

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

(21) **PI 1003931-7 A2**



(22) Data de Depósito: 08/10/2010  
(43) Data da Publicação: 13/02/2013  
(RPI 2197)

(51) *Int.Cl.:*  
B01J 21/04  
B01J 23/06  
B01J 37/03  
C07C 67/03  
C10L 1/02

(54) **Título:** CATALIZADOR HETEROGÊNEO DO TIPO ESPINÉLIO ALUMINATO DE ZINCO SUPERESTEQUIOMÉTRICO EM ZINCO E SUA UTILIZAÇÃO EM UM PROCESSO DE PREPARO DE PREPARO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS, A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ÁLCOOIS

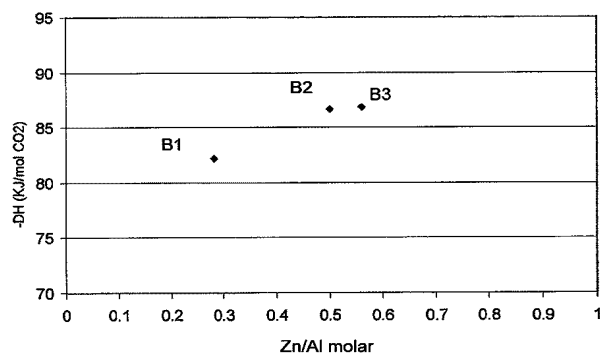
(30) **Prioridade Unionista:** 14/10/2009 FR 09/04.932

(73) **Titular(es):** IFP Energies Nouvelles

(72) **Inventor(es):** Anne-Agathe Quoneaud, Delphine Bazer-Bachi, Isabelle Clemencon, Sylvie Maury, Veronique Pugnet, Vincent Coupard

(57) **Resumo:** CATALISADOR HETEROGÊNEO DO TIPO ESPINÉLIO ALUMINATO DE ZINCO SUPERESTEQUIOMÉTRICO EM ZINCO E SUA UTILIZAÇÃO EM UM PROCESSO DE PREPARO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS, A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ÁLCOOIS

A presente invenção refere-se a um catalisador à base de um óxido misto de zinco e de alumínio de estrutura de espinélio superestequiométrico em zinco na qual uma fração dos átomos de Zn está em posição octaédrica, seu processo de preparo e sua utilização em um processo de preparo de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 6 a 26 átomos de carbono, a partir de um óleo vegetal ou animal, neutro ou ácido, virgem ou reciclado, com monoálcoois de 1 a 18 átomos de carbono, permitindo obter diretamente, em uma ou em várias etapas, um éster utilizável como carburante ou combustível e uma glicerina pura.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CATALISADOR HETEROGÊNEO DO TIPO ESPINÉLIO ALUMINATO DE ZINCO SUPERESTEQUIOMÉTRICO EM ZINCO E SUA UTILIZAÇÃO EM UM PROCESSO DE PREPARO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS, A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ÁLCOOIS**".

Domínio da Invenção

A presente invenção refere-se ao domínio dos catalisadores utilizados nos processos de transesterificação, visando obter ésteres de corpos graxos utilizáveis como carburantes a diesel. Mais precisamente, a invenção se refere a um catalisador heterogêneo aluminato de zinco do tipo espinélio superestequiométrico em zinco, seu processo de preparo e sua utilização em um processo de preparo de ésteres alcoólicos de ácido monocarboxílicos, a partir de corpos graxos de origem vegetal ou animal.

A reação principalmente visada é uma transesterificação realizada segundo o esquema I abaixo eventualmente acoplada a reações, realizadas segundo o esquema II abaixo.

**Esquema I:**

1 triglicerídeo + 3 álcoois  $\rightarrow$  3 ésteres de corpo graxo + 1 glicerina

**Esquema II:**

1 ácido graxo + 1 álcool  $\rightarrow$  1 éster de ácido graxo + 1 água

1 ácido graxo + 1 glicerina  $\rightarrow$  1 glicerídeo de ácido graxo + 1 água

Técnica Anterior

Os ésteres de corpo graxo são atualmente utilizados em numerosas aplicações como carburantes a diesel, combustíveis domésticos, solventes ecológicos, compostos de base para a produção de sulfonatos de álcoois graxos, de amidas, de dímeros de ésteres, etc.

No caso do carburante a diesel, que constitui atualmente uma aplicação maior dos ésteres de corpo graxo, um certo número de especificações foram estabelecidas, cuja lista, cujos limites e cujos métodos fazem parte da norma EM 14214 (2003) aplicável atualmente na Europa. O éster deve conter pelo menos 96,5 % em massa de ésteres, no máximo 0,8 % em massa de monoglicerídeos, no máximo 0,2 % em massa de diglicerídeos e

no máximo 0,2 % em massa de triglicerídeos, poucos ácidos graxos livres (< 0,5 mg de KOH por g), que podem ser corrosivos, menos de 0,25 % em massa de glicerina ligada e livre dos metais somente no estado de traços. Isto implica um protocolo preciso para obter a pureza desejada.

5 Quando se produz um éster, a partir de óleo ou de graxa e de monoálcool, formam-se automaticamente, segundo a natureza de óleo engajada na partida, de 10 a 15 % em massa de um coproduto, que é a glicerina. Essa glicerina pode ser valorizada em diversas aplicações, mas necessita previamente de ser purificada (eliminação dos metais, sais, água). A fim de  
10 atingir essa pureza, uma bidestilação sob vácuo é frequentemente necessária.

Em resumo, a maior parte dos processos comerciais de fabricação de ésteres chega bastante facilmente a produtos brutos (ésteres e glicerina), que é preciso, todavia, purificar, de forma aprofundada por diversos  
15 tratamentos que oneram finalmente o preço da transformação.

É conhecida a produção dos ésteres metílicos pelas vias clássicas da catálise homogênea com catalisadores solúveis, como a soda ou o metilato de sódio, fazendo-se reagir um óleo neutro e um álcool como o metanol (por exemplo, JAOCS 61, 343-348 (1984)). Só se chega, todavia, a um  
20 produto puro utilizável como carburante e uma glicerina nas normas após numerosas etapas. Com efeito, a glicerina obtida é poluída pelos sais alcalinos ou os alcoolatos, embora a instalação de purificação da glicerina seja quase tão onerosa quanto aquela que permite a produção do éster.

Os processos por catálise heterogênea oferecem a vantagem de  
25 produzir ésteres e glicerina isentos de catalisador, portanto fáceis de purificar. Todavia, é frequentemente difícil de obter de forma econômica ao mesmo tempo um éster e uma glicerina de grande pureza.

