



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

**(11) BR 112014025354-4 B1**



**(22) Data do Depósito:** 11/04/2013

**(45) Data de Concessão:** 04/02/2020

**(54) Título:** CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO OU SEUS DERIVADOS

**(51) Int.Cl.:** C07C 57/04.

**(30) Prioridade Unionista:** 06/02/2013 US 13/760,444; 11/04/2012 US 61/623,054; 15/03/2013 US 13/840,192; 15/03/2013 US 13/835,187.

**(73) Titular(es):** THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

**(72) Inventor(es):** JANETTE VILLALOBOS LINGOES; DIMITRIS IOANNIS COLLIAS; JUAN ESTEBAN VELASQUEZ; JANE ELLEN GODLEWSKI; MARC ANDREW MAMAK.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2013036163 de 11/04/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/155297 de 17/10/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 10/10/2014

**(57) Resumo:** RESUMO "CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO OU SEUS DERIVADOS" A presente invenção refere-se a catalisadores para desidratar ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com alto rendimento e seletividade, curto tempo de residência e sem conversão significativa em subprodutos indesejados, como, por exemplo, acetaldeído, ácido propiônico e ácido acético. Os catalisadores são monofosfatos protonados misturados. Também são fornecidos métodos de preparo dos catalisadores.

**"CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO OU SEUS  
DERIVADOS"**

[001] CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção refere-se, de modo geral, a catalisadores úteis para a conversão de ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos. Mais especificamente, a invenção refere-se a catalisadores úteis para a desidratação de ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com alto rendimento e seletividade para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos, curto tempo de residência e sem conversão significativa do ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos para subprodutos indesejados, como, por exemplo, acetaldeído, ácido propiônico, ácido acético, 2,3-pentanedione, dióxido de carbono e monóxido de carbono.

[003] ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[004] O ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos têm uma variedade de usos industriais, tipicamente consumidos sob a forma de polímeros. Por sua vez, esses polímeros são comumente usados na fabricação de, entre outras coisas, adesivos, aglutinantes, revestimentos, pinturas, polimentos, detergentes, floculantes, dispersantes, agentes tixotrópicos, sequestrantes e polímeros superabsorventes, que são usados em artigos de absorvente descartável, incluindo fraldas e produtos higiênicos, por exemplo. O ácido acrílico é comumente produzido a partir de fontes de petróleo. Por exemplo, o

ácido acrílico tem sido há muito tempo preparado por oxidação catalítica de propileno. Esses e outros métodos para produzir ácido acrílico a partir de fontes de petróleo são descritos na Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, volume 1, páginas 342 a 369 (5ª edição, John Wiley & Sons, Inc., 2004). O ácido acrílico à base de petróleo contribui para emissões de gases do efeito estufa devido ao seu alto teor de carbono derivado de petróleo. Adicionalmente, o petróleo é um material não renovável, uma vez que leva centenas de milhares de anos para se formar naturalmente e apenas um tempo curto para se consumir. Uma vez que os recursos petroquímicos se tornam cada vez mais escassos, mais dispendiosos e sujeitos a regulações quanto a emissões de CO<sub>2</sub>, existe uma necessidade crescente de ácido acrílico biobaseado, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos que podem servir como uma alternativa ao ácido acrílico à base de petróleo, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos.

[005]Muitas tentativas foram feitas ao longo dos últimos 40 a 50 anos para produzir ácido acrílico biobaseado, derivados de ácido acrílico, ou misturas dos mesmos de fontes de não petróleo, como ácido láctico (também conhecido como 2-ácido hidróxi propiônico), 3-ácido hidróxi propiônico, glicerina, monóxido de carbono e óxido de etileno, dióxido de carbono e etileno e ácido crotônico. Dentre essas fontes de não petróleo, apenas o ácido láctico é produzido nos dias de hoje em alto rendimento a partir de açúcar ( $\geq 90\%$  de rendimento teórica ou equivalente,  $\geq 0,9$  g de ácido láctico por grama de açúcar) e pureza, e economias que poderiam sustentar a produção de ácido acrílico a um custo competitivo para ácido acrílico à base de petróleo.

Como tal, ácido láctico ou lactato apresenta uma oportunidade real de servir como uma matéria-prima para ácido acrílico biobaseado, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos. Além disso, espera-se que o 3-ácido hidróxi propiônico seja produzido em escala comercial em poucos anos, e como tal, o 3-ácido hidropropiônico irá apresentar outra oportunidade real de servir como matéria-prima para ácido acrílico biobaseado, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos. Sais de sulfato; sais de fosfato; misturas de sulfato e sais de fosfato; bases; zeólitas ou zeólitas modificadas; óxidos metálicos ou óxidos metálicos modificados; e água supercrítica são os principais catalisadores que têm sido usados para desidratar ácido láctico ou lactato para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos no passado com êxito variável.

[006] Por exemplo, a patente nº US 4.786.756 (concedida em 1988), descreve a desidratação de fase de vapor de ácido láctico ou lactato de amônio para ácido acrílico com o uso de fosfato de alumínio ( $\text{AlPO}_4$ ) tratado com uma base inorgânica aquosa como um catalisador. Como um exemplo, a patente '756 revela um rendimento máximo de ácido acrílico de 43,3% quando o ácido láctico foi alimentado ao interior do reator quase em pressão atmosférica e um rendimento respectivo de 61,1% quando o lactato de amônio foi alimentado ao interior do reator. Em ambos os exemplos, o acetaldeído foi produzido a rendimentos de 34,7% e 11,9%, respectivamente, e outros subprodutos foram também apresentados em grandes quantidades, como, ácido propiônico, CO e  $\text{CO}_2$ . A omissão do tratamento de base ocasionou quantidades aumentadas dos subprodutos. Outro exemplo é Hong

et al. (2011) *Appl. Catal. A: General* 396:194-200, que desenvolveu e testou catalisadores compósitos produzidos com sais de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  e  $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  com um método de mistura de pasta fluida. O catalisador com o rendimento mais alto de ácido acrílico de lactato de metila foi o catalisador 50%-50% (em peso). Isso rendeu 68% de ácido acrílico, cerca de 5% de acrilato de metila e cerca de 14% de acetaldeído a  $390^\circ\text{C}$ . O mesmo catalisador alcançou 54% de rendimento de ácido acrílico, 14% de rendimento de acetaldeído e 14% de rendimento de ácido propiônico de ácido láctico.

[007]O grupo do Prof. D. Miller's na Michigan State University (MSU) publicou muitos trabalhos sobre a desidratação de ácido láctico ou ésteres de ácido láctico para ácido acrílico e 2,3-pentanediono, como, Gunter et al. (1994) *J. Catalysis* 148:252-260; e Tam et al. (1999) *Ind. Eng. Chem. Res.* 38:3873-3877. Os melhores rendimentos de ácido acrílico relatados pelo grupo foram de cerca de 33% quando o ácido láctico foi desidratado a  $350^\circ\text{C}$  sobre a baixa área de superfície e volume de poro de sílica impregnado com NaOH. No mesmo experimento, o rendimento de acetaldeído foi de 14,7% e o rendimento de ácido propiônico foi de 4,1%. Exemplos de outros catalisadores testados pelo grupo foram  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CsOH}$  e  $\text{LiOH}$ . Em todos os casos, os catalisadores mencionados acima foram testados como componentes individuais, não em misturas. Finalmente, o grupo sugeriu que o rendimento para ácido acrílico é aprimorado e o rendimento para os subprodutos é suprimido quando a área de superfície do suporte de sílica é baixa, a temperatura de

reação é alta, a pressão de reação é baixa e o tempo de residência dos reagentes no leito do catalisador é curto.

[008] Finalmente, o pedido de patente de nº CN 200910054519.7 revela o uso de peneiras moleculares ZSM-5 modificadas com álcali aquoso (como,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ou um sal de ácido fosfórico (como,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LaPO}_4$ , etc.). O melhor rendimento de ácido acrílico alcançou na desidratação de ácido láctico foi de 83,9%, no entanto, esse rendimento conseguiu tempos de residência muito longos.

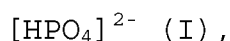
[009] Portanto, a fabricação de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos de ácido láctico ou lactato por processos, como aqueles descritos na literatura indicada acima, demonstrou: 1) rendimentos de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos que não excedem 70%; 2) baixa seletividade de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos, isto é, quantidades significativas de subprodutos indesejados, como, acetaldeído, 2,3-pentanediono, ácido propiônico,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ; 3) tempos longos de residência no leito dos catalisadores; e 4) desativação de catalisador em curto tempo em corrente (TOS). Os subprodutos podem depositar no catalisador resultando em depósitos e desativação rápida e prematura do catalisador. Adicionalmente, uma vez depositados, esses subprodutos podem catalisar outras reações indesejadas, como reações de polimerização. Além dos depósitos nos catalisadores, esses subprodutos, mesmo quando presente em apenas quantidades pequenas, impõem custos adicionais no ácido acrílico de processamento (quando presente no produto de reação efluente) na fabricação de polímeros superabsorventes (SAP), por exemplo. Essas

deficiências dos catalisadores e processos da técnica anterior tornam os mesmos comercialmente não viáveis.

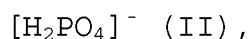
[010]Consequentemente, existe uma necessidade por catalisadores e métodos para a desidratação de ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com alto rendimento, seletividade e eficiência (isto é, curto tempo de residência) e catalisadores de alta longevidade.

[011]SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[012]É fornecido um catalisador para desidratar ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador inclui: (a) monofosfato de mono-hidrogênio descrito pela fórmula (I)

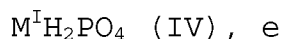
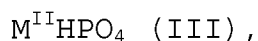


[013](b) ânions de monofosfato de di-hidrogênio descritos pela fórmula (II):



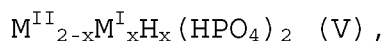
[014]e (c) pelo menos dois cátions diferentes, sendo que o catalisador é essencialmente carregado de maneira neutra; e adicionalmente, em que a razão molar entre o dito ânion de monofosfato de mono-hidrogênio e o dito ânion de monofosfato de di-hidrogênio no dito catalisador situa-se entre cerca de 0,1 e cerca de 10.

