



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

(11) PI 0905151-1 B1

(22) Data do Depósito: 21/12/2009

(45) Data de Concessão: 18/09/2018



(54) Título: PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA ATRAVÉS DA DESIDRATAÇÃO DA FASE LÍQUIDA DE GLICEROL E PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DE GLICEROL

(51) Int.Cl.: C07C 45/52; C07C 47/22; C07C 51/235; C07C 57/05; B01J 23/04

(30) Prioridade Unionista: 20/11/2009 US 12/592182, 24/12/2008 US 61/203554

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY

(72) Inventor(es): LEONARD EDWARD BOGAN, JR.; MARK ANTHONY SILVANO

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/12/2009

“PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA ATRAVÉS DA DESIDRATAÇÃO DA FASE LÍQUIDA DE GLICEROL E PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DE GLICEROL”

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção se refere a um processo para a desidratação da fase líquida do glicerol para produzir acroleína e ácido acrílico.

Fundamentos da invenção

[0002] Ácido acrílico (AA) é comumente fabricado comercialmente através de duas etapas de oxidação catalítica de propileno. Existe uma tecnologia mais recente, mas ainda não comercial para a sua fabricação através da oxidação catalítica de propano. Propileno é um derivado de petróleo, e o seu preço se reflete na escassez e aumento do preço do petróleo. Propano derivado de petróleo ou líquidos de gás natural fabrica um combustível conveniente, e seu preço tem aumentado à medida que ele tem sido usado como um substituto para combustíveis de petróleo na produção de energia. Ambos, propileno e propano são fontes não renováveis. É desejável encontrar uma alimentação renovável para a fabricação de ácido acrílico.

[0003] Um combustível diesel pode ser fabricado a partir de materiais renováveis através da transesterificação de gorduras e óleos naturais. A transesterificação com metanol produz ésteres de metila de ácido graxo, também conhecido como FAME ou biodiesel, e glicerol. A quantidade de glicerol produzida desta forma já ultrapassou a demanda, e a quantidade de glicerol de “refugo” é projetada para aumentar. É desejável encontrar um uso para este glicerol. Glicerol está também disponível como um subproduto da hidrólise de vários óleos e gorduras, assim como, fluídos de refugo na produção de sabão.

[0004] A desidratação de glicerol para acroleína, ou na fase líquida ou em vapor, é bem conhecida. Uma variedade de ácidos tem sido

usada para catalisar esta reação, incluindo ácidos minerais, bissulfato de potássio, zeólitos, compósitos Nafion, e zircônias modificadas. Ver, por exemplo, Patente U.S. 2.042.224, Patente U.S. 2.558.520, Patente U.S. 5.387.720 e Publicação de Patente U.S. US2006/092272. Em processos para desidratação da fase líquida de glicerol, o catalisador pode estar em suspensão em um líquido orgânico, tal como um alcano ou uma mistura de alcanos (por exemplo, hexadecano ou cera de parafina). Em tais processos da fase líquida, um pouco de solvente se destila e é separado da água dentro do produto acroleína, tornando necessária a separação e reciclagem do solvente. Não somente isto complica o processo e adiciona custos ao mesmo, mas já que a acroleína tem alguma solubilidade no solvente, alguma acroleína é perdida neste processo. Além disso, é sabido que acroleína é altamente reativa em temperaturas elevadas tais como aquelas usadas durante a desidratação de glicerol e, por esse motivo, a exposição prolongada ao calor da mistura da reação irá resultar em perdas do produto acroleína desejado. Consequentemente, a remoção rápida do produto acroleína da mistura da reação é importante para maximizar os rendimentos de acroleína.

[0005] A reação da fase em vapor é geralmente mais seletiva quando realizada na presença de uma grande quantidade de água, por exemplo, soluções aquosas contendo 20% ou menos em peso de glicerol. À medida que a fração de glicerol na alimentação é aumentada, reações laterais formando dímeros de éter de glicerol e oligômeros ocorrem com uma frequência maior, diminuindo o rendimento total de acroleína. A desidratação de uma solução aquosa de glicerol tendo uma concentração de glicerol de somente 20% poderia exigir um reator relativamente grande para uma dada produtividade, aumentando ambos, despesas de capital e operacional. Adicionalmente, é mencionado na Patente U.S. 5.387.720 que, embora a desidratação ocorra usando glicerol aquoso com mais do que 40% em peso de glicerol, a seletividade da reação para acroleína e o tempo de serviço do

catalisador são reduzidos apreciavelmente em concentrações mais elevadas, e uma concentração de glicerol de entre 10 e 25% em peso de glicerol é recomendada.

[0006] A Publicação do Pedido de Patente Internacional WO 2006/092272 descreve a desidratação de uma solução de glicerol a 0,1-90% para acroleína seguido pela oxidação da fase em vapor de acroleína para AA. A desidratação é realizada usando catalisadores tendo uma acidez de Hammelt Ho de +2 a -3 para reações na fase líquida, e -3 a -8,2 para fase em gás. Embora este pedido de patente discuta a desidratação da fase líquida do glicerol para acroleína, não é feita nenhuma menção de um solvente orgânico.