Numerosos óxidos de metais puderam ser utilizados para catalisar a reação de transesterificação. É o caso, recentemente, de óxido de zinco dopado ao lítio (Xie et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 10, 1021/ie070597s) ou ao bário (Xie et al., Catalysis Letters (2007) 117, 159-165). Reddy et al. (Energy Fuels, 2006, 20, 1310) propõem a utilização de

óxido de cálcio nanocristalino que, graças à formação, em presença de metanol, de espécies  $\text{Ca}(\text{OMe})_2$  apresenta o comportamento de um catalisador essencialmente heterogêneo. Numerosos autores estudaram também o comportamento do óxido de magnésio (Dossin et al. Applied Catalysis B, 2006, 61, 35-45). Esses óxidos de metais alcalinoterrosos apresentam solubilidades não nulas no metanol (Gryglewicz, Bioresour. Technol. 1999, 70, 249), o que apresenta problemas de lixívia e de estabilidade dos catalisadores acarretando uma forte baixa de atividade na reciclagem e uma poluição dos efluentes da reação, acarretando a necessidade de purificar estes para atingir as especificações requeridas.

A solução proposta para os catalisadores à base de óxido de zinco que consiste em regenerar o catalisador por impregnação de nitrato de lítio ou de bário não é transponível a uma utilização industrial. Além disso, as espécies metálicas lixiviadas se encontram nos produtos éster e glicerina, acarretando uma degradação de sua qualidade e sua não conformidade às especificações impostas sobre o biodiesel. A patente europeia EP-B-0 198 243 descreve a produção de ésteres metílicos por transesterificação de um óleo com metanol, utilizando como catalisador uma alumina ou uma mistura de alumina de óxido ferroso. Todavia, o VVH (volume de óleo injetado / volume de catalisador / hora) é fraco, a quantidade de glicerina coletada é muito inferior àquela prevista teoricamente e a pureza dos ésteres obtidos é bastante fraca (compreendida entre 93,5 e 98 %).

Processos que utilizam um sistema catalítico à base de óxidos metálicos sozinhos ou associados, depositados ou não sobre uma alumina foram descritos. A patente FR-B-2 752 242 em nome da Requerente, descreve a utilização de catalisadores sólidos e não solúveis formados a partir de precursores de zinco e de alumina. O sólido utilizado nessa patente é de fórmula geral  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $x\text{ZnO}$ ,  $y\text{Al}_2\text{O}_3$  com  $x$ ,  $y$  compreendido entre 0 e 2. Esse sólido pode ser preparado por coprecipitação com um pH compreendido entre 6 e 8.

De maneira geral, os sólidos obtidos por coprecipitação podem ser de diferentes naturezas em função das condições operacionais escolhi-

das (razão entre os precursores de zinco e de alumínio, temperatura de calcinação, pH, condições de acréscimos dos reagentes...). No caso em que uma relação molar Zn/Al de 0,5 é utilizada, um sólido do tipo espinélio direto pode ser obtido, de fórmula  $ZnAl_2O_4$  (ganita). Para relações Zn/Al superiores, é possível obter sólidos superestequiométricos em zinco. Rossi, P.F. et al. Surface basicity of Mixed oxides: Magnesium and Zinc Aluminatos. Langmuir 7, 2677-2681 (1991) descrevem uma mistura de ZnO e de aluminatos de zinco, essa mistura tendo uma relação atômica Zn/Al superior a 0,5. Esses sólidos apresentavam uma basicidade aumentada em termos de força, mas não em termos de número. A força básica aumentada desses sólidos é atribuível ao ZnO presente no sólido. Esses sólidos não são utilizados como catalisadores em reações de transesterificação.

De maneira geral, a estrutura dos espinélios diretos (ou espinélios verdadeiros) consiste em um empilhamento compacto cúbico com faces centradas de oxigênio. Os cátions divalentes ( $Zn^{2+}$ ) ocupam os locais de coordenação tetraédrica e os cátions trivalentes ( $Al^{3+}$ ) os locais de coordenação octaédrica. No caso de uma estrutura de espinélio inversa, os locais de coordenação tetraédrica são ocupados pelos cátions trivalentes e os locais de coordenação octaédrica são ocupados por cátions di e trivalentes.

De maneira surpreendente, os inventores descobriram que o modo de síntese por coprecipitação de precursores de alumínio e de zinco e respeitando certas condições operacionais, notadamente um pH constante compreendido entre 6,1 e 6,9, de preferência compreendido entre 6,3 e 6,9 durante a síntese e uma relação atômica Zn/Al compreendida entre 0,53 e 0,60, de preferência compreendida entre 0,53 e 0,60, de preferência compreendida entre 0,56 e 0,58, permite obter uma única fase de espinélio superestequiométrico em zinco e na qual uma parte dos átomos de zinco ocupa locais octaédricos. Essa superestequiometria em zinco confere ao material uma atividade catalítica de interesse em reações de transesterificação de corpo graxo e permite atingir rendimentos em ésteres muito amplamente superiores àqueles que são obtidos com um sólido estequiométrico ( $Zn/Al = 0,5$ ). O fato de esse sólido à base de aluminato de zinco ser notadamente

desprovido de ZnO permite evitar os problemas de lixívia de Zn nos produtos éster e glicerina, acarretando uma degradação de sua qualidade e sua não conformidade às especificações impostas pela norma EM 14214 em vigor para o biodiesel.

#### 5 Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção se refere a um catalisador heterogêneo à base de aluminato de zinco do tipo espinélio superestequiométrico em zinco, seu processo de preparo e sua utilização em um processo de preparo de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos a partir de corpo graxo de origem vegetal ou animal.

O catalisador é à base de aluminato de zinco, desprovido de ZnO, de alumina ou de  $ZnAl_2O_4$ , cuja fase aluminato de zinco consiste em uma única fase aluminato de zinco do tipo espinélio superestequiométrico em zinco no qual a relação atômica Zn/Al está compreendida entre 0,53 e 0,60, de preferência compreendida entre 0,56 e 0,58. Pelo menos uma parte do zinco se situa em posição octaédrica da estrutura de espinélio.

Esse catalisador é preparado por coprecipitação de precursores de alumínio e de zinco em uma relação atômica Zn/Al compreendida entre 0,53 e 0,60, de preferência entre 0,56 e 0,58.

Esse catalisador de estrutura de espinélio é superestequiométrico em zinco em relação a  $ZnAl_2O_4$ , sem todavia conter fases ZnO ou alumina: o excesso de zinco, em relação à estequiometria ficando situado em posição octaédrica e não tetraédrica como é o caso nos espinélios verdadeiros.

Embora não contendo ZnO, esses sólidos apresentam, por outro lado, propriedades básicas particulares (número de locais básicos aumentado) em adequação com sua atividade catalítica melhorada em relação a uma fase  $ZnAl_2O_4$  estequiométrica. Para uma relação Zn/Al de 0,63, uma fase ZnO é detectada por DRX e, nesse caso, a força dos locais básicos aumenta.