[015]em uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador inclui os sais de monofosfato descritos tanto pela fórmula (III) quanto pela (IV):



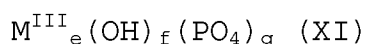
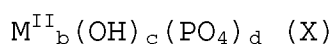
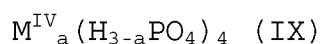
[016]em que  $M^I$  é um cátion monovalente e  $M^{II}$  é um cátion bivalente.

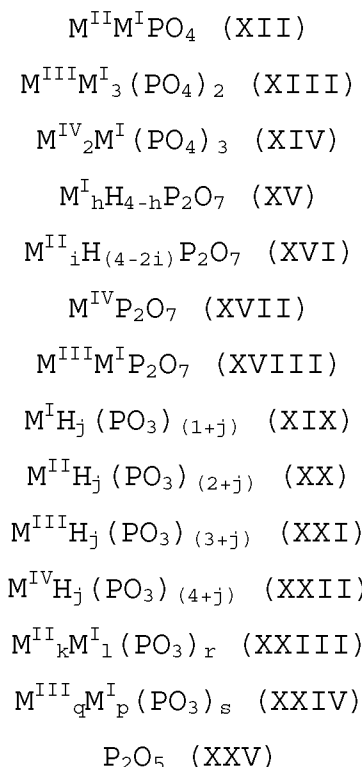
[017]Em ainda outra modalidade da presente invenção,o catalisador inclui um sal monofosfato descrito pela fórmula (V):



[018]em que  $M^I$  é um cátion monovalente e  $M^{II}$  é um cátion bivalente; e em que x é maior que cerca de 0,2 e menor que cerca de 1,8.

[019]Em uma outra modalidade da presente invenção, é fornecido um método de preparar o catalisador. O método inclui misturar pelo menos dois compostos que contêm fósforo, em que cada dito composto é descrito por uma das fórmulas (VI) a (XXV) ou qualquer uma das formas hidratadas das ditas fórmulas:

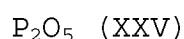
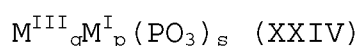
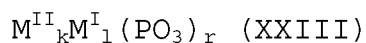
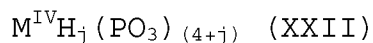
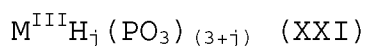
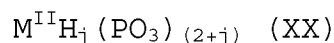
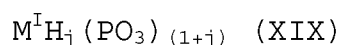
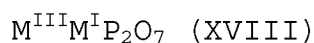
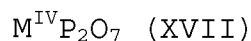
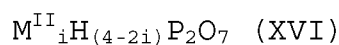
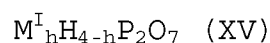
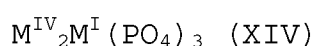
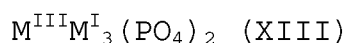
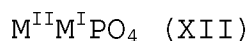
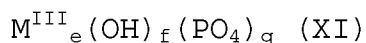
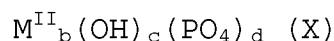




[020]em que  $M^I$  é um cátion monovalente; em que  $M^{II}$  é um cátion bivalente; em que  $M^{III}$  é um cátion trivalente; em que  $M^{IV}$  é um cátion tetravalente; em que  $a$  é 0, 1, 2 ou 3; em que  $h$  é 0, 1, 2, 3 ou 4; em que  $i$  é 0, 1 ou 2; em que  $j$  é 0 ou qualquer número inteiro positivo; e em que  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $p$  e  $q$  são quaisquer números inteiros positivos, de modo que as equações:  $2b = c + 3d$ ,  $3e = f + 3g$ ,  $r = 2k + l$  e  $s = 3q + p$  são satisfeitos.

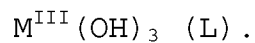
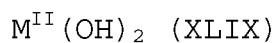
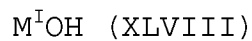
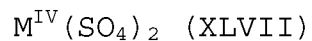
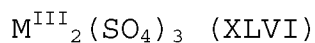
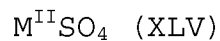
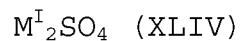
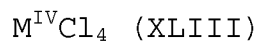
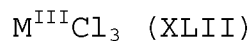
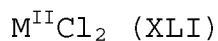
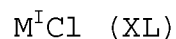
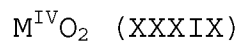
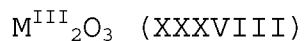
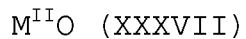
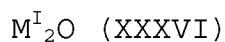
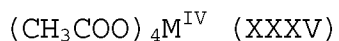
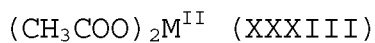
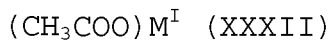
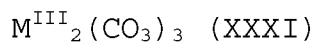
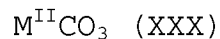
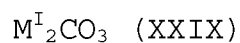
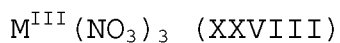
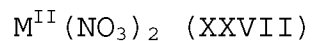
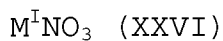
[021]Em ainda outra modalidade da presente invenção, é fornecido um método de preparar o catalisador. O método inclui misturar e aquecer: (a) pelo menos um composto que contém fósforo, em que cada dito composto é descrito por uma das fórmulas (VI) a (XXV) ou quaisquer uma das formas hidratadas das ditas fórmulas:



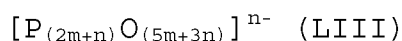
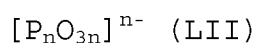
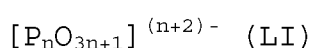


[022]em que  $M^I$  é um cátion monovalente; em que  $M^{II}$  é um cátion bivalente; em que  $M^{III}$  é um cátion trivalente; em que  $M^{IV}$  é um cátion tetravalente; em que  $a$  é 0, 1, 2 ou 3; em que  $h$  é 0, 1, 2, 3 ou 4; em que  $i$  é 0, 1 ou 2; em que  $j$  é 0 ou qualquer número inteiro positivo; e em que  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $p$  e  $q$  são quaisquer números inteiros positivos, de modo que as equações:  $2b = c + 3d$ ,  $3e = f + 3g$ ,  $r = 2k + l$  e  $s = 3q + p$  são satisfeitas; e (b) pelo menos um composto que não contém fósforo selecionado do grupo que consiste em sais de nitrato, sais de carbonato, sais de acetato, óxidos metálicos, sais de cloreto, sais

de sulfato e hidróxidos de metal, em que cada dito composto é descrito por uma das fórmulas (XXVI) a (L) ou qualquer uma das formas hidratadas das ditas fórmulas:



[023] Em uma outra modalidade da presente invenção, é fornecido um método para preparar o catalisador. O método inclui colocar em contato: (a) uma mistura gasosa que compreende água com (b) uma mistura de compostos que compreende pelo menos um ânion fosfato condensado selecionado do grupo que consiste em fórmulas (LI) a (LIII),



[024] em que n é pelo menos 2; em que m é pelo menos 1; em que, a dita mistura de compostos é essencialmente carregada de maneira neutra; e adicionalmente, em que a razão molar entre fósforo e o dito pelo menos um cátion monovalente e pelo menos um cátion polivalente no dito catalisador situa-se entre cerca de 0,7 e cerca de 1,7.

[025] Em uma outra modalidade da presente invenção, um método de preparação de um catalisador é fornecido incluindo combinar  $BaHPO_4$  e  $KH_2PO_4$  em uma razão molar entre cerca de 3:2 e cerca de 2:3 para formar uma mistura sólida e triturar a dita mistura sólida para produzir o dito catalisador.

[026] Em uma outra modalidade da presente invenção, um método de preparação de um catalisador é fornecido incluindo as seguintes etapas: (a) combinar  $BaHPO_4$  e  $KH_2PO_4$  em uma razão molar entre cerca de 3:2 e cerca de 2:3 para formar uma mistura sólida; (b) triturar a dita mistura sólida para produzir um pó misturado; (c) calcinar o dito pó misturado a cerca de 550°C para produzir uma mistura de fosfato condensada; e (d) colocar em contato a dita mistura de fosfato condensada com uma mistura gasosa que compreende

água e ácido láctico a uma temperatura de cerca de 350°C e uma pressão total de cerca de 2,5 MPa (25 bar) para produzir o dito catalisador e em que a pressão parcial de água na dita mistura gasosa é cerca de 1,25 MPa (12,5 bar).

[027] Em uma outra modalidade da presente invenção, um método de preparação de um catalisador é fornecido incluindo as seguintes etapas: (a) combinar  $K_2HPO_4$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $H_3PO_4$  e água para formar uma mistura molhada, sendo que a razão molar entre  $Ba(NO_3)_2$ ,  $K_2HPO_4$  e  $H_3PO_4$  é cerca de 3:1:4; (b) aquecer a dita mistura molhada a cerca de 80°C com agitação até próxima da secura para formar um sólido molhado; (c) calcinar o dito sólido molhado gradual a cerca de 50°C, cerca de 80°C, cerca de 120°C e cerca de 450°C a cerca de 550°C para produzir um sólido seco; e (d) colocar em contato o dito sólido seco com uma mistura gasosa que compreende água e ácido láctico a uma temperatura de cerca de 350°C e uma pressão total de cerca de 2,5 MPa (25 bar) para produzir o dito catalisador e em que a pressão parcial de água na dita mistura gasosa é cerca de 1,25 MPa (12.5 bar).

[028] Os recursos adicionais da invenção podem se tornar evidente aos versados na técnica a partir de uma análise da descrição detalhada seguinte, tomada em conjunto com os exemplos.