[0007] A Patente U.S. 2.558.520 provê um processo para desidratação da fase líquida de glicerol para acroleína sobre um catalisador à base de fósforo anidro ou ácido suportado, usando hidrocarbonetos de parafina (alcanos) como um solvente. É reconhecido que uma porção pequena do solvente de parafina se destila com o produto acroleína.

[0008] A Publicação do Pedido de Patente Japonês não examinado JP 2006-290815 descreve a desidratação da fase líquida do glicerol usando um catalisador sólido ácido tendo uma acidez de Hammett Ho +3,3 e -5,6 em um solvente. Este pedido provê exemplos de trabalho usando bissulfato de potássio como o catalisador, e solventes incluindo alcanos e ceras de parafina.

[0009] A presente invenção se dirige aos problemas acima referidos usando uma fusão de um ou mais polímeros de vinila de peso molecular apropriado como o solvente líquido. A reação prossegue como com alcano ou cera de parafina, mas sem a destilação do solvente com o produto acroleína. Desse modo, os problemas acima referidos com a separação do produto, reciclagem de solvente, e perda de rendimento são prevenidos. Além disso, uma solução de glicerol aquosa mais concentrada (isto é, mais do que cerca de 20% em peso de glicerol) pode ser usada como a alimentação para

este processo.

Sumário da Invenção

[00010] A presente invenção provê um processo para a produção de acroleína através da desidratação da fase líquida do glicerol, compreendendo: a) preparar uma mistura de: i) um catalisador em suspensão em um solvente orgânico compreendendo um ou mais polímeros de vinila; e ii) glicerol; e em seguida b) misturar e aquecer a referida mistura para entre 110 °C e 350 °C para desidratar o glicerol e formar acroleína. O glicerol pode compreender de 40% a 100% em peso de glicerol, com o resto sendo água, com base no peso total de glicerol. O um ou mais polímeros de vinila são selecionados dentre o grupo consistindo de poliolefinas e poliestirenos.

[00011] Esta mistura pode também incluir um inibidor de polimerização que pode ser selecionado dentre o grupo consistindo de: benzoquinona (“BQ”), 4-hidroxi-TEMPO (“4HT”), fenotiazina (“PTZ”), hidroquinona (“HQ”), metil hidroquinona (“MeHQ”), metal cobre, e mistura dos mesmos.

[00012] O catalisador é selecionado dentre o grupo consistindo de sais de bissulfato, sais de pirossulfato, e misturas dos mesmos, por exemplo, bissulfato de potássio, pirossulfato de potássio, e misturas dos mesmos.

[00013] O um ou mais polímeros de vinila tem uma viscosidade não maior do que cerca de 12 Pa*s na temperatura da reação e pode ser selecionado, por exemplo, dentre o grupo consistindo de: poliolefinas, poliestirenos, e misturas dos mesmos. Poliolefinas apropriadas podem ser, por exemplo, sem limitação, polietileno, polipropileno, polibutileno, poliisobutileno, poliisopreno, polipenteno, etc.

[00014] A presente invenção provê também um processo para a produção de ácido acrílico a partir de glicerol, compreendendo: a) a desidratação da fase líquida do glicerol para produzir acroleína através do

processo de acordo com a Reivindicação 1; e b) a oxidação da fase vapor da referida acroleína para produzir ácido acrílico. A oxidação da fase vapor da acroleína pode ser realizada na presença de um catalisador de óxido de metal misto.

Descrição detalhada da invenção

[00015] Geralmente, a presente invenção compreende a desidratação de glicerol para acroleína e é realizada em um processo da fase líquida, usando um sal de um sulfato ou pirossulfato, ou bissulfato como catalisador em suspensão em um solvente orgânico compreendendo um ou mais polímeros de vinila.

[00016] Por exemplo, sais de bissulfato e pirossulfato do grupo de elementos 1A (por exemplo, lítio, sódio, potássio, etc.) são catalisadores utilizáveis para esta reação de desidratação. Foi verificado que bissulfato de potássio, pirossulfato de potássio, e misturas dos mesmos, tem um desempenho particularmente bom como o catalisador.

[00017] Polímeros de vinila utilizáveis incluem poliolefinas (tais como polietileno, polipropileno, polibutileno, poliisobutileno, poliisopreno, polipenteno, etc.), poliestirenos, e misturas dos mesmos. Fora as poliolefinas, foi verificado que polietileno e polipropileno são particularmente apropriados para uso como o solvente de polímero de vinila. O solvente orgânico pode compreender um tipo único de polímero de vinila ou uma mistura de mais do que um tipo de polímero de vinila. Além disso, o polímero de vinila, ou mistura de polímeros de vinila, deveria ser menos volátil do que cera de parafina, por exemplo, tendo um ponto de ebulição em pressão atmosférica maior do que 400 °C. Entretanto, um solvente que tem uma pressão de vapor apropriadamente baixa pode ser muito viscoso para ter um bom desempenho como um meio de reação para a reação de desidratação da fase líquida de glicerol para acroleína. Desse modo, é recomendado, por exemplo, que a viscosidade do polímero de vinila, ou mistura de polímeros de

vinila, na temperatura da reação, seja até cerca de 12,0 segundos-Pascal (Pa*s), por exemplo, sem limitação, até cerca de 5,0 Pa*s.

