REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0923503-5

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0923503-5

(22) Data do Depósito: 21/12/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 01/07/2010

(51) Classificação Internacional: C07C 29/128; B01J 31/02; C07C 29/74; C07C 31/22; C07B 61/00

(30) Prioridade Unionista: JP 2009-273355 de 01/12/2009; JP 2008-329394 de 25/12/2008

(54) Título: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE GLICEROL.

(73) Titular: KAO CORPORATION, Sociedade Japonesa. Endereço: 14-10, Nihonbashi-Kayabacho, 1-chome, Chuo-Ku, Tóquio, JAPÃO(JP)

(72) Inventor: HIROSHI OHNISHI; HIROSHI DANJO

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 21/12/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 03/04/2018

Assinado digitalmente por:
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patente

MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE GLICEROL

Campo da Invenção

A presente invenção está relacionada a um método para a produção de glicerol.

Fundamentos da Invenção

De modo geral é exigido que o glicerol tenha baixo nível de coloração (APHA) para qualidade prática. Na purificação de glicerol a partir de um glicerol em bruto, uma eficiente redução de coloração (APHA) é, portanto, necessária. Particularmente na produção de glicerol que atenda os padrões japoneses de ingredientes cosméticos, é empregado um método que compreende submeter o glicerol em bruto a pré-tratamentos tais como destilação e filtração para remover óleos e matérias inorgânicas, tanto quanto possível, e a remoção de uma quantidade de impurezas traço do produto glicerol bruto líquido tratado ou reduzir um nível de coloração (APHA) produto glicerol bruto líquido tratado (patentes japonesas JP-A10-218810 e JP-A6-184024).

A patente japonesa JP-A10-218810 divulga a produção de glicerol usando um catalisador sólido. As patentes européia EP-A1978009 e a patente americana US-A2009-030243 divulgam a purificação de glicerol com uma resina de troca iônica.

Resumo da invenção

A presente invenção fornece um método para a

produção de glicerol, incluindo transesterificação de um óleo e gordura com um álcool na presença de um catalisador sólido para obter um produto glicerol líquido e submeter o produto glicerol líquido ao tratamento de adsorção com uma resina de troca iônica.

Descrição Detalhada da Invenção

Os métodos das patentes japonesas JP-A10-218810 e JP-A06-184024 podem produzir glicerol com qualidade relativamente alta, mas com rendimento reduzido devido à destilação e/ou filtração. A destilação e a filtração também aumentam os custos de energia de modo a tornar esses métodos não-econômicos.

A presente invenção fornece um método que permite a produção de glicerol de alta qualidade com baixo nível de coloração (APHA) sem a necessidade de pré-tratamentos, como a destilação e filtração, que levam à redução do rendimento e ao aumento dos custos relacionados com a energia. Como usado aqui, o termo "glicerol de alta qualidade" se refere denominar um glicerol que possui um nível de coloração (APHA) de 250 ou menos, de preferência 100 ou menos, mais preferivelmente de 50 ou menos, e ainda mais preferivelmente de 25 ou menos como medido por um método descrito em JIS K-3351 "Glicerol for Industrial Use" (definição: 26.7.30, a revisão: 7.1.1).

De acordo com o método para produzir glicerol da presente invenção, glicerol de alta qualidade com um baixo

nível de coloração (APHA) pode ser produzido sem a exigência de pré-tratamentos, como a destilação e filtração, que levam uma redução no rendimento e aumento nos custos de energia.

O método da presente invenção se caracteriza pela transesterificação de um óleo e gordura com um álcool na presença de um catalisador sólido para obter um produto glicerol líquido e tratamento por adsorção do produto glicerol líquido com uma resina de troca iônica.

A presente invenção é um método que inclui a transesterificação de um óleo e gordura com um álcool na presença de um catalisador sólido para obter um glicerol bruto e purificação do glicerol em bruto por adsorção tratamento com uma resina de troca iônica.

No geral, o glicerol produzido utilizando um catalisador homogêneo requer etapas complexas, incluindo a destilação e filtração antes de um tratamento com uma resina de troca iônica. Em contraste, o método da presente invenção não requer etapa de destilação, mas oferece vantagens, tais como um maior rendimento, os reduzidos custos de produção e uma produção simplificada.

