



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

(21) **PI0613981-7 A2**

(22) Data de Depósito: 24/07/2006
(43) Data da Publicação: 22/02/2011
(RPI 2094)



* B R P I 0 6 1 3 9 8 1 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C07C 67/03
C07C 69/52
C11C 3/00
C10L 1/18
B01J 23/02

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**

(30) Prioridade Unionista: 25/07/2005 AT A 1245/2005

(73) Titular(es): BDI-BIODIESEL INTERNATIONAL AG, ERICH JEITLER, MATTHAEUS SIEBENHOFER, MICHAEL KONCAR, Martin Mittelbach, Martin Mittelbach, Martin Mittelbach, Martin Mittelbach, Martin Mittelbach, WILHEM HAMMER, WOLFGANG GLASL

(72) Inventor(es): ERICH JEITLER, HELMUT GÖSSLER, MARTIN MITTELBACH, MATTHAEUS SIEBENHOFER, MICHAEL KONCAR, WILHELM HAMMER, WOLFGANG GLASL

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT AT2006000311 de 24/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/012097 de 01/02/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. A presente invenção refere-se a um processo para a produção de ésteres de ácidos carboxílicos através de esterificação de ácidos carboxílicos e/ou transesterificação de ésteres de ácidos carboxílicos com álcoois na presença de um catalisador metálico líquido, caracterizado pelo fato de que o catalisador metálico líquido é o sal de metal alcalino-terroso de um ácido carboxílico.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**".

A presente invenção refere-se a um processo para a produção
5 de ésteres de ácidos carboxílicos através da esterificação de ácidos carboxílicos ou reação de ésteres de ácidos carboxílicos com álcoois na presença de um componente de metal líquido.

Por transesterificação entende-se a alcoólise de triglicerídeos, isto é, a reação com álcoois inferiores, especialmente metanol e etanol, em
10 que os monoésteres dos ácidos graxos, bem como glicerina se formam através dos produtos intermediários di- e monoglicerídeos.

Pelo termo "triglicerídeos" entendem-se ésteres de ácidos graxos saturados e/ou insaturados, superiores com glicerina, tais ésteres são, por exemplo, componentes principais de óleos e graxas de origem vegetal
15 ou animal. Muitas graxas de origem natural, mas também gorduras residuais usadas e óleos de mesa usados, contêm ácidos graxos livres em uma extensão mais ou menos grande. Assim, essas graxas são uma mistura de triglicerídeos, ácidos graxos livres e outros componentes, em que o componente principal dessa mistura, via de regra, são os triglicerídeos.

Ésteres de ácido graxo, especialmente os ésteres metílicos, são
20 importantes produtos intermediários na oleoquímica. Apenas na Europa, são produzidas anualmente 200.000 toneladas de éster metílico de óleo vegetal como matérias-primas, principalmente para agentes tensoativos. Além disso, o éster metílico de ácido graxo obtém sempre mais significado como combustível para motores de ignição espontânea.
25

Como catalisadores para a transesterificação podem ser usados catalisadores básicos (hidróxidos, alcoolatos, óxidos, carbonatos de metal alcalino, trocadores de ânions), catalisadores ácidos (ácidos minerais, ácido p-toluenossulfônico, trifluoreto de boro, trocadores de cátions) e enzimas
30 (lipases). Hoje em dia, utilizam-se preferentemente catalisadores solúveis na mistura de reação. Esses formam uma mistura homogênea e asseguram rápidas taxas de conversão e condições de reação moderadas. Os catalisa-

dores homogêneos utilizados mais freqüentemente são hidróxido de sódio e de potássio, bem como metilato de sódio, os quais, dissolvidos no álcool, são misturados ao óleo vegetal. Um tal processo é conhecido da AT-B 386 222. A catálise ácida exige maiores temperaturas e pressões de reação e
5 uma condução de reação mais dispendiosa. Uma transesterificação ácida é conhecida da FR-A-85 02340.