O catalisador utilizado na presente invenção é preparado, de preferência, segundo um processo que compreende:

- uma etapa de coprecipitação por mistura de precursores de zinco II e de alumínio III em presença de uma base, com um pH compreendido entre 6,1 e 6,9, de preferência compreendido entre 6,3 e 6,9, e a uma temperatura compreendida entre 30 e 50 °C;

5                   - uma etapa de filtração do precipitado obtido;  
                      - uma etapa opcional espécies residuais;  
                      - uma etapa de secagem a uma temperatura compreendida entre 80 e 175 °C, de preferência, durante um período compreendido entre 12 e 24 horas.

10                   - uma etapa de calcinação em presença de oxigênio a uma temperatura compreendida entre 500 e 800 °C, de preferência por um período de tempo compreendido entre 1 e 4 horas.

Os precursores poderão ser escolhidos dentre os sais de zinco e de alumínio: nitrato, sulfato, acetato, cloreto, por exemplo, dentre os alcóxidos de zinco e de alumínio. O alumínio poderá ser também fornecido sob a forma de aluminato de sódio. A precipitação poderá ser realizada, utilizando-se uma solução aquosa de carbonato de sódio ou de hidrogenocarbonato de sódio, sozinha ou em associação com uma solução amoniacal ou de soda ou de qualquer outra base permitindo manter o pH no decorrer da síntese. A síntese poderá também ser efetuada, utilizando-se somente uma base: soda, amoníaco, ou qualquer outra base, permitindo regular o pH ou ainda uma solução de aluminato de sódio. O pH poderá ser ajustado por um ácido no caso em que precursores básicos são utilizados.

20                   A superestequiometria em zinco associada a esse modo de síntese por coprecipitação permite obter uma única fase de espinélio com átomos de zinco em posição octaédrica e confere ao material uma atividade catalítica de interesse.

O óxido misto obtido foi caracterizado por difração dos raios X (DRX), RMN, IV e microcalometria de CO<sub>2</sub>.

### 30    Caracterização da estrutura por DRX

A estrutura desses materiais é caracterizada por difração dos raios X sobre pó com a finalidade de determinar o parâmetro de malha, as-

sim como a estequiometria do espinélio.

As posições dos riscos experimentais os mais intensos observadas para esses sólidos são as seguintes:  $31.2^\circ 2\theta$ ,  $36.8^\circ 2\theta$ ,  $44.7^\circ 2\theta$ ,  $49^\circ 2\theta$ ,  $55.6^\circ 2\theta$ ,  $59.3^\circ 2\theta$ ,  $65.1^\circ 2\theta$ ,  $74^\circ 2\theta$ ,  $77.2^\circ 2\theta$ ,  $90.8^\circ 2\theta$  e  $93.9^\circ 2\theta$ .

5 Elas correspondem aos riscos de um espinélio.

O parâmetro de malha, assim como a estequiometria do sólido podem ser determinados por afinamento dos diagramas de difração dos raios X pelo método Rietveld que é um método clássico conhecido do técnico.

Esse método consiste em minimizar as diferenças de intensidade integradas entre um diagrama experimental e o diagrama calculado a partir de modelos cristalográficos das fases presentes, por afinamento dos perfis de riscos e parâmetros estruturais, em particular a taxa de ocupação dos locais tetraédricos e octaédricos da estrutura do tipo espinélio lacunar. Dois tipos de problemas foram impostos, a fim de obter soluções razoáveis: respeito pela composição elementar da mistura e eletroneutralidade.

10  
15

A taxa de ocupação em Zn e em Al dos locais octaédricos e tetraédricos da fase espinélio varia.

A taxa de ocupação é a relação entre o número de átomos por local e o número de equivalentes da posição geral (192 para a estrutura de espinélio). Ele é o reflexo da densidade eletrônica de cada local (28 e- para  $Zn^{2+}$  e 10 e- para  $Al^{3+}$ ).

20

Se o balanço das cargas positivas [ $Zn^{2+}$  (tetra) +  $Al^{3+}$  (octa)] não é igual ao balanço das cargas negativas fornecidas pelos íons  $O^{2-}$ , o equilíbrio das cargas é restabelecido, seja pela contribuição de íons  $Al^{3+}$  em posição tetraédrica, se as cargas positivas forem deficitárias, seja pela contribuição de íons  $Zn^{2+}$  em posição octaédrica no caso contrário. Os esforços aplicados ao sistema são a conservação da densidade eletrônica medida sobre cada local e a eletroneutralidade da malha. Os resultados da caracterização por DRX permitem chegar à composição estequiométrica mostrando uma superestequiometria em zinco. O aumento do teor em zinco acarreta um aumento do parâmetro de malha.

25  
30

Caracterização da estrutura por RMN

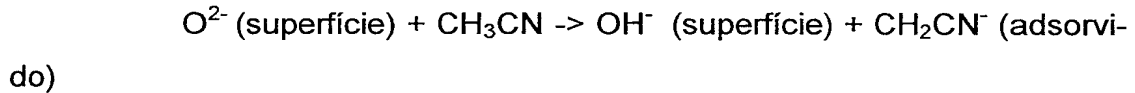
A caracterização da estrutura do sólido pode ser completada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do sólido. Os átomos de alumínio presentes nos catalisadores aluminatos de zinco estão presentes em geometria tetraédrica ( $Al^{IV}$ ) e octaédrica ( $Al^{VI}$ ). De um ponto de vista quantitativo, as proporções das diferentes espécies de alumínio podem ser determinadas por decomposição dos espectros  $^{27}Al$  MQMAS e MAS afim de corrigir a intensidade de sua dependência da interação quadripolar. O RMN de  $^{27}Al$  realizada como auxílio das técnicas MAS (Magic angle spinning) e MQMAS (multiplicação MAS) mostra uma modificação da geometria local e do estado eletrônico dos locais alumínicos. Para os catalisadores subestequiométricos em zinco, o zinco se insere em posição tetraédrica, a quantidade relativa de alumínio tetraédrico diminui. O espinélio formado é um espinélio direto. Para os catalisadores superestequiométricos em zinco constituindo o objeto dessa invenção, o zinco se insere em posição octaédrica, implicando uma modificação dos parâmetros quadripolares dos alumínio octaédricos e uma diminuição de sua proporção relativa. Esses resultados estão perfeitamente em fase com a análise por difração dos raios X.

Esses sólidos superestequiométricos em zinco apresentam propriedades básicas particulares em adequação com sua atividade catalítica melhorada em relação a uma fase  $ZnAl_2O_4$  estequiométrica. O número e a força dos locais básicos podem ser caracterizados pelas técnicas bem conhecidas do técnico que são a espectroscopia infravermelha com moléculas sondas ou a microcalorimetria.

