



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

(11) PI 0617196-6 B1

(22) Data do Depósito: 03/10/2006

(45) Data de Concessão: 17/05/2016
(RPI 2367)



(54) Título: NOVO CATALISADOR DE TRANSESTERIFICAÇÃO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO MESMO

(51) Int.Cl.: B01J 27/26; C11C 3/10; C10G 3/00; C07C 68/06

(30) Prioridade Unionista: 10/10/2005 IN 2723/DEL/2005

(73) Titular(es): COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH

(72) Inventor(es): DARBHA SRINIVAS, RAJENDRA SRIVASTAVA, PAUL RATNASAMY

**NOVO CATALISADOR DE TRANSESTERIFICAÇÃO E PROCESSO PARA A
PREPARAÇÃO DO MESMO**

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um catalisador de transesterificação novel e a um processo para a sua
5 preparação. A presente invenção também se refere a um processo para transesterificação utilizando esses catalisadores. Mais especificamente, a mesma se refere a um catalisador de transesterificação de cianeto de metal duplo
10 sólido tendo a fórmula geral:



em que R é butil terciário e M é um íon de metal de transição selecionado a partir de Fe, Co, e Cr; x varia de
15 0 a 0,5, y varia de 3-5 e n é 10 ou 12.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A transesterificação é uma etapa crucial em vários processos industriais tais como (i) produção de acrilatos superiores a partir de metilmetacrilato (para
20 aplicações em resinas e tintas), (ii) tereftalato de polietileno (PET) a partir de dimetil tereftalato (DMT) e etileno glicol (na fabricação de poliéster), (iii) transesterificações intramoleculares conduzindo às lactonas e macrociclos, (iv) alcoxi ésteres (biodiesel) a partir de
25 óleos vegetais, e (v) co-síntese de dimetil carbonato (um agente de alquilação, reforçador de octana e precursor para policarbonatos) e etileno glicol a partir de carbonato de etileno e metanol (U. Schuchardt et al., J. Braz. Chem. Soc. 9 (1998) 199). É sabido que os ácidos e as bases
30 aceleram a taxa de transesterificações (J. Otera Chem. Rev.

93 (1993) 1449). Exceto os ácidos minerais e as bases, compostos como alcóxidos de metal (isopropóxido de alumínio, tetraalcoxítitânio, $(RO)Cu(PPh_3)_n$, $PdMe(OCHCF_3Ph(dpe))$, alcóxidos de organotina, etc.), bases
 5 não-iônicas (aminas, dimetilaminopiridina, guanidinas, etc.) e enzimas de lipase também catalisam essas transformações (J. Otera Chem. Rev. 93 (1993) 1449).

Alcóxidos de metal alcalino (como CH_3ONa para a metanólise) são os catalisadores mais ativos, uma vez que
 10 eles proporcionam rendimentos muito elevados (>98%) de alquil ésteres de ácido graxo na transesterificação de triglicerídeos com alcoóis em curtos períodos de tempo de reação (30 minutos) mesmo se eles forem aplicados em baixas concentrações moleculares (0.5 mol%) (J. Food Composition
 15 and Analysis, Ano de 2000, Vol. 13, páginas 337 - 343). Contudo, eles requerem óleo de alta qualidade e a ausência de água, o que os torna inapropriados para processos industriais típicos (J. Braz. Chem. Soc. Vol. 9, No. 1, Ano de 1998, páginas 199-210). Hidróxidos de metal alcalino
 20 (NaOH e KOH) são mais baratos do que os alcóxidos de metal, porém exigem concentração crescente de catalisador (1-2 mol/%). NaOH é mais superior ao KOH uma vez que esse último e outros hidróxidos alcalinos produzem produtos mais saponificados do que o biodiesel.

25 Recentemente, transesterificação enzimática utilizando lipase se tornou mais atrativa para transesterificação de triglicerídeos, uma vez que o glicerol produzido como um subproduto pode ser facilmente recuperado e a purificação de ésteres de ácido graxo é
 30 simples de realizar (J. Mol. Catal. B: Enzymatic Vol. 17,

Ano de 2002, páginas 133-142).

