



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 122013017195-9 A2



(22) Data do Depósito: 18/09/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 18/08/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, SEUS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO, SEU USO E PROCESSO PARA PREPARO DE ACROLEÍNA

(51) Int. Cl.: B01J 23/30; B01J 27/188; B01J 37/02; C07C 45/52; C07C 47/22.

(71) Depositante(es): NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA; ARKEMA FRANCE.

(72) Inventor(es): YASUHIRO MAGATANI; KIMITO OKUMURA; JEAN-LUC DUBOIS; JEAN-FRANCOIS DEVAUX.

(86) Pedido PCT: PCT JP2009067115 de 18/09/2009

(87) Publicação PCT: WO 2011/033689 de 24/03/2011

(85) Data da Fase Nacional: 03/07/2013

(62) Pedido original do dividido: BR112012006076-7 - 18/09/2009

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, SEUS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO, SEU USO E PROCESSO PARA PREPARAR ACROLEÍNA. A presente invenção refere-se a uma composição de catalisador compreendendo pelo menos um hetero-poliácido depositado sobre um veículo poroso de titânio. Uma composição de catalisador compreendendo pelo menos um hetero-poliácido no qual prótons no hetero-poliácido podem sofrer troca parcial por pelo menos um cátion selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos que tenha sido depositado sobre um veículo de titânia poroso. Um método para preparo da composição de catalisador compreendendo impregnação de um veículo de titânia com uma solução de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio, secagem e queima da mistura sólida resultante, em segundo impregnação da mistura sólida resultante com uma solução de hetero-poliácido, secagem e queima da mistura sólida resultante. Um processo para preparo de acroleína e ácido acrílico por meio de desidratação de glicerina, realizada na presença do catalisador.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, SEUS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO, SEU USO E PROCESSO PARA PREPARAR ACROLEÍNA".

Dividido do BR112012006076-7, depositado em 18.09.2009.

5 Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um novo catalisador de desidratação, em particular a um catalisador de desidratação para produção de acroleína ou ácido acrílico por meio de desidratação catalítica de glicerina em fase gasosa ou fase líquida, a um método para preparo do catalisador e a 10 um processo para produção de acroleína e/ou ácido acrílico mediante o uso do catalisador.

Técnica Antecedente

Glicerina é obtida em grande quantidade como um subproduto quando biocombustível é produzido a partir de biorrecursos que não dependem de recursos fosseis e pesquisa de novos usos de glicerina está sob desenvolvimento. 15

Propõe-se, nos documentos PCT/JP2009/057818 e PCT/JP2009/057819, um catalisador de desidratação aprimorado compreendendo principalmente um composto no qual prótons em um heteropolíácido sofrem troca, pelo menos parcialmente, com pelo menos um cátion selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos. 20

O documento WO2007/058221 divulga um processo para produção de acroleína por meio de reação de desidratação de glicerina em fase 25 gasosa na presença de hetero-poliácido usado como um catalisador ácido sólido. O hetero-poliácido é aquele dos elementos do Grupo 6, tais como ácido tungsto-silícico, ácido tungstofosfórico e ácido fosfomolíbdico. Essa reação de desidratação de glicerina, contudo, é realizada sem gás de oxidação, mas usando corrente de nitrogênio como gás veículo, de modo que depósito de carbono aumenta gravemente e, consequentemente, há um problema de deterioração da estabilidade, atividade e seletividade da catálise 30 com o tempo.

Tsukuda *et al.*, "Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acid" CATALYSIS COMMUNICATIONS, vol. 8, no. 9, 21 de Julho de 2007, páginas 1349-1353, Chai *et al.*, "Sustainable production of acrolein: gas phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂", GREEN CHEMISTRY, vol.10, 2008, páginas 1087-1093 e Chai *et al.*, "Sustainable production of acrolein: preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas phase dehydration of glycerol", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, vol. 353, 2009 páginas 213-222 divulgam que hetero-poliácido suportado em sílica ou zircônia é eficaz como um catalisador para desidratação de glicerol.

Contudo, não há catalisador utilizável na escala industrial em maior desempenho.

O documento WO2007/058221 (Nippon Shokubai) divulga um processo para desidratação de álcoois poli-hídricos mediante o uso de um catalisador contendo um elemento do Grupo 6 (Cr, Mo, W), em particular compreendendo um hetero-poliácido o qual pode ser suportado sobre um veículo contendo Al, Si, Ti ou Zr. Exemplos mostram o rendimento de acroleína de 70% para PW/Al₂O₃, 70% para PW/ZrO₂, 87% para SiW/SiO₂, mas a conversão diminui de 100% para 70% em 8 horas.

A Patente U.S. No. 2009054538 (BATTELLE) divulga uma composição de catalisador compreendendo ácido fosfotungstico ou ácido fosfomolibídico sobre suporte de sílica e os rendimentos de acroleína obtidos não estão acima de 71% com os catalisadores.

A Patente U.S. No. 5.919.725 divulga um catalisador compreendendo hetero-polissais e sais de hetero-poliácido depositados sobre um suporte poroso de sílica, zircônia e titânia. Esse catalisador é usado para alquilação aromática, tal como alquilação de fenol com olefinas, mas não há menção de desidratação de glicerol.

A Patente U.S. No. 4.983.565 divulga um processo para preparo de uma composição de catalisador por meio de impregnação de péletes de titânia com uma solução aquosa consistindo de ácido tungsto-silícico ou áci-

do molibdo-silícico ou seus sais, seguido por secagem e calcinação. A composição de catalisador é preparada, de preferência, por meio de impregnação de uma pelota pré-formada mediante imersão de péletes de titânia em uma solução aquosa do ácido tungsto-silícico ou ácido molibdo-silícico, por exemplo. Contudo, essa patente não ensina nada sobre tal característica definida na presente invenção de que prótons no hetero-poliácido sofrem troca com pelo menos um cátion selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos. Ainda, esse catalisador é usado para preparar polietileno poliamina linear, mas não há menção quanto à desidratação de glicerol.

