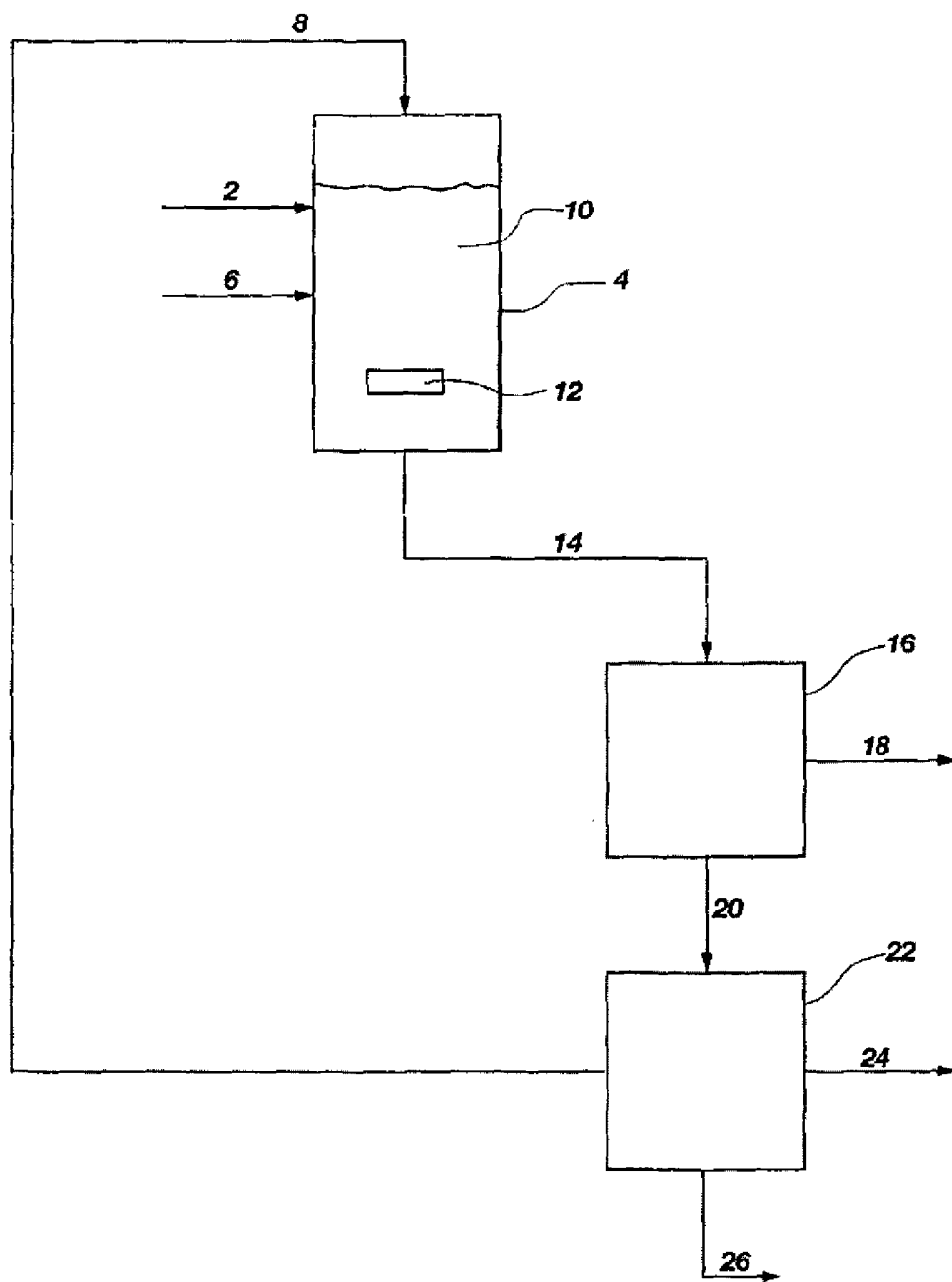
22. Método, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que compreende, adicionalmente, ajuste de pelo menos um dentre temperatura e pressão para separar o éster alquílico de pelo menos um dentre o gás de expansão (8), glicerol e álcool em excesso.

23. Método, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado** pelo fato de que o ajuste de pelo menos um dentre temperatura e pressão para separar o éster alquílico de pelo menos um dentre o gás de expansão (8), glicerol e álcool em excesso compreende diminuição de pelo menos um dentre temperatura e pressão.

24. Método, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que compreende, adicionalmente, ajuste de pelo menos um dentre temperatura e pressão para recuperar o gás de expansão (8).

25. Método, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado** pelo fato de que o ajuste de pelo menos um dentre temperatura e pressão para recuperar o gás de expansão (8) compreende diminuição de pelo menos um dentre temperatura e pressão para temperatura ambiente e pressão ambiente.



**FIG. 1**

**MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM ÉSTER ALQUÍLICO**

Método para produção de um éster alquílico. O método compreende provisão de um álcool e um triglicerídeo ou ácido graxo. Um gás de expansão é dissolvido no álcool para formar um solvente expandido em gás. O álcool é reagido com o triglicerídeo ou ácido graxo em uma fase simples para produzir o éster alquílico. O gás de expansão pode ser um gás de expansão apolar, tal como, dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano, etileno, propileno, butileno, penteno, isômeros dos mesmos e misturas dos mesmos, que é dissolvido no álcool. O solvente expandido no gás pode ser mantido a uma temperatura abaixo, em ou acima da temperatura crítica do gás de expansão e a uma pressão abaixo, em ou acima da pressão crítica do gás de expansão.