O uso de lipases imobilizadas na síntese de ésteres de metila de ácido graxo a partir de óleos de girassol e soja foi reportado por Soumanou e Bornscheuer e Watanabe et al (Enzy. Microbiol. Tech. Vol. 33, Ano de 2003, página 97; J. Mol. Catal. B: Enzymatic Vol. 17, Ano de 2002, páginas 151 - 155). Eles descobriram que a enzima imobilizada é ativa pelo menos por 120 horas durante cinco cursos em lotes sem perda significativa de atividade. Entre as diversas lipases investigadas a enzima da *Pseudomonas fluorescens* (Amano AK) exibiu a conversão mais elevada de óleo. Khare e Nakajima (Food Chem. Vol. 68, Ano de 2000, páginas 153 - 157) também reportaram o uso de enzima de lipase imobilizada.

A Patente US 5.713.965 descreve a produção de biodiesel, lubrificantes e aditivos de lubrificantes e combustível mediante a transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta na presença de um solvente orgânico tal como um alcano, areno, solvente clorado, ou éter de petróleo utilizando catalisador de lipase derivado de *Mucor miehei* ou *Candida Antarctica*. As patentes WO 00/05327 A1, WO 02/28811 A1, WO 2004/048311 A1, WO 2005/021697 A1 e WO 2005/016560 A1 e as Patentes US 5.578.090; 6.855.838; 6.822.105; 6.768.015; 6.712.867; 6.642.399; 6.399.800; 6.398.707; 6.015.440 também ensinam a produção de alquil ésteres de ácido graxo utilizando catalisadores de lipase ou catalisadores de íon de metal. A Patente WO 2004/085583 A1 descreve a transesterificação de gorduras com metanol e etanol na presença de um catalisador de ácido sólido tendo propriedades de ácido ultrafortes em

um curto período de tempo em pressão aproximadamente comum.

A substituição do catalisador homogêneo por um catalisador sólido elimina os custos de processamento. No fim da reação, o catalisador sólido pode ser recuperado mediante filtração simples a partir da mistura de produto e reutilizado. Leclercq et al. (J. Am. Oil. Chem. Soc. Vol. 78, Ano de 2001, página 1161) estudou a transesterificação de óleo de colza na presença de NaX trocado com Cs e catalisadores de hidrotalcita comercial (KW2200). Em uma relação elevada de metanol/óleo de 275 e período de tempo de reação de 22 horas e refluxo de metanol, o NaX trocado com Cs proporcionou uma conversão de 70% ao passo que uma conversão de 34% foi obtida sobre hidrotalcita. Catalisadores ETS-4 e ETS-10 proporcionaram conversões de 85,7% e 52,7%, respectivamente, a 220°C e tempo de reação de 1,5 hora (Patente US 5.508.457). Suppes et al (J. Am. Oil. Chem. Soc. Vol. 78, Ano de 2001, página 139) obteve uma conversão de 78% a 240°C e >95% a 160°C utilizando rocha de carbonato de cálcio como catalisador. Posteriormente, Suppes et al reportou o uso de Na, K e Zeólito X trocado com Cs, ETS-10, NaX ocluído com NaO_x e azeto de sódio na transesterificação de óleo de soja com metanol (Appl. Catal. A: Gen. Vol. 257, Ano de 2004, página 213). Furuta et al (Catal. Commun. Vol. 5, Ano de 2004, páginas 721 - 723) informa a transesterificação de óleo de soja com metanol a 200-300°C utilizando catalisadores super ácidos sólidos de estanho sulfatado e óxidos de zircônio. O uso de complexos de estanho imobilizados em líquidos iônicos para a alcoólise de óleo vegetal foi reportado por Abreu et al (J. Mol. Catal. A: Chem. Vol. 227, Ano de 2005,

páginas 263 - 267; J. Mol. Catal. A: Chem. Vol. 209, Ano de 2004, páginas 29-33). Kim et al reportou o uso de catalisadores de base heterogênea (Na/NaOH/Al₂O₃) para a metanólise de óleos vegetais. Catalisadores sólidos reutilizáveis mais eficientes para transesterificações é
5 altamente desejável.