Descrição da Invenção

Problemas Técnicos

Portanto, um objetivo da presente invenção é proporcionar um novo catalisador de desidratação, em particular um catalisador de desidratação para produção de acroleína ou ácido acrílico por meio de desidratação catalítica de glicerina em fase gasosa ou fase líquida.

Outro objetivo da invenção é proporcionar um método para preparo do catalisador e um processo para produção de acroleína e/ou ácido acrílico usando o catalisador.

Ainda outro objetivo da presente invenção é proporcionar um processo para produção de acroleína e ácido acrílico a partir de glicerina que é um material não derivado de petróleo, em um alto rendimento.

Solução Técnica

Um primeiro assunto da presente invenção reside em uma composição de catalisador compreendendo pelo menos um hetero-poliácido que tenha sido depositado sobre um veículo de titânia poroso.

Em uma modalidade preferida, a composição de catalisador da presente invenção compreende pelo menos um hetero-poliácido no qual prótons no hetero-poliácido sofrem troca, pelo menos parcialmente, por pelo menos um cátion selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos que tenha sido depositado sobre um veículo de titânia poroso.

Outro objeto da presente invenção reside em um método para preparo da composição de catalisador compreendendo impregnação de um veículo de titânia com uma solução de hetero-poliácido, secagem e queima da mistura sólida resultante, opcionalmente em segundo impregnação do veículo impregnado com uma solução de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio, secagem e queima da mistura sólida resultante.

A composição de catalisador de acordo com a presente invenção pode ser preparada também por meio das etapas compreendendo impregnação de um veículo de titânia com uma solução de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio, secagem e queima da mistura sólida resultante, em segundo impregnação da mistura sólida resultante com uma solução de hetero-poliácido, secagem e queima da mistura sólida resultante. Em uma variação, mais de dois elementos diferentes podem ser impregnados sucessivamente na primeira etapa de impregnação mediante o uso de uma respectiva operação de impregnação e calcinação. A composição de catalisador de acordo com a presente invenção pode ser preparada também através do método compreendendo mais de um ciclo de impregnação e queima, no qual cada impregnação é realizada com uma solução de um elemento pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio ou com uma solução contendo mais de um elemento selecionado do grupo compreendendo P, Si, W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sn, Pb e no qual pelo menos uma impregnação é feita com um precursor ácido.

Ainda outro assunto da presente invenção reside em um processo para preparo de acroleína por meio de desidratação de glicerina, realizada na presença do catalisador.

A presente invenção tem as características (1) a (21) a seguir, tomadas separadamente ou em combinação:

(1) O veículo de titânia poroso é coberto, pelo menos parcialmente, por um composto representado pela fórmula (I):



na qual:

H é hidrogênio,

- 5 A é mais de um cátion selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos, exceto hidrogênio,

X é P ou Si,

Y é mais de um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sn e Pb,

- 10 Z é mais de um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sn e Pb,

A, b, c, d e n satisfazendo as faixas a seguir:

$$0 \leq a < 9$$

$$0 \leq b \leq 9, \text{ de preferência } 0 < b \leq 9$$

15 $0 < c \leq 12$

$$0 \leq d < 12 \text{ e } 0 < c + d \leq 12$$

$$n \geq 0$$

e e é um número determinado pela oxidação dos elementos.

- 20 (2) O veículo de titânia compreende óxido de titânio rutila ou anártase ou amorfo.

(3) O veículo de titânia compreende pelo menos 80% de anártase.

(4) O veículo de titânia tem uma superfície específica de 20 a 120 m²/g.

- 25 (5) O cátion é pelo menos um cátion de metal alcalino.

(6) O metal alcalino é césio.

(7) O composto contém pelo menos um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo e V.

- 30 (8) No método para preparo da composição de catalisador de acordo com a presente invenção, uma impregnação é feita com um ácido fosfotungstico ou uma solução de fosfotungstato.

(9) No método para preparo da composição de catalisador de

acordo com a presente invenção, uma impregnação é feita com um ácido silicotungstico ou uma solução de silicotungstato.

(10) No método para preparo da composição de catalisador de acordo com a presente invenção, uma impregnação é feita com uma solução 5 salina de césio.

(11) A impregnação é realizada por meio de uma técnica de impregnação de volume de poro ou impregnação de solução em excesso.

(12) A impregnação é realizada em um leito fluidizado ou leito móvel para obter uma composição utilizável em um reator do tipo leito fluidizado. 10

(13) A queima (calcinação) é realizada sob uma atmosfera de ar, gás inerte ou uma mistura de oxigênio e gás inerte ou sob um gás reduzido, tal como H₂.

(14) A queima (calcinação) é realizada em uma temperatura de 15 150 a 900 °C durante 0,5 a 10 horas, de preferência em uma temperatura de 350 a 650 °C.

(15) O processo para preparo de acroleína por meio de desidratação de glicerina é realizado na presença do catalisador de acordo com a invenção.

20 (16) O processo para preparo de acroleína ou ácido acrílico é realizado na presença de oxigênio molecular, com as condições divulgadas, por exemplo, nos documentos WO 06/087083 ou WO 06/114506.

(17) O processo para preparo de acroleína ou ácido acrílico é realizado na presença de um gás contendo propileno, conforme divulgado, 25 por exemplo, nos documentos WO 07/090990 e WO 07/090991, isto é, realizar o estágio de desidratação de glicerol sob o reator de oxidação de propileno do processo convencional, tirando proveito da alta temperatura do gás que chega desse estágio contendo principalmente acroleína e algum propileno restante.

30 (18) O processo para preparo de acroleína é realizado em um reator do tipo trocador de calor de placa ou em um reator de leito fixo ou em um reator do tipo leito fluidizado ou em um leito fluidizado em circulação ou

em um leito móvel.