A transesterificação com catálise básica é geralmente efetuada sem a utilização de um solvente. A reação começa com um sistema bifásico a partir de triglicerídeo e álcool, com o aumento progressivo da reação e
10 formação de éster forma-se, porém, uma fase homogênea, a qual, através da formação e separação de glicerina, se torna novamente bifásica, em que a fase leve é o éster alquílico de ácido graxo bruto e a fase pesada é uma fase rica em glicerina.

Da EP-A 1.477.551 são conhecidos sistemas de catalisador heterogêneos, que consistem em sais de metais de transição, entre outros, manganês. Além disso, é descrito um sistema de catalisador de hidróxido de
15 sódio/potássio e sabões de sódio/potássio.

Na DE-A 19949718 é descrita uma transesterificação na presença de sabões de metais de transição. A EP-A 1.308.498 descreve também
20 reações de esterificação e transesterificação na presença de sabões de metais alcalinos. Como possíveis catalisadores mencionam-se também sabões de zinco.

Da US-A 6.818.026 é conhecido um processo, no qual se trabalha em estados supercríticos na presença de catalisadores sólidos. Como
25 catalisador menciona-se, entre outros, também óxido de magnésio. No entanto, como taxas de transesterificação com óxido de magnésio, são indicadas somente 91 %.

Na US-A 6.147.196 é descrito um processo de transesterificação em três estágios, em que dois estágios refere-se a uma transesterificação
30 catalisada heterogeneamente e um estágio refere-se a uma destilação dos ésteres e a separação de um produto de fundo e recondução do produto de fundo para o primeiro estágio. Como catalisadores utiliza-se aluminato de

zinco, o catalisador não chega à destilação e não é reconduzido com o produto de fundo.

A US-A 6.187.939 descreve novamente um processo sem catalisador na faixa supercrítica.

5 A DE-A 19942541 descreve esterificações e transesterificações de ácidos carboxílicos e ésteres de ácidos carboxílicos na presença de compostos de metais pesados como catalisador.

Os processos do estado da técnica têm especialmente a desvantagem, de que a reação decorre com perdas, pois entre outros, ainda
10 estão presentes ácidos graxos livres na mistura de reação. Aqui se inicia, então, a presente invenção, que tem por alvo, eliminar essa desvantagem.

O processo para a produção de ésteres de ácidos carboxílicos de acordo com a invenção, através da esterificação de ácidos carboxílicos ou transesterificação de ésteres de ácidos carboxílicos com álcoois na
15 presença de um catalisador de metal líquido, é caracterizado pelo fato de que o catalisador de metal líquido é o sal de metal alcalino-terroso de um ácido carboxílico.

O metal alcalino-terroso é preferentemente magnésio e o ácido carboxílico é preferentemente um ácido carboxílico alifático com especialmente
20 mente 10 a 24 átomos de carbono na molécula.

Como álcool utiliza-se preferentemente um álcool alifático monovalente, especialmente metanol ou etanol.

Como ésteres de ácidos carboxílicos a serem esterificados ou transesterificados são especialmente triglicerídeos, os quais são preferentemente
25 graxas e óleos de origem vegetal ou animal, especialmente óleos de mesa e gorduras residuais usados.

No processo de acordo com a invenção, os ácidos carboxílicos e ésteres de ácidos carboxílicos, por exemplo, graxas e/ou óleos de origem vegetal e/ou animal, são esterificados e/ou transesterificados com álcoois,
30 por exemplo, do grupo dos C1 até C4 álcoois monovalentes, para formar ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos.

Os catalisadores podem ser formados antes da reação de esteri-

ficação ou de transesterificação reagindo compostos de metais inorgânicos, por exemplo, óxidos de metais e/ou hidróxidos de metais, com ácidos carboxílicos, por exemplo, ácidos graxos.

5 A reação realiza-se preferentemente a temperatura elevada. Em especial, a temperaturas acima de 150°C, preferentemente acima de 200°C. A pressão na reação corresponde à reação de vapor da mistura na temperatura indicada e pode ser eventualmente ajustada também acima dessa pressão de vapor, por exemplo, até 200 Kpa (20 bar) acima.