A presente invenção elimina os empecilhos dos processos da técnica anterior. Ela lida com a preparação de um catalisador de transesterificação o qual compreende
10 reagir uma solução aquosa de ZnCl₂, uma solução aquosa de K₄Fe(CN)₆ e um copolímero de três blocos de poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol) (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀; peso molecular de aproximadamente 5800) dissolvido em terc-butanol em
15 condições ambientes, separando o catalisador sólido e secando. A co-existência de Zn e Fe no local ativo ligando através de pontes de ciano torna os mesmos eficientes para reações de transesterificação. O catalisador poderia ser separado facilmente mediante centrifugação ou mediante
20 simples filtração e reutilizado. Ao contrário dos catalisadores da técnica anterior nenhuma lixiviação de íons de metal na mistura de reação foi observada com os catalisadores da presente invenção. Mais importante, o catalisador é altamente eficiente e apenas uma pequena
25 quantidade (1% em peso de óleo) é necessária para realizar a reação em condições moderadas.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

O objetivo principal da presente invenção é o de prover um catalisador eficiente, reutilizável, heterogêneo
30 para as reações de transesterificação.

Outro objetivo é o de prover um processo para a preparação de um catalisador eficiente, reutilizável, heterogêneo para as reações de transesterificação.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

5 Nas investigações conduzindo a presente invenção, descobriu-se que os catalisadores de cianeto de metal duplo são altamente eficientes e poderiam ser facilmente separados dos produtos para reutilização adicional. Os catalisadores da técnica anterior, ácido
10 mineral, bases alcalinas e lipases precisam de gastos adicionais para separação de catalisador. Um sistema de catalisador facilmente separável, por exemplo, o catalisador da presente invenção é vantajoso e possivelmente conduz a um processo econômico e
15 ecologicamente amigável. Portanto, os catalisadores sólidos da presente invenção não são apenas eficientes como também evitam os processos tediosos de recuperação de catalisador, característicos da maioria dos catalisadores da técnica anterior.

20 Conseqüentemente, a presente invenção provê catalisador de transesterificação novel tendo a fórmula geral:



em que R é butil terciário e M é um íon de metal de transição
25 selecionado a partir de Fe, Co e Cr, x varia de 0 a 0.5, y varia de 3-5 e n é 10 ou 12.

Em uma modalidade da presente invenção o catalisador compreende os íons de Zn^{2+} e Fe^{2+} ligados através de grupos cianeto.

Em ainda outra modalidade o catalisador tem as seguintes características:

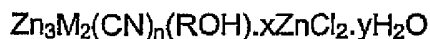
	Área de superfície total (S_{BET})	35-40 m ² /g
	Área de superfície externa ($S_{\text{Extn.}}$)	22-25 m ² /g
5	Área de microporo	14-18 m ² /g
	Diâmetro médio de poro	3-5 nm
	Volume de poro total	0,03-0,04 cc/g
	% do conteúdo de C	23-25
	% do conteúdo de H	2.2-2.9
10	% do conteúdo de N	17-18

Morfologia (SEM): Partículas de formato esférico

Em ainda outra modalidade o catalisador de transesterificação obtida é útil para uma transesterificação eficiente de glicerídeos, ésteres de
15 ácido graxo e carbonatos cíclicos em reações com alcoóis.

Em ainda outra modalidade o catalisador é reutilizável em vários experimentos de transesterificação de reciclagem sem perda significativa em atividade.

A presente invenção provê ainda um processo para
20 a preparação de um catalisador de transesterificação novela tendo a forma geral:



em que R é butil terciário e M é um íon de metal de transição selecionado a partir de Fe, Co e Cr, x varia de 0 a 0.5; y
25 varia de 3-5 e n são 10 ou 12 catalisadores de transesterificação, o processo compreendendo as etapas de:

- dissolver ZnCl_2 em uma mistura de água e butanol terciário,
- adicionar a solução acima obtida na etapa (a) a uma solução aquosa de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, sob agitação,
- (30) adicionar copolímero de três blocos de poli(etilenoglicol) -

- bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol)
(EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀; peso molecular de aproximadamente 5800)
dissolvido em uma mistura de terc-butanol e água à mistura
resultante obtida na etapa (b), sob agitação, em uma
5 temperatura na faixa de 25°-70°C,
(d) filtrar a mistura de reação acima obtida na etapa (c) para
obter um produto sólido, seguido pela lavagem com água
destilada e secagem a 20-50°C e
(e) ativar o produto sólido seco acima, em uma temperatura na
10 faixa de 150-200°C para obter o catalisador de
transesterificação desejado.