[00018] O glicerol pode compreender entre 10% e 100% de glicerol em peso, com o resto sendo água, com base no peso total de glicerol. Por exemplo, sem limitação, a concentração de glicerol pode estar entre 20% e 100%, ou entre 40% e 100%, ou entre 50% e 100%, ou mesmo entre 50% e 85%, em peso com base no peso total da solução de glicerol.

[00019] O solvente orgânico é um líquido compreendendo a fusão de um, ou uma mistura de mais do que um tipo de polímero de vinila. A fusão de um ou mais polímeros de vinila é aquecida para tipicamente uma temperatura aproximadamente entre 100 °C e 150 °C para formar uma fusão antes da adição de glicerol. É possível para a viscosidade dinâmica de polímero de vinila ser muito alta, resultando em uma mistura da reação que é muito viscosa para permitir que a reação de desidratação prossiga eficientemente. É sabido que as poliolefinas se degradarão para poliolefinas de peso molecular inferior e viscosidade inferior quando aquecidas. Desse modo, em casos onde uma ou mais poliolefinas são usadas, a fusão de poliolefina pode ser aquecida antes da adição de glicerol a mesma, para degradar a(s) poliolefina(s) até que a viscosidade dinâmica é reduzida suficientemente para permitir que a reação de desidratação prossiga. A poliolefina pode então ser estabilizada contra a degradação através da adição de um inibidor de radical.

[00020] A concentração de catalisador usada deveria estar entre 1% e 40% em peso de catalisador com base no solvente de polelefina, tal como entre 1% e 30% em peso, ou entre 5% e 20%, ou entre 6% e 20% em peso, ou mesmo entre 10% e 15% em peso com base no solvente de polelefina.

[00021] Acroleína é uma molécula muito reativa e, senão resfriada rapidamente ou convertida para ácido acrílico, ela pode reagir

rapidamente com álcoois para formar aldóis, ou com ela mesma para formar vinila ou produtos da adição Dies-Alder. Se for permitido que esta reação de adição continue não verificada, um sólido preto, intratável (algumas vezes referido como “disacril”) é formado. O único meio prático para evitar isto é remover o produto acroleína do calor ou o converter, por exemplo, para ácido acrílico o mais rápido possível. Para facilitar a destilação e remoção do produto acroleína da mistura da reação aquecida, o vaso de reação pode ser aspergido com ar ou nitrogênio. Se outros solventes, tais como ceras de parafina ou alcanos inferiores são usados, foi verificado que tal aspersão tende a causar que uma maior quantidade de solvente se destile com o produto acroleína. O uso de polímeros de vinila como o solvente é benéfico em vista deste resultado já que essencialmente nenhum dos solventes de polímero de vinila se destila com o produto acroleína mesmo quando aspersão é empregada durante a reação de desidratação.

[00022] A desidratação da fase líquida do glicerol para ácido acrílico pode ser realizada em qualquer vaso apropriado para conter, aquecer e destilar a mistura da reação líquida compreendendo glicerol, catalisador e solvente de polímero de vinila. Por exemplo, sem limitação, um reator com tanque agitado contínuo (CSTR) ou um evaporador de película raspada (WEF, também conhecido como um destilador de película dupla raspada), ou mesmo uma extrusora pode ser prontamente usada para realizar a desidratação e destilação descritas acima.

[00023] Onde a desidratação da fase líquida do glicerol é realizada de acordo com a presente invenção em uma extrusora, uma extrusora apropriada pode ter geralmente um tambor cilíndrico com uma abertura de alimentação em uma extremidade, uma saída para a extrusão na extremidade oposta da mesma, e uma abertura de adição e uma abertura de ventilação intermediária a entrada e saída da extrusão. A abertura de adição é tipicamente intermediária a entrada e a abertura de ventilação, com a saída da

extrusão mais afastada abaixo de todas. Na prática, um ou mais polímeros de vinila (solvente) e o catalisador selecionados são providos para a abertura de alimentação e passam através do tambor da extrusora. O glicerol é introduzido através da abertura de adição e a acroleína é removida através da abertura de ventilação. Já que o produto acroleína é volátil, a remoção através da abertura de ventilação é prática e eficiente. O polímero de vinila extrusado deixando a abertura de extrusão pode ser reciclado para a abertura de alimentação da extrusora.

[00024] Já que a diferença entre os pontos de ebulição do glicerol (280 °C) e acroleína (53 °C) é muito grande, a desidratação da fase líquida pode ser conduzida em uma temperatura relativamente baixa a qual permite a destilação contínua do produto acroleína. Por exemplo, o glicerol, catalisador e solvente de polímero de vinila são misturados e mantidos em uma temperatura da reação entre 150 °C e 350 °C, tal como entre 200 °C e 300 °C, ou mesmo entre 220 °C e 280 °C.