10 No processo de acordo com a invenção, obtêm-se conversões de mais de 90 % na esterificação e na transesterificação. Após o estágio de reação, a mistura de reação é separada, sendo obtidos os seguintes produtos: álcoois não reagidos, ácidos carboxílicos e ésteres de ácidos carboxílicos, bem como água dos produtos utilizados, álcoois formados pela reação, ésteres de ácidos carboxílicos e água e o catalisador.

15 Por exemplo, os estágios do processo são descritos com base na produção de ésteres de ácidos graxos a partir de óleos e/ou graxas, os quais também podem conter ácidos graxos livres e água, através de esterificação ou transesterificação com um álcool, por exemplo, do grupo dos C₁-até C₄-álcoois.

20 As graxas e óleos são transformados na reação com o álcool usado através de transesterificação para ésteres de ácidos graxos e glicerina. Os ácidos graxos livres reagem com o álcool usado para ésteres de ácidos graxos e água. Após a reação, inicialmente o álcool em excesso e a água presente na mistura de reação são separados da mistura de reação.
25 Essa separação ocorre preferentemente pela evaporação do álcool e da água. Mas a separação também poderia ocorrer com auxílio de processos de membrana ou por processos adsortivos e extrativos.

30 Após a separação de água e álcool os mono-, di- ou triglicerídeos não reagidos, o catalisador (por exemplo, os sabões de metais) e impurezas pouco voláteis, são separados da mistura. Visto que a mistura separada dessa maneira contém o catalisador, ela é designada em outra seqüência como mistura do catalisador. Essa separação pode ser realizada por proces-

5 sos de membrana, por processos de cristalização, por processos de adsorção ou por processos de extração. Uma separação do catalisador sozinho também é possível por meio de trocadores de íons. Mas a separação ocorre preferentemente por destilação. Nesse caso, a fase de éster de ácido graxo e a fase de glicerina são separadas como produto de topo da mistura do catalisador, que é obtida como produto de fundo, em um aparelho de destilação, preferentemente com subpressão (0,01-1000 Kpa [0,1-10 mbar] absoluto).

10 Eventualmente antes da separação da mistura do catalisador da fase de glicerina ou da fase de éster de ácido graxo, pode adicionar-se a mistura formada do estágio de reação com compostos metálicos (por exemplo, óxidos ou hidróxidos), que na seqüência, formam os sabões metálicos. Nesse caso, os ácidos graxos livres, que estão presentes na mistura de reação, são saponificados, facilitando a separação da mistura do catalisador da fase de éster e glicerina. Essa adição dos compostos metálicos também pode ser efetuada antes ou após a separação de álcool e/ou água. Através desse método, há também uma possibilidade, de introduzir o catalisador no processo.

20 Eventualmente, antes da separação da mistura do catalisador pode ser efetuada uma separação entre a fase de éster de ácido graxo e fase de glicerina e a separação da mistura do catalisador da fase de éster de ácido graxo e da fase de glicerina pode ser efetuada separadamente. Neste caso, podem ser aplicados os mesmos métodos tais como os citados acima, preferentemente a destilação.

25 A fase de éster de ácido graxo do estágio de separação da mistura do catalisador pode ser levada em outra seqüência, aos processos de purificação. Como processos de purificação prestam-se as lavagens com líquidos polares, bem como processos trocadores de íons, processos de absorção, processos de extração ou outros estágios de destilação.

30 A fase de éster de ácido graxo purificada pode ser utilizada, por exemplo, como combustível. A fase de glicerina obtida após a separação da mistura do catalisador pode ser levada para outros estágios de purificação. Esses estágios de purificação podem abranger processos trocadores de í-

ons, processos absorptivos, processos extrativos e processos destilativos. Após uma destilação e subsequente tratamento com carvão ativado, por exemplo, pode ser obtida glicerina farmacêutica.

5 A mistura do catalisador obtida pode ser reconduzida sem outro processamento, outra vez para um novo estágio de reação (esterificação ou transesterificação) e ali agir novamente como catalisador para a reação de esterificação e transesterificação. Mas o catalisador também pode ser separado da mistura do catalisador e reconduzido em forma pura. A separação do catalisador pode ser efetuada através da utilização de processos de precipitação, cristalização, membrana, troca de íons, adsorção, extração ou
10 destilação. Uma possibilidade especial é a precipitação dos compostos de metais alcalinos/alcalino-terrosos com água. Devido a oxidação da mistura do catalisador, os componentes orgânicos dessa mistura podem ser destruídos e os metais reconduzidos como compostos inorgânicos para o ou antes
15 do estágio de reação. Esses compostos metálicos são transformados por ácidos carboxílicos novamente para os compostos de catalisadores necessários.