#### [029] DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

##### [030] I Definições

[031] Conforme usado no presente documento, o termo "monofosfato" ou "ortofosfato" refere-se a qualquer sal que seja entidade aniônica,  $[PO_4]^{3-}$ , é composto de quatro átomos de oxigênio dispostos em uma matriz tetraédrica quase retangular ao redor de um átomo de fósforo central.

[032]Conforme usado no presente documento, o termo "fosfato condensado" refere-se a quaisquer sais que contêm uma ou várias ligações P-O-P geradas por divisão de extremidade de tetraedros de  $\text{PO}_4$ .

[033]Conforme usado no presente documento, o termo "polifosfato" refere-se a qualquer fosfato condensado que contém ligações lineares de P-O-P por divisão de extremidade de ligações de tetraedros de  $\text{PO}_4$  para a formação de cadeias finitas.

[034]Conforme usado no presente documento, o termo "oligofosfato" refere-se a quaisquer polifosfatos que contêm cinco ou menos unidades de  $\text{PO}_4$ .

[035]Conforme usado no presente documento, o termo "ciclofosfato" refere-se a qualquer fosfato cíclico condensado constituído de dois ou mais divisão de extremidade de tetraedros de  $\text{PO}_4$ .

[036]Conforme usado no presente documento, o termo "ultrafosfato" refere-se a qualquer fosfato condensado em que pelo menos dois tetraedros de  $\text{PO}_4$  da entidade aniônica compartilham três das extremidades com as adjacentes.

[037]Conforme usado no presente documento, o termo "cátion" refere-se a qualquer átomo ou grupo de átomos ligados por covalência que têm uma carga positiva.

[038]Conforme usado no presente documento, o termo "ânion" refere-se a qualquer átomo ou grupo de átomos ligados por covalência que têm uma carga negativa.

[039]Conforme usado no presente documento, o termo "cátion monovalente" refere-se a qualquer cátion com uma carga positiva de +1.

[040]Conforme usado no presente documento, o termo "cátion polivalente" refere-se a qualquer cátion com uma carga positiva igual ou maior que +2.

[041]Conforme usado no presente documento, o termo "heteropoliânion" refere-se a qualquer ânion com ligação covalente  $XO_p$  e  $YO_r$  poliedros e, desse modo, inclui X-O- e, possivelmente, ligações X-O-X e Y-O-Y, em que X e Y representam quaisquer átomos e em que p e r são quaisquer números inteiros positivos.

[042]Conforme usado no presente documento, o termo "heteropolifosfato" refere-se a qualquer heteropoliânion, em que X representa fósforo (P) e Y representa qualquer outro átomo.

[043]Conforme usado no presente documento, o termo "aduto de fosfato" refere-se a qualquer composto com um ou mais ânions fosfato e um ou mais ânions de não fosfato que não são ligados covalentemente.

[044]Conforme usado no presente documento, o termo "LA" refere-se a ácido láctico, "AA" refere-se a ácido acrílico, "AcH" refere-se a acetaldeído e "PA" refere-se a ácido propiônico.

[045]Conforme usado no presente documento, o termo "amplitude de partícula" refere-se a uma representação estatística de uma dada amostra de partícula e é igual a  $(D_{v,0,90} - D_{v,0,10}) / D_{v,0,50}$ . O termo "tamanho médio de partícula" ou  $D_{v,0,50}$  refere-se ao diâmetro de uma partícula abaixo da qual 50% do volume total de partículas repousa. Adicionalmente,  $D_{v,0,10}$  refere-se ao tamanho de partícula que separa a amostra de partícula em 10%, em volume de fração e  $D_{v,0,90}$ , é o tamanho de partícula que separa a amostra de partícula em 90%, em volume de fração.

[046]Conforme usado no presente documento, o termo "conversão" em % é definido como ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou taxa de fluxo de misturas dos mesmos em (mol/min) - ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou taxa de fluxo de misturas dos mesmos (mol/min)] / [ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou taxa de fluxo de misturas dos mesmos em (mol/min)] \*100. Para os fins dessa invenção, o termo "conversão" significa conversão molar, exceto onde especificado em contrário.

[047]Conforme usado no presente documento, o termo "rendimento" em % é definido como taxa de fluxo de produto (mol/min) / ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos de taxa de fluxo em (mol/min)]\*100. Para fins dessa invenção, o termo "rendimento" significa rendimento molar, exceto onde especificado em contrário.

[048]Conforme usado no presente documento, o termo "seletividade" em % é definido como [Rendimento / Conversão]\*100. Para fins dessa invenção, o termo "seletividade" significa seletividade molar, exceto onde especificado em contrário.

[049]Conforme usado no presente documento, o termo "Velocidade Espacial Horária de Gás" ou "GHSV" em  $\text{h}^{-1}$  é definido como  $60 \times [\text{Taxa de fluxo de gás total (ml/min)} / \text{volume do leito do catalisador (ml)}]$ . A taxa de fluxo de gás total é calculada sob condições de Temperatura Padrão e Pressão (Cntp; 0°C e 0,1 MPa (1 atm)).

[050]Conforme usado no presente documento, o termo "Velocidade Espacial Horária de Líquido" ou "LHSV" em  $\text{h}^{-1}$

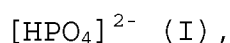
é definido como  $60 \times [\text{Taxa de fluxo de líquido total (ml/min)} / \text{volume do leito do catalisador (ml)}]$ .

[051] II Catalisadores

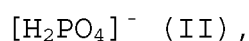
[052] Inesperadamente, constatou-se que catalisadores que contêm ânions de monofosfatos misturados desidratam ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com alto: 1) rendimento e seletividade para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos, isto é, baixa quantidade e poucos subprodutos; 2) eficiência, isto é, desempenho em curto tempo de residência; e 3) longevidade. Sem se ater à teoria, os requerentes oferecem a hipótese de que o catalisador, que inclui pelo menos monofosfato de mono-hidrogênio e ânions de monofosfato de di-hidrogênio e dois cátions diferentes, funciona da seguinte forma: o grupo carboxilato do ácido hidróxi propiônico, os derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos são associados com um ou vários cátions, que em uma modalidade é polivalente, através de um ou ambos átomos de oxigênio, que seguram a molécula na superfície do catalisador, desativando a descarbonilação e ativando a ligação C-OH para eliminação. Então, os ânions de monofosfato protonados resultantes desidratam o ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos por protonação associada do grupo hidroxila, remoção de um próton do grupo metil e eliminação do grupo hidroxila protonado como uma molécula de água, que gera ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos e que reativam o catalisador. Adicionalmente, os requerentes acreditam que um estado de protonação específico dos ânions

de monofosfato é importante para facilitar a desidratação de ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos.

[053] Em uma modalidade, o catalisador inclui: (a) monofosfato de mono-hidrogênio descrito pela fórmula (I)

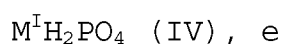
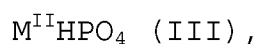


[054] (b) ânions de monofosfato de di-hidrogênio descritos pela fórmula (II):



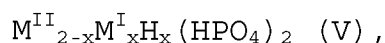
[055] e (c) pelo menos dois cátions diferentes, sendo que o catalisador é essencialmente carregado de maneira neutra; e adicionalmente, em que a razão molar entre o dito ânion de monofosfato de mono-hidrogênio e o dito ânion de monofosfato de di-hidrogênio no catalisador situa-se entre cerca de 0,1 e cerca de 10. Em uma outra modalidade, a razão molar entre ânion de monofosfato de mono-hidrogênio e ânion de monofosfato de di-hidrogênio situa-se entre cerca de 0,2 e cerca de 5. Em ainda outra modalidade, a razão molar entre ânion de monofosfato de mono-hidrogênio e ânion de monofosfato de di-hidrogênio é cerca de 1.

[056] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador inclui os sais de monofosfato descritos tanto pela fórmula (III) quanto pela fórmula (IV):



[057]em que  $M^I$  é um cátion monovalente e  $M^{II}$  é um cátion bivalente. Em uma outra modalidade, a razão molar entre  $M^{II}HPO_4$  e  $M^IH_2PO_4$  situa-se entre cerca de 0,1 e cerca de 10. Em uma outra modalidade, a razão molar entre  $M^{II}HPO_4$  e  $M^IH_2PO_4$  situa-se entre cerca de 0,2 e cerca de 5. Em ainda outra modalidade, a razão molar entre  $M^{II}HPO_4$  e  $M^IH_2PO_4$  é cerca de 1.

[058]Em uma modalidade da presente invenção,o catalisador inclui um sal monofosfato descrito pela fórmula (V):



[059]em que  $M^I$  é um cátion monovalente e  $M^{II}$  é um cátion bivalente; e em que x é maior que cerca de 0,2 e menor que cerca de 1,8. Em uma outra modalidade da presente invenção, x é cerca de 1.

[060]Em uma outra modalidade, o ânion de monofosfato de mono-hidrogênio descrito pela fórmula (I) é substituído por um ou mais ânions fosfato descritos pela fórmula  $[H_{(1-v)}P_{(1+v)}O_{(4+3v)}]^{2(1+v)-}$ , em que v é maior ou igual a zero e menor ou igual a 1.

[061]Em uma outra modalidade, o ânion de monofosfato de di-hidrogênio descrito pela fórmula (II) é substituído por um ou mais ânions fosfato descritos pela fórmula  $[H_{2(1-v)}PO_{4-v}]^-$ , em que v é maior ou igual a zero e menor ou igual a 1.

[062]Em uma modalidade, os pelo menos dois cátions diferentes compreendem (a) pelo menos um cátion monovalente e (b) pelo menos um cátion polivalente. Em uma outra modalidade, a razão molar entre os cátions monovalentes e os cátions polivalentes situa-se entre cerca de 0,1 e cerca de 10. Em ainda outra modalidade, a razão molar entre os

cátions monovalentes e os cátions polivalentes situa-se entre cerca de 0,5 e cerca de 5. Em uma modalidade adicional da presente invenção, a razão molar entre os cátions monovalentes e os cátions polivalentes é cerca de 1.