[00025] A desidratação da fase líquida do glicerol para produzir acroleína pode ser realizada também sob pressão reduzida, tal como a 700 mm Hg (0,92 atm), para facilitar a destilação e remoção da acroleína e deslocar a reação em direção à produção de acroleína.

[00026] Adicionalmente, um ou mais inibidores de polimerização podem ser incluídos na mistura de solvente-catalisador-glicerol para evitar a polimerização do produto acroleína. Além disso, tem sido observado que o solvente de polímero de vinila se degrada em temperaturas elevadas tais como aquelas empregadas para este processo de desidratação. Desse modo, inibidores podem ser úteis para evitar ou minimizar perdas de polímeros de vinila através da degradação. Inibidores de polimerização apropriados incluem um ou mais dos seguintes: hidroquinona (HQ); 4-metoxifenol (MEHQ); 4-etoxifenol; 4-propoxifenol; 4-butoxifenol; 4-heptoxifenol; éter monobenzílico de hidroquinona; 1,2-dihidroxibenzeno; 2-

metoxifenol; 2,5-diclorohidroquinona; 2,5-di-terc-butil-hidroquinona; 2-acetil-hidroquinona; monobenzoato de hidroquinona; 1,4-dimercaptobenzeno; 1,2-dimercaptobenzeno; 2,3,5-trimetil-hidroquinona; 4-aminofenol; 2-aminofenol; 2-N,N-dimetilaminofenol; 2-mercaptofenol; 4-mercaptofenol; éter monobutílico de catecol; 4-etilaminofenol; 2,3-dihidroxiacetofenona; pirogalol-1,2-dimetileter; 2-metiltiofenol; t-butil catecol; di-terc-butilnitroxido; di-terc-amilnitroxido; 2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi; 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi; 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi; 4-dimetilamino-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi; 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi; 4-etanoloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi; 2,2,5,5-tetrametil-pirolidiniloxi; 3-amino-2,2,5,5-tetrametil-pirolidiniloxi; 2,2,5,5-tetrametil-1-oxa-3-azaciclopentil-3-oxi; ácido 2,2,5,5-tetrametil-3-pirolinil-1-oxi-3-carboxílico; 2,2,3,3,5,5,6,6-octametil-1,4-diazaciclohexil-1,4-dioxi; sais de 4-nitrosufenolato; 2-nitrosufenol; 4-nitrosufenol; metal de cobre; dimetilditiocarbamato de cobre; dietilditiocarbamato de cobre; dibutilditiocarbamato de cobre; salicilato de cobre; azul de metileno; ferro; fenotiazina (PTZ); 3-oxofenotiazina; 5-oxofenotiazina; dímero de fenotiazina; 1,4-benzenodiamina; N-(1,4-dimetilfenil)-N'-fenil-1,4-benzenodiamina; N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-benzenodiamina; N-nitrosufenil hidroxilamina e sais dos mesmos; óxido nítrico; nitrosobenzeno; benzoquinona; ou isômeros dos mesmos. Inibidores particularmente utilizáveis são inibidores de radical típicos incluindo, mas não limitado a, benzoquinona ("BQ"), 4-hidroxi-TEMPO ("4HT"), fenotiazina ("PTZ"), hidroquinona ("HQ"), metil hidroquinona ("MeHQ"), metal cobre, e mistura dos mesmos. Por exemplo, o inibidor pode ser adicionado à mistura de solvente-catalisador antes de combinar o glicerol com a mistura de solvente-catalisador, ou ele pode ser adicionado à alimentação de glicerol. A determinação da quantidade efetiva de inibidor a ser usada dependerá das condições da reação, assim como da quantidade de glicerol e acroleína esperada na mistura da reação de

desidratação, e está bem dentro das habilidades de pessoas versadas na técnica calcularem.

[00027] Foi verificado que quando polímeros de vinila, tais como poliolefinas ou poliestirenos, são usados como o solvente para o catalisador, muito pouco do solvente de polímero de vinila se destila da mistura com o produto acroleína. Na prática, nada do solvente de polímero de vinila tinha se destilado dentro do produto acroleína.

[00028] Foi verificado também que alguns, mas não todos os polisiloxanos são apropriados para uso como o solvente orgânico. Já que os polisiloxanos não são monômeros de vinila, os parâmetros para seleção de polisiloxanos apropriados são diferentes. Embora determinados siloxanos tenham se desempenhado bem como o solvente orgânico, outros eram muito viscosos para permitir que a reação de desidratação prosseguisse.

[00029] A acroleína pode ser convertida para ácido acrílico através de métodos bem conhecidos na técnica. Por exemplo, sem limitação, a oxidação catalítica da fase vapor da acroleína pode ser realizada na presença de um óxido de metal misto, em temperaturas entre 180 °C e 420 °C, tal como entre 200 °C e 390 °C. Óxidos de metal misto apropriados são bem conhecidos dos versados na técnica e incluem, mas não estão limitados a, compostos com base em molibdênio-vanádio, compostos com base em paládio-fósforo-antimônio, e compostos com base em cobalto-ferro-bismuto-tungstênio-molibdênio-zinco.