Caracterização do balanço ácido base (número de locais) por adsorção de moléculas sonda e espectroscopia IV:

A acetonitrila é uma molécula sonda anfótera de fraca basicidade utilizada ao mesmo tempo para caracterizar a basicidade e a acidez. Ela dá acesso a um balanço base / ácido da superfície estudada. Graças a seu dobro de elétrons sobre o átomo de nitrogênio, a molécula se comporta em base ou em doador de elétrons. A adsorção à temperatura ambiente de  $CH_3CN$  se traduz por uma perturbação das frequências de vibração dos grupos hidroxila e da ligação CN. Por outro lado. A adsorção de  $CH_3CN$

permite caracterizar vários locais básicos. Sua adsorção sobre esses locais leva à formação de ânion  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ :



5 A adsorção faz intervir o caráter ácido / base dos pares  $\text{O}^{2-} / \text{OH}^-$  e  $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_2\text{CN}^-$  assim como um local catiônico para estabilizar o ânion  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ . O comprimento de onda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  é de  $212 \text{ cm}^{-1}$ .

Essa técnica de caracterização dos sólidos do tipo espinélio superestequiométricos em zinco mostra que o número de locais básicos é muito aumentado nos sólidos do tipo espinélio superestequiométrico em zinco em relação ao número de locais da ganita estequiométrica.

10 Caracterização da força dos locais básicos por microcalorimetria de  $\text{CO}_2$

A fim de medir a evolução da força dos locais básicos em função do teor em Zn dos sólidos, medições de calores de adsorção de  $\text{CO}_2$  por microcalorimetria foram feitas sobre esses materiais. Elas demonstram que a força dos locais permanece sensivelmente a mesma para os sólidos que constituem o objeto da invenção.

20 A textura (superfície específica) do óxido misto é caracterizada por volumetria de nitrogênio. O material utilizado na presente invenção possui, além disso, uma relação atômica Zn/Al compreendida entre 0,53 e 0,60 e uma superfície específica compreendida entre 45 e  $155 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### Transesterificação

25 A presente invenção descreve também um processo de preparo de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 6 a 26 átomos de carbono e de glicerina no qual se faz reagir um corpo graxo de origem animal ou vegetal, com um monoálcool alifático, contendo de 1 a 18 átomos de carbono, em presença de pelo menos um catalisador à base de aluminato de zinco, desprovido de ZnO, de alumina ou de  
30  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , cuja fase aluminato de zinco consiste em uma única fase aluminato de zinco do tipo espinélio superestequiométrico em zinco, no qual a relação atômica Zn/Al está compreendida entre 0,53 e 0,60 de preferência entre 0,56

e 0,58.

O espinélio que contém átomos de zinco em posição octaédrica confere ao material uma atividade catalítica de interesse.

### Corpos graxos

5 Os corpos graxos utilizados no processo da invenção correspondem a substâncias naturais ou elaboradas, de origem animal ou vegetal, contendo majoritariamente triglicerídeos, comumente agrupados sob os termos de óleo e de graxas.

10 Dentre os óleos utilizáveis, podem ser citados todos os óleos comuns, como os óleos de palma (concretos ou oleínas), de soja, de palmiste, de copra, de babaçu, de colza (antigo ou novo), de girassol (clássico ou oleico), de milho, de algodão, os óleos de amendoim, de pinhão manso (*Jatropha curcas*), de rícino, de linho e de cânhamo e todos os óleos oriundos do girassol ou de colza por modificação genética ou hibridação ou ainda provenientes de algas.

15 Pode-se mesmo utilizar óleos de fritura, de enquadramento, óleos animais variados, como os óleos de peixes, de focas, de porco, a banha, ou ainda as gorduras oriundas do tratamento das águas usadas e mesmo das gorduras de galinhas, pois os ésteres fabricados a partir de certos álcoois, como álcool etílico, isopropílico ou butílico, permitem ganhar  
20 mais de 10 °C em ponto de escoamento e, por conseguinte, utilizar na partida óleos mais saturados.

Dentre os óleos utilizados, pode-se ainda indicar óleos parcialmente modificados, por exemplo, por polimerização ou oligomerização, como, por exemplo, os "*standolies*" de óleo de linho, de girassol e os óleos vegetais soprados.

Os óleos utilizados são neutros ou ácidos, virgens ou reciclados. A presença de ácido graxo nos óleos não é a priori prejudicial. Todavia, no caso de óleos com índice de ácido elevado (próximo de 10g de  
30 KOH/g) uma das possibilidades é de fazer preceder a reação de transesterificação de uma reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes, seja utilizando o mesmo álcool que aquele utilizado no processo de transes-

terificação em presença de um ácido sulfúrico ou ácidos sulfônicos solúveis ou suportados (do tipo resinas Amberlyst 15 ®), seja utilizando-se de preferência a glicerina com o mesmo sistema catalítico que aquele colocado em jogo para a reação de transesterificação, para formar um éster de glicerol  
5 total ou parcial, à pressão atmosférica e, de preferência, sob vácuo e a temperaturas compreendidas entre 150 e 220 °C.

Quando se utilizam óleos de fritura, que constituem uma matéria-prima barata para produzir um biodiesel, é necessário eliminar da mistura reacional os polímeros de ácidos graxos, a fim de que a mistura de ésteres  
10 responda às especificações da norma EM 14214.

#### Álcool

A natureza do álcool coloca em jogo no processo um papel na atividade de transesterificação.

De maneira geral, é possível utilizar diversos monoálcoois alifáticos contendo, por exemplo, de 1 a 18 átomos de carbono, de preferência, de  
15 1 a 12 átomos de carbono.

De forma ainda mais preferida, o monoálcool alifático contém de 1 a 5 átomos de carbono.

O mais ativo é o álcool metílico. Todavia, o álcool etílico e os álcoois isopropílico, propílico, butílico, isobutílico e mesmo amílico, podem ser  
20 considerados. Alcoóis mais pesados tais como o álcool etil-hexílico ou o álcool láurico podem também ser utilizados.

Pode-se acrescentar aos álcoois pesados álcool metílico que facilita a reação.

Por outro lado, quando se prepara o éster etílico, pode-se utilizar  
25 uma mistura de álcool etílico e metílico, compreendendo de 1 a 50 % em peso, de preferência de 1 a 10 % em peso, de álcool metílico, de maneira a aumentar a conversão.

#### Condições operacionais da reação de transesterificação

O processo é operado a temperaturas compreendidas entre  
30 130°C e 220 °C a pressões inferiores a 10 MPa com um excesso de monoálcool em relação à estequiometria do corpo graxo / álcool. Após a reação,

evapora-se o excesso de álcool e se separa a glicerina, de preferência por decantação.