A mistura do catalisador obtida pode ser reconduzida integralmente ou parcialmente. Uma produção parcial da mistura do catalisador tem
20 a vantagem, de que com isso, impurezas também são produzidas do processo.

A recondução pode ser efetuada ou diretamente para o ambiente da reação ou para os produtos utilizados antes de sua admissão no ambiente da reação.

25 Ao primeiro estágio de reação para a esterificação e transesterificação podem seguir outros estágios de reação, em que preferentemente os produtos secundários formados (principalmente água e álcoois formados) podem ser separados após cada estágio de reação e eventualmente em cada estágio de reação pode ser acrescentado à mistura de reação um novo
30 catalisador, bem como novo álcool. A reação pode ser conduzida descontinuamente ou continuamente, sendo que do ponto de vista energético deve ser preferida a condução contínua do processo com recuperação de calor.

O processo de acordo com a invenção, oferece grandes vantagens, principalmente na produção de ésteres de ácidos graxos a partir de graxas e/ou óleos vegetais e/ou animais através da esterificação e ou transesterificação com álcoois, por exemplo, do grupo dos C1 até C4 álcoois.

- 5 Em comparação com o processo descrito na DE-A 19942541, o processo de acordo com a invenção, apresenta taxas de conversão nitidamente melhores. Os exemplos comparativos mostram, também, que a esterificação decorre muito bem principalmente com sabões de magnésio e quase não há ácidos graxos livres na mistura de reação. Isso traz vantagens na separação
- 10 da mistura de reação, porque, por exemplo, na destilação, ácidos graxos livres são parcialmente transportados com os ésteres de ácidos graxos para o produto de topo, pelo que a qualidade dos ésteres de ácidos graxos deteriora.

- A maioria dos processos correntes para a produção de ésteres de ácidos graxos a partir de graxas e óleos através de transesterificação
- 15 com álcool trabalham com catalisadores básicos. Esses processos podem trabalhar somente com matérias-primas amplamente anidras e livres de ácidos graxos. Nesses processos o catalisador é destruído, é preciso aduzir sempre um novo catalisador, os custos para esse fim são correspondentemente elevados. Para KOH, por exemplo, tem que se calcular com custos de
- 20 catalisador na altura de cerca de 7 a 9 Euro por tonelada de éster de ácido graxo. Mas no processo de acordo com a invenção, o catalisador é recuperado, pelo que os custos de catalisador no processo concreto encontram-se abaixo de 1 Euro por tonelada de éster de ácido graxo.

- O processo concreto tem a vantagem, de que na mistura de partida os ácidos graxos livres também estão presentes em concentrações desejadas. Esses ácidos graxos livres também são esterificados na reação
- 25 mencionada para formar ésteres alquílicos de ácidos graxos. Com isso, graxas/óleos de qualidade inferior também são processáveis. Uma outra vantagem decisiva do processo está no fato, de que a reação de esterificação/transesterificação também pode ser efetuada na presença de água.
- 30 Com isso, é possível utilizar também matérias-primas aquosas, especialmente álcoois aquosos.

Ácidos graxos livres não reagidos ou glicerídeos também são reconduzidos para a esterificação/transesterificação, com isso, não há perdas.

Em relação aos processos livres de catalisadores, o processo de acordo com a invenção, oferece a vantagem, de que a reação se realiza com quantidades menores de álcool superestequiométrico, o que novamente, melhora nitidamente a economia do processo, porque o gasto para a recuperação do álcool é menor do que nos processos sem catalisador.

Com o seguinte exemplo, as variantes preferidas do processo de acordo com a invenção, ainda são detalhadamente descritas.