[00030] Por exemplo, as composições de catalisador de acordo com a formula empírica seguinte são conhecidas para catalisar a conversão da fase vapor de acroleína para ácido acrílico:



em que A é pelo menos um elemento selecionado dentre elementos de metal alcalino, e tálio; G é pelo menos um elemento selecionado dentre metais alcalinos terrosos e zinco; Y é pelo menos um elemento

selecionado dentre Nb, Mn, Fe, Co, Ge, Sn, As, Ce, Ti, e Sm; O é oxigênio; e em que a, b, c, d, e, f, g, h, e x são as relações atômicas relativas dos elementos respectivos Mo, V, Cu, W, Sb, A, G, Y, e O onde a é 12, b é 0,5-12, c é menor do que ou igual a 6; d é 0,2-10, e é positivo e menor do que ou igual a 10; f é 0-0,5; g é 0-1; h é positivo e menor do que 6; e x é um valor numérico positivo determinado pelo estado de oxidação dos outros elementos.

[00031] Outro óxido de metal de misto apropriado com base em molibdênio-vanádio apropriado para oxidação de acroleína para ácido acrílico é representado pela formula empírica seguinte:



em que X é pelo menos um elemento selecionado dentre o grupo consistindo de zircônio e titânio, Y é pelo menos um elemento selecionado dentre o grupo consistindo de magnésio, cálcio, estrôncio, e bário, e os subscritos a, b, c, d, e, e f são tal como quando a é 12, b = 1 a 14, $0 < c \leq 12$, $0 < d \leq 6$, $0 < e \leq 10$, e f = 0 a 3; $2,0 < (\text{Cu} + \text{X}) \leq 10,0$ e $0,25 \leq (\text{Cu}/\text{X}) \leq 6,0$.

[00032] Ainda outro óxido de misto apropriado com base em molibdênio-vanádio apropriado para oxidação de acroleína para ácido acrílico é representado pela formula empírica seguinte:



em que Mo é molibdênio, V é vanádio, E é pelo menos um elemento selecionado dentre o grupo consistindo de telúrio e antimônio, e X é pelo menos um elemento selecionado dentre o grupo consistindo de nióbio, tântalo, titânio, alumínio, zircônio, cromo, manganês, ferro, Rh, níquel, platina, bismuto, índio, As, Ge, estanho, lítio, sódio, potássio, rubídio, magnésio, cálcio, bário, prata, chumbo, e fósforo; e quando a = 1, b = 0,01 a 1,0, c = 0,01 a 1,0, d = 0,01 a 1,0, e e é dependente do estado de oxidação dos referidos outros elementos.

[00033] Adicionalmente, composições de catalisador de acordo com a formula empírica seguinte são conhecidos por catalisar a

conversão da fase vapor de acroleína para ácido acrílico:



em que a, b, c, e d são relações atômicas relativas dos elementos respectivos Pd, P, Sb, e O, em que, quando a é 1, b é de 1 a 42, c é de 0 a 15, e d é um número que é ele mesmo determinado através de valências totais dos outros elementos.

[00034] É observado que os pontos finais das faixas são considerados como sendo definitivos e são reconhecidos por incorporar dentro de sua tolerância outros valores dentro do conhecimento de pessoas versadas na técnica, incluindo, mas, não limitado àqueles que são insignificamente diferentes do ponto final respectivo como relatado para esta invenção (em outras palavras, pontos finais devem ser entendidos para incorporar valores “cerca de” ou “próximo” ou “perto” para cada ponto final respectivo). Os limites das faixas e relações citados aqui, são combináveis. Por exemplo, se faixas de 1-20 e 5-15 são citadas para um parâmetro em particular, é entendido que faixas de 1-5, 1-15, 5-20, ou 15-20 estão também contempladas e encerradas desse modo.

[00035] A viscosidade dinâmica do polímero de vinila é medida por um método de placa paralelo. Mais particularmente, as viscosidades relatadas nos exemplos seguintes foram medidas em um reômetro ARES-LS da empresa TA Instruments usando fixações na placa paralela de 50 mm de diâmetro. A posição zero das placas foi determinada na temperatura de teste desejada antes do carregamento da amostra e uma abertura da amostra de 0,5 mm foi usada para todos os testes. Amostras foram deixadas fundir sobre a placa inferior antes de fixar a abertura para eliminar bolhas. As amostras foram testadas em um modo de Varredura Frequência Dinâmica de 500 rad/s a 1 rad/s em seis incrementos igualmente espaçados por década em uma escala logarítmica. Um esforço aplicado de 10% foi aplicado nas amostras. A viscosidade do complexo de fluidos foi tipicamente constante em frequências

abaixo de 100 rad/s, por esse motivo todos os valores de viscosidade do complexo abaixo de 100 rad/s foram medidos juntos para resultar nos valores de viscosidade relatados.