Em ainda outra modalidade o catalisador
compreende íons de Zn²⁺ e Fe²⁺ ligados através de grupos de
cianeto.

- 15 Em ainda outra modalidade na etapa (a) a
concentração de butanol terciário em água usada está na
faixa de 20-30% (volume/volume).

- Em ainda outra modalidade na etapa (c) a
concentração de copolímero de três blocos de
20 poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-
poli(etilenoglicol) em uma mistura de água e butanol
terciário usado está na faixa de 30-40% (peso/volume).

- Em ainda outra modalidade na etapa (c) a relação
de butanol terciário para água em uma mistura de solvente
25 misturada usada está na faixa de 22.1 a 30:1
(volume/volume).

- Em ainda outra modalidade o catalisador obtido é
útil para uma transesterificação eficiente de glicerídeos,
ésteres de ácido graxo e carbonatos cíclicos em reações com
30 alcoóis.

Em ainda outra modalidade o catalisador obtido é reutilizável em vários experimentos de transesterificação de reciclagem sem perda significativa em atividade.

A presente invenção é ilustrada aqui abaixo com
5 exemplos, os quais são apenas ilustrativos e não devem ser considerados para de qualquer forma limitar o escopo da presente invenção.

EXEMPLO 1

Esse exemplo ilustra a preparação do catalisador
10 de cianeto de metal duplo Fe-Zn da presente invenção. Em uma preparação de catalisador típica, $K_4[Fe(CN)_6]$ (0.01 mol) foi dissolvido em água duplamente destilada (40 ml) (Solução-1). $ZnCl_2$ (0.1 mol) foi dissolvido em uma mistura de água destilada (100 ml) e butanol terciário (20 ml)
15 (Solução-2). Poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol) ($EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}$; peso molecular de aproximadamente 5800) (15 g) foi dissolvido em uma mistura de 2 ml de água destilada e 40 ml de butanol terciário (Solução-3). A Solução-2 foi
20 adicionada à Solução-1 durante 60 minutos a 50°C com agitação vigorosa. Precipitação branca ocorreu durante a adição. Então, a Solução-3 foi adicionada à mistura de reação acima por um período de 5 minutos e agitação continuou por 1 hora adicional. O sólido formado foi
25 filtrado, lavado com água destilada (500 ml); e seco a 25°C. Esse material foi ativado a 180-200°C por 4 horas antes de uso do mesmo nas reações.

EXEMPLO 2

Esse exemplo ilustra a preparação do catalisador
30 de cianeto de metal duplo Fe-Zn da presente invenção. Em

uma preparação de catalisador típica, $K_4[Fe(CN)_6]$ (0.01 mol) foi dissolvido em água duplamente destilada (40 ml) (Solução-1). $ZnCl_2$ (0.1 mol) foi dissolvido em uma mistura de água destilada (100 ml) e butanol terciário (20 ml) (Solução-2). Poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol) (EO_{20} - PO_{70} - EO_{20} ; peso molecular de aproximadamente 5800) (15 g) foi dissolvido em uma mistura de 2 ml de água destilada e 40 ml de butanol terciário (Solução-3). A Solução-2 foi adicionada à Solução-1 durante 60 minutos a 70°C com agitação vigorosa. Precipitação branca ocorreu durante a adição. Então, a Solução-3 foi adicionada à mistura de reação acima durante um período de 5 minutos e agitação continuou por 1 hora adicional. O sólido formado foi filtrado, lavado com água destilada (500 ml); e seco a 100°C. Esse material foi ativado a 180-200°C por 4 horas antes de uso do mesmo nas reações.