Geralmente, a reação pode ser operada segundo diferentes modos de realização.

5                    Caso se recorra a uma reação em descontínuo, pode-se trabalhar em uma ou duas etapas, isto é, realizar uma primeira reação até 85 % a 95 % de conversão em ésteres, resfriar evaporando-se o excesso de álcool, decantar a glicerina e acabar a reação aquecendo-se de novo entre 130 e 220 °C e acrescentando-se álcool para se obter uma conversão total.

10                    Pode-se também visar uma conversão de 98 % em ésteres, trabalhando suficientemente durante algum tempo em uma única etapa em condições apropriadas, por exemplo aumentando a temperatura e/ou a relação álcool / corpo graxo.

15                    Caso se empreenda uma reação em contínuo, pode-se trabalhar com várias autoclaves e decantadores. No primeiro caso, realiza-se uma conversão parcial mais frequentemente inferior a 90 % e geralmente de aproximadamente 85 %, depois decanta-se, evaporando-se o álcool e resfriando-se; em um segundo reator, conclui-se a reação de transesterificação nas condições citadas, acrescentando-se uma parte do álcool que se evaporou anteriormente. Evapora-se finalmente em um evaporador o excesso de

20 álcool e separa-se a glicerina e os ésteres por decantação.

Caso se escolha um processo contínuo em camada fixa, pode-se vantajosamente trabalhar a temperaturas de 130 a 220 °C, de preferência 150 a 180 °C, a pressões de 1 a 7 MPa, a VVH estando de preferência compreendida entre 0,1 e 3, de preferência de 0,3 a 2, na primeira etapa e a relação peso álcool / óleo variando de 3/1 a 0,1/1.

25

Assim, ao final dessas duas etapas, obtém-se um biodiesel respondendo às especificações. O nível de conversão é ajustado para se obter um éster carburante que responde às especificações e uma glicerina de pureza elevada, operando-se em um ou duas etapas.

30

O éster e o glicerol obtidos não contêm impurezas oriundas do catalisador. Dessa forma, nenhum tratamento de purificação será aplicado

para eliminar o catalisador ou os resíduos deste contrariamente aos catalisadores que funcionam segundo um processo homogêneo para o qual o catalisador ou seus resíduos são, após reação, localizados na mesma fase que o éster e/ou a glicerina.

5                   A atividade e a seletividade desse catalisador não são afetadas pela reação de transesterificação ou de esterificação: o catalisador é estável e reciclável nas condições experimentais da reação. Esse tipo de catalisador é compatível com uma utilização em um processo industrial em contínuo, por exemplo, em camada fixa e no qual a carga de catalisador pode ser utilizada  
10 durante um período muito longo, sem perda de atividade. O catalisador utilizado na presente invenção poderá ser utilizado sob a forma de pós, pastilhas, extrudados ou esferas.

                  A manutenção à lixívia do catalisador é verificada por uma medição do teor em traços metálicos dissolvidos provenientes do catalisador tanto no éster formado como na glicerina produzida, inferiores a 1 ppm, assim  
15 como pela estabilidade da atividade do catalisador no decorrer do tempo.

### EXEMPLOS

Os exemplos seguintes ilustram a invenção, sem limitar-lhe o alcance, o exemplo 1 sendo dado a título de comparação.

20                   O exemplo 1 se refere ao preparo de um sólido por mistura, cuja proporção Zn/Al está na faixa abrangida pela invenção, mas cujas fases cristalinas diferem dos sólidos, de acordo com a invenção. Ele contém notadamente uma fase de ZnO.

                  O exemplo 2 ilustra de maneira não exaustiva o preparo de uma série de catalisadores, de acordo com a invenção, preparados por coprecipitação e sua caracterização.  
25

                  O exemplo 3 apresenta os testes catalíticos e ilustra o interesse catalítico dos sólidos, de acordo com a invenção.

                  As medições de difração dos raios X são feitas com o auxílio de um difratômetro com pó do tipo Bragg-Brentano em configuração  $\Theta$ - $\Theta$  e equipado principalmente com um tubo de raios X ao cobre ( $\lambda = 1.5402$  angstroms), de um monocromador posterior e de um detector pontual. As condi-  
30

ções de registro são as seguintes: potência do tubo de 35 kV por 35 mA, sem amostragem de  $0,04 \text{ } ^\circ 2 \Theta$ , tempo de contagem por passo de 10s. O domínio angular explorado vai de 2 a  $100 \text{ } 2\Theta$ .

5 As amostras foram analisadas por RMN MAS e MQMAS do alumínio 27 como auxílio de um espectrômetro Bruker Avance (9,4T) em sonda 4 mm. As sequências de impulso utilizadas são respectivamente MAS seletiva (baixo campo rádio frequência da ordem de 30kHz e ângulo de impulso  $\pi/12$ ) e MQMAS "z-Filter" sincronizada sobre a velocidade de rotação. A velocidade de rotação é de 14 kHz.

10 Os sólidos são caracterizados por IV em modo de transmissão como auxílio de um espectrômetro ThermoFischer do tipo Nexus equipado com um detector DTGS ou MCT. Os espectros são obtidos após transformada de Fourier de 69 interferogramas acumulados entre  $4000$  e  $900 \text{ cm}^{-1}$  com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

15 A caracterização do ácido-basicidade é realizada via a adsorção da acetonitrila (molécula sonda). Esta é realizada por acréscimo de quantidades controladas com o auxílio de um volume de aferição e uma régua de medida de pressão. Previamente à adsorção, uma etapa de ativação da amostra é realizada. Trata-se de um tratamento térmico sob vácuo secundário (10 h a  $500 \text{ } ^\circ\text{C}$  sob  $10^{-6}$  Torr).

20 O preparo da amostra antes da caracterização por IV é feito da seguinte forma: 20 mg de sólido são prensados a  $150 \text{ kg / cm}^2$  sob a forma de pastilha autossuportada de 16 mm de diâmetro.

25 A basicidade dos sólidos foi também estudada via a adsorção de  $\text{CO}_2$  por microcalorimetria. A aparelhagem utilizada é um instrumento SETARAM TG-DSC-111. As amostras são inicialmente ativadas a  $500 \text{ } ^\circ\text{C}$  sob fluxo de hélio, depois levado a  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Um fluxo de  $\text{CO}_2$  é em seguida colocado em contato com a amostra a  $100 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$  e a variação de massa da amostra, assim como os acontecimentos térmicos são medidos de forma simultâneas.

30 **EXEMPLO 1** (Comparativo): preparo de um sólido de referência A1 por mistura.

O sólido A1 é preparado por mistura de uma boemita e de óxido de zinco em presença de 5,8 % de ácido nítrico em solução na água, de forma a se obter uma composição do material cuja análise elementar é de 37 % de Zn e 28,6 % de Al ( $Zn/Al = 0,54$ ).