[00036] Aplicações específicas do processo da presente invenção serão agora descritas no contexto dos exemplos comparativos e de trabalho seguintes, os parâmetros e resultados dos quais estão listados na Tabela 1 abaixo.

EXEMPLOS

Exemplo Comparativo 1

[00037] Em um frasco com quatro gargalos, fundo redondo equipado com agitador, coletor Dean-Stark com condensador, e entrada de alimentação acima da superfície, foram aquecidos 13,75 g de polietileno de alta densidade (Aldrich, MFI 42 g/min a 190 °C/2,16 kg) e 3,0 g de bissulfato de potássio a 240 °C em uma pressão controlada de 700 mm Hg (0,92 atm), com agitação. A mistura era muito viscosa para uma agitação segura.

Exemplo Comparativo 2

[00038] Em um frasco com quatro gargalos, fundo redondo equipado com agitador, coletor Dean-Stark com condensador, e entrada de alimentação acima da superfície, foram aquecidos 13,75 g de polietileno (Aldrich, peso molecular médio ponderal, “M_w”, 4000, peso molecular médio numérico, “M_n”, 1700, viscosidade = 0,15 Pa^{*} s a 125 °C) e 3,0 g de bissulfato de potássio a 240 °C em uma pressão controlada de 700 mm Hg (0,92 atm), com agitação. Com uma taxa de 8,0 ml/h, foram adicionados 33,53 g de uma solução a 50% em peso (peso/peso) de glicerol em água. Uma quantidade significativa de solvente se destilou no condensador com o produto acroleína.

Exemplo de Trabalho 1

[00039] Em um frasco com quatro gargalos, fundo redondo equipado com agitador, coletor Dean-Stark com condensador, entrada de ar (vazão 19,8 centímetros cúbicos padrão por minuto, “sccm”), e entrada de

alimentação na sub-superfície, foram aquecidos 19,9 g de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE, Aldrich, peso molecular médio ponderal, “Mw”, 35000, peso molecular médio numérico, “Mn”, 7700, viscosidade = 78 P a 150 °C, MFI 2250 g/10 minutos a 190 °C/2,16 kg) e 3,0 g de bissulfato de potássio a 240°C em uma pressão controlada de 700 mm Hg (0,92 atm), com agitação. O braço lateral levando ao coletor Dean-Stark foi isolado. Com uma taxa de 5,0 ml/h, foram adicionados 27,32 g de uma solução a 80% peso/peso de glicerol em água contendo 1000 partes por milhão (“ppm”) de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi (“4HT”) e 1000 ppm de benzoquinona (BQ) para o frasco. Nenhum sólido foi coletado no condensador ou qualquer dos coletores. A conversão de glicerol foi 97,1%, o rendimento de acroleína foi 73,2%, o balanço em carbono foi 87,9%, e o balanço em massa foi 99,8%.

Exemplo de Trabalho 2

[00040] Em um frasco com quatro gargalos, fundo redondo equipado com agitador, coletor Dean-Stark com condensador, entrada de ar (vazão de 23,3 centímetros cúbicos padrão por minuto, “sccm”), e entrada de alimentação na sub-superfície, foram aquecidos 101,3 g de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE, Aldrich, M_w 15000, M_n 5500, viscosidade = 37,2 P a 150 °C) e 15,4 g de bissulfato de potássio a 240 °C em uma pressão controlada de 700 mm Hg (0,92 atm), com agitação. O braço lateral levando ao coletor Dean-Stark foi isolado. Com uma taxa de 25,70 ml/h, foram adicionados 128,05 g de uma solução a 80% peso/peso de glicerol em água contendo 1000 ppm de 4-hidroxi-TEMPO (4HT) e 1000 ppm de benzoquinona (BQ) para o frasco. Nenhum sólido foi coletado no condensador ou qualquer dos coletores. A conversão de glicerol foi 92,7%, o rendimento de acroleína foi 71,1%, o balanço em carbono foi 86,7%, e o balanço em massa foi 99,5%.

Exemplo de Trabalho 3

[00041] O mesmo procedimento foi seguido como no

Exemplo de Trabalho 2, exceto que o solvente era um polipropileno (PP, Aldrich, M_w 19600, M_n 5400, viscosidade = 23 P a 190 °C). A conversão de glicerol foi 63,5 %, o rendimento de acroleína foi 33,7 %, o balanço em carbono foi 74,8 %, e o balanço em massa foi 99,2%.

Exemplo de Trabalho 4

[00042] O mesmo procedimento foi seguido como no Exemplo de Trabalho 2, exceto que o solvente era um polipropileno (PP, Aldrich, M_w 14000, M_n 3700, viscosidade = 10 P a 190 °C). A conversão de glicerol foi 76,8 %, o rendimento de acroleína foi 43,4 %, o balanço em carbono foi 71,5%, e o balanço em massa foi 98,9%.