EXEMPLO 3

Esse exemplo ilustra a preparação do catalisador de cianeto de metal duplo Fe-Zn da presente invenção. Em uma preparação de catalisador típica, $K_4[Fe(CN)_6]$ (0.01 mol) foi dissolvido em água duplamente destilada (40 ml) (Solução-1). $ZnCl_2$ (0.1 mol) foi dissolvido em uma mistura de água destilada (100 ml) e butanol terciário (20 ml) (Solução-2). Poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol) (EO_{20} - PO_{70} - EO_{20} ; peso molecular de aproximadamente 5800) (15 g) foi dissolvido em uma mistura de 2 ml de água destilada e 40 ml de butanol terciário (Solução-3). A Solução-2 foi adicionada à Solução-1 durante 60 minutos a 50°C com

agitação vigorosa. Precipitação branca ocorreu durante a adição. Então, a Solução-3 foi adicionada à mistura de reação acima durante um período de 5 minutos e agitação continuou por 1 hora adicional. O sólido formado foi
5 filtrado, lavado com água destilada (500 ml); e seco a 25°C. Esse material foi ativado a 180-200°C por 4 horas antes de uso do mesmo nas reações.

EXEMPLO 4

Esse exemplo ilustra a preparação do catalisador
10 de cianeto de metal duplo Fe-Co da presente invenção. Em uma preparação de catalisador típica, $K_4[Co(CN)_6]$ (0.01 mol) foi dissolvido em água duplamente destilada (40 ml) (Solução-1). $ZnCl_2$ (0.1 mol) foi dissolvido em uma mistura de água destilada (100 ml) e butanol terciário (20 ml)
15 (Solução-2). Poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol) ($EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}$; peso molecular de aproximadamente 5800) (15 g) foi dissolvido em uma mistura de 2 ml de água destilada e 40 ml de butanol terciário (Solução-3). A Solução-2 foi
20 adicionada à Solução-1 durante 60 minutos a 50°C com agitação vigorosa. Precipitação branca ocorreu durante a adição. Então, a Solução-3 foi adicionada à mistura de reação acima durante um período de 5 minutos e agitação continuou por 1 hora adicional. O sólido formado foi
25 filtrado, lavado com água destilada (500 ml); e seco a 25°C. Esse material foi ativado a 180-200°C por 4 horas antes de uso do mesmo nas reações.

EXEMPLO 5

Esse exemplo ilustra a preparação do catalisador
30 de cianeto de metal duplo Fe-Co da presente invenção. Em

uma preparação de catalisador típica, $K_3[Co(CN)_6]$ (0.01 mol) foi dissolvido em água duplamente destilada (40 ml) (Solução-1). $ZnCl_2$ (0.1 mol) foi dissolvido em uma mistura de água destilada (100 ml) e butanol terciário (20 ml) (Solução-2). Poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol) ($EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}$; peso molecular de aproximadamente 5800) (15 g) foi dissolvido em uma mistura de 2 ml de água destilada e 40 ml de butanol terciário (Solução-3). A Solução-2 foi adicionada à Solução-1 durante 60 minutos a $50^\circ C$ com agitação vigorosa. Precipitação branca ocorreu durante a adição. Então, a Solução-3 foi adicionada à mistura de reação acima durante um período de 5 minutos e agitação continuou por 1 hora adicional. O sólido formado foi filtrado, lavado com água destilada (500 ml); e seco a $25^\circ C$. Esse material foi ativado a $180-200^\circ C$ por 4 horas antes de uso do mesmo nas reações.

EXEMPLO 6

Esse exemplo ilustra a preparação de metil ésteres de ácido graxo mediante a transesterificação de óleo de coco com metanol utilizando o cianeto de metal duplo de catalisador de transesterificação Fe-Zn. Em uma reação típica, óleo de coco comercial (5 g), metanol (relação molar de óleo: metanol = 1 : 6) e catalisador de cianeto de metal duplo (50 mg; 1% em peso de óleo) foram carregados em uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo revestimento de Teflon. A autoclave foi fechada e colocada em um reator de síntese, rotativo (Hiro Co., Japan, Mode- KH 02; velocidade de rotação = 30 rpm) e a reação foi conduzida em pressão autógena a $160^\circ C$ por 4

horas. Deixou-se então que a mesma esfriasse a 25°C.