5 O catalisador é extrudado com uma fieira de 3mm de diâmetro e submetido a um tratamento térmico a 650 °C durante 2 horas.

A superfície do sólido A1 é de  $149 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

A difração dos raios permite uma determinação quantitativa das diferentes fases. Detecta-se óxido de zinco ZnO e duas soluções sólidas:  
10 uma rica em zinco e uma segunda rica em alumínio.

A análise por afinção de estrutura permite chegar à composição de cada uma dessas fases:  $Zn_{0,7}Al_2 O_{3,7}$  (51%, parâmetro de malha 8,08 Angstroms) e  $Zn_{0,33}Al_2 O_{3,33}$  (22%, parâmetro de malha 8,01 Angstroms)

**EXEMPLO 2:** preparo dos sólidos B1, B2, B3, B4 e B5

15 O sólido é obtido pela precipitação conjunta dos precursores de zinco e de alumínio (solução aquosa de nitrato de zinco e de nitrato de alumínio), tal como a proporção Zn/Al seja igual à proporção visada no material final (no caso 0,28, 0,50, 0,56, 0,58 e 0,63) respectivamente para os materiais anotados com B1, B2, B3, B4 e B5 com pH constante de 6,5. O pH é  
20 mantido constante por acréscimo de uma base (amoníaco em solução aquosa 225 g/l) ao longo da síntese.

A síntese se desenrola conforme a seguir:

Água é introduzida em um reator em vidro boro-silicatado duplo de envoltório munido de contra-pás, depois aquecido a 40 °C, sob agitação  
25 gerada por um móvel com três pás inclinadas.

Os precursores e a base são introduzidos no reator via um sistema de bombeamento permitindo regular as vazões de introdução e a duração da síntese. O controle do pH é assegurado pela vazão da bomba básica: é mantido constante a  $6,5 \pm 0,2$  ao longo da coprecipitação.

30 Em seguida, o conteúdo do reator é filtrado sobre BüUchner. O bolo obtido é seco a 150 °C durante 16 horas em estufa ventilada, depois calcinado a 650 °C (rampa de 5 °C de 2 horas a 650 °C) em forno com mufla.

Uma análise por fluorescência X(FX) foi feita sobre cinco materiais. Os teores obtidos após correção de uma perda ao fogo efetuada a 550 °C, 4 horas levam às razões Zn/Al apresentadas na tabela 1.

A difração dos raios X permite determinar seu parâmetro de malha. O conjunto desses dados é apresentado na tabela 1.

**Tabela 1:** Características estruturais e elementares principais dos sólidos.

Modo de preparo anotação	Relação atômica Zn/Al (FX)	Parâmetro de malha, após afinamento (Angstroms)	% de ZnO
Comisturado A1(não conforme)	0,54	8,08 8,01	27,5
Coprecipitado B1	0,28	8,066	0
Coprecipitado B2 (não conforme)	0,50	8,089	0
Coprecipitado B3 (não conforme)	0,56	8,095	0
Coprecipitado B4 (não conforme)	0,58	8,097	0
Coprecipitado B5 (não conforme)	0,63	8,096	5

O sólido A1 é preparado por mistura, e contém ZnO. O sólido B1 é um aluminato de zinco do tipo espinélio subestequiométrico em zinco (não conforme à invenção). O sólido B2 é estequiométrico (não conforme à invenção). Os sólidos B3 e B4 são aluminatos de zinco do tipo espinélio superestequiométrico em zinco, de acordo com a invenção. O sólido B5 é um aluminato de zinco do tipo espinélio superestequiométrico em zinco tendo uma relação atômica de 0,63 (não de acordo com a invenção). No caso B5, vê-se aparecer uma fase ZnO.

O aumento do teor em zinco acarreta um aumento do parâmetro de malha. Para uma razão Zn/Al de 0,56, o parâmetro de malha do sólido ultrapassa aquele do espinélio  $ZnAl_2O_4$  estequiométrico (8,09 angstroms).

A superfície específica dos cinco sólidos B1 a B5 foi estimada por uma volumetria ao nitrogênio à baixa temperatura, segundo as normas ASTM D3663-84 ou NFX 11-621: ela é de 155 m<sup>2</sup>/g, 76 m<sup>2</sup>/g, 58m<sup>2</sup>/g e 46

m<sup>2</sup>/g respectivamente para os sólidos B1, B2, B3, B4 e B5.

Os locais de superfície presentes (força / número) sobre esses sólidos foram caracterizados por quantificação da balança ácido / base por IV com adsorção de acetonitrila e por microcalorimetria.

- 5 O IV com molécula sonda acetonitrila mostra um salto do número de locais básicos, passando do espinélio direto aos espinélios nos quais uma parte dos átomos de zinco se situa em posição octaédrica. A figura 1 mostra o efeito do teor em zinco sobre o número de locais básicos e a balança ácido base/ ácido medida por acetonitrila em função do teor em zinco.
- 10 O número de locais básicos é muito aumentado (passa de 12 a 17 UA/m<sup>2</sup>), quando se passa da razão Zn/Al 0,50 (B2) para 0,56 (B3).

A figura 2 mostra a influência do teor em zinco sobre o calor de adsorção do CO<sub>2</sub> sobre os sólidos, medido por microcalorimetria. Observa-se que a força dos locais básicos é equivalente entre os sólidos B2 e B3.

- 15 Em conclusão, observa-se um aumento do número de locais básicos sem modificação de sua força conjuntamente à inserção, na fase única do tipo espinélio constituindo o sólido, de átomos de zinco em posição octaédrica, este último fenômeno tendo ocorrido, quando a razão atômica Zn/Al se situa além de 0,5 (que corresponde à estequiometria do espinélio verdadeiro).
- 20

**EXEMPLO 3:** Teste dos catalisadores: Atividades catalíticas comparadas dos diferentes sólidos de Zn/Al variáveis A1, B1, B2, B3, B4 e B5

Os sólidos A1 e B1 a B5 foram testados como catalisadores em uma reação de transesterificação de um corpo graxo.

- 25 Esses testes foram feitos em um reator em batelada e correspondem por conseguinte a uma única etapa. Para se obter um biodiesel respondendo às especificações, seria necessário proceder no final dessa primeira etapa a uma decantação, após evaporação do álcool e resfriamento do meio, depois separação da glicerina e da fase éster, depois de concluir a
- 30 reação de transesterificação, acrescentando a parte do álcool evaporado na fração éster.