Exemplo de Trabalho 5

[00043] O mesmo procedimento foi seguido como no Exemplo de Trabalho 2, exceto que o solvente era um polipropileno isotático (PP, Aldrich, M_w 12000, M_n 5000, viscosidade = 6,0 P a 190 °C). A conversão de glicerol foi 90,6 %, o rendimento de acroleína foi 71,7 %, o balanço em carbono foi 88,5 %, e o balanço em massa foi 98,6%.

Exemplo Comparativo 3

[00044] O mesmo procedimento foi seguido como no Exemplo de Trabalho 2, exceto que o solvente era um perfluoropoliéter (Fomblin Y 06/6). A conversão de glicerol foi 95,7 %, o rendimento de acroleína foi 47,3 %, o balanço em carbono foi 58,7 %, e o balanço em massa foi 98,9 %. Algum solvente (ou produto da decomposição do solvente) se destilou com o produto.

Exemplo Comparativo 4

[00045] O mesmo procedimento foi seguido como no Exemplo Comparativo 2, exceto que o solvente era uma cera de parafina (Aldrich, m.p. 73-80 °C), como descrito em JP 2006-290815A. A conversão de glicerol foi 99,4 %, o rendimento de acroleína foi somente 32,1 %, o balanço em carbono foi 39,5 %, e o balanço em massa foi 82,2 %. Uma

quantidade grande de solvente se destilou com os produtos.

Exemplo de Trabalho 6

[00046] O mesmo procedimento foi seguido como no Exemplo de Trabalho 2, exceto que o solvente era um polipropileno (Metoceno 650Y, LyondellBasell, MFI 1800 g/10 min. @ 230 °C/2,16 kg), a pressão era atmosférica, e a temperatura era 265 °C. A conversão de glicerol foi 97,5 %, o rendimento de acroleína foi 72,8 %, o balanço em carbono foi 89,8 %, e o balanço em massa foi 99,2 %.

Exemplo de Trabalho 7

[00047] O mesmo procedimento foi seguido como no Exemplo de Trabalho 2, exceto que o solvente era um polipropileno (Metoceno 650X, LyondellBasell, MFI 1200 g/10 min. @ 230 °C/2,16 kg). A conversão de glicerol foi 97,4 %, o rendimento de acroleína foi 68,9 %, o balanço em carbono foi 84,2 %, e o balanço em massa foi 98,4 %.

Exemplo de Trabalho 8

[00048] O mesmo procedimento foi seguido como no Exemplo de Trabalho 2, exceto que o solvente era um polipropileno (PP3746G, Exxon-Mobil, MFI 1500 g/10 min. @ 230 °C/2,16 kg). A conversão de glicerol foi 98,1 %, o rendimento de acroleína foi 68,8 %, o balanço em carbono foi 73,7 %, e o balanço em massa foi 98,8 %.

Exemplo de Trabalho 9

[00049] O mesmo procedimento foi seguido como no Exemplo de Trabalho 2, exceto que o solvente era um polipropileno (PP3546G, Exxon-Mobil, MFI 1200 g/10 min. @ 230 °C/2,16 kg). A conversão de glicerol foi 99,3 %, o rendimento de acroleína foi 68,7 %, o balanço em carbono foi 82,0 %, e o balanço em massa foi 99,3 %.

Exemplo Comparativo 5

[00050] O mesmo procedimento foi seguido como no Exemplo de Trabalho 2, exceto que o solvente era um polietileno (LLDPE,

DNDA1082, Dow Chemical, MFI 140 g/10 min. @ 190 °C/2,16 kg). A operação não pode ser completada porque o solvente era muito espesso.

Exemplo de Trabalho 10

[00051] O mesmo procedimento foi seguido como no Exemplo de Trabalho 2, exceto que o solvente era um poliestireno (Polysciences, catálogo n°. 23637, MW 800-5000). A conversão de glicerol foi 88,9 %, o rendimento de acroleína foi 69,9 %, o balanço em carbono foi 89,2 %, e o balanço em massa foi 97,7 %.

Tabela 1. Sumário do desempenho e caracterização do solvente.

Exemplo	Polímero	visc./temp.	MFI (g/10 min) (190 °C/2,16 kg)	MFI (g/10 min) (230 °C/2,16 kg)	Conversão de glicerol (%) destilação	Rendimento de acroleína (%) muito viscosa	Viscosidade da placa paralela (Pa s)		
Comp. 1	polietileno						220 °C	240 °C	260 °C
Comp. 2	polietileno		42				132,6	98,4	73,7
1	polietileno	1,5 P/125 °C			97,1	73,2	1,67	1,23	0,88
2	polietileno	78 P/150 °C	2250		92,7	71,1	0,73	0,49	0,36
3	polietileno	37,2 P/150 °C	-		63,5	33,7	1,06	0,74	0,48
4	polipropileno	23 P/190 °C			76,8	43,4	0,47	0,31	0,23
5	polipropileno	10 P/190 °C			90,6	71,7	0,30	0,23	0,19
6	polipropileno	6,1 P/190 °C		1800	97,5	72,8	3,91	2,57	1,29
7	polipropileno			1200	97,4	68,9	6,03	3,94	2,49
8	polipropileno			1500	98,1	68,8	7,97	4,90	4,04
9	polipropileno			1200	99,3	68,7	11,45	7,17	4,74
10	poliestireno				88,9	69,0			
Comp. 4	perfluoropolietileno				95,7	47,3			
Comp. 5	polietileno		140		muito	viscoso	27,62	19,37	14,25