[063] Em uma modalidade, o cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em cátions bivalentes, cátions trivalentes, cátions tetravalentes, cátions pentavalentes e misturas dos mesmos. Exemplos não limitadores de cátions monovalentes são  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  e misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o cátion monovalente é selecionado do grupo que consiste em  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  e misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, o cátion monovalente é  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ; e em ainda outra modalidade, o cátion monovalente é  $\text{K}^+$ . Exemplos não limitadores de cátions polivalentes são cátions dos metais alcalino-terrosos (isto é, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, e Ra), metais de transição (por exemplo Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag e Au), metais pobres (por exemplo Zn, Ga, Si, Ge, B, Al, In, Sb, Sn, Bi, e Pb), lantanídeos (por exemplo La e Ce) e actinídeos (por exemplo Ac e Th). Em uma modalidade, o cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ , e misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, o cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e misturas dos mesmos. Em ainda outra modalidade, o cátion polivalente é  $\text{Ba}^{2+}$ .

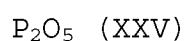
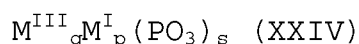
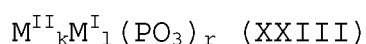
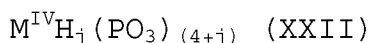
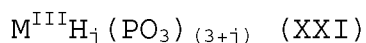
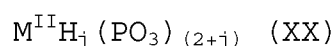
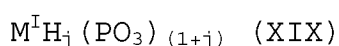
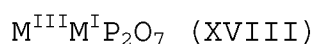
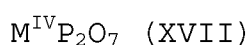
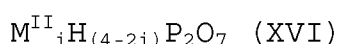
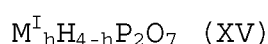
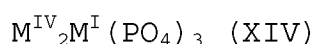
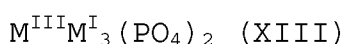
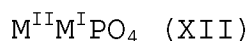
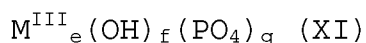
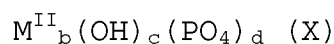
[064]O catalisador pode incluir cátions: (a)  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  ou misturas dos mesmos; e (b)  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o catalisador compreende  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  como cátion monovalente e  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$  como cátion polivalente. Em uma outra modalidade, o catalisador compreende  $\text{K}^+$  como cátion monovalente e  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  como cátion polivalente. Em ainda outra modalidade, o catalisador compreende  $\text{K}^+$  como o cátion monovalente e  $\text{Ba}^{2+}$  como o cátion polivalente.

[065]Em uma modalidade, o catalisador pode incluir um suporte inerte que é construído a partir de um material selecionado do grupo que consiste em silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos e misturas dos mesmos. Alternativamente, o carreador é inerte em relação à mistura de reação esperada para entrar em contato com o catalisador. No contexto das reações expressamente descritas no presente documento, em uma modalidade o carreador é uma área de superfície baixa de sílica ou zircônia. Quando presente, o carreador representa uma quantidade de cerca de 5%, em peso, a cerca de 98%, em peso, com base no total peso do catalisador. De modo geral, um catalisador que inclui um suporte inerte pode ser produzido por meio de um dos dois métodos exemplificadores: impregnação ou coprecipitação. No método de impregnação, uma suspensão do suporte inerte sólido é tratada com uma solução de um pré-catalisador e o material resultante é, então, ativado sob condições que irão converter o pré-catalisador para um estado mais ativo. No

método de coprecipitação, uma solução homogênea dos ingredientes de catalisador é precipitada mediante a adição de ingredientes adicionais.

[066] III Métodos de Preparação de Catalisador

[067] Em uma modalidade da presente invenção, o método de preparar o catalisador inclui misturar pelo menos dois compostos que contêm fósforo, em que cada dito composto é descrito por uma das fórmulas (VI) a (XXV) ou quaisquer das formas hidratadas das ditas fórmulas:



[068]em que  $M^I$  é um cátion monovalente; em que  $M^{II}$  é um cátion bivalente; em que  $M^{III}$  é um cátion trivalente; em que  $M^{IV}$  é um cátion tetravalente; em que  $a$  é 0, 1, 2 ou 3; em que  $h$  é 0, 1, 2, 3 ou 4; em que  $i$  é 0, 1 ou 2; em que  $j$  é 0 ou qualquer número inteiro positivo; e em que  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $p$  e  $q$  são quaisquer números inteiros positivos, de modo que as equações:  $2b = c + 3d$ ,  $3e = f + 3g$ ,  $r = 2k + l$  e  $s = 3q + p$  são satisfeitos. Em uma outra modalidade, o método de preparar o catalisador inclui colocar em contato os compostos que contêm fósforo após misturar com uma mistura gasosa que compreende água.

[069]Em uma modalidade, o catalisador é preparado ao misturar um ou mais compostos que contêm fósforo da fórmula (VI), em que o dito  $a$  é igual a 1 e um ou mais compostos que contêm fósforo da fórmula (VII), em que o dito  $a$  é igual a 2. Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado ao misturar  $KH_2PO_4$  com  $BaHPO_4$  ou  $CaHPO_4$ .

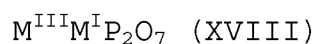
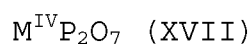
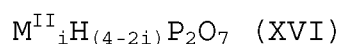
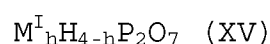
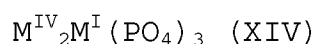
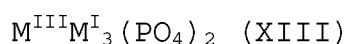
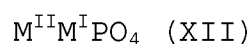
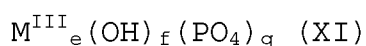
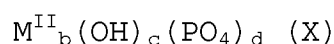
[070]Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado pelas etapas que incluem: (a) misturar um ou mais compostos que contêm fósforo da fórmula (VI), em que o dito  $a$  é igual a 1 e um ou mais compostos que contêm fósforo da fórmula (XVI), em que o dito  $i$  é igual a 2; e (b) colocar em contato a mistura de compostos que contêm fósforo com uma mistura gasosa que compreende água. Em uma outra modalidade, os compostos que contêm fósforo são  $KH_2PO_4$  e  $Ba_2P_2O_7$  ou  $Ca_2P_2O_7$ .

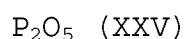
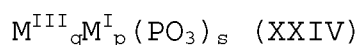
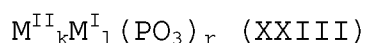
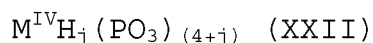
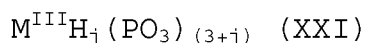
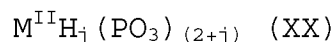
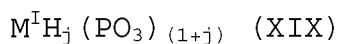
[071]Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado pelas etapas que incluem: (a) misturar um ou mais compostos que contêm fósforo da fórmula (VII), em que o dito  $a$  é igual a 2 e um ou mais compostos que contêm fósforo da fórmula (XIX), em que o dito  $j$  é igual a 0; e (b) colocar em contato uma mistura dos compostos que contêm fósforo com

uma mistura gasosa que compreende água. Em uma outra modalidade, os compostos que contêm fósforo são  $(\text{KPO}_3)_w$  e  $\text{BaHPO}_4$  ou  $\text{CaHPO}_4$ ; em que  $w$  é um número inteiro maior que 2.

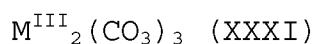
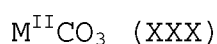
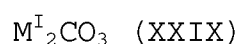
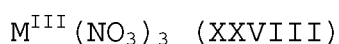
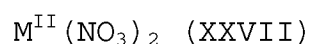
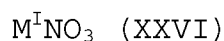
[072] Em ainda outra modalidade, o catalisador é preparado pelas etapas que incluem: (a) misturar um ou mais compostos que contêm fósforo da fórmula (XVI), em que o dito  $i$  é igual a 2 e um ou mais compostos que contêm fósforo da fórmula (XIX), em que o dito  $j$  é igual a 0 e (b) colocar em contato a mistura dos compostos que contêm fósforo com uma mistura gasosa que compreende água. Em uma outra modalidade, os compostos que contêm fósforo são  $(\text{KPO}_3)_w$  e  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ou  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; em que  $w$  é um número inteiro maior que 2.

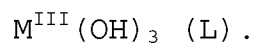
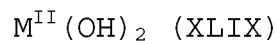
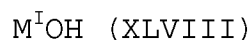
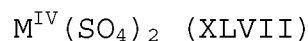
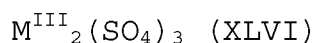
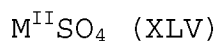
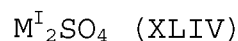
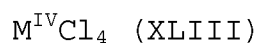
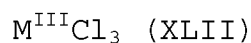
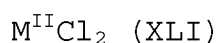
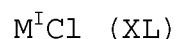
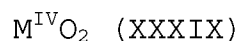
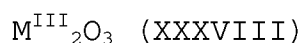
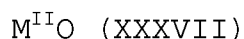
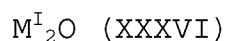
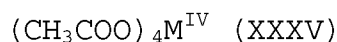
[073] Em uma modalidade da presente invenção, o método de preparar o catalisador inclui misturar e aquecer: (a) pelo menos um composto que contém fósforo, em que cada dito composto é descrito por uma das fórmulas (VI) a (XXV) ou quaisquer uma das formas hidratadas das ditas fórmulas:





[074] em que  $M^I$  é um cátion monovalente; em que  $M^{II}$  é um cátion bivalente; em que  $M^{III}$  é um cátion trivalente; em que  $M^{IV}$  é um cátion tetravalente; em que  $a$  é 0, 1, 2 ou 3; em que  $h$  é 0, 1, 2, 3 ou 4; em que  $i$  é 0, 1 ou 2; em que  $j$  é 0 ou qualquer número inteiro positivo; e em que  $b, c, d, e, f, g, k, l, m, n, p$  e  $q$  são quaisquer números inteiros positivos, de modo que as equações:  $2b = c + 3d$ ,  $3e = f + 3g$ ,  $r = 2k + l$  e  $s = 3q + p$  são satisfeitas; e (b) pelo menos um composto que não contém fósforo selecionado do grupo que consiste em sais de nitrato, sais de carbonato, sais de acetato, óxidos metálicos, sais de cloreto, sais de sulfato e hidróxidos de metal, em que cada dito composto é descrito por uma das fórmulas (XXVI) a (L) ou qualquer uma das formas hidratadas das ditas fórmulas:



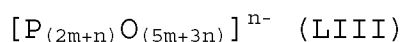
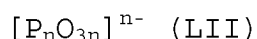
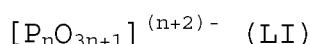


[075] Em uma outra modalidade, os compostos que não contêm fósforo podem ser selecionados do grupo que consiste em sais derivados de ácido carboxílico, sais de haleto, acetilacetatos de metal e alcóxidos metálicos.

