



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

(11) PI 0910629-4 B1

(22) Data do Depósito: 14/04/2009

(45) Data de Concessão: 16/01/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR ACROLEÍNA, PROCESSO PARA PREPARAR ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL, E USO DE CATALISADOR

(51) Int.Cl.: C07C 45/52; C07C 47/22

(30) Prioridade Unionista: 16/04/2008 IB PCT/IB2008/000919

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE

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

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PREPARAR ACROLEÍNA, PROCESSO PARA PREPARAR ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL, E USO DE CATALISADOR**".

Antecedentes da Invenção.

5 Campo da Invenção.

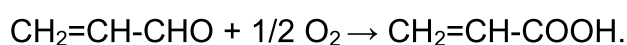
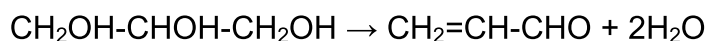
A presente invenção refere-se a um processo para produzir a acroleína e/ou o ácido acrílico partir do glicerol e, mais particularmente, a um processo para preparar acroleína pela desidratação do glicerol na presença de um novo catalisador a base do sal de heteropoliácido.

10 Descrição da Técnica Relacionada.

Os recursos fósseis, tais como os cortes de petróleo, para a indústria química estarão esgotados dentro de algumas décadas. Os recursos de origem natural e renováveis usados como matéria-prima alternativa estão sendo conseqüentemente cada vez mais estudados.

15 A acroleína, um intermediário sintético importante da indústria química é produzido industrialmente pela oxidação, em fase gasosa, do propileno via o oxigênio do ar na presença de sistemas de catalisador a base de mistura de óxidos. O glicerol, derivado de óleos animais ou vegetais para a produção de combustíveis biodiesel ou produtos oleoquímicos é uma das
20 rotas visualizadas como um substituto para o propileno, glicerol sendo capaz de produzir a acroleína quando submetido a uma reação de desidratação catalítica. Tal processo permite responder assim ao conceito da química verde dentro de um contexto mais geral da proteção ambiental.

Um método para preparar ácido acrílico em uma etapa pela reação de oxidesidratação do glicerol na presença de oxigênio molecular é descrito no WO 06/114506. O princípio do método está baseado em duas desidratações consecutivas e reações de oxidação:



30 A presença do oxigênio serve para realizar uma reação de oxidação, em seguida à reação de desidratação do glicerol, levando à formação do ácido acrílico a partir do glicerol em uma única etapa. Este método pode

ser implementado ou em fase gasosa ou a fase líquida, com soluções aquosas concentradas ou diluídas de glicerol. Este método para produzir o ácido acrílico diretamente a partir do glicerol é particularmente vantajoso porque ele permite a síntese em um reator único. Contudo, é necessário introduzir
5 todo o oxigênio molecular da etapa de desidratação. Isto tem muitos inconvenientes, em particular a reação na primeira etapa de desidratação corre o risco de ficar fora de controle pela combustão, e além disso, quando a fonte de oxigênio molecular é o ar, o reator deve ser muito maior devido à presença do nitrogênio no ar.

10 O uso de uma solução aquosa de glicerol em um método de duas etapas tem o inconveniente de produzir, na saída da primeira etapa, uma corrente contendo não somente a acroleína produzida e os subprodutos, mas também uma grande quantidade de água, originada em parte da solução de glicerol, e em parte da água produzida pela reação de desidratação.
15 O uso de soluções aquosas do glicerol, contudo, é preferível por razões econômicas. Esta corrente é enviada ao segundo reator, onde a acroleína é oxidada ao ácido acrílico na presença de um catalisador. Os catalisadores convencionais para esta reação de oxidação são geralmente sólidos contendo pelo menos um elemento selecionado de Mo, V, W, Re, Cr, Mn, Fe, Co,
20 Ni, Cu, Zn, Sn, Te, Sb, Bi, Pt, Pd, Ru, Rh, presentes na forma metálica ou na forma de óxido, nitrato, carbonato, sulfato ou fosfato. Certos elementos, tais como molibdênio, telúrio ou rênio, são voláteis, particularmente na presença de água. Isto significa que o catalisador da segunda etapa perde a sua eficiência e a sua força mecânica rapidamente na presença do fluxo de água,
25 tornando difícil a manutenção do método. Além disso, o ácido acrílico, produzido em uma solução aquosa diluída, necessita de etapas de separação e concentração que são geralmente complicadas e geralmente onerosas.