Primeiramente, o catalisador foi separado mediante centrifugação/filtração a partir da mistura de reação. Então, mediante destilação a vácuo o álcool não-
5 reagido na mistura de reação foi removido. Éter de pet (60 ml), e metanol (20 ml), foram adicionados para separar o subproduto de glicerol a partir da mistura de reação. A camada de metanol contendo subproduto de glicerol foi separada. Esse processo de separação de glicerol foi
10 repetido 2-3 vezes. Glicerol foi isolado mediante destilação do metanol sob vácuo. Posteriormente, a porção de éter foi destilada para se obter os produtos esterificados. Uma porção dos produtos esterificados (100 mg) foi diluída com diclorometano (1 g) para análise
15 mediante cromatografia a gás. Os produtos foram identificados por GC-MS.

EXEMPLO 7

Esse exemplo ilustra a preparação de metil ésteres de ácido graxo mediante a transesterificação de
20 óleo de girassol com metanol utilizando o catalisador de transesterificação da presente invenção. Em uma reação típica, óleo de coco comercial (5 g), metanol (relação molar de óleo: metanol = 1:6) e catalisador de cianeto de metal duplo (50 mg; 1% em peso de óleo) foram carregados em
25 uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo revestimento de Teflon. A autoclave foi fechada e colocada em um reator de síntese, rotativo (Hiro Co., Japan, Mode-KH 02; velocidade de rotação = 30 rpm) e a reação foi conduzida em pressão autógena a 160°C por 4 horas. Deixou-
30 se então que a mesma esfriasse a 25°C. Os produtos foram

isolados mediante destilação e analisados mediante cromatografia a gás.

EXEMPLO 8

Esse exemplo ilustra a preparação de metil
ésteres de ácido graxo mediante a transesterificação de
óleo de soja com metanol utilizando o catalisador de
transesterificação da presente invenção. Em uma reação
típica, óleo de coco comercial (5 g), metanol (relação
molar de óleo: metanol = 1:6) e catalisador de cianeto de
metal duplo (50 mg; 1% em peso de óleo) foram carregados em
uma autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo
revestimento de Teflon. A autoclave foi fechada e colocada
em um reator de síntese, rotativo (Hiro Co., Japan, Mode-
KH 02; velocidade de rotação = 30 rpm) e a reação foi
conduzida em pressão autógena a 160°C por 4 horas. Deixou-
se então que a mesma esfriasse a 25°C. Os produtos foram
isolados mediante destilação e analisados mediante
cromatografia a gás.

EXEMPLO 9

Esse exemplo descreve a transesterificação de
óleo de margarina com n-octanol utilizando o catalisador de
transesterificação da presente invenção. Em uma reação
típica, óleo de margarina (5 g), n-octanol (relação molar
de óleo: metanol = 1:6) e catalisador de cianeto de metal
duplo (50 mg; 1% em peso de óleo) foram carregados em uma
autoclave de aço inoxidável de 100 ml tendo revestimento de
Teflon. A autoclave foi fechada e colocada em um reator de
síntese, rotativo (Hiro Co., Japan, Mode- KH 02; velocidade
de rotação = 30 rpm) e a reação foi conduzida em pressão
autógena a 170°C por 4 horas. Deixou-se então que a mesma

esfriasse a 25°C. Os produtos foram isolados mediante destilação e analisados mediante cromatografia a gás.

EXEMPLO 10

Esse exemplo ilustra a preparação de dimetil
5 carbonato mediante transesterificação de carbonato de propileno com metanol utilizando o catalisador de transesterificação da presente invenção. Em uma reação de transesterificação típica, carbonato de propileno (1,02 g; 10 mmol), metanol (100 mmol), catalisador (250 mg) foram
10 carregados em um reator hidrotérmico de 100 ml. A reação foi realizada a 170°C por 8 horas. Deixou-se o conteúdo esfriar em temperatura ambiente. O catalisador foi separado mediante filtração a partir da mistura de reação. Então, o álcool foi removido da mistura de reação mediante
15 destilação. Os produtos foram isolados mediante cromatografia de coluna (utilizando éter de pet:diclorometano = 1:1 e então com diclorometano : metanol = 95:5). Os produtos também foram analisados mediante cromatografia a gás e identificados mediante ¹H NMR, FT-IR
20 e GC-MS.