[076] Em uma outra modalidade, o método de preparar o catalisador inclui colocar em contato os compostos que não contêm fósforo e os que contêm fósforo após misturar com uma mistura gasosa que compreende água.

[077] Em uma modalidade, o catalisador é preparado pelas etapas que incluem misturar e aquecer um ou mais compostos que contêm fósforo da fórmula (VI), em que o dito a é igual a 2, um composto que contém fósforo da fórmula (VI), em que o dito a é igual a 0 (isto é, ácido fosfórico) e um ou mais

sais de nitrato da fórmula (XXVII). Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado ao misturar e aquecer  $K_2HPO_4$ ,  $H_3PO_4$  e  $Ba(NO_3)_2$ . Em ainda outra modalidade, o catalisador é preparado ao misturar e aquecer  $K_2HPO_4$ ,  $H_3PO_4$  e  $Ca(NO_3)_2$ . Em outra modalidade adicional, o catalisador é preparado ao misturar e aquecer  $K_2HPO_4$ ,  $H_3PO_4$  e  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . [078] Em uma modalidade da presente invenção, o método de preparar o catalisador inclui colocar em contato: (a) uma mistura gasosa que compreende água com (b) uma mistura de compostos que contêm pelo menos um ânion fosfato condensado selecionado do grupo que consiste em fórmulas (LI) a (LIII),



[079] em que n é pelo menos 2; em que m é pelo menos 1; em que, a dita mistura de compostos é essencialmente carregada de maneira neutra; e adicionalmente, em que a razão molar de fósforo entre os cátions polivalentes e monovalentes no catalisador situa-se entre cerca de 0,7 e cerca de 1,7. Em uma outra modalidade, a razão molar entre fósforo e os cátions polivalentes e monovalentes é cerca de 1.

[080] Em ainda outra modalidade, o catalisador é preparado pelas etapas que incluem colocar em contato: (a) uma mistura gasosa que compreende água com (b) uma mistura de compostos que contêm um sal de fosfato condensado selecionado do grupo que consiste em  $Ba_{2-y-z}K_{2y}H_{2z}P_2O_7$ ,  $Ca_{2-y-z}K_{2y}H_{2z}P_2O_7$ ,  $Mn_{1-y-z}K_{1+3y}H_{3z}P_2O_7$ ,  $Mn_{1-y-z}K_{2+2y}H_{2z}P_2O_7$  e misturas dos mesmos; e  $(KPO_3)_w$ ; em que y e z são maiores ou iguais a 0 e menores que cerca de 0,5 e w é um número inteiro maior que 2.

[081]Em uma modalidade, o catalisador pode incluir um suporte inerte que é construído a partir de um material selecionado do grupo que consiste em silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos e misturas dos mesmos. Alternativamente, o carreador é inerte em relação à mistura de reação esperada para entrar em contato com o catalisador. Em uma outra modalidade, o método de preparar o catalisador pode incluir adicionalmente misturar um suporte inerte com o catalisador antes, durante ou após a mistura dos compostos que contêm fósforo, em que o suporte inerte inclui silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos e misturas dos mesmos. Em ainda outra modalidade, o método de preparar o catalisador pode incluir adicionalmente misturar um suporte inerte com o catalisador antes, durante ou após a mistura e aquecimento dos compostos que contêm fósforo e os compostos que não contêm fósforo, sendo que o suporte inerte inclui silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos e misturas dos mesmos.

[082]Mistura dos compostos que contêm fósforo ou os compostos que não contêm fósforo e os que contêm fósforo do catalisador podem ser preparados por qualquer método conhecido por aqueles versados na técnica, como, a título de exemplo, e não de limitação: mistura sólida e coprecipitação. No método de misturar sólido, os diversos componentes são fisicamente misturados juntos com trituração opcional que usa qualquer método conhecido por aqueles versados na técnica, como, a título de exemplo, e não de limitação, cisalhamento, extensional, amassamento, extrusão e outros. No método de coprecipitação, uma solução aquosa ou suspensão dos diversos componentes, incluindo um ou mais dos compostos de fosfato, é

preparada, seguida de filtração opcional e aquecimento para remover solventes e materiais voláteis (por exemplo, água, ácido nítrico, dióxido de carbono, amônia ou ácido acético). O aquecimento é tipicamente feito com o uso de qualquer método conhecido por aqueles versados na técnica, como, a título de exemplo, e não de limitação, convecção, condução, radiação, aquecimento por microondas e outros.

[083] Seguindo a mistura, o catalisador é, em uma modalidade, aterrado e peneirado para fornecer um produto mais uniforme. A distribuição de tamanho de partícula das partículas de catalisador inclui uma amplitude de partícula que, em uma modalidade, é menor que cerca de 3; em uma outra modalidade, a distribuição de tamanho de partícula das partículas de catalisador inclui uma amplitude de partícula que é menos que cerca de 2; e em ainda outra modalidade, a distribuição de tamanho de partícula das partículas de catalisador inclui uma amplitude de partícula que é menos que cerca de 1,5. Em uma outra modalidade da invenção, o catalisador é peneirado para um tamanho médio de partícula de cerca de 50  $\mu\text{m}$  a cerca de 500  $\mu\text{m}$ . Em uma outra modalidade da invenção, o catalisador é peneirado para um tamanho médio de partícula de cerca de 100  $\mu\text{m}$  a cerca de 200  $\mu\text{m}$ .

[084] O catalisador pode ser utilizado para catalisar várias reações químicas. Exemplos não limitadores de reações são: desidratação de ácido hidróxi propiônico para ácido acrílico (conforme descrito adicionalmente em detalhe abaixo), desidratação de glicerina para acroleína, desidratação de álcoois alifáticos para alcenos ou olefinas, des-hidrogenação de álcoois alifáticos para éteres, outras des-hidrogenações, hidrólises, alquilações,

dealquilações, oxidações, desproporções, esterificações, ciclização, isomerizações, condensações, aromatizações, polimerizações e outras reações que podem ser aparentes para aqueles que têm habilidade comum na técnica.

[085] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pelas etapas que incluem combinar  $\text{BaHPO}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em uma razão molar entre cerca de 3:2 e cerca de 2:3 para formar uma mistura sólida e triturar a dita mistura sólida para produzir o catalisador.

[086] Em uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pelas etapas que incluem: (a) combinar  $\text{BaHPO}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em uma razão molar entre cerca de 3:2 e cerca de 2:3 para formar uma mistura sólida; (b) triturar a dita mistura sólida para produzir um pó misturado; (c) calcinar o dito pó misturado a cerca de  $550^\circ\text{C}$  para produzir uma mistura de fosfato condensada; e (d) colocar em contato a dita mistura de fosfato condensada com uma mistura gasosa que compreende água e ácido láctico a uma temperatura de cerca de  $350^\circ\text{C}$  e uma pressão total de cerca de 2,5 MPa (25 bar) para produzir o dito catalisador e sendo que a pressão parcial de água na dita mistura gasosa é cerca de 1,25 MPa (12,5 bar).

[087] Em ainda outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pelas etapas que incluem: (a) combinar  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e água para formar uma mistura molhada sendo que a razão molar de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é cerca de 3:1:4; (b) aquecer a dita mistura molhada a cerca de  $80^\circ\text{C}$  com agitação até próxima da secura para formar um sólido molhado; (c) calcinar o dito sólido molhado gradual a cerca de  $50^\circ\text{C}$ , cerca de  $80^\circ\text{C}$ , cerca de  $120^\circ\text{C}$  e cerca de  $450^\circ\text{C}$  a cerca de  $550^\circ\text{C}$  para produzir um

sólido seco; e (d) colocar em contato o dito sólido seco com uma mistura gasosa que compreende água e ácido láctico a uma temperatura de cerca de 350°C e uma pressão total de cerca de 2,5 MPa (25 bar) para produzir o dito catalisador e em que a pressão parcial de água na dita mistura gasosa é cerca de 1,25 MPa (12.5 bar).

[088] IV Métodos de produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos

[089] É fornecido um método para desidratar ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos.

[090] Catalisadores alternativos que compreendem ânions selecionados do grupo que consiste em ânions que não contêm fósforo, heteropoliânions e aduto de fosfatos e pelo menos dois cátions diferentes, sendo que o catalisador é essencialmente carregado de maneira neutra, pode ser utilizado para desidratar ácido hidróxi-propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos. Exemplos não limitadores de ânions que não contêm fósforo são arseniats, arseniats condensados, nitrats, sulfats, borats, carbonats, cromats, vanadato, niobats, tantalats, selenats e outros oxiânions ou polioxiânions monoméricos que podem ser aparentes àqueles que têm habilidade comum na técnica. Exemplos não limitadores de heteropoliânions são heteropolifosfatos, como arsenatofosfatos, fosfoaluminatos, fosfoboratos, fosfocromatos, fosfomolibdatos, fosfosilicatos, fosfosulfatos, fosfotungstatos e outros que podem ser aparentes àqueles que têm habilidade comum na técnica.