O produto glicerol líquido do método do presente invenção é um produto glicerol líquido produzido por transesterificação de um óleo e gordura com um álcool na presença de um catalisador sólido.

Exemplos do óleo e gordura para a transesterificação incluem óleos vegetais como óleo de coco, óleo de palma, óleo de palmiste, óleo de soja, óleo de canola, óleo de semente de girassol, óleo de algodão, óleo de amendoim e óleo de algas, e gorduras de origem animal, como o óleo de sebo bovino, banha de porco e óleo de peixe. Estes podem ser utilizados numa forma purificada.

Para a transesterificação, um álcool inferior possuindo de 1 a 5 átomos de carbono é preferencialmente usado para o álcool. Exemplos de álcoois inferiores incluem metanol, etanol, propanol e butanol. Do ponto de vista industrial, o metanol é o preferido em termos de baixo custo e facilidade de recuperação.

O "catalisador sólido" usado na transesterificação refere-se àquele que possui uma atividade de alcoólise e que é insolúvel em um líquido de reação. A presente invenção pode usar qualquer catalisador sólido, sem qualquer limitação específica. Um catalisador sólido ácido é preferível, sendo pelo menos um selecionado de ácido nióbico, sílica-alumina, sílica-titânia, zircônia-sílica, titânia-zircônia, fosfato de alumínio, catalisadores ortofosfato de alumínio, fosfatos de ferro, sulfato de alumínio, zircônia suportada em íons-sulfato, titânia suportada em íons-sulfato, sílica alumina suportada em pentafluoreto de antimônio, argila branca ácida, caulim, montmorilonita, resinas fluorosulfona, zeólitos sintéticos,

e resinas de troca catiônica. Entre estes catalisadores, catalisadores ortofosfato de alumínio são os preferidos, porque estes têm poucos sítios ácidos fortes e apresentam alta seletividade para glicerol. Exemplos do catalisador compósito ácido alquilfosfônico/fosfato de alumínio produzido pela introdução de um grupo alquila em um catalisador fosfato de alumínio.

A reação pode ser realizada em um modo em batelada ou em modo contínuo, e pode ser em um reator tanque incluindo um dispositivo de agitação ou em um reator de leito fixo preenchido com um catalisador. O reator de leito fixo é o preferido, porque ele não exige a separação do catalisador.

Quando a reação é realizada em um vaso de reação, para se conseguir uma suficiente atividade e reação por um curto período de tempo, uma quantidade do catalisador usada é preferivelmente de 1% ou mais, em peso, de preferência mais de 3%, em peso, e ainda mais preferencialmente de 5% ou mais em peso relativamente ao óleo e gordura. Para manter um estado suficientemente suspensão por agitação, a quantidade é preferivelmente de 20% ou menos em peso, de preferência mais de 17% ou menos em peso, e ainda mais preferivelmente de 15% ou menos em peso relativamente ao óleo e gordura. A reação é normalmente realizada sob pressão ambiente, ou pode ser realizada sub-pressurizada ou com pressão reduzida. Sob pressão reduzida, o álcool usado

pode ser vaporizado numa temperatura inferior que a do seu ponto de ebulição na tam, e a reação pode progredir em um sistema gás (álcool)-líquido (gordura e óleo)-sólido (catalisador). Numa pressão reduzida, o álcool é impedido de vaporizar numa temperatura superior que a de seu ponto de ebulição na temperatura ambiente. A reação irá, portanto, se processar num sistema líquido (álcool)-líquido (gordura e óleo)-sólido (catalisador).

A transesterificação pode ser realizada de preferência em um reator de leito fixo recheado com o catalisador sólido. Quando a reação é realizada continuamente no reator de leito fixo, a fim de aumentar a produtividade por unidade de volume do reator e realizar a reação de forma econômica, uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) com base na gordura e óleo é de preferência ou 0,02/h ou mais, mais preferivelmente de 0,1/h ou mais, e ainda mais preferencialmente de 0,2/h ou mais. Para alcançar um suficiente rendimento de reação, o LHSV é preferencialmente de 2,0/h ou menos, mais preferivelmente de 1,0/h ou menos, e ainda mais preferencialmente de 0,7/h ou menos.