O óleo utilizado nesses exemplos é o óleo de colza alimentar,

cuja composição em ácidos graxos é a seguinte:

**Tabela 2:** composição do óleo de colza

Glicerídeo de ácidos graxos	Natureza da cadeia graxa	% em massa
Palmítico	C16:0	5
Palmitoleico	C16:1	<0,5
Esteárico	C18:0	2
Oleico	C18:1	59
Linoleico	C18:2	21
Linolênico	C18:3	9
Araquídico	C20:0	<0,5
Gadoleico	C20:1	1
Beênico	C22:0	<0,5
Erúcico	C22:1	< 1

Todavia, qualquer outro óleo de origem vegetal ou animal poderia dar resultados análogos.

5 Análises dos produtos por dosagem dos glicerídeos e ésteres da fase éster:

Retiradas são feitas de maneira a regular no decorrer do teste, a fim de acompanhar o avanço da reação. As amostras retiradas são lavadas por uma solução aquosa saturada em NaCl, depois, após decantação, a fase orgânica superior, diluída no THF é analisada por análises GPC (*Gel permeation chromatography* ou cromatografia de exclusão estérica). A cromatografia de exclusão estérica permite separar os produtos segundo seu tamanho / volume estérico.

O equipamento utilizado é um aparelho HPLC Water, munido de 3 colunas styragel Waters(THF) de escala de massa molar 0-1000 g.mol<sup>-1</sup>.  
15 Essas colunas são colocadas em um forno termostatado a 40 °C. O detector é um refratômetro Waters 2414.

**Testes catalíticos**

São introduzidos em um reator fechado à temperatura ambiente 25 g de óleo de colza, 25 g de metanol e 1 g de catalisador preparado, tal  
20 como descrito, no exemplo 1 ou 2 sob a forma de pó. A razão mássica metanol / óleo é, portanto, de 1, o que corresponde a uma razão molar de 27,5.

O reator é em seguida fechado, agitado (200 rpm) e aquecido a 200 °C com o auxílio de um agitador magnético aquecedor. A temperatura do meio reacional é estabilizada a 200 °C, após 30 minutos de aquecimento. A pressão é pressão autógena do álcool à temperatura de trabalho, seja aproximadamente 4 MPa (40 bar). O acompanhamento da reação começa quando a temperatura do meio reacional atingiu o convencional, retiradas são feitas após 1, 2 e 4 horas, as amostras são analisadas, tal como descrito por análise GPC. A tabela seguinte resume os resultados obtidos para retiradas após 1, 2 e 4 horas de reação para A1 e B1 a B5.

- 10 **Tabela 3:** % de EMC (éster metílico de colza) na fase glicerídeo no decorrer do tempo para os testes feitos com a série de sólidos A1, B1, B2, B3, B4 e B5.

	Tempo de retirada (h)		
	1	2	3
A1 (não conforme)	11,8	25,6	55,4
B1 (não conforme)	9,9	16,3	28,1
B2 (não conforme)	13,8	29,3	58,7
B3 (conforme)	26,3	58,6	85,4
B4 (conforme)	55,3	79,2	86,0
B5 (não conforme)	74,5	81,4	86,2

- 15 Para conversões afastadas do equilíbrio termodinâmico (1 e 2 horas de reação), o rendimento em EMC como o sólido B3 é 2 vezes superior ao rendimento obtido com o sólido B2. Os sólidos B3 e B4 permitem atingir rendimentos em ésteres amplamente superiores àqueles que são obtidos com o sólido estequiométrico B2. O B5 mostra uma atividade muito elevada ligada ao aparecimento de uma fase ZnO. Sua atividade catalítica é em parte ligada a espécies de zinco lixiviadas no meio reacional, além disso, a força dos locais básicos do ZnO é superior àquela dos espinélios diretos. O fato de os sólidos B3 e B4 serem notadamente desprovidos de ZnO permite evitar os problemas de lixívia de Zn nos produtos éster e glicerina, atingindo
- 20 uma atividade catalítica comparável ao catalisador contendo ZnO.

## REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador à base de aluminato de zinco, desprovido de ZnO, de alumina ou de  $ZnAl_2O_4$ , cuja fase aluminato de zinco consiste em uma única fase aluminato de zinco do tipo espinélio superestequiométrico em zinco, no qual a relação atômica Zn/Al está compreendida entre 0,53 e 0,60.
2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, no qual a relação atômica Zn/Al está compreendida entre 0,56 e 0,58.
3. Catalisador, de acordo com as reivindicações 1 a 2, no qual pelo menos uma parte do zinco se situa em posição octaédrica da estrutura espinélio.
4. Processo de preparo do catalisador, como definido nas reivindicações 1 a 3, compreendendo as seguintes etapas:
- a- uma etapa de coprecipitação por mistura de precursores de zinco II e de alumínio III em presença de uma base, com um pH compreendido entre 6,1 e 6,9, de preferência compreendido entre 6,3 e 6,9, e a uma temperatura compreendida entre 30 e 50 °C;
  - b- uma etapa de filtragem do precipitado obtido;
  - c- uma etapa opcional de lavagem para eliminar as espécies residuais;
  - d- uma etapa de secagem a uma temperatura compreendida entre 80 e 175 °C, de preferência, por um período compreendido entre 12 e 24 horas.;
  - e- uma etapa de calcinação em presença de oxigênio a uma temperatura compreendida entre 500 e 800 °C, de preferência por um período de tempo compreendido entre 1 e 4 horas.
5. Processo de preparo, de acordo com a reivindicação 4, no qual esses precursores de zinco II e de alumínio III são escolhidos no grupo constituído pelos sais de nitrato, sulfato, acetato, cloreto de zinco e/ou de alumínio de alcóxidos de zinco e/ou de alumínio e de aluminato de sódio.
6. Processo de preparo, de acordo com as reivindicações 4 e 5, no qual essa base é escolhida no grupo constituído por uma solução aquosa de carbonato de sódio, de uma solução aquosa de hidrogenocarbonato de

sódio, de uma solução amoniacal, de uma solução de soda, de uma solução de aluminato de sódio ou as misturas de pelo menos duas dessas soluções.

5 7. Processo de preparo de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 5 a 26 átomos de carbono e de glicerina, no qual se faz reagir um corpo graxo de origem vegetal ou animal com um monoálcool alifático contendo de 1 a 18 átomos de carbono, em presença de pelo menos um catalisador, como definido nas reivindicações 1 a 3 ou preparado pelo processo de acordo com as reivindicações 4 a 6.

10 8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, no qual o monoálcool alifático é o metanol.

9. Processo, de acordo com uma das reivindicações 7 a 8, no qual se opera a uma temperatura compreendida entre 130 a 220 °C, a uma pressão inferior a 10 MPa, e com um excesso de monoálcool alifático em relação à estequiometria de corpo graxo / álcool.

15 10. Processo, de acordo com uma das reivindicações 7 a 9, no qual, após a reação de transesterificação, se evapora o monoálcool alifático e se separa a glicerina, de preferência por decantação.