EXEMPLO 11

Esse exemplo ilustra a preparação de dietil carbonato mediante transesterificação de carbonato de propileno com etanol utilizando o catalisador de transesterificação da
25 presente invenção. Em uma reação de transesterificação típica, carbonato de propileno (1,02 g; 10 mmol), metanol (100 mmol), catalisador (250 mg) foram carregados em um reator hidrotérmico de 100 ml. A reação foi realizada a 170°C por 8 horas. Deixou-se o conteúdo esfriar em
30 temperatura ambiente. O catalisador foi separado mediante

filtração a partir da mistura de reação. Então, o álcool foi removido da mistura de reação mediante destilação. Os produtos foram isolados mediante cromatografia de coluna (utilizando éter pet:diclorometano = 1:1 e então com 5 diclorometano : metanol = 95:5). Os produtos também foram analisados mediante cromatografia a gás e identificados mediante ^1H NMR, FT-IR e GC-MS.

EXEMPLO 12

Esse exemplo ilustra a propriedade de reutilização do 10 catalisador de transesterificação da presente invenção no terceiro experimento de reciclagem para a preparação de dimetil carbonato mediante transesterificação de carbonato e propileno com metanol. Em uma reação de transesterificação típica, carbonato de propileno (1,02 g; 15 10 mmol), metanol (100 mmol), catalisador (250 mg) foram carregados em um reator hidrotérmico de 100 ml. A reação foi realizada a 170°C por 8 horas. Deixou-se o conteúdo esfriar em temperatura ambiente. O catalisador foi separado mediante filtração a partir da mistura de reação. Então, o 20 álcool foi removido da mistura de reação mediante destilação. Os produtos foram isolados mediante cromatografia de coluna (utilizando éter pet:diclorometano = 1:1 e então com diclorometano : metanol = 95:5). Os produtos também foram analisados mediante cromatografia a 25 gás e identificados mediante ^1H NMR, FT-IR e GC-MS.

A Tabela 2 relaciona os resultados dos estudos de atividade catalítica exemplificados nos Exemplos 6-12.

TABELA 2: Atividade de transesterificação de catalisador de cianeto de metal duplo

Exemplo Nº	Óleo ou Carbonato	Álcool	Conversão de óleo com base na produção de glicerol isolado (mol%)	Seletividade de transester (mol%) ou rendimento (mol%)
Exemplo 6	óleo de coco	Metanol	92,5	Metil éster caprílico (8.7%) + Metil éster cáprico (5.8) + Metil éster láurico (45.6) + Metil éster mirístico (18.4) + Metil éster palmítico (7.9%) + Metil ésteres (oleato + estearato + linoleato) (13.7)
Exemplo 7	óleo de girassol	Metanol	92,3	Metil éster palmítico (6.8%) + Metil ésteres (oleato + estearato + linoleato) (92.0)
Exemplo 8	óleo de soja	Metanol	92,0	Metil ésteres (99%)
Exemplo 9	margarina	Octanol	91,0	Éster de octil palmitato (13.8%) + Ésteres de octil (oleato + estearato +

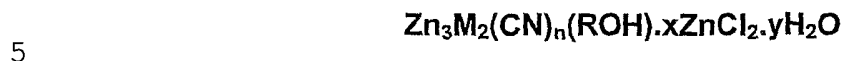
				linoleato) (86.2%)
Exemplo 10	carbonato de propileno	Metanol	86,6	Seletividade de dimetil carbonato (92.4%); Produção isolada de dimetil carbonato (86.6%)
Exemplo 11	carbonato de propileno	Etanol	-	Seletividade de dimetil carbonato (87.3%); Produção de dietil carbonato (87.3%)
Exemplo 12	carbonato de propileno	Metanol	-	Seletividade de dimetil carbonato (93.0%); Produção isolada de dimetil carbonato (84.7%)