(19) A acroleína resultante é ainda oxidada para produzir ácido acrílico.

(20) O processo para preparo de acroleína por meio de desidratação de glicerina, realizado na presença do catalisador, é seguido por uma 5 segunda etapa de oxidação com amônio de acroleína em acrilonitrilo conforme descrito, por exemplo, no documento WO 08/113927.

(21) O processo para preparo de acroleína por meio de desidratação de glicerina, realizado na presença do catalisador, tem uma etapa 10 intermediária de condensação parcial de água e subprodutos pesados provenientes da etapa de desidratação conforme descrito, por exemplo, no documento WO 08/087315, desidratação de glicerina é realizada sob uma pressão de 0,1 MPa a 0,5 MPa para uma etapa intermediária de condensação parcial de água e subprodutos pesados provenientes da etapa de desidratação.
15

Efeito Vantajoso

O catalisador de acordo com a presente invenção tem os méritos e vantagens a seguir que são importantes em usos industriais:

(1) Acroleína e/ou ácido acrílico podem ser produzidos em um 20 maior rendimento.

(2) Desativação do catalisador é limitada.

(3) O catalisador de acordo com a presente invenção pode ser regenerado em uma maior temperatura, comparado com o catalisador sem suporte (ou veículo).

(4) O catalisador de acordo com a presente invenção mantém 25 vantagens de um catalisador sem suporte. Na verdade, a resistência à água é acentuadamente aprimorada. Pelo contrário, no caso de catalisadores de hetero-poliácido convencionais, deterioração ou desativação de catalisadores é grave na reação de desidratação de glicerina em uma reação em fase 30 gasosa, a qual é realizada na presença de uma quantidade excessiva de água, tal como uma reação usando, como um material, uma solução aquosa de glicerina em menor concentração ou em uma fase líquida, na qual água

ou álcool inferior é usado como um meio de reação. Ainda, em virtude do aprimoramento na resistência à água, um problema de corrosão de reatores que foi observado quando catalisador ácido foi usado, pode ser também resolvido.

5 Melhor Modo para Realização da Invenção

O hetero-poliácido é conhecido e tem diversas estruturas, tais como tipo Keggin, tipo Dawson e tipo Anderson e possui, em geral, um peso molecular tão alto quanto 700 a 8.500. Há formas em complexo dimérico e esses complexos diméricos são incluídos na presente invenção.

Os elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos podem ser sódio, potássio, rubídio, césio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, escândio, ítrio, lantanóide, titânio, zircônio, hafnio, cromo, manganês, rênio, ferro, rutênio, ósmio, cobalto, ródio, irídio, níquel, paládio, platina, cobre, prata, ouro, zinco, gálio, índio, tálio, germânia, estanho, chumbo, bismuto e telúrio. Os sais de ônio de hetero-poliácido podem ser sais de amina, sais de amônio, sais de fosfônio e sais de sulfônio.

Ions de molibdênio e de tungstênio formam oxoácido em água e os oxoácidos polimerizam para formar o polioxoácido de alto peso molecular. A polimerização pode não ser realizada apenas com o mesmo tipo de oxoácidos, mas também com outros tipos de oxoácidos. Hetero-poliácido é um poliácido que possui estrutura polinuclear, obtido por meio de condensação de mais de dois tipos de oxoácidos. Um átomo o qual forma o oxoácido central é denominado como "heteroátomo", enquanto que átomos que formam oxoácidos em torno do oxoácido central e obtidos por meio da polimerização são denominados como "poliatomos". O heteroátomo pode ser silício, fósforo, arsênico, enxofre, ferro, cobalto, boro, alumínio, germânia, titânio, zircônio, cério e cromo. Dentre os mesmos, fósforo e silício são preferíveis. Os poliatomos podem ser molibdênio, tungstênio, vanádio, nióbio e tântalo. Dentre os mesmos, molibdênio e tungstênio são preferíveis. Os hetero-poliácidos usados na presente invenção para preparar um catalisador de desidratação de glicerina podem ser ácido tungstofosfórico, ácido tungsto-silícico, ácido fosfomolibídico e ácido siliconomolibídico. O hetero-poliácido pode ser um coor-

denado misto compreendendo os heteroátomos de fósforo ou silício e os poliatomos são um coordenado misto de molibdênio e tungstênio ou coordenado misto de tungstênio e vanádio ou coordenado misto de vanádio e molibdênio.

5 Em uma modalidade preferida, o catalisador de desidratação de glicerina de acordo com a presente invenção compreende um composto no qual pelo menos parte dos prótons no hetero-poliácido sofrem troca com pelo menos um cátion de metal alcalino.

10 A composição de catalisador de acordo com a presente invenção usada para a produção de acroleína e ácido acrílico a partir de glicerina contém, de preferência, pelo menos um elemento selecionado de um grupo compreendendo W, Mo e V.

15 Em uma modalidade preferida, o metal alcalino é, de preferência, césio e pelo menos uma parte dos prótons no hetero-poliácido sofre troca com césio. Também é possível trocar pelo menos uma parte dos prótons no hetero-poliácido com césio e uma parte dos prótons restantes no hetero-poliácido sofre troca, pelo menos parcialmente, com pelo menos um cátion selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos. Acroleína e ácido acrílico podem ser produzidos 20 em maior rendimento mediante o uso da composição de catalisador de desidratação de glicerina de acordo com a presente invenção. A resistência à água é aumentada por meio de troca de parte dos prótons contidos no hetero-poliácido com césio, de modo que a vida do catalisador é aprimorada em comparação com um hetero-poliácido que é inherentemente solúvel em água.