Numerosos sistemas de catalisador já foram o objeto de estudos para a reação de desidratação do glicerol à acroleína.

30 Um processo é conhecido de uma Patente Francesa N° FR 695931 para preparar a acroleína a partir do glicerol e de acordo com o qual sais ácidos possuindo pelo menos três grupos funcionais ácidos, ou misturas

desses sais, são usados como catalisadores. A preparação desses catalisadores consiste na impregnação, por exemplo, com o fosfato de ferro, de pedra-pomes que foi reduzida a fragmentos do tamanho de ervilhas. De acordo com o ensinado na patente, o rendimento obtido com este tipo de catalisador
5 é maior do que 80 %.

Na Patente dos Estados Unidos N° US 2.558.520, a reação de desidratação é realizada na fase gasosa/líquida na presença de terras diatomáceas impregnadas com sais do ácido fosfórico, em suspensão em um solvente aromático. Um grau da conversão do glicerol à acroleína de 72,3 %
10 é obtido sob estas condições.

A Patente dos Estados Unidos N° US 5.387.720 descreve um processo para produzir acroleína pela desidratação do glicerol em fase líquida ou em fase gasosa em uma temperatura que varia até 340°C, sobre catalisadores sólidos ácidos que são definidos pela sua acidez Hammett. Os catalisadores devem ter uma acidez Hammett abaixo de +2 e preferivelmente
15 abaixo de -3. Estes catalisadores correspondem, por exemplo, a materiais silicosos naturais ou sintéticos, tais como mordenita, montmorilonita e zeólitos ácidos; suportes, tais como óxido ou materiais silicosos, por exemplo, alumina (Al_2O_3), óxido de titânio (TiO_2), coberto por ácidos inorgânicos monobásicos, dibásicos ou tribásicos; óxidos ou óxidos mistos, tal como gama-alumina, $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ óxido misto, ou heteropoliácidos. O uso desses catalisadores permitiria resolver o problema da formação de produtos secundários gerados com os catalisadores do tipo fosfato de ferro descritos no documento acima mencionado FR 695.931.
20

De acordo com Pedido Internacional WO2006/087084, os catalisadores sólidos fortemente ácidos cuja acidez Hammett H_0 está entre -9 e -18 têm uma atividade catalítica forte para a reação de desidratação do glicerol à acroleína e são desativados menos rapidamente.
25

Contudo, os catalisadores recomendados na técnica anterior para produzir a acroleína a partir do glicerol geralmente levam à formação de subprodutos, tais como hidroxipropanona, propanaldeído, acetaldeído, acetona, produtos de adição da acroleína ao glicerol, produtos de policondensa-
30

ção de glicerol, éteres cíclicos de glicerol, mas também fenol e compostos poliaromáticos que se originam da formação do coque sobre o catalisador e o porquê da sua desativação. A presença dos subprodutos na acroleína, especialmente o propanaldeído, traz numerosos problemas para a separação da acroleína e necessita de etapas de separação e purificação que levam a altos custos para a recuperação da acroleína purificada. Além disso, quando a acroleína é usada para produzir ácido acrílico, o propanaldeído presente pode ser oxidado ao ácido propiônico que é difícil de se separar do ácido acrílico, especialmente por destilação. Esta impureza que está presente reduz muito o campo da aplicação da acroleína produzida pela desidratação do glicerol.