10 Exemplo 1

Em uma série comparativa, foram testados diversos catalisadores para a esterificação ou transesterificação de ésteres de ácidos carboxílicos. Foram utilizados os seguintes produtos químicos:

15 óleo de colza de semente de colza 00, desemulsificado, desacidificado, desodorizado, secado,
ácido oléico tecnicamente puro,
metanol tecnicamente puro,
água desionizada.

20 Como catalisadores com qualidade tecnicamente pura:
titanato de tetrabutila,
dilaurato de dibutilestanho,
estearato de magnésio,
estearato de cálcio,
estearato de sódio.

25 Com todos os catalisadores mencionados foram efetuados os seguintes ensaios:

30 respectivamente 150 g de óleo de colza, 37,5 g de ácido oléico e 123 g de metanol foram misturados com a quantidade de catalisador indicada na tabela 1 e levados à reação em um autoclave de laboratório a 210°C durante um espaço de tempo de 30 minutos. Após a reação, as concentrações indicadas de éster metílico de ácido acético (éster metílico-FS) foram medidas na fase de éster.

Tabela 1

catalisador	catalisador [mol de catalisador/kg de óleo]	quantidade de metal [g de metal/kg de óleo]	triglicérides [% em peso]	diglicérides [% em peso]	monoglicérides [% em peso]	ácidos graxos livres [% em peso]	éster metílico FS [% em peso]
Titanato de tetrabutila	0,066	3,2	5,5	9,7	11,3	4,8	69,0
estearato de magnésio	0,134	3,3	0,3	1,8	4,3	0,1	92,2
dilaurato de dibutilestanho	0,027	3,2	1,1	8,8	11,8	4,2	72,7
estearato de cálcio	0,080	3,2	0,4	2,3	6,4	4,0	86,8
estearato de sódio	0,138	3,2	9,9	14,3	13,1	6,2	56,6
titanato de tetrabutila	0,134	6,4	1,7	5,7	9,7	3,8	79,1
dilaurato de dibutilestanho	0,134	15,9	0,4	6,1	8,4	3,8	80,0

É evidente, que com a mesma quantidade de metal na mistura com os compostos de metal alcalino-terrosos são obtíveis conversões nitidamente melhores. Isso é válido tanto para proporções de peso, como também para proporções molares.

5 Todo o produto de reação foi enchido em um destilador de laboratório. Nesse destilador, destilaram-se inicialmente com pressão normal o metanol e água da mistura de reação. Depois, com uma pressão de cerca de 10 0,05 Kpa (0,5 mbar), separou-se destilativamente a quantidade principal da fase de éster metílico e da fase de glicerina. Os compostos metalorgânicos, que agem como catalisador, com essa destilação, permaneceram no resíduo de fundo. Este resíduo foi, então, novamente misturado com óleo de colza e ácido oléico, bem como com metanol e levado novamente para uma reação 15 de esterificação/transesterificação. As proporções quantitativas selecionadas podem ser deduzidas na tabela 2.

Tabela 2

catalisador	óleo, ácidos graxos, mistura do catalisador [g]	metanol [g]	Composição da fase do éster após a reação				
			triglicéridos [% em peso]	diglicéridos [% em peso]	monoglicéridos [% em peso]	ácidos graxos livres [% em peso]	ésteres de ácidos graxos [% em peso]
titanato de tetrabutila	190,79	124,0	1,6	5,9	9,5	4,7	78,2
estearato de magnésio	187,55	121,9	0,1	2,5	5,0	0,1	92,4
dilaurato de dibutilstano	193,3	125,7	2,5	6,5	9,8	4,8	76,4
estearato de cálcio	187,74	122,1	0,1	2,3	6,4	4,0	86,8
estearato de sódio	182,76	118,8	1,8	7,2	14,2	4,0	72,8

As condições para o segundo estágio de reação foram novamente selecionadas de maneira tal, que o produto foi mantido por um espaço de tempo de 30 minutos a uma temperatura de 210°C. O teor de éster metílico na fase de éster metílico após esse segundo estágio de reação também está representado na tabela 2. A conversão mais elevada com os catalisadores de metal alcalino-terroso é nitidamente reconhecida.