Um sistema reacional no reator de leito fixo pode ser uma reação de duas fases de "líquido (álcool)-líquido (gordura e óleo)-sólido (catalisador)" em que o álcool de partida reage no estado do líquido, ou uma reação de três fases de "gás (álcool)-líquido (gordura e óleo)-sólido

(catalisador)" em que o álcool de partida é vaporizado. Para o contato do álcool e da gordura e óleo com o catalisador sólido, em um sistema de reação líquido-líquido-sólido, um líquido misturado do álcool e da gordura-e-óleo é feito fluir através do reator numa direção ascendente ou descendente. Em um sistema de reação gás-líquido-sólido, o álcool e a gordura-e-óleo podem entrar em contato com o catalisador sólido em um sistema de fluxo gás-líquido de fluxos em paralelos ou de fluxos opostos.

Para alcançar uma boa taxa de reação, uma relação molar do álcool de partida relativamente a gordura-e-óleo (com base no pressuposto de que a totalidade da gordura-e-óleo é triglicerídeos) é 1,5 vezes ou mais, de preferência mais de 2 vezes, e ainda mais preferencialmente de cinco vezes a quantidade estequiometricamente necessária. Para reduzir uma quantidade de um álcool recuperado de modo a conduzir a reação economicamente, a relação molar é, de preferência de 50 vezes ou menos, de preferência de mais de 30 vezes ou menos, e ainda mais preferivelmente de 15 vezes ou menos.

Para conseguir suficiente atividade catalítica para aumentar a taxa de reação e reduzir um volume de um reator necessário para conseguir um desejado rendimento de reação de modo a realizar a reação de forma mais econômica, uma temperatura reacional é preferivelmente de 50 °C ou mais, mais preferivelmente de 60 °C ou ainda mais preferivelmente

de 80 °C ou mais, e ainda mais preferencialmente de 130 °C ou mais. Para prevenir a formação de um éter de análogos de glicerol bi-produzidos, a temperatura é preferivelmente de 220 °C ou menos, e mais preferivelmente de 200 °C ou menos.

Uma pressão de reação é preferivelmente de 0,1 a 10 MPa, mais preferivelmente de 0,5 a 8 MPa, e ainda mais preferivelmente de 2 a 6 MPa. Em um sistema reacional líquido-líquido-sólido, uma temperatura de reação e uma pressão de reação são ajustadas de acordo com uma pressão de vapor do álcool de partida.

Na presente invenção, o produto glicerol líquido preparado através da transesterificação na presença do catalisador sólido, conforme descrito acima é submetido a tratamento de adsorção com uma resina de troca iônica.

Exemplos da resina de troca iônica incluem resinas de troca catiônica, resinas de troca aniônica, e resinas mistas dessas mencionadas. Preferidas são as resinas de troca aniônica. Exemplos específicos da resina de troca catiônica incluem DOULITE C-20 (Rohm and Haas Company) e Diaion PK216 (Mitsubishi Chemical Corporation). Exemplos específicos da resina de troca aniônica incluem DOULITE A113 (Rohm and Haas Company), Diaion WK40 (Mitsubishi Chemical Corporation) e Monoplus MP64 (Lewatit). Entre as resinas de troca aniônica, as preferidas são resinas porosas e as altamente porosas. Uma resina porosa se refere àquela que possui uma estrutura de poro produzida

mediante formar fisicamente poros (microporos) em uma resina gel usual. Exemplos específicos da resina aniônica porosa incluem PA306S, PA308 (ambos, Mitsubishi Chemical Corporation) e Monoplus MP64 (Lewatit). Uma resina possuindo alta porosidade produzida pela formação de muitos poros menores que aqueles de uma resina porosa é referida como uma resina de alta porosidade. Exemplos específicos da resina de alta porosidade incluem HPA25 (Mitsubishi Chemical Corporation). A área de superfície da resina de troca aniônica (medido em um produto seco pelo método BET) é, de preferência 5 m^2/g ou mais, de preferência mais 10 m2/g ou mais, e ainda mais preferivelmente de 20 m2/g ou mais. Um volume de poros da resina de troca aniônica (medido em um produto seco por porosimetria de intrusão de mercúrio) é de preferência 0,10 mL/g ou mais, mais preferivelmente 0,30 mL/g ou mais, e ainda mais preferivelmente 0,50 mL/g ou mais. Como usado aqui, o "produto seco" da resina de troca aniônica se refere àquele preparado por secagem por 24 horas a 20 °C em vácuo (em 1,33 kPa ou menos (pressão absoluta)) para remover de forma suficiente a umidade.