Exemplo de Trabalho 11 - reação na extrusora

[00052] Em uma extrusora com parafuso duplo de contra rotação (por exemplo, extrusora com parafuso duplo de 2,03 centímetros Welding Engineers, ou Werner Pfleiderer ZDS-L 28) equipada com uma abertura de alimentação para introdução de polímero na forma sólida, tal como grânulo, pelota, ou pó, uma abertura ou aberturas de adição para a introdução de glicerol ou solução aquosa de glicerol (10-99% peso/peso de glicerol) em pressão elevada, um tambor de extrusora aquecido eletricamente ou com óleo em cinco (1-10) zonas separadas, um molde que serve como a abertura de saída para o polímero, e uma abertura ou aberturas de ventilação operada substancialmente em pressão atmosférica ou a vácuo e localizada na última zona, uma mistura de 15% peso/peso (0,1-50%) de catalisador de bissulfato de potássio (ou similar), 1000 ppm de benzoquinona (ou outro inibidor apropriado), e polipropileno Metoceno 650Y (ou outra poliolefina ou poliestireno apropriado) é introduzida através da abertura de alimentação.

[00053] Glicerol ou uma solução aquosa de glicerol (10-99% peso/peso de glicerol) é introduzido dentro do tambor da extrusora através da abertura de adição localizada logo depois (abaixo) de uma seção de parafuso sem fim (misturador) que forma uma vedação ao vapor que não permite que o reagente de glicerol retorne em direção à abertura de alimentação. O reagente não reagido assim como os produtos voláteis e subprodutos do reator são removidos na abertura de ventilação. A mistura de polímero e catalisador deixa a extrusora através da abertura de saída, ou molde, na forma em fusão, e pode ser reciclada ou na forma em fusão ou depois do resfriamento e granulação ou peletização, para a abertura de alimentação. A Tabela 2 seguinte provê parâmetros apropriados do processo de extrusão de acordo com a presente invenção.

Tabela 2

Taxa de alimentação de polímero (g/min.)	Concentração de glicerol	Taxa de alimentação de glicerol (g/min.)	Extrusora rpm	Temp. do tambor média (°C)	(%) de conversão de glicerol	(%) de rendimento de acroleína
50	80	1	300	260	90	80
10-100	10-100	0,05-50	100-500	200-350		

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de acroleína através da desidratação da fase líquida de glicerol, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) preparar uma mistura de:

i) um catalisador em suspensão em um solvente orgânico compreendendo um ou mais polímeros de vinila selecionados dentre o grupo consistindo de: polietileno, polipropileno, polibutileno, poliisobutileno, poliisopreno, polipenteno, poliestireno, e misturas dos mesmos; em que o catalisador é selecionado dentre o grupo consistindo de: sais de bissulfato, sais de pirossulfato, e misturas dos mesmos; e o solvente orgânico tem uma viscosidade não maior do que 12,0 Pa*s, na temperatura da reação; e

ii) glicerol; e

b) misturar e aquecer a referida mistura de entre 150 °C e 350°C para desidratar o glicerol e formar acroleína;

em que a etapa de preparação da mistura compreende ainda adicionar um inibidor de polimerização para o catalisador e solvente orgânico, em que o referido inibidor de polimerização compreende pelo menos um composto selecionado dentre o grupo consistindo de: benzoquinona (“BQ”), 4-hidroxi-TEMPO (“4HT”), fenotiazina (“PTZ”), hidroquinona (“HQ”), metil-hidroquinona (“MeHQ”), metal cobre, e mistura dos mesmos.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o glicerol compreende de 40% a 100% em peso de glicerol, com o resto sendo água, com base no peso total de glicerol.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador é selecionado dentre o grupo consistindo de bissulfato de potássio, pirossulfato de potássio, e misturas dos mesmos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que cada de um ou mais polímeros de vinila é selecionado dentre

o grupo consistindo de: polietileno, polipropileno, poliestireno e misturas dos mesmos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida mistura é aquecida para uma temperatura entre 220°C e 280°C.

6. Processo para a produção de ácido acrílico a partir de glicerol, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) a desidratação da fase líquida do glicerol para produzir acroleína através do processo como definido na reivindicação 1; e

b) a oxidação em fase vapor da referida acroleína para produzir ácido acrílico.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que na etapa b), a oxidação em fase vapor da referida acroleína para produzir ácido acrílico é realizada na presença de um catalisador de óxido de metal misto, em que o óxido de metal misto é selecionado dentre compostos com base em molibdênio-vanádio, compostos com base em paládio-fósforo-antimônio, e compostos com base em cobalto-ferro-bismuto-tungstênio-molibdênio-zinco.