25 Uma quantidade da solução aquosa de sal mineral de cátion de troca é determinada de maneira tal que a carga elétrica do cátion a ser adicionado é igual a ou menos do que a carga elétrica do hetero-poliânon. Por exemplo, quando um cátion com cargas de 1^+ é adicionado a um hetero-poliânon com cargas de 3^- , o cátion é adicionado igual a ou menos de 3 equivalentes ao hetero-poliânon e, quando um cátion com cargas de 3^+ é adicionado a um hetero-poliânon com cargas de 3^- , o cátion é adicionado igual a ou menos de 1 equivalente ao hetero-poliânon. Quando uma pluralidade

de cátions que são introduzidos, a quantidade de cátion é determinada de maneira tal que a carga elétrica total dos cátions se torna igual a ou menos do que a carga elétrica do hetero-poliânon. Se a quantidade de uma solução aquosa de sal inorgânico ou uma proporção do(s) cátion(s) a sofrer troca com prótons se torna excessiva, a atividade do catalisador é deteriorada ou os rendimentos de acroleína e ácido acrílico são diminuídos ou a vida do catalisador é reduzida.

Em uma variação, o catalisador de desidratação de glicerina de acordo com a presente invenção contém ainda pelo menos um composto de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos, além do composto acima. O composto de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos pode ser sais de metal ou sais de ônio. O sal de metal pode ser sal de telúrio, platina, paládio, ferro, zircônio, cobre, cério, prata e alumínio. Os sais de ônio podem ser sais de amina, sais de amônio, sais de fosfônio e sais de sulfônio. O sal de metal ou o sal de ônio pode ser preparado a partir de materiais tais como nitratos, carbonato, sulfatos, acetatos, hidróxidos, óxidos e haletos dos metais ou de ônio, mas não estão restritos aos mesmos. Uma proporção do sal de metal é 0,0001 a 60% em peso, de preferência 0,001 a 30% em peso em termos dos sais de metal ou do sal de ônio com relação ao composto acima.

Como o catalisador de desidratação de glicerina mais preferido, a composição a seguir, que foi depositada sobre uma titânia porosa, representada pela fórmula geral (I) é mencionada:



25 na qual:

H é hidrogênio,

A é mais de um cátion selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos, exceto hidrogênio,

30 X é P ou Si,

Y é mais de um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sn e Pb,

Z é mais de um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sn e Pb,

A, b, c, d e n satisfazendo as faixas a seguir:

$$0 \leq a < 9$$

5 $0 \leq b \leq 9$, de preferência $0 < b \leq 9$

$$0 < c \leq 12$$

$$0 \leq d < 12 \text{ e } 0 < c + d \leq 12$$

$$n \geq 0$$

e é um número determinado pela oxidação dos elementos e n é
10 qualquer número positivo.

Na presente invenção, o composto mencionado acima é depositado sobre um veículo ou suporte de titânia ("catalisador suportado"). No presente texto, os termos veículo ou suporte têm o mesmo significado.

A quantidade do composto mencionado acima representado pela
15 fórmula (I) é 5 a 99,9% em peso, de preferência 5 a 90% em peso para o peso do veículo.

O catalisador pode ter qualquer formato e pode ser granulado, em pó ou monólito. No caso de reações em fase gasosa, contudo, é preferível moldar o catalisador em um formato de monólito, esfera, péletes, cilindro,
20 cilindro oco, barra ou semelhante, opcionalmente com a adição de um auxiliar de moldagem ou o catalisador é formatado nessas configurações junto com veículo e agentes auxiliares opcionais. Um tamanho do catalisador moldado é, por exemplo, 1 a 10 mm para um leito fixo e menos de 1 mm para um leito fluidizado.

25 No caso de um reator com leito fluidizado para o processo de preparo de acroleína, é preferido ter um pó com uma distribuição de tamanho médio de partícula entre 40 e 300 μm , de preferência entre 60 e 150 μm .

A composição de catalisador de acordo com a presente invenção pode ser preparada por meio de impregnação sucessiva de um veículo com uma solução de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônicio e com uma solução de hetero-poliácido e vice-versa. O catalisador pode

também ser preparado por meio de impregnação sucessiva de um veículo com uma solução de hetero-poliácido e com uma solução de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio. Após cada impregnação, o sólido pode ser seco e queimado, conforme descrito abaixo. Impregnação pode ser realizada por meio de técnicas conhecidas de impregnação de volume de poro ou impregnação de solução em excesso.

A composição de catalisador pode também ser preparada por meio de um método de pulverização-secagem com um secador-pulverizador.

No presente texto, os termos "queima" ou "calcinação" são usados no mesmo sentido.

Isto é, a composição de catalisador de acordo com a presente invenção pode ser preparada por meio de impregnação de uma pelota pré-formada ou veículo de titânia poroso. Por exemplo, veículo de titânia é imerso em uma solução aquosa de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio. A mistura sólida resultante é, então, seca e queimada. Na presente invenção, a mistura sólida resultante é, em segundo, impregnada com uma solução de hetero-poliácido. Então, a mistura sólida resultante é seca e queimada para obter o catalisador alvo.

A solução de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio pode ser uma solução aquosa de haleto, hidróxido, carbonato, acetato, nitrato, oxalato, fosfato ou sulfato de metal ou ônio.

Alternativamente, a composição de catalisador de acordo com a presente invenção pode ser preparada por meio de impregnação de um veículo de titânia, primeiramente com uma solução de hetero-poliácido. Por exemplo, uma solução aquosa de hetero-poliácido é preparada primeiramente. Quando a solução aquosa de hetero-poliácido é preparada, é preferível remover a água contida no hetero-poliácido em na forma de água de absorção e água de cristal parcial ou totalmente sob vácuo ou secagem por aquecimento. A mistura sólida resultante é, então, seca e queimada. Na segunda

impregnação, o veículo impregnado resultante é impregnado com uma solução de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio, seguido por operações de secagem e queima para obter o catalisador alvo.