Exemplos não limitadores de aduto de fosfatos são adutos de ânions fosfato com ácido telúrico, haletos, boratos, carbonatos, nitratos, sulfatos, cromatos, silicatos, oxalatos, misturas dos mesmos ou outros que podem ser aparentes àqueles que têm habilidade comum na técnica.

[091]O ácido hidróxi propiônico pode ser 3-ácido hidróxi propiônico, 2-ácido hidróxi propiônico (também chamado de ácido láctico) ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o ácido hidróxi propiônico é ácido láctico. Derivados de ácido hidróxi propiônico podem ser metal ou sais de amônio de ácido hidróxi propiônico, ésteres alquila de ácido hidróxi propiônico, oligômeros de ácido hidróxi propiônico, di-ésteres cíclicos de ácido hidróxi propiônico, anidro de ácido hidróxi propiônico ou uma mistura dos mesmos. Exemplos não limitadores de sais de metal de ácido hidróxi propiônico são hidróxi propionato de sódio, hidróxi propionato de potássio e hidróxi propionato de cálcio. Exemplos não limitadores de ésteres alquila de ácido hidróxi propiônico são hidróxi propionato de metila, hidróxi propionato de etila, hidróxi propionato de butila, hidróxi propionato de 2-etil-hexila ou misturas dos mesmos. Um exemplo não limitador de di-ésteres cíclicos de ácido hidróxi propiônico é dilactídio.

[092]Derivados de ácido acrílico podem ser metal ou sais de amônio de ácido acrílico, ésteres alquila de ácido acrílico, oligômeros de ácido acrílico ou misturas dos mesmos. Exemplos não limitadores de sais de metal de ácido acrílico são acrilato de sódio, acrilato de potássio e acrilato de cálcio. Exemplos não limitadores de ésteres alquila de ácido acrílico são acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, acrilato de 2-etil-hexila ou misturas dos mesmos.

[093]A corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos pode incluir uma corrente líquida e um gás inerte (isto é, um gás de outro modo inerte à mistura de reação sob as condições do método) que podem ser alimentados separadamente ou em conjunto para o interior de um vaso de evaporação corrente do reator catalisador para a corrente se torne gasosa. A corrente líquida pode incluir o ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos e um diluente. Exemplos não limitadores do diluente são água, metanol, etanol, acetona, C3 a C8 linear e álcoois ramificados, C5 a C8 linear e alcanos ramificados, acetato de etila, éteres não voláteis (incluindo éter difenila) e misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o diluente compreende água. Em uma outra modalidade, a corrente líquida compreende uma solução aquosa de ácido láctico ou derivados de ácido láctico selecionados do grupo que consiste em lactídeo, oligômeros de ácido láctico, sais de ácido láctico e lactatos de alquila. Em uma modalidade, a corrente líquida inclui de cerca de 2%, em peso, a cerca de 95%, em peso, de ácido láctico ou derivados de ácido láctico com base no total peso de corrente líquida. Em uma outra modalidade, a corrente líquida inclui de cerca de 5%, em peso, a cerca de 50%, em peso, de ácido láctico ou derivados de ácido láctico com base no total peso da corrente líquida. Em uma outra modalidade, a corrente líquida inclui de cerca de 10%, em peso, a cerca de 25%, em peso, de ácido láctico ou derivados de ácido láctico com base no total peso da corrente líquida. Em uma outra modalidade, a corrente líquida inclui cerca de 20%, em peso, de ácido láctico ou derivados de ácido láctico com base no total peso da corrente

líquida. Em uma outra modalidade, a corrente líquida compreende uma solução aquosa de ácido láctico ao longo com derivados de ácido láctico. Em uma outra modalidade, a corrente líquida compreende menos que cerca de 30%, em peso, de derivados de ácido láctico com base no total peso da corrente líquida. Em uma outra modalidade, a corrente líquida compreende menos que cerca de 10%, em peso, de derivados de ácido láctico com base no total peso da corrente líquida. Em ainda uma outra modalidade, a corrente líquida compreende menos que cerca de 5%, em peso, de derivados de ácido láctico com base no total peso da corrente líquida.

[094]O gás inerte é um gás que é de outro modo inerte à mistura de reação sob as condições do método. Exemplos não limitadores do gás inerte são nitrogênio, ar, hélio, argônio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor d'água e misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o gás inerte é nitrogênio.

[095]A corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos podem ser na forma de uma mistura gasosa quando colocados em contato com o catalisador. Em uma modalidade, a concentração de ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos com base no total de moles da dita corrente (calculado sob condições CNTP) é de cerca de 0,5% em mol a cerca de 50% em mol. Em uma outra modalidade, a concentração de ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos com base no total de moles da dita corrente (calculado sob condições CNTP) é de cerca de 1% em mol a cerca de 10% em mol. Em uma outra modalidade, a concentração de ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou

misturas dos mesmos com base no total de moles da dita corrente (calculado sob condições CNTP) situa-se entre cerca de 1,5% em mol a cerca de 3,5% em mol. Em ainda outra modalidade, a concentração de ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos com base no total de moles da dita corrente (calculado sob condições CNTP) é cerca de 2,5% em mol.

[096] Em uma modalidade, a temperatura na qual a dita corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador situa-se entre cerca de 120°C e cerca de 700°C. Em uma outra modalidade, a temperatura na qual a dita corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador situa-se entre cerca de 150°C e cerca de 500°C. Em uma outra modalidade, a temperatura na qual a dita corrente compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador situa-se entre cerca de 300°C e cerca de 450°C. Em ainda outra modalidade, a temperatura na qual a dita corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador situa-se entre cerca de 325°C e cerca de 400°C.

[097] Em uma modalidade, a corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador em um GHSV entre cerca de 720 h<sup>-1</sup> e cerca de 36.000 h<sup>-1</sup>. Em uma outra modalidade, a corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico

ou misturas dos mesmos entra em contato o catalisador em um GHSV entre cerca de  $1.800 \text{ h}^{-1}$  a cerca de  $7.200 \text{ h}^{-1}$ . Em uma outra modalidade, a corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador em um GHSV cerca de  $3.600 \text{ h}^{-1}$ .

[098]Em uma modalidade, a corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador a uma pressão entre cerca de 0 MPa e cerca de 3,79 MPa (cerca de 0 psig e cerca de 550 psig). Em uma outra modalidade, a corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador a uma pressão de cerca de 2,48 MPa (360 psig).

[099]Em uma modalidade os diluentes compreendem água e a pressão parcial de água na mistura gasosa situa-se entre cerca de 0,07 MPa e cerca de 3,45 MPa (cerca de 10 psi e cerca de 500 psi). Em uma outra modalidade, a pressão parcial de água na mistura gasosa situa-se entre cerca de 0,10 MPa e cerca de 2,21 MPa (cerca de 15 psi e cerca de 320 psi). Em ainda outra modalidade, a pressão parcial de água na mistura gasosa é cerca de 1.31 MPa (190 psi).

[100]Em uma modalidade, a corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador em um reator que tem uma superfície interna que compreende material selecionado do grupo que consiste em quartzo, vidro de borossilicato, silício, hastelloy, inconel, safira fabricada, aço inoxidável e misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, a corrente que compreende ácido hidróxi

propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador em um reator que tem uma superfície interna que compreende material selecionado do grupo que consiste em quartzo ou vidro de borossilicato. Em uma outra modalidade, a corrente que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos entra em contato com o catalisador em um reator que tem uma superfície interna que compreende vidro de borossilicato.

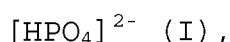
[101] Em uma modalidade, o método inclui colocar em contato o catalisador com uma mistura gasosa que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos sob condições suficientes para produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos em um rendimento de pelo menos 50%. Em uma outra modalidade, o método inclui colocar em contato o catalisador com uma mistura gasosa que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos sob condições são suficientes para produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos em um rendimento de pelo menos cerca de 70%. Em uma outra modalidade, o método inclui colocar em contato o catalisador com uma mistura gasosa que compreende ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos sob condições são suficientes para produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos em um rendimento de pelo menos cerca de 80%. Em uma outra modalidade, as condições de método são suficientes para produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com uma seletividade de pelo menos cerca de 50%. Em

uma outra modalidade, as condições de método são suficientes para produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com uma seletividade de pelo menos cerca de 70%. Em uma outra modalidade, as condições de método são suficientes para produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com uma seletividade de pelo menos cerca de 80%. Em uma outra modalidade, as condições de método são suficientes para produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com ácido propanoico como uma impureza, em que a seletividade de ácido propanoico é menor que cerca de 5%. Em uma outra modalidade, as condições de método são suficientes para produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com ácido propanoico como uma impureza, em que a seletividade de ácido propanoico é menor que cerca de 1%. Em uma outra modalidade, as condições de método são suficientes para produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com uma conversão do dito ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos de mais que cerca de 50%. Em uma outra modalidade, as condições de método são suficientes para produzir ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com uma conversão do dito ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos de mais que cerca de 80%.

[102]Dentre os benefícios alcançáveis pelas modalidades anteriormente mencionadas está o baixo rendimento de subprodutos. Em uma modalidade, as condições são suficientes para produzir ácido propiônico em um rendimento menor que cerca de 6% de ácido láctico presente na mistura

gasosa. Em uma outra modalidade, as condições são suficientes para produzir ácido propiônico em um rendimento menor que cerca de 1% de ácido láctico presente na mistura gasosa. Em uma modalidade, as condições são suficientes para produzir cada um dentre ácido acético, ácido pirúvico, 1,2-propanodiol e 2,3-pentanedione em um rendimento menor que cerca de 2% de ácido láctico presente na mistura gasosa. Em uma outra modalidade, as condições são suficientes para produzir cada um dentre ácido acético, ácido pirúvico, 1,2-propanodiol e 2,3-pentanedione em um rendimento menor que cerca de 0,5%, de ácido láctico presente na mistura gasosa. Em uma modalidade, as condições são suficientes para produzir acetaldeído em um rendimento menor que cerca de 8% de ácido láctico presente na mistura gasosa. Em uma outra modalidade, as condições são suficientes para produzir acetaldeído em um rendimento menor que cerca de 4% de ácido láctico presente na mistura gasosa. Em uma outra modalidade, as condições são suficientes para produzir acetaldeído em um rendimento menor que cerca de 3% de ácido láctico presente na mistura gasosa. Acredita-se que esses rendimentos são, até o momento, inatingivelmente baixos. Apesar disso, esses benefícios são de fato alcançáveis como adicionalmente evidentes nos Exemplos preparados abaixo.