O tratamento de adsorção com a resina de troca iônica pode ser realizado mediante contato do produto glicerol líquido com a resina de troca iônica, por exemplo, mediante fluir o produto glicerol líquido através de uma coluna recheada com a resina de troca iônica. Nesse caso,

uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) é de preferência 30/h ou menos, mais preferivelmente 20/h ou menos, e ainda mais preferencialmente 10/h ou menos. Uma quantidade de produto glicerol líquido que flui por mL de resina de troca iônica (múltipla passagens do líquido), é preferivelmente de 100 ml-Gly/mL-resina ou menos, mais preferivelmente de 50 mL-Gly/mL-resina 50 ou menos, e ainda mais preferivelmente de 20 mL-Gly/mL-resina ou menos.

Na presente invenção, para reduzir o teor de substâncias absorventes de ultravioleta e substâncias de odor, o produto glicerol líquido pode ser submetido a um tratamento de adsorção com um adsorvente sob condições alcalinas antes do tratamento de adsorção com a resina de troca iônica. Por exemplo, um processo em batelada de adição de um adsorvente ao produto glicerol líquido e mistura ou de um processo contínuo de passagem do produto glicerol líquido através de uma coluna preenchida com um adsorvente, pode ser usado.

Exemplos do adsorvente incluem carvão vegetal ativado, argila branca ativada, argila branca ácida, bentonita, e zeólito sintética. Entre estes adsorventes, o preferido é o carvão ativado, porque ele tem uma notadamente grande área superficial de poro e alta capacidade de adsorção.

Exemplos

Os exemplos a seguir demonstram a presente invenção.

Os exemplos são pretendidos apenas ilustrar a presente invenção e não são pretendidos a limitar a presente invenção.

A presente invenção será descrita em mais detalhes com referência aos exemplos e aos Exemplos Comparativos, mas não deve ser interpretadas limitadas a esses Exemplos.

Preparação do Catalisador Exemplo 1

9,9 g de ácido etilfosfônico, 27,7 g de ácido ortofosfórico 85%, e 112,5 g de nitrato de alumínio (nonahidratado) foram dissolvidos em 1000 g de água. À solução foi adicionado gota a gota solução aquosa amoniacal a uma temperatura ambiente (25 °C) para aumentar o pH para 5. Durante disso, um gel branco foi precipitado. O precipitado gel foi filtrado, lavado com água e secado por 5 horas a 110 °C e pulverizado até um tamanho de malha de 60 ou menos. Ao catalisador pulverizado foi adicionado um sol de alumina numa quantidade de 10% do catalisador. A mistura foi extrudada em uma forma cilíndrica de 2,5 mm de diâmetro, e calcinada durante 3 horas a 250 °C para obter um catalisador ácido sólido moldado (doravante referido como catalisador 1). O catalisador obtido tinha um sítio ácido fraco de 1 mmol/g, mas um sítio ácido forte estava fora do limite de detecção.

Exemplo 1

A transesterificação de óleo de palma e metanol foi

realizada em um reator de leito fixo preenchido com o catalisador 1 (temperatura de reação: 180 °C a pressão de reação: 4,0 MPa, LHSV.: 0,42, metanol/óleo de palma (razão molar) = 10) para obter um produto bruto glicerol líquido. Metanol foi recuperado do produto bruto glicerol líquido por um método convencional. As matérias oleosas insolúveis foram deixadas separar e removidas para obter um produto glicerol líquido. O produto bruto glicerol líquido foi diluído com água de troca iônica de modo a obter o produto bruto glicerol líquido possuindo uma concentração de glicerol de 50% em peso. Em seguida, 1000 mL do produto glicerol líquido foi passado (LHSV = 5,3, múltiplas passagens do líquido = 15,4 mL-Gly/mL-resina), através de uma coluna de resina de troca iônica [diâmetro interno: 25 mm, comprimento: 600 mm, uma resina de troca aniônica (resina porosa), Monoplus MP64 (área de superfície seca: 23,5 m^2/g, volume de poros seco: 0,53 mL/g), disponível da Lewatit, quantidade abastecida: 65 cc] como coluna de resina de troca iônica. Antes de passar o produto glicerol líquido, a coluna de resina de troca iônica foi tratada com uma determinada quantidade da solução aquosa de fluxo de 6% de hidróxido de sódio e lavado com quantidade suficiente de água para a regeneração da resina.