A empresa do requerente, por isso, procurou melhorar a produção da acroleína a partir do glicerol, usando catalisadores mais seletivos que permitam obter altos rendimentos de acroleína e que tenham uma atividade de longa duração. No campo dos catalisadores, a Patente Francesa N° FR 2657792 descreve um catalisador da fórmula geral $FeP_xMe_yO_z$, em que:

- Me representa pelo menos um dos seguintes elementos: Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr e Ba;
- x tem um valor de 0,2 a 3,0;
- y tem um valor de 0,1 a 2,0; e
- z é a quantidade de oxigênio ligado com outros elementos e que corresponde ao seu estado de oxidação,

este catalisador que é combinado com um suporte, caracterizado pelo fato que disse que o dito suporte é um suporte macroporoso completamente impregnável que tem uma área superficial específica menor do que ou igual a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poro entre 0,2 e $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ e um diâmetro de poro médio maior do que ou igual a 1 micron, e que o material ativo é depositado na superfície de todos os poros do dito suporte, o dito catalisador estando na forma de grãos de suporte impregnados com o material ativo, que possuem um tamanho entre 0,5 e 10 mm.

A Patente Francesa N° FR 2498475 ensina a usar um suporte de catalisador ao qual um fosfato foi acrescentado por mistura física com o

catalisador que contém um fosfato, permitindo assim resolver em parte o problema da extração de fosfato durante o uso do catalisador na preparação do ácido metacrílico do ácido isobutírico e oxigênio.

O WO2007/058221 descreve um processo para produzir a acroleína pela reação de desidratação da glicerina em fase gasosa na presença do heteropoliácido usado como um catalisador ácido sólido. O heteropoliácido é aquele dos elementos do Grupo 6, tais como ácido tungstosilícico, ácido tungstofosfórico e ácido fosfomolibdico. Estes heteropoliácidos são suportados no transportador de sílica de poro de bi-elemental e produzem a acroleína com um rendimento de 86 %. Esta reação de desidratação da glicerina, contudo, é realizada sem gás de oxidação, mas usando a corrente de nitrogênio de utilização como gás transportador, então aquela deposição de carbono aumenta seriamente e assim há um problema de deterioração da estabilidade, da atividade e da seletividade do catalisador com o tempo.

Tsukida *et al.* "Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropolyacid" *CATALYSIS COMMUNICATIONS*, volume 8, nº 9, 21 de julho de 2007, páginas 1349 - 1353, e Chai. *et al.*, "Sustainable production of acrolein: gas phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂", *GREEN CHEMISTRY*, volume 10, 2008, pp.1087-1093, e Chai *et al.*, "Sustainable production of acrolein: preparation and characterization of zirconia - supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas phase dehydration of glycerol", *APPLIED CATALYST A: GENERAL*, volume 353, 2009, pp.213-222 divulgam que a sílica ou o heteropoli ácido suportado pela zircônia são eficazes como um catalisador para a desidratação do glicerol.

No WO2006/087083, o oxigênio é introduzido para evitar a degradação do catalisador na reação em fase gasosa da glicerina. No WO2006/087084, é usado o catalisador que possui a força ácida de H₀ de -9 a -18. Vários catalisadores ácidos sólidos, tais como ácido fosfórico / zircônia, Nafion / sílica, ácido sulfúrico / zircônia, tungstênio / zircônia são usados nos exemplos e o rendimento mais alto da acroleína de 74 % foi obtido quando foi usado o catalisador de zircônia tungsteniada.

Contudo, não há nenhum catalisador utilizável em escala industrial com elevado desempenho.

Os inventores do presente pedido fizeram diversos estudos para resolver os problemas e encontraram que a acroleína e o ácido acrílico podem ser produzidos com alto rendimento usando o sal do heteropoliácido, no qual os prótons em um heteropoliácido são trocados, pelo menos parcialmente, com pelo menos um cátion selecionado de elementos que pertençam do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos, e concluíram a presente invenção.

Um objeto da presente invenção é fornecer um processo para produzir acroleína e ácido acrílico a partir da glicerina, que é um material não derivado do petróleo, com um alto rendimento.

Sumário da Invenção.

A presente invenção é caracterizada pelas seguintes características de (1) a (16) tomadas separadamente ou em combinação:

(1) processo para preparar a acroleína pela desidratação da glicerina, realizado na presença de um catalisador compreendendo como um componente principal, pelo menos um composto no qual os prótons em um heteropoliácido são trocados, pelo menos parcialmente, com pelo menos um cátion selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos.