[103]É fornecido um método para desidratar glicerina para acroleína. O método inclui colocar em contato uma corrente que contém glicerina com um catalisador que compreende: (a) monofosfato de mono-hidrogênio e ânions de monofosfato de di-hidrogênio descritos pelas fórmulas (I) e (II):





[104] (b) pelo menos dois cátions diferentes, em que o catalisador é essencialmente carregado de maneira neutra; e adicionalmente, em que a razão molar entre o dito ânion de monofosfato de mono-hidrogênio e o dito ânion de monofosfato de di-hidrogênio no catalisador situa-se entre cerca de 0,1 e cerca de 10, pelo qual a acroleína é produzida como resultado, da dita glicerina ser colocada em contato com o catalisador. A acroleína é um intermediário que pode ser convertido para ácido acrílico usando condições similares as quais são usadas atualmente na segunda etapa de oxidação no propileno para processos de ácido acrílico.

[105] V Exemplos

[106] Os exemplos a seguir são fornecidos ilustrar a invenção, mas não se destinam a limitar o escopo da mesma. Os exemplos 1 a 3 descrevem a preparação de diferentes catalisadores condensados de fosfato misturados de acordo com diversas modalidades descritas acima.

[107] Exemplo 1

[108] Preparação de catalisador:

[109] O fosfato de mono-hidrogênio de bário,  $\text{BaHPO}_4$  (20 g, 85,7 mmol, Sigma - Aldrich Co., St Louis, MO, EUA; catálogo nº 31139) foi combinado com fosfato di-hidrogênio de potássio,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (7,8 g, 57,1 mmol, Sigma - Aldrich Co., St. Louis, MO, EUA; catálogo nº 60216). A mistura foi triturada com o uso de um pilão e almofariz até que um pó fino fosse obtido. O material foi submetido à secagem a  $105^\circ\text{C}$  durante 2 horas com o uso de um forno de convecção gravitacional para produzir o catalisador. Finalmente, o

material foi analisado por difração de raios X (XRD), que permite a identificação de  $\text{BaHPO}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  como esperado.

[110] Teste de catalisador:

[111] O catalisador foi colocado em contato com uma mistura gasosa que contém L-ácido láctico (2,4%, em mol), água (49,6%, em mol) e nitrogênio (48,0%, em mol) que usa o sistema reator descrito na Seção VI. A reação foi executada a 350°C e 2,48 MPa (360 psig), resultando em uma pressão parcial de água de 1,28 MPa (186 psi). Os resultados estão resumidos na Tabela 1 na Seção VII.

[112] Exemplo 2

[113] Preparação de catalisador:

[114] O fosfato de mono-hidrogênio de bário,  $\text{BaHPO}_4$  (20 g, 85.7 mmol, Sigma - Aldrich Co., St Louis, MO, EUA; catálogo nº 31139) foi combinado com fosfato di-hidrogênio de potássio,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (7,8 g, 57,1 mmol, Sigma - Aldrich Co., St. Louis, MO, EUA; catálogo nº 60216). A mistura foi triturada com o uso de um pilão e almofariz até que um pó fino fosse obtido. O material foi calcinado a 550°C durante 27 horas com o uso de um forno de convecção gravitacional. Após a calcinação, o material foi deixado dentro do forno até que estivesse resfriado por si só. Finalmente, o catalisador foi triturado e peneirado a cerca de 100  $\mu\text{m}$  a cerca de 200  $\mu\text{m}$ . O material foi analisado por XRD que permite a identificação de  $\alpha\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  e  $\text{KPO}_3$ .

[115] Teste de catalisador:

[116] O catalisador foi colocado em contato com uma mistura gasosa que contém L-ácido láctico (2,4%, em mol), água (49,6%, em mol) e nitrogênio (48,0%, em mol) que usa o sistema reator descrito na Seção VI. A reação foi executada a 350°C e 2,48 MPa (360 psig), resultando em uma

pressão parcial de água de 1,28 MPa (186 psi). Os resultados estão resumidos na Tabela 1 na Seção VII.

[117] Exemplo 3

[118] Preparação de catalisador:

[119] Uma solução aquosa de nitrato de bário,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (3414 ml de uma solução de estoque de 0,08 g/ml, 1,04 mol, 99,999%; Sigma - Aldrich Co., St. Louis, MO, EUA; catálogo nº 202754), foi adicionada a fosfato de potássio dibásico sólido,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (60,7 g, 0,35 mol,  $\geq 98\%$ ; Sigma - Aldrich Co., St. Louis, MO, EUA; catálogo nº P3786) à temperatura ambiente. O ácido fosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (98 ml de um 85%, em peso, densidade = 1,684 g/ml, 1,44 mol; Acros Organics, Geel, Bélgica; catálogo nº 295700010), foi adicionado à pasta aquosa, que fornece uma solução que contém cátions de potássio ( $\text{K}^+$ ,  $\text{M}^{\text{I}}$ ) e bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{M}^{\text{II}}$ ). O pH final da suspensão foi de cerca de 1,6. A suspensão que contém ácido foi, então, submetida à secagem lentamente em um béquer de vidro a 80°C com o uso de uma placa de aquecimento, agitando-se magneticamente ao mesmo tempo a suspensão até que o líquido fosse evaporado e o material fosse quase completamente seco. Após a evaporação, o material foi transferido para uma cerâmica britável. O aquecimento foi continuado em um forno com circulação de ar (N30/80 HA; Nabertherm GmbH, Lilienthal, Alemanha) a 50°C durante 2 horas, então, a 80°C durante 10 horas (0,5°C/min de variação gradual), 120°C durante 2 horas (0,5°C/min de variação gradual) para remover água residual seguido de calcinação a 450°C durante 4 horas (2°C/min de variação gradual). Após a calcinação, o material foi deixado dentro do forno até que estivesse resfriado por si só a uma temperatura abaixo de 100°C antes que seja tirado

do forno. Finalmente, o catalisador foi triturado e peneirado a cerca de 100  $\mu\text{m}$  a cerca de 200  $\mu\text{m}$ . O material foi analisado por XRD e a espectroscopia de energia dissipadora acoplada para microscopia eletrônica de varredura (EDS/microscopia eletrônica de varredura (MEV)) que permite a identificação de  $\sigma\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\alpha\text{-Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{KPO}_3)_w$  e uma fase adicional presumidamente composta de um fosfato condensado com quantidades significativas de potássio e bário. Alguma incorporação de K dentro de todas as fases que contêm Ba também foi detectada. A razão molar entre fósforo (P) e os cátions ( $\text{M}^{\text{I}}$  e  $\text{M}^{\text{II}}$ ) no sal de fosfato condensado identificado por XRD foi de cerca de 1 a cerca de 1,3.

[120]Teste de catalisador:

[121]O catalisador foi colocado em contato com uma mistura gasosa que contém L-ácido láctico (2,3% em mol), água (49,9% em mol) e nitrogênio (47,8% em mol) que usa o sistema reator descrito na Seção VI. A reação foi executada a 350°C e 2,48 MPa (360 psig), resultando em uma pressão parcial de água de 1,29 MPa (187 psi). Os resultados estão resumidos na Tabela 1 na Seção VII.

[122]Após a reação ser completada, o catalisador foi resfriado a 236°C enquanto mantém a pressão total a 2,48 MPa (360 psig) e flui uma mistura gasosa que contém água (50,6% em mol) e nitrogênio (49,4% em mol). Então, a temperatura foi diminuída para 213°C a uma pressão total de 1,38 MPa (200 psig) enquanto flui a mesma mistura gasosa, seguido de etapas de resfriamento adicional a 180°C a uma pressão total de 0,69 MPa (100 psig) e 125°C a uma pressão total de 0,07 MPa (10 psig). Após o resfriamento, o catalisador foi analisado por XRD e

EDS/MEV permite a identificação de  $\text{BaHPO}_4$ , uma fase misturada com composição química aparente  $\text{Ba}_{2-x}\text{K}_x\text{H}_x(\text{HPO}_4)_2$  e quantidades pequenas de  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  e  $(\text{KPO}_3)_w$ , em que  $x$  é cerca de 1 e  $w$  é um número inteiro maior que 2.

[123]VI Procedimentos de teste

[124]XRD: Os dados de ângulo amplo (WAXS) foram coletados em um difratômetro de modo de transmissão STADI-P (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Alemanha). O gerador foi operado a 40 kV/40 mA, potencializando um tubo de raios X de cobre de foco ajustado longo de anodo de cobre. O difratômetro incorpora um monocromador de cristal germânio curvo de feixe incidente, um sistema de fenda de feixe incidente padrão e um detector sensível de posição de placa de imagem com uma faixa angular de cerca de  $124^\circ 2\theta$ . Os dados foram coletados em modo de transmissão. As amostras foram suavemente trituradas por qualidade tátil com o uso de um pilão & almofariz para consistência de pó fino, se necessário, antes de carregar para o interior de detentor de amostra padrão para o instrumento. Fases cristalinas foram identificadas com o uso da base de dados de maior difração de pó corrente (de ICDD) que usa as rotinas Search/Match em Jade (Materials Data, Inc. v9.4.2).