Após passagem, a água foi removida do produto glicerol líquido por destilação para obter um glicerol

purificado. O glicerol purificado foi medido quanto à coloração (APHA), em conformidade com um método descrito em JIS K-3351 "Glicerol for Industrial Use". Resultados são mostrados na Tabela 1.

Exemplo 2

A transesterificação de óleo de palma e metanol foi realizada em um vaso de reação (temperatura de reação: 200 °C, pressão de reação: 4,0 MPa, o tempo de reação: 5 horas, a quantidade de catalisador: 10% em peso de óleo, metanol/palma (razão molar) = 10), na presença de um catalisador em pó de sílica-titânia (Ti/Si (átomo relação peso) = 1/1,7, preparado por um método alcóxido (ver, "Preparation of Catalyst using a metal alkoxide", página 303, Akifumi Ueno et. al., eds., 1993, IPC.)) para obter um produto bruto glicerol líquido. Metanol foi recuperado do produto bruto glicerol líquido por um método convencional. As matérias oleosas insolúveis foram deixadas separar e removidas para obter um produto glicerol líquido. O produto bruto glicerol líquido foi diluído com água de troca iônica de modo a obter o produto bruto glicerol líquido possuindo uma concentração de glicerol de 50% em peso. Em seguida, 87 mL do produto glicerol líquido foi passado (LHSV = 5,3, múltiplas passagens do líquido = 15,4 mL-Gly/mL-resina), através de uma coluna de resina de troca iônica [diâmetro interno: 25 mm, comprimento: 600 mm, uma resina de troca aniônica (resina porosa), Monoplus MP64 (área de superfície

seca: 23,5 m^2/g, volume de poros seco: 0,53 mL/g), disponível da Lewatit, quantidade abastecida: 65 cc] como coluna de resina de troca iônica. Antes de passar o produto glicerol líquido, a coluna de resina de troca iônica foi tratada com uma determinada quantidade da solução aquosa de fluxo de 6% de hidróxido de sódio e lavado com quantidade suficiente de água para a regeneração da resina.

Após passagem, a água foi removida do produto glicerol líquido por destilação para obter um glicerol purificado. O glicerol purificado foi medido quanto à coloração (APHA), do mesmo modo como no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Exemplo 3

Um glicerol purificado foi igualmente preparado como no Exemplo 2, exceto que um catalisador usado para transesterificação foi o de sílica-alumina (suporte de catalisador sílica-alumina, grau 135 da Aldrich). O glicerol purificado foi medido quanto à coloração (APHA) igualmente como no Exemplo 1. O resultado é mostrado na Tabela 1.

Exemplo 4

Um glicerol purificado foi igualmente preparado como no Exemplo 1, exceto que a resina de troca iônica usada foi uma resina aniônica gel (DOULITE A113 (área de superfície seca: 0,4 m^2/g, volume de poro seco: 0,03 mL/g)

da Rohm and Haas Company). O glicerol purificado foi avaliado quanto a cor (APHA) como no Exemplo 1. O resultado é mostrado na Tabela 1.