VANTAGENS

1. O processo descrito acima apresenta catalisador sólido, reutilizável eficiente para uma gama de reações de transesterificação.
- 5 2. O catalisador é altamente ativo mesmo em condições moderadas e nenhuma lixiviação de íons de metal a partir do catalisador sólido na reação foi observada.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador de transesterificação, **caracterizado** por ter a fórmula geral:



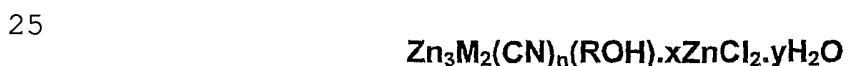
em que R é butil terciário e M é um íon de metal de transição selecionado a partir de Fe, Co, e Cr; x varia de 0 a 0.5, y varia de 3-5 e n é 10 ou 12.

2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, 10 **caracterizado** por compreender íons de Zn^{2+} e Fe^{2+} ligados através de grupos cianeto.

3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por ter as seguintes características:

	Área de superfície total (S_{BET})	35-40 m ² /g
15	Área de superfície externa ($S_{\text{Ext.}}$)	22-25 m ² /g
	Área de microporo	14-18 m ² /g
	Diâmetro médio de poro	3-5 nm
	Volume de poro total	0,03-0,04 cc/g
	% do conteúdo de C	23-25
20	% do conteúdo de H	2.2-2.9
	% do conteúdo de N	17-18
	Morfologia (SEM):	Partículas de formato esférico

4. Processo para a preparação de um catalisador de transesterificação tendo a fórmula geral:



em que R é butil terciário e M é um íon de metal de transição selecionado a partir de Fe, Co, e Cr; x varia de 0 a 0.5, y varia de 3-5 e n é 10 ou 12, o processo 30 **caracterizado** por compreender as etapas de:

- a) dissolver ZnCl_2 em uma mistura de água e butanol terciário,
- b) adicionar a solução referida acima obtida na etapa (a) à uma solução aquosa de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$,
5 sob agitação,
- c) adicionar copolímero de três blocos de poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol) ($\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$; peso
10 molecular de aproximadamente 5800) dissolvido em uma mistura de terc-butanol e água à mistura resultante referida acima obtida na etapa (b), sob agitação, em uma temperatura na faixa de $25^\circ\text{-}70^\circ\text{C}$,
- d) filtrar a mistura de reação referida acima obtida na etapa (c) para obter um produto sólido, seguido pela lavagem com água destilada e secagem a $20\text{-}50^\circ\text{C}$; e
15
- e) ativar o produto sólido seco referido acima, em uma temperatura na faixa de $150\text{-}200^\circ\text{C}$ para obter o catalisador de transesterificação desejado.
20

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador compreende
25 íons de Zn^{2+} e Fe^{2+} ligados através de grupos cianeto.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que na etapa (a) a concentração de butanol terciário em água usado está na faixa de 20-30% (volume/volume).

30 7. Processo, de acordo com a reivindicação 4,

caracterizado pelo fato de que na etapa (c) a concentração de três blocos de poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol) em uma mistura de água e butanol terciário usado está na faixa de 5 30-40% (peso/volume).

8. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que na etapa (c) a relação de butanol terciário para água em uma mistura de solvente misturado usado está na faixa de 20.1 a 30:1 10 (volume/volume).

**NOVO CATALISADOR DE TRANSESTERIFICAÇÃO E PROCESSO PARA A
PREPARAÇÃO DO MESMO**

A presente invenção provê um catalisador de transesterificação novel tendo a fórmula geral:

5 $Zn_3M_2(CN)_n(ROH) \cdot xZnCl_2 \cdot yH_2O$ em que R é butil terciário e M é um íon de metal de transição selecionado a partir de Fe, Co, e Cr; x varia de 0 a 0.5, y varia de 3-5 e n é 10 ou 12. O catalisador acima é útil para uma transesterificação eficiente de glicerídeos; ésteres de ácido graxo e

10 carbonatos cíclicos em reações com alcoóis.