[125]MEV/EDS: Os pós secos foram dispersos em uma fita de carbono ou cobre de dupla-face que foi montada em um substrato de microscópio eletrônico de varredura (MEV) de metal. Cada espécime foi revestida com Au/Pd durante aproximadamente 65 a 80 segundos com o uso de uma câmara de preparação Gatan Alto 2500 Cryo. Imageamento MEV & Mapeamento de espectroscopia de energia dissipada (EDS) foi executado com o uso tanto de uma Hitachi S-4700 FE-SEM quanto de uma Hitachi S-5200 em lente FE-SEM (Hitachi

Ltd., Tóquio, Japão) equipadas para EDS com detectores Bruker XFlash 30 mm<sup>2</sup> SDD (Quantax 2000 sistema com detector 5030; Bruker Corp., Billerica, MA, EUA). O mapeamento EDS foi executado com o uso de uma tensão de aceleração de 10 kV em modo de corrente de sonda de análise. Todos os mapas foram gerados com o uso do software Bruker Esprit V1.9 dentro do módulo Hypermap.

[126]Reator: Um tubo revestido com vidro de aço inoxidável longo de 330 mm (13 polegadas) (SGE Analytical Science Pty Ltd., Ringwood, Austrália) com um diâmetro interno de 4,0 mm (ID) foi embalado com lã de vidro (76 mm/3 polegadas comprimento de leito), coberto por catalisador (1,6 cm<sup>3</sup> volume de leito, 127 mm/5 polegadas comprimento de leito) para render um leito embalado de 2,55 cm<sup>3</sup> (203 mm/8 polegadas) e 1,6 cm<sup>3</sup> (127 mm/5 polegadas) de espaço livre no topo do reator. O tubo foi colocado dentro de um bloco de alumínio e colocado em uma fornalha em formato de concha de série 3210 (Applied Test Systems, Butler, PA, EUA) como o topo do leito embalado foi alinhado com o topo do bloco de alumínio. O reator foi ajustado em uma disposição de baixo fluxo e foi equipado com uma bomba alimentadora Knauer Smartline 100 (Berlim, Alemanha), um controlador de fluxo de gás Brooks 0254 (Hatfield, PA, EUA), um regulador de contrapressão Brooks e um tanque de presilha. A fornalha em formato de concha foi aquecida de modo que a temperatura de parede do reator foi mantida constante a cerca de 350°C durante o curso da reação. O reator foi abastecido com alimentadores de gás e líquido separados que foram misturados juntos antes de alcançar o leito do catalisador. O alimentador de gás foi composto de nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>) a cerca de 2,48 MPa (360 psig) e

a um fluxo de 45 ml/min. O alimentador de líquido foi uma solução aquosa de ácido láctico (20%, em peso, de L-ácido láctico) e foi alimentada a 0,045 ml/min. Após fluir através do reator, a mistura gasosa foi resfriada e os líquidos foram coletados no tanque de presilha para análise por HPLC desconectado com o uso de um sistema Agilent 1100 (Santa Clara, CA, EUA) equipado com um detector de matriz de diodo (DAD) e uma coluna Waters Atlantis T3 (Catálogo nº 186003748; Milford, MA, EUA) que usa métodos geralmente conhecidos por aqueles que têm habilidade comum na técnica. A mistura gasosa foi analisada online por cromatógrafo gasoso com o uso de um sistema Agilent 7890 (Santa Clara, CA, EUA) equipado com um detector FID e uma coluna Varian CP-Para Bond Q (Catálogo nº CP7351; Santa Clara, CA, EUA).

[127]Alimentador de Reator: Uma solução (113,6 g) de ácido láctico derivado de biomassa (88%, em peso, Purac Corp., Lincolnshire, IL, EUA) foi dissolvida em água destilada (386,4 g) para fornecer uma solução com uma concentração de ácido láctico esperada de 20%, em peso. Essa solução foi aquecida a 95°C para 100°C durante 12 a 30 horas. A mistura resultante foi resfriada e analisada por HPLC (descrito acima) contra padrões de peso conhecidos.

#### [128]VII Resultados

[129]A Tabela 1 resume os parâmetros catalíticos obtidos com os diferentes catalisadores descritos na Seção V.

[130] Tabela 1

| Exemplo<br>n° | Tempo de<br>Residência, (s) | Tempo em<br>Corrente, (min.) | Conversão<br>de LA, (%) | Rendimento<br>de AA, (%) | Seletividade<br>de AA, (%) | Rendimento<br>de CO, (%) | Rendimento<br>de CO <sub>2</sub> , (%) |
|---------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------------------|
| 1             | 1,4                         | 172                          | 93 ± 2                  | 60 ± 2                   | 64 ± 3                     | 4 ± 0                    | 3 ± 1                                  |
| 2             | 1,2                         | 379                          | 53 ± 3                  | 39 ± 1                   | 73 ± 2                     | 3 ± 0                    | 2 ± 0                                  |
| 3             | 1,0                         | 328                          | 90 ± 2                  | 76 ± 1                   | 85 ± 1                     | 4 ± 1                    | 3 ± 2                                  |

[131]A descrição supracitada é fornecida para clareza de entendimento apenas e nenhuma limitação desnecessária deve ser entendida disso, como modificações dentro do escopo da invenção pode ser aparente para aqueles que têm habilidade comum na técnica.

[132]As dimensões e os valores apresentados na presente invenção não devem ser compreendidos como estando estritamente limitados aos exatos valores numéricos mencionados. Em vez disso, exceto onde especificado em contrário, cada uma dessas dimensões se destina a significar tanto o valor mencionado como uma faixa de valores funcionalmente equivalentes em torno daquele valor. Por exemplo, uma dimensão apresentada como "40 mm" destina-se a significar "cerca de 40 mm".

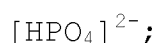
[133]Cada um dos documentos citados na presente invenção, inclusive qualquer referência remissiva, patente relacionada ou pedido de patente, está aqui incorporado na íntegra, a título de referência, a menos que seja expressamente excluído ou, de outro modo, limitado. A citação de qualquer documento não é uma admissão de que o mesmo seja técnica anterior em relação a qualquer invenção apresentada ou reivindicada no presente documento, ou de que o mesmo, por si só ou em qualquer combinação com qualquer outra referência ou referências, ensine, sugira ou apresente qualquer invenção como essa. Além disso, se houver conflito entre qualquer significado ou definição de um termo mencionado neste documento e qualquer significado ou definição do mesmo termo em um documento incorporado a título de referência, terá precedência o significado ou definição atribuído ao dito termo neste documento.

[134]Embora modalidades específicas da presente invenção tenham sido ilustradas e descritas, deve ficar óbvio aos versados na técnica que várias outras alterações e modificações podem ser feitas sem que se desvie do caráter e âmbito da invenção. Portanto, pretende-se cobrir nas reivindicações anexas todas essas alterações e modificações que se enquadram no escopo da presente invenção.

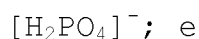
**REIVINDICAÇÕES**

1. Catalisador caracterizado pelo fato de que compreende:

a. ânions de monofosfato de mono-hidrogênio descritos pela fórmula (I):



b. ânions de monofosfato de di-hidrogênio descritos pela fórmula (II):



c. pelo menos dois cátions diferentes;

sendo que o catalisador é essencialmente carregado de maneira neutra; e adicionalmente, sendo que a razão molar entre o dito ânion de monofosfato de mono-hidrogênio e o dito ânion de monofosfato de di-hidrogênio no dito catalisador situa-se entre cerca de 0,1 e cerca de 10.

2. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que os ditos ao menos dois cátions diferentes compreendem:

a. pelo menos um cátion monovalente; e

b. pelo menos um cátion polivalente.

3. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a dita razão molar entre o dito ânion de monofosfato de mono-hidrogênio e o dito ânion de monofosfato de di-hidrogênio no dito catalisador é cerca de 1.

4. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o

dito pelo menos um cátion monovalente é selecionado do grupo que consiste em  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  e misturas dos mesmos.

5. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um cátion monovalente é  $\text{K}^+$ .

6. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em cátions bivalentes, cátions trivalentes, cátions tetravalentes, cátions pentavalentes e misturas dos mesmos.

7. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  e misturas dos mesmos.

8. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ .

9. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, sendo que o dito catalisador é caracterizado pelo fato de que compreende um sal monofosfato descrito pela fórmula (III):



e um sal monofosfato descrito pela fórmula (IV):



em que  $M^I$  é um cátion monovalente e  $M^{II}$  é um cátion bivalente.

10. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a razão molar entre o dito cátion monovalente e o dito cátion bivalente no dito catalisador situa-se entre cerca de 0,1 e cerca de 10.

11. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a dita razão molar entre o dito cátion monovalente e o dito cátion polivalente no dito catalisador é cerca de 1.

12. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o dito cátion monovalente é selecionado do grupo que consiste em  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  e misturas dos mesmos; e sendo que o dito cátion bivalente é selecionado do grupo que consiste em  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e misturas dos mesmos.

13. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, sendo que o dito catalisador é caracterizado pelo fato de compreender um sal monofosfato descrito pela fórmula (V):



em que  $M^I$  é um cátion monovalente e  $M^{II}$  é um cátion bivalente; e em que  $x$  é maior que cerca de 0,2 e menor que cerca de 1,8.

14. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o dito cátion monovalente é  $K^+$ ; e sendo que o dito cátion bivalente é selecionado do grupo que consiste em  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e misturas dos mesmos.

15. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, sendo que o dito catalisador é caracterizado pelo fato de que inclui um suporte inerte que é construído a partir de um material selecionado do grupo que consiste em silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos e misturas dos mesmos.

## RESUMO

### "CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO OU SEUS DERIVADOS"

A presente invenção refere-se a catalisadores para desidratar ácido hidróxi propiônico, derivados de ácido hidróxi propiônico ou misturas dos mesmos para ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos com alto rendimento e seletividade, curto tempo de residência e sem conversão significativa em subprodutos indesejados, como, por exemplo, acetaldeído, ácido propiônico e ácido acético. Os catalisadores são monofosfatos protonados misturados. Também são fornecidos métodos de preparo dos catalisadores.