5 Ou a composição de catalisador de acordo com a presente invenção pode ser preparada por meio do método compreendendo mais de um ciclo de impregnação e queima. Nesse caso, cada impregnação é realizada com uma solução de um elemento pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio ou com uma solução contendo
10 mais de um elemento selecionado do grupo compreendendo P, Si, W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sn, Pb e pelo menos uma impregnação é realizada com um precursor ácido. Em uma variação, a composição de catalisador de acordo com a presente invenção pode ser preparada mediante a adição de PW ou Cs ao pó de titânia primeiramente e,
15 então, sem operações de secagem e queima, Cs ou PW é adicionado continuamente.

Impregnação pode ser realizada em temperatura ambiente (cerca de 20 °C). Maiores temperaturas, de cerca de 100 °C a cerca de 150 °C, podem ser usadas, se desejado. Esse tratamento pode ser continuado, de
20 preferência com agitação, durante cerca de 0,1 a 5 horas, suficiente para permitir que a solução aquosa penetra nos poros do veículo titânia. Adequadamente, a quantidade de solução aquosa de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio e o hetero-poliácido que é usado deverão permitir
25 imersão total dos veículos de titânia.

Ao final da etapa de imersão, a solução aquosa em excesso pode ser evaporada dos veículos de titânia tratados ou pode ser removida da solução aquosa e deixada secar em um forno de secagem.

A natureza exata da ligação da composição de catalisador de
30 acordo com a presente invenção não é completamente entendida.

O catalisador de acordo com a presente invenção usado na desidratação de glicerina pode ser anidridos ou hidratos. Na verdade, eles po-

dem ser usados após pré-tratamento de queima e secagem a vácuo ou sem pré-tratamento.

A calcinação pode ser realizada em ar ou sob gás inerte, tal como nitrogênio, hélio e argônio ou sob uma atmosfera de gás misto de ar e gás inerte usualmente ou sob um gás de redução, tal como hidrogênio ou uma atmosfera de gás misto de hidrogênio e gás inerte em um forno, tal como mufla, fornalha giratória, forno com leito fluidizado. O forno não está especialmente limitado. A calcinação pode ser realizada mesmo em um tubo de reação o qual é usado para a reação de desidratação de glicerina. A temperatura de queima é, usualmente, 150 a 900 °C, de preferência 200 a 800 °C e, mais preferivelmente, 350 a 650 °C. Isso pode ser determinado por meio de experimentação de rotina para um catalisador em particular. Temperaturas acima de 900 °C deverão ser evitadas. A calcinação é continuada usualmente durante 0,5 a 10 horas.

15 A reação de desidratação de glicerina de acordo com a presente invenção pode ser realizada em fase gasosa ou em fase líquida e a fase gasosa é preferida. A reação em fase gasosa pode ser realizada em uma variedade de reatores, tais como leito fixo, leito fluidizado, leito fluidizado em circulação e leito móvel. Dentre os mesmos, o leito fixo ou o leito fluidizado 20 são preferíveis. Regeneração do catalisador pode ser realizada fora do reator. Quando o catalisador é tirado de um sistema de reator para regeneração, o catalisador é queimado em ar ou um gás contendo oxigênio. No caso de reação em fase líquida, reatores gerais usuais para reações líquidas para catalisadores sólidos podem ser usados. Uma vez que a diferença no ponto 25 de ebulação entre a glicerina (290 °C) e a acroleína e ácido acrílico é grande, a reação é realizada, de preferência, em menores temperaturas, de modo a destilar a acroleína continuamente.

A temperatura de reação para produção de acroleína e ácido acrílico por meio de desidratação de glicerina em fase gasosa é, de preferência, uma temperatura de 200 °C a 450 °C. Se a temperatura é menor do que 30 200 °C, a vida do catalisador será reduzida em virtude de polimerização e carbonização de glicerina e de produtos de reação porque o ponto de ebuli-

ção da glicerina é alto. Pelo contrário, se a temperatura excede a 450 °C, a seletividade de acroleína e ácido acrílico será diminuída em virtude do aumento em reações paralelas e reações sucessivas. Portanto, uma temperatura de reação mais preferível é 250 °C a 350 °C. A pressão não está especialmente limitada, mas, de preferência, é menor do que 5 atm e, mais preferivelmente, menor do que 3 atm. Sob pressões maiores, glicerina gasificada será reliquefeita e depósito de carbono será promovido por uma maior pressão, de modo que a vida do catalisador pode ser reduzida.

Uma taxa de alimentação de um material gasoso é, de preferência, 500 a 10.000 h⁻¹ em termos da velocidade espacial de GHSV. A seletividade será diminuída se a GHSV se torna menor do que 500 h⁻¹ em virtude de reações sucessivas. Pelo contrário, se a GHSV excede a 10.000 h⁻¹, a conversão será diminuída.

A temperatura de reação da reação em fase líquida é, de preferência, de 150 °C a 350 °C. A seletividade será deteriorada sob menores temperaturas, embora a conversão seja aprimorada. A pressão de reação não está especialmente limitada, mas a reação pode ser realizada, se necessário sob uma condição pressurizada de 3 atm a 70 atm.

O material de glicerina está facilmente disponível na forma de uma solução aquosa de glicerina. A concentração da solução aquosa de glicerina é de 5% a 90% em peso e, mais preferivelmente, 10% a 50% em peso. Uma concentração muito alta de glicerina resultará em problemas tais como produção de éteres de glicerina ou reação indesejável entre a acroleína ou ácido acrílico resultante e o material glicerina. A temperatura a qual é necessária para gasificar a glicerina é aumentada.

Agora, a presente invenção será explicada em maiores detalhes com referência a vários exemplos, mas a presente invenção não estará limitada àquilo descrito nos exemplos a seguir. Nos Exemplos e Exemplos Comparativos a seguir, % significa mole %.