11. Processo, de acordo com uma das reivindicações 7 a 10, no qual a reação é utilizada em descontínuo.

20 12. Processo, de acordo com uma das reivindicações 7 a 10, no qual a reação é utilizada em contínuo, em camada fixa ou com autoclaves e decantadores em série.

25 13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, no qual a reação é utilizada em camada fixa, a uma temperatura compreendida entre 130 e 220 °C, de preferência entre 150 e 180 °C, a uma pressão compreendida entre 1 e 7 MPa, a uma VVH compreendida entre 0,1 e 3, de preferência entre 0,3 e 2, com uma relação em peso de álcool / corpo graxo compreendida entre 3/1 e 0,1/1.

30 14. Processo, de acordo com uma das reivindicações 7 a 13, no qual o corpo graxo é escolhido dentre os óleos de palma (concretos ou oleínas), de soja, de palmiste, de copra, de babaçu, de colza (antigo ou novo), de girassol clássico ou oleico, de milho, de algodão, os óleos de amendoim,

de pinhão manso (*Jatropha curcas*), de rícino, de linho e de cânhamo e todos os óleos oriundos do girassol ou de colza obtido por modificação genética ou por hibridização, os óleos parcialmente modificados por polimerização ou oligomerização, os óleos de peixes, de focas, as gorduras de galinha, de porco, a banha, as gorduras oriundas do tratamento das águas usadas.

5 15. Processo, de acordo com uma das reivindicações 7 a 14, no qual o catalisador está sob a forma de pó, de extrudados, de esferas ou de pastilha.

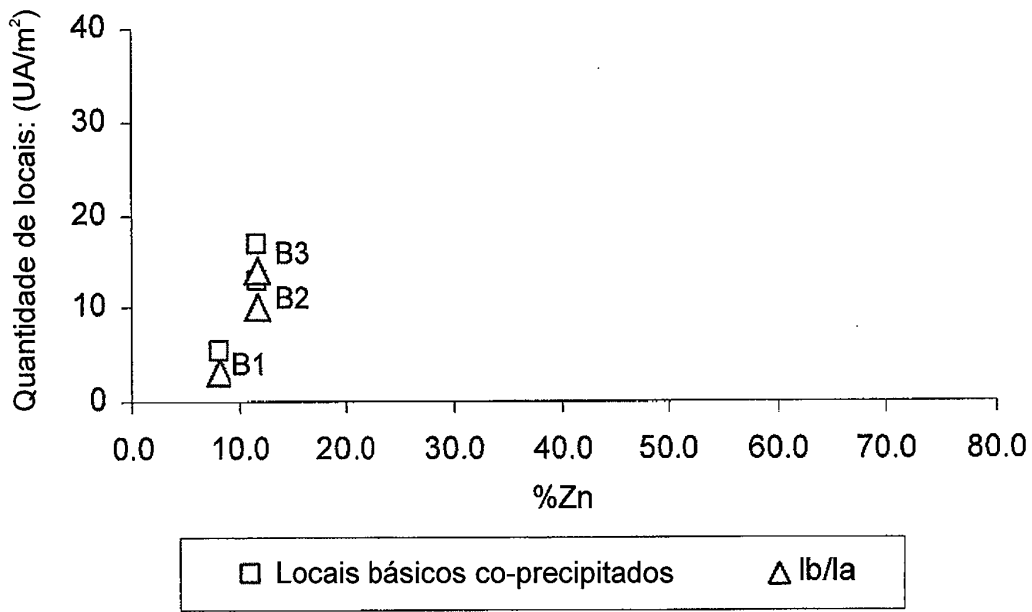


FIG. 1

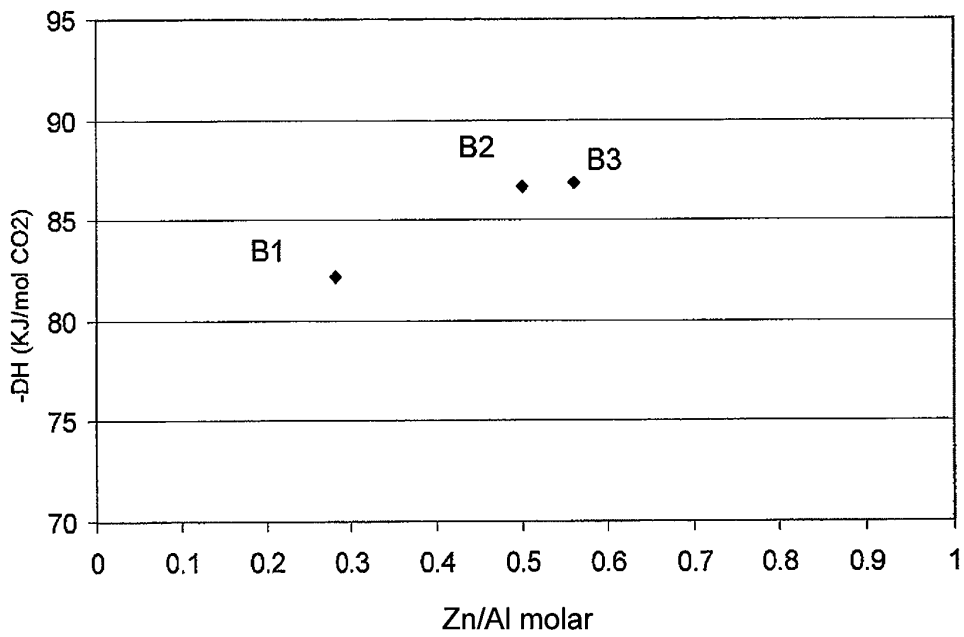


FIG. 2

**RESUMO**

Patente de Invenção: **"CATALISADOR HETEROGÊNEO DO TIPO ESPINÉLIO ALUMINATO DE ZINCO SUPERESTEQUIOMÉTRICO EM ZINCO E SUA UTILIZAÇÃO EM UM PROCESSO DE PREPARO DE ÉSTERES ALCOÓLICOS, A PARTIR DE TRIGLICERÍDEOS E DE ÁLCOOIS"**.

A presente invenção refere-se a um catalisador à base de um óxido misto de zinco e de alumínio de estrutura de espinélio superestequiométrico em zinco na qual uma fração dos átomos de Zn está em posição octaédrica, seu processo de preparo e sua utilização em um processo de preparo de uma composição de ésteres alcoólicos de ácidos monocarboxílicos lineares de 6 a 26 átomos de carbono, a partir de um óleo vegetal ou animal, neutro ou ácido, virgem ou reciclado, com monoálcoois de 1 a 18 átomos de carbono, permitindo obter diretamente, em uma ou em várias etapas, um éster utilizável como carburante ou combustível e uma glicerina pura.