(2) O sal do heteropoliácido é representado pela fórmula geral (1):



em que:

H é hidrogênio,

A é pelo menos um cátion selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos exceto o hidrogênio,

X é P ou Si,

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

Pb,

Z é pelo menos um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn e Pb, e a, b, c e d estando nas seguintes faixas de variação:

5 $0 \leq a < 9$

$$0 < b \leq 9$$

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

$$0 \leq d < 12$$

10 e é um número determinado pelos números de oxidação dos elementos e

n é qualquer número positivo (incluindo 0) correspondendo ao número de moléculas de água no catalisador.

(3) O cátion é pelo menos um cátion de metal alcalino.

(4) O metal alcalino é o céσιο.

15 (5) O heteropoliácido é um heteropoliácido contendo pelo menos um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo e V.

20 (6) O processo no qual outro composto de pelo menos um elemento selecionado dos elementos que pertencem do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos é usado além dos ditos sais do heteropoliácido.

(7) O catalisador é suportado em um transportador.

25 (8) O catalisador é preparado por um método compreendendo as etapas de acrescentar uma solução de pelo menos um metal selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou "ônio" para uma solução do heteropoliácido, e de incinerar a mistura sólida resultante.

(9) A calcinação sendo realizada sob uma atmosfera de ar, gás inerte ou uma mistura de oxigênio e gás inerte.

30 (10) A calcinação sendo realizada em uma temperatura de 150 a 900 °C durante de 0,5 a 10 horas.

(11) O processo é realizado na presença de oxigênio molecular.

(12) O processo é realizado na presença de um gás contendo

propileno.

(13) O processo é realizado em um reator do tipo trocador de calor de placas ou em um reator do tipo leito fixo ou em um reator do tipo leito fluidizado ou em um leito fluidizado circulante ou em um leito móvel.

5 (14) A acroleína resultante preparada pelo processo de acordo com a presente invenção pode ser também oxidada para produzir o ácido acrílico.

10 (15) Um processo para preparar o ácido acrílico a partir do glicerol compreende uma primeira etapa da reação de desidratação do glicerol à acroleína, na qual é implementada uma etapa intermediária de condensação parcial da água e dos subprodutos pesados provenientes da etapa de desidratação.

15 (16) O processo de acordo com a presente invenção pode ser usado em uma segunda etapa seguinte de amoxidação da acroleína à acrilonitrila, para que a acroleína resultante preparada pela presente invenção seja eficazmente utilizada.

Descrição das Modalidades Preferidas.

20 O catalisador de desidratação de acordo com a presente invenção é usado na desidratação da glicerina para produzir a acroleína e o ácido acrílico e compreende um composto no qual os prótons de um heteropoliácido são trocados, pelo menos parcialmente, com pelo menos um cátion selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos.

25 O heteropoliácido é conhecido e tem uma diversidade de estruturas, tal como do tipo Keggin, do tipo Dawson e do tipo Anderson e possui geralmente um alto peso molecular tal como de 700 a 8.500. O complexo de dímero do heteropoliácido também está incluído na presente invenção.

30 O sal metálico ácido dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos é usado na presente invenção. O sal pode ser sais de sódio, potássio, rubídio, célio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, escândio, ítrio, lantanídeo, titânio, zircônio, háfnio, cromo, manganês, rênio, ferro, rutênio, ósmio, cobalto, níquel, paládio, platina, co-

bre, prata, ouro, zinco, gálio, tálio, germânio, estanho, chumbo, bismuto e telúrio. Os sais "ônio" do ácido heteropoliácido podem ser sais de amina, sais de amônio, sais fosfônios e sais sulfônio.

O catalisador de desidratação para produzir acroleína e ácido acrílico a partir da glicerina de acordo com a presente invenção compreende preferivelmente um sal ou os sais do heteropoliácido compreendendo pelo menos um elemento selecionado de um grupo compreendendo W, Mo e V.