30 Exemplos

Exemplo 1: CsPW/TiO₂

15 g de CsCO₃ foram dissolvidos em água desionizada para ob-

ter uma solução aquosa contendo 7,6% de carbonato de césio, 10,2 g dessa solução aquosa de carbonato de césio foram pulverizados sobre pó de TiO₂ obtido triturando-se péletes de TiO₂ do tipo anátase (ST3H19 da Norpro Saint Gobain) para 35 a 48 mesh. O pó resultante foi seco a 110 °C durante 2 horas e, então, foi queimado em uma atmosfera de nitrogênio a 300 °C durante 3 horas para obter Cs/TiO₂.

7,0 g de ácido tungstofosfórico foram dissolvidos em 11,1 g de água desionizada para obter uma solução aquosa de ácido tungstofosfórico. 15 g da solução aquosa a 38,8% de ácido tungstofosfórico resultante foram, 10 então, pulverizados sobre o Cs/TiO₂ acima. O pó resultante foi, então, seco a 100 °C durante a noite e foi, então, queimado em uma atmosfera de nitrogênio a 400 °C durante 3 horas para obter um veículo de titânia que suporta 20% do tungstofosfato de césio. Esse veículo de titânia foi peneirado para obter um tamanho de partícula de 35 a 48 mesh.

15 O catalisador foi avaliado em um reator de leito fixo operado sob pressão ambiente em um leito fixo. Isto é, 7 cc do pó de catalisador resultante foram acondicionados em um tubo de reação de quartzo (diâmetro de 16 mm).

Uma solução aquosa de glicerina (uma concentração de 28% 20 em peso) foi alimentada a um evaporador em uma taxa de fluxo de 26,9 g/h junto com nitrogênio (4,9 NL/h) e com oxigênio (1,2 NL/h) a 280 °C, de modo que glicerina fosse gasificada e a glicerina gasificada resultante foi passada através do leito de catalisador fixo. O leito de catalisador fixo foi aquecido em uma temperatura de 275 °C. O gás de alimentação tinha a seguinte composição em mol % : glicerina : oxigênio : nitrogênio : água = 5,7 : 3,9 : 14,1 : 25 76,1. A GHSV era 4.530 h⁻¹.

Os produtos foram condensados em um condensador e o produto coletado foi analisado quantitativamente por meio de cromatografia gasosa (HP 6890 Agilent, coluna FFAP, detector FID, CP4900 Varian, Silicaplot e 30 Peneira Molecular 5 Å, detectores TCD). As proporções de produtos foram corrigidas em fatores a partir dos resultados da cromatografia gasosa para determinar as quantidades absolutas de produtos a fim de calcular a conver-

são (%) de material (a conversão de glicerina), a seletividade da substância-alvo (as seletividades de acroleína e ácido acrílico) e o rendimento da substância-alvo (os rendimentos de acroleína e ácido acrílico).

A conversão (%) de material, a seletividade da substância-alvo e o rendimento da substância-alvo são determinados por meio das equações a seguir:

$$\text{Conversão (\%)} = (\text{número molar de material reagido} / \text{número molar de material fornecido}) \times 100$$

$$\text{Seletividade (\%)} = (\text{número molar de substância-alvo obtida} / \text{número molar de material reagido}) \times 100$$

$$\text{Rendimento (\%)} = (\text{número molar de substância-alvo obtida} / \text{número molar de material alimentado}) \times 100$$

Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

Tempo sob corrente (h)	3	22
Conversão de glicerina (%)	93	61
Rendimento de acroleína (%)	76	53
Seletividade de acroleína (%)	81	87
Rendimento de hidroxipropanona (%)	1,1	2,0
Rendimento de acetaldeído (%)	0,9	0,8
Rendimento de propanaldeído (%)	0,9	0,5
Rendimento de ácido acrílico (%)	0,8	0,9
Rendimento de CO (%)	1,3	1,2
Rendimento de CO ₂ (%)	0,9	1,0

15 Exemplo 2: CsPW/TiO₂

10 g de ácido tungstofosfórico foram dissolvidos em 150 ml de água desionizada para obter uma solução aquosa de ácido tungstofosfórico.

19,7 g de pó de TiO₂ obtido triturando-se péletes de TiO₂ do tipo anátase (ST31119 da Norpro Saint Gobain - superfície BET 39 m²/g) para 300 a 500

20 μm e secando a 110 °C durante a noite foram adicionados na solução aquosa de ácido tungstofosfórico obtida e, então, foram misturados em temperatura ambiente durante 2 horas. 2,26 g de solução aquosa de CsOH a 48,5% foram diluídos com 10 ml de água desionizada. A solução aquosa de CsOH

resultante foi pingada na pasta branca acima de ácido tungstofosfórico e TiO₂, misturando essa pasta branca. A pasta resultante foi evaporada a 60 °C mediante o uso de um evaporador giratório. O pó obtido foi seco a 120 °C durante 10 horas e, então, foi calcinado em ar a 500 °C durante 3 horas para 5 obter um veículo de titânia que suporta 30% de sal de Cs de ácido tungstofosfórico. O pó obtido foi comprimido em péletes e, então, foi peneirado para obter um tamanho de partícula de 9 a 12 mesh, triturando os péletes acima de CsPW/TiO₂.

O catalisador foi avaliado em um reator de leito fixo operado em 10 pressão ambiente em um leito fixo. Isto é, 10 cc do granulo de catalisador resultante foram acondicionados em um tubo de reação de quartzo (diâmetro de 20 mm).

Uma solução aquosa aquosa de glicerina (concentração de 30% em peso) foi alimentada a um evaporador em uma taxa de fluxo de 21 g/h 15 junto com nitrogênio (3,7 NL/h) e com oxigênio (1,0 NL/h) a 300 °C, de modo que a glicerina foi gasificada e a glicerina gasificada resultante foi passada através do leito de catalisador fixo. O leito de catalisador fixo foi aquecido em uma temperatura de 300 °C. O gás de alimentação tinha a seguinte composição em mol %: glicerina : oxigênio : nitrogênio : água = 6,3 : 4,0 : 14,9 : 20 74,8. A GHSV era 2445 h⁻¹.