Exemplo comparativo 1

A transesterificação de óleo de palma e metanol foi realizada (temperatura de reação: 55 °C, pressão de reação: ambiente, tempo de reação: 0,5 horas, metanol/óleo de palma (razão molar) = 1,8, a quantidade de catalisador: 0,45% em peso), em presença de um catalisador soda cáustica (catalisador homogêneo exibindo atividade alcoólise pela dissolução em um líquido de reação) para obter um produto bruto glicerol líquido. Ao produto bruto glicerol líquido foi adicionado ácido sulfúrico, com agitação para ajustar o pH para 4,0. Metanol foi recuperado do produto bruto glicerol líquido por um método convencional. As matérias oleosas insolúveis foram deixadas separar e removidas para obter um produto glicerol líquido. Ao produto bruto glicerol líquido foi acrescentado hidróxido de sódio para ajustar o pH para 6,8. O produto glicerol líquido ajustado foi diluído com água de troca iônica de modo a obter um produto glicerol líquido possuindo uma concentração de glicerol de 50% em peso. Em seguida, 1000 mL do produto glicerol líquido foi passado (LHSV = 5,3, múltiplas passagens do líquido = 15,4 mL-Gly/mL-resina), através de uma coluna de resina de troca iônica [diâmetro interno: 25 mm, comprimento: 600 mm, uma resina de troca aniônica

(resina porosa), Monoplus MP64 (área de superfície seca: 23,5 m^2/g, volume de poros seco: 0,53 mL/g), disponível da Lewatit, quantidade abastecida: 65 cc] como coluna de resina de troca iônica. Antes de passar o produto glicerol líquido, a coluna de resina de troca iônica foi tratada com uma determinada quantidade da solução aquosa de fluxo de 6% de hidróxido de sódio e lavado com quantidade suficiente de água para a regeneração da resina.

Após passagem, a água foi removida do produto glicerol líquido por destilação para obter um glicerol purificado. O glicerol purificado foi medido quanto à coloração (APHA), do mesmo modo como no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Exemplo comparativo 2

Um glicerol purificado foi igualmente preparado como no Exemplo Comparativo 1, exceto que uma quantidade do produto glicerol líquido passante foi de 333 mL e cada uma das múltiplas passagens de líquido e LHSV foi de um terço (isto é, LHSV = 1,8, múltiplas passagens de líquido = 5,1 mL-Gly/mL-resina). O glicerol purificado foi medido quanto à coloração (APHA) igualmente como no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

	Transesterificação		Forma da resina de troca iônica	Tonalidade da glicerina purificada (APHA)
	Catalisador	Reação		
Exemplo 1	Catalisador 1*1	Leito fixo	Porosa	15
Exemplo 2	Sílica-titânia	Reator com agitação	Porosa	40
Exemplo 3	Sílica-alumina	Reator com agitação	Porosa	30
Exemplo 4	Catalisador 1	Leito fixo	Gel	90
Exemplo Comparativo 1	Hidróxido de sódio	Reator com agitação	Porosa	>500
Exemplo Comparativo 2*2	Hidróxido de sódio	Reator com agitação	Porosa	>500

*1 Catalisador compósito ácido etilfosfônico/fosfato de alumínio, preparado na preparação de Catalisador do Exemplo 1.

* 2 Modalidade em que as múltiplas passagem do líquido e LHSV eram um terço do Exemplo Comparativo 1 no tratamento por troca iônica.

- REIVINDICAÇÕES -

1. MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE GLICEROL, a artir de um produto liquido de glicerol obtido mediante a transesterificação de um óleo e gordura com um álcool, o método sendo caracterizado por compreender a transesterificação mediante a utilização de um catalisador sólido ácido e submeter o produto glicerol líquido ao tratamento de adsorção com uma resina de troca iônica.

2. Método para a produção de glicerol, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador sólido ácido ser pelo menos um catalisador selecionado a partir do grupo que compreende ácido nióbico, sílica-alumina, sílica-titânia, zircônia-sílica, titânia-zircônia, fosfato de alumínio, catalisadores ortofosfato de alumínio, fosfatos de ferro, sulfato de alumínio, zircônia suportada em íons-sulfato, titânia suportada em íons-sulfato, sílica alumina suportada em pentafluoreto de antimônio, argila ácida branca, caulim, montmorilonita, resinas fluorosulfona, zeólitos sintéticos, e resinas de troca catiônica.

3. Método para a produção de glicerol, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o catalisador sólido ácido ser um catalisador ortofosfato de alumínio.

4. Método para a produção de glicerol, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado

por a resina de troca iônica ser uma resina de troca aniônica porosa ou altamente porosa.