Também após a segunda reação a mistura foi separada destilativamente (separação de metanol e água) e depois foi efetuada a destilação de éster metílico e glicerina. As fases de éster das duas destilações foram respectivamente separadas das fases de glicerina (através da deposição da força de gravidade) e na seqüência, lavadas com 0,5 % em peso, de água. O éster obtido dessa maneira correspondeu às exigências quanto a qualidade da EN 14214. O rendimento, que pôde ser obtido com os catalisadores individuais, é reunido na tabela 3. Observa-se nitidamente, que com os catalisadores de metais alcalino-terrosos obteve-se um rendimento muito melhor do que com os catalisadores de metais pesados.

Tabela 3

Rendimento de éster metílico de ácido graxo em relação à quantidade de óleo e ácido graxo utilizada

titanato de tetrabutila	74 %
estearato de magnésio	94 %
dilaurato de dibutilestanho	77 %
estearato de cálcio	88 %
estearato de sódio	68 %

Exemplo 2

5 Em duas séries de ensaios em uma instalação técnica de funcionamento contínuo, as seguintes matérias-primas foram processadas durante um espaço de tempo de respectivamente 5 dias: óleo de mesa velho com um teor de ácidos graxos livres de cerca de 7 % (óleo de mesa velho: óleos de mesa usados residenciais e industriais contêm uma mistura de diferentes graxas e óleos vegetais e animais, ácidos graxos livres, água, outras impurezas, por exemplo, de processos de fritura) e gordura animal processada em uma instalação de beneficiamento de corpos animais com um teor de ácidos graxos livres de cerca de 14 %.

15 Como catalisador foi utilizado oleato de magnésio. Para a produção do catalisador foram reagidos juntos 4 kg de óxido de magnésio e 44 kg de ácido oléico a cerca de 60°C durante um espaço de tempo de 2 horas e depois mantidos à disposição para o processamento dos óleos ou graxas.

20 O processamento abrangeu os seguintes estágios: inicialmente, a mistura óleo/graxa foi misturada com metanol e o catalisador. Essa mistura foi bombeada do recipiente de mistura com auxílio de uma bomba para um recipiente de coleta. Desse recipiente de coleta a mistura foi bombeada continuamente para a instalação com auxílio de uma outra bomba com uma passagem de 25 l/hora. Inicialmente, a mistura foi conduzida através de um trocador de calor e aquecida a 215°C. Após o trocador de calor, a mistura 25 fluiu, a seguir, por um reator, o tempo de permanência no reator perpez 30 minutos, a pressão foi ajustada para 5000 Kpa (50 bar) absolutos com auxílio de uma válvula de controle disposta após o reator.

As reações de esterificação desejadas (ácidos graxos livres e metanol para éster metílico de ácido graxo e água) e as reações de transes-

terificação (glicerídeos e metanol para éster metílico de ácido graxo e glicerina) decorreram no trocador de calor e no recipiente de reação. A mistura de reação foi descomprimida na válvula de controle para pressão atmosférica, sendo que o metanol e água evaporaram e foram separados no recipiente "flash" seguinte. A mistura remanescente foi conduzida para um outro estágio de desgaseificação, acionado a 140°C e 5 Kpa (50 mbar) absolutos, com o que as quantidades residuais de água e metanol foram separadas.

Após essa desgaseificação, a mistura remanescente foi continuamente separada em uma instalação de destilação molecular para um produto de fundo, o qual continha principalmente glicerídeos não reagidos, ácidos graxos, o catalisador e pequenas quantidades de éster metílico e para um produto de topo, o qual foi obtido na forma de duas fases líquidas, uma fase de éster metílico e uma fase de glicerina. Essas fases foram conduzidas através de um separador por gravidade e dessa maneira, separadas uma da outra. A fase de glicerina continua cerca de 99,5 % de glicerina. A fase de éster metílico foi lavada em um recipiente de mistura com 0,5 % em peso, de água, a fase aquosa foi separada em um separador por gravidade e a fase de éster, em seguida, secada em um recipiente "flash" a 120°C e cerca de 10 Kpa (100 mbar) absolutos. Depois, o éster metílico apresentava-se com uma qualidade, que correspondeu à norma EN 14214. Somente o valor CFPP exigido pôde ser obtido no éster de gordura animal e na gordura de mesa velha para o inverno. O produto de fundo foi coletado em um recipiente e na seqüência, novamente misturado no recipiente de mistura com outra matéria-prima e dessa maneira, novamente utilizado para a catálise das reações mencionadas.