A coleta, método analítico e cálculo de produtos foram da mesma maneira conforme no Exemplo 1.

Tabela 2

Tempo sob corrente (h)	2	21
Conversão de glicerina (%)	100	98
Rendimento de acroleína (%)	78	78
Seletividade de acroleína (%)	78	80
Rendimento de hidroxipropanona (%)	0,0	0,4
Rendimento de acetaldeído (%)	2,1	3,5
Rendimento de propanaldeído (%)	0,1	0,4
Rendimento de ácido acrílico (%)	0,9	0,4
Rendimento de CO (%)	5,3	3,5
Rendimento de CO ₂ (%)	3,1	2,1

Exemplo 3: HPW/TiO₂

2,7 g de ácido tungstofosfórico (Aldrich) foram dissolvidos em 8,5 g de água desionizada para obter uma solução aquosa de ácido tungstofosfórico. 7,6 g da solução aquosa resultante foram, então, pulverizados sobre 15,4 g de pó de TiO₂ obtido triturando péletes de TiO₂ do tipo anátase (ST31119 da Norpro Saint Gobain - superfície BET 39 m²/g) para 35 a 48 mesh. O pó resultante foi seco a 110°C durante 2 horas e, então, foi queimado em uma atmosfera de nitrogênio a 300°C durante 3 horas. O pó resultante foi, então, seco a 100°C durante a noite e foi, então, queimado em uma atmosfera de nitrogênio a 500°C durante 3 horas para obter um veículo de titânia que suporta 10% de ácido tungstofosfórico. Esse veículo de titânia foi peneirado para obter um tamanho de partícula de 35 a 48 mesh, tendo uma superfície BET de 35 m²/g.

O procedimento de teste do catalisador foi reproduzido conforme no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

Tempo sob corrente (h)	3	24
Conversão de glicerina (%)	100	81
Rendimento de acroleína (%)	79	60
Seletividade de acroleína (%)	79	74
Rendimento de hidróxipropanona (%)	0,1	1,8
Rendimento de acetaldeído (%)	1,4	0,9
Rendimento de propanaldeído (%)	0,6	0,3
Rendimento de ácido acrílico (%)	0,3	0,9
Rendimento de CO (%)	1,3	1,1
Rendimento de CO ₂ (%)	0,8	0,8

Exemplo 4: HSiW/TiO₂

3,0 g de ácido tungsto-silícico (Aldrich) foram dissolvidos em 11,1 g de água desionizada para obter uma solução aquosa de ácido tungsto-silícico. 11,8 g da solução aquosa resultante foram, então, pulverizados sobre 25 g de pó de TiO₂ obtido triturando péletes de TiO₂ do tipo anátase (ST31119 da Norpro Saint Gobain - superfície BET 39 m²/g) para 35 a 48 mesh. O pó resultante foi seco a 110°C durante 2 horas e, então, foi queimado em uma atmosfera de nitrogênio a 300°C durante 3 horas. O pó resultante foi, então, seco a 100°C durante a noite e foi, então, queimado em uma atmosfera de nitrogênio a 500°C durante 3 horas para obter um veículo de titânia que suporta 10% de ácido tungsto-silícico. Esse veículo de titânia foi peneirado para obter um tamanho de partícula de 35 a 48 mesh, tendo uma superfície BET de 35 m²/g.

mado em uma atmosfera de nitrogênio a 300°C durante 3 horas. O pó resultante foi, então, seco a 100°C durante a noite e foi, então, queimado em uma atmosfera de nitrogênio a 625°C durante 3 horas para obter um veículo de titânia que suporta 10% de ácido silicotungstico. Esse veículo de titânia foi 5 peneirado para obter um tamanho de partícula de 35 a 48 mesh.

O procedimento de teste do catalisador foi reproduzido conforme no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4

Tempo sob corrente (h)	3	24
Conversão de glicerina (%)	100	67
Rendimento de acroleína (%)	79	55
Seletividade de acroleína (%)	79	82
Rendimento de hidróxipropanona (%)	1,5	2,4
Rendimento de acetaldeído (%)	0,9	0,8
Rendimento de propanaldeído (%)	1,1	0,8
Rendimento de ácido acrílico (%)	03	0,9
Rendimento de CO (%)	1,0	1,1
Rendimento de CO ₂ (%)	0,7	0,8

10 Esses Exemplos revelam, além disso, que o catalisador suportado de acordo com a presente invenção mostra vantagens tais que desativação do catalisador é limitada e regeneração pode ser feita em uma maior temperatura, comparando com catalisadores sem suporte, sem deterioração descrita nos pedidos anteriores PCT/JP2009/057818 e PCT/JP2009/057819.

Exemplo 5 e Exemplos Comparativos 6 a 8

15 Ácido tungstofosfórico sobre óxido de silício ou alumina foi preparado da mesma maneira conforme no Exemplo 3 com óxido de silício SS61138 (251 m²/g) e SS61137 (161 m²/g) da Norpro Saint Gobain e com óxido de alumínio SA6578 da Norpro Saint Gobain.

20 Esses catalisadores foram testados junto com o catalisador do Exemplo 3 nas condições descritas na Tabela 5 abaixo.

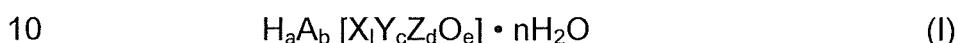
Tabela 5

Exemplo	5	Exemplo Comparativo		
		6	7	8
Ácido	10% de tungstofosfórico			
Suporte de catalisador	TiO ₂ ST31119	SiO ₂ SS61138	SiO ₂ SS61137	Al ₂ O ₃ SA6578
Proporção de reagente (glicerol / O ₂ / N ₂ / H ₂)	2,8 / 1,7 / 14,3 / 81,2			
GHSV (h ⁻¹)	5100 h ⁻¹			
Temperatura do forno	280°C			
Tempo sob corrente (h)	11	11	11	13
Rendimento de acroleína (%)	75%	10%	18%	18%

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de catalisador, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um hetero-poliácido no qual prótons no hetero-poliácido podem sofrer troca parcial com pelo menos um cátion selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos que tenha sido depositado sobre um veículo de titânia poroso.

5 2. Composição de catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o veículo titânia poroso é coberto pelo menos parcialmente por um composto representado pela fórmula (I):



na qual:

H é hidrogênio,

A é mais de um cátion selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos, exceto hidrogênio,

15 X é P ou Si,

Y é mais de um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sn e Pb,

Z é mais de um elemento selecionado do grupo compreendendo
20 W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sn e Pb,

A, b, c, d e n satisfazendo as faixas a seguir:

$$0 \leq a < 9$$

$$0 \leq b \leq 9, \text{ de preferência } 0 < b \leq 9$$

$$0 < c \leq 12$$

25 $0 \leq d < 12 \text{ e } 0 < c + d \leq 12$

$$n \geq 0$$

e é um número determinado pela oxidação dos elementos e é um número determinado pela oxidação dos elementos.

30 3. Composição de catalisador de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o veículo de titânia compreende óxido de titânio rutila ou anátase ou amorfo.

4. Composição de catalisador de acordo com a reivindicação 3,

caracterizada pelo fato de que o referido veículo de titânia compreende pelo menos 80% de anátase.

5. Composição de catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o referido cátion é pelo menos um cátion de metal alcalino.

6. Composição de catalisador de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o referido metal alcalino é césio.

7. Composição de catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, caracterizada pelo fato de que o referido composto contém pelo menos um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo e V.

10 8. Método para preparar uma composição de catalisador, caracterizado pelo fato de que compreende a impregnação de um veículo de titânia com uma solução de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio, secagem e queima da mistura sólida resultante, em segundo, impregnação da mistura sólida resultante com uma solução de hetero-poliácido, secagem e queima da mistura sólida resultante.

15 9. Método para preparar uma composição de catalisador, caracterizado pelo fato de que compreende a impregnação de um veículo de titânia com uma solução de hetero-poliácido, secagem e queima da mistura sólida resultante, opcionalmente em segundo impregnação do veículo impregnado resultante com uma solução de pelo menos um metal selecionado de elementos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio, secagem e queima da mistura sólida resultante.

20 10. Método para preparar uma composição de catalisador, caracterizado pelo fato de que é preparado por mais de um ciclo de impregnação e queima, no qual cada impregnação é realizada com uma solução de um elemento pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou ônio ou com uma solução contendo mais de um elemento selecionado do grupo compreendendo P, Si, W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ti, Sn, Pb e no qual pelo menos uma impregna-

ção é feita com um precursor ácido.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que uma impregnação é feita com uma solução de ácido fosfotungstico ou fosfotungstate.

5 12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que uma impregnação é feita com uma solução de ácido silicotungstico ou silicotungstate.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que uma impregnação é feita com uma solução de sal de césio.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 13, caracterizado pelo fato de que a impregnação é realizada por meio de técnicas de impregnação de volume de poro ou impregnação de solução em excesso.

15 15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 13, caracterizado pelo fato de que a queima (calcinação) é realizada sob uma atmosfera de ar, gás inerte ou uma mistura de oxigênio e gás inerte ou sob um gás reduzida.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 20 15, caracterizado pelo fato de que queima (calcinação) é realizada em uma temperatura de 150 a 900 °C durante 0,5 a 10 horas.

17. Processo para preparar acroleína, caracterizado pelo fato de ser por meio de desidratação de glicerina realizada na presença de uma composição de catalisador, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, ou de um catalisador preparado através de um método, como definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 16.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a desidratação de glicerina é realizada na presença de oxigênio molecular.

30 19. Processo de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que a desidratação de glicerina é realizada na presença de um gás contendo propileno.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 19, caracterizado pelo fato de que é realizado em um reator do tipo trocador de calor com placa ou em um reator de leito fixo ou em um reator do tipo leito fluidizado ou em um leito fluidizado em circulação ou em um leito móvel.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 20, caracterizado pelo fato de que a acroleína resultante é ainda oxidada para produzir ácido acrílico.

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 20, caracterizado pelo fato de ser seguido por uma segunda etapa de oxidação com amônio de acroleína em acrilonitrilo.

23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 22, caracterizado pelo fato de que compreende uma etapa intermediária de desidratação.

24. Composição de catalisador, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um hetero-poliácido depositado sobre um veículo de titânia poroso.

25. Composição de catalisador de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de ser para o preparo de acroleína ou ácido acrílico por meio de desidratação de glicerina.

26. Uso de uma composição de catalisador, como definida na reivindicação 25, caracterizado pelo fato de ser no preparo de acroleína ou ácido acrílico por meio de desidratação de glicerina.

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, SEUS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO, SEU USO E PROCESSO PARA PREPARAR ACROLEÍNA**".

5 A presente invenção refere-se a uma composição de catalisador compreendendo pelo menos um hetero-poliácido depositado sobre um veículo poroso de titânio. Uma composição de catalisador compreendendo pelo menos um hetero-poliácido no qual prótons no hetero-poliácido podem sofrer troca parcial por pelo menos um cátion selecionado de elementos perten-
10 cendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos que tenha sido depositado sobre um veículo de titânia poroso. Um método para preparo da composição de catalisador compreendendo impregnação de um veículo de titânia com uma solução de pelo menos um metal selecionado de ele-
15 mentos pertencendo ao Grupo 1 a Grupo 16 da Tabela Periódica dos Ele-
mentos ou ônio, secagem e queima da mistura sólida resultante, em segun-
do impregnação da mistura sólida resultante com uma solução de hetero-
poliácido, secagem e queima da mistura sólida resultante. Um processo para
preparo de acroleína e ácido acrílico por meio de desidratação de glicerina,
realizada na presença do catalisador.