Este processo foi continuamente acionado para cada matéria-prima durante um espaço de tempo de 5 dias por 24 horas. As quantidades reunidas na tabela 4 abaixo foram processadas ou obtidas:

Tabela 4

	utiliza- ção				produ- tos					éster metílico
		ó- leo/go rdura	me- tanol	catali- sador	água	éster metílico	glice rina	água residu- al	me- tanol	fun- do
óleo de mesa velho	846,0	691,7	10,2	7,6	820,0	80,0	8,3	500, 4	47, 0	96,9 %
gordura animal	842,0	615,4	10,4	7,2	827,0	81,5	7,9	534, 3	31, 0	98,2 %

O óleo de mesa velho apresentou um teor de polímero de 5,5 %.

Visto que o rendimento de éster metílico de ácido graxo no óleo de mesa
5 velho importa quase 97 %, os polímeros foram reagidos em sua maior parte
também para éster metílico. A concentração do polímero no produto de fun-
do encontra-se abaixo de 1 %.

Exemplo comparativo

As quantidades de matéria-prima de óleo de mesa velho e gor-
10 dura animal indicadas no exemplo 2 foram misturadas com metanolato de
potássio e metanol, conforme o estado da técnica, para efetuar uma transes-
terificação para o respectivo éster metílico. Para isso, o hidróxido de potás-
sio (técnico, cerca de 88 %) foi inicialmente dissolvido em metanol (tecnicamente
puro). As quantidades foram selecionadas de maneira tal, que foi ob-
15 tida uma solução com uma concentração de KOH de 8 %. Essa solução foi
misturada com as gorduras mencionadas na proporção de óleo : solução =
10 : 1,5. Após um tempo de reação de 20 minutos a cerca de 40°C e um
tempo de sedimentação seguinte de 12 horas, não se realizou nenhuma se-
paração de fases, o catalisador metilato de potássio ficou inativo através das
20 reações de saponificação com os ácidos graxos presentes nas matérias-
primas. Após a adição de ácido sulfúrico concentrado até um valor de pH de
4 na mistura de reação, a respectiva mistura de reação separou-se em uma
fase de óleo/graxa e uma fase de metanol/glicerina. O rendimento de éster
metílico na fase óleo/graxa era somente em cerca de 15 %.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de ésteres de ácidos carboxílicos através de esterificação de ácidos carboxílicos e/ou transesterificação de ésteres de ácidos carboxílicos com álcoois na presença de um catalisador metálico líquido, caracterizado pelo fato de que o catalisador metálico líquido é o sal de metal alcalino-terroso de um ácido carboxílico.
5
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal alcalino-terroso é magnésio.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o ácido carboxílico é um ácido carboxílico alifático.
10
4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o ácido carboxílico alifático possui 10 a 24 átomos de carbono.
5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 - 4, caracterizado pelo fato de se utilizar como álcool, um álcool alifático monovalente, especialmente metanol ou etanol.
15
6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 - 5, caracterizado pelo fato de que são utilizados triglicerídeos como ésteres de ácidos carboxílicos a serem esterificados ou transesterificados.
7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 - 6, caracterizado pelo fato de se utilizarem como triglicerídeos, graxas e óleos de origem vegetal ou animal, especialmente óleos de mesa usados e gorduras residuais.
20
8. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 - 7, caracterizado pelo fato de que o catalisador metálico após o término da esterificação ou transesterificação é utilizado para uma outra esterificação ou transesterificação.
25

PI 0613981-7

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**".

5 A presente invenção refere-se a um processo para a produção de ésteres de ácidos carboxílicos através de esterificação de ácidos carboxílicos e/ou transesterificação de ésteres de ácidos carboxílicos com álcoois na presença de um catalisador metálico líquido, caracterizado pelo fato de que o catalisador metálico líquido é o sal de metal alcalino-terroso de um ácido carboxílico.