Os íons da forma oxiácido do molibdênio e do tungstênio em água e os oxiácidos resultantes polimerizam para formar o polioxiácido de alto peso molecular. A polimerização prossegue não somente entre a mesma espécie de oxiácidos, mas também com outras espécies de oxiácidos. O heteropoliácido é um poliácido que possui uma estrutura polinuclear obtida pela condensação de mais de duas espécies de tais oxiácidos. Chama-se um átomo que forma um oxiácido central de "heteroátomo", enquanto os átomos que formam oxiácidos que rodeiam o oxiácido central e obtidos pela polimerização são chamados de "poliátomos". O heteroátomo pode ser silício, fósforo, arsênio, enxofre, ferro, cobalto, boro, alumínio, germânio, titânio, zircônio, cério e cromo. Entre eles, o fósforo e o silício são preferíveis. Os poliátomos podem ser molibdênio, tungstênio, vanádio, nióbio e tântalo. Entre eles, o molibdênio e o tungstênio são preferíveis. As formas salinas dos heteropoliácidos são usadas na presente invenção como catalisadores de desidratação da glicerina. O heteropoliácido pode ser ácido tungstofosfórico, ácido tungstossilício, ácido fosfomolibdico e ácido silicomolibdico. O heteropoliácido pode ser um tipo coordenado misturado compreendendo fósforo ou silício como o heteroátomo e molibdênio e tungstênio como os poliátomos, um tipo coordenado misturado de molibdênio e tungstênio, um tipo coordenado misturado compreendendo tungstênio e vanádio, ou um tipo coordenado misturado compreendendo vanádio e tungstênio. Em uma modalidade preferida, o catalisador de desidratação da glicerina de acordo com a presente invenção consiste principalmente em um composto no qual pelo menos uma parte dos prótons no heteropoliácido é trocada com pelo menos um cátion de metal alcalino. O metal alcalino é preferivelmente o céσιο. Este ca-

talizador de desidratação da glicerina de tipo permite produzir a acroleína e o ácido acrílico com alto rendimento. Em uma modalidade preferida, pelo menos uma parte dos prótons no heteropoliácido é trocada com o céσιο e uma parte dos prótons restantes no heteropoliácido é trocada pelo menos parcialmente com pelo menos um cátion selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos diferentes do céσιο. Este tipo de catalizador de desidratação da glicerina também é eficaz para produzir a acroleína e o ácido acrílico com alto rendimento. A resistência à água é melhorada trocando parte dos prótons contidos no heteropoliácido com o céσιο, para que a vida do catalizador seja melhorada em comparação com os heteropoliácidos correspondentes que são inerentemente solúveis em água.

O composto usado na presente invenção pode ser preparado pelas técnicas conhecidas. Por exemplo, uma solução aquosa do heteropoliácido é primeiramente preparada. Se necessário, a água contida no heteropoliácido na forma de água de adsorção e/ou de cristalização pode ser retirada parcialmente ou perfeitamente sob vácuo ou pela secagem por aquecimento para preparar a solução aquosa do heteropoliácido. À solução aquosa do heteropoliácido, é acrescentada uma solução aquosa de haleto, carbonato, acetato, nitrato, oxalato, fosfato ou sulfato do metal ou sal "ônio". De uma mistura resultante, um componente sólido é separado pelo tratamento adequado, tal como secagem por evaporação, filtração e secagem a vácuo. O componente sólido resultante é finalmente incinerado ou calcinado para obter o catalizador da reação de desidratação da glicerina de acordo com a presente invenção.

Uma quantidade do cátion a ser trocado na solução aquosa de sal mineral é determinada de tal maneira que uma carga elétrica do cátion a ser acrescentado fica igual a ou menor que uma carga elétrica do heteropoliânion. Por exemplo, quando um cátion com cargas +1 é acrescentado a um heteropoliânion com cargas -3, o cátion é acrescentado em uma quantidade igual a ou menor que 3 equivalente ao heteropoliânion. Quando um cátion com cargas +3 é acrescentado a um heteropoliânion com carga -3, o cátion

é acrescentado em uma quantidade igual a ou menor que 1 equivalente ao heteropoliânion. Quando uma pluralidade de cátions é introduzida, as quantidades dos respectivos cátions são determinadas de tal maneira que a carga elétrica total dos cátions fica igual a ou menor que uma carga elétrica do heteropoliânion. Se uma quantidade de uma solução aquosa de sal inorgânico ou uma proporção do cátion (cátions) a ser trocado com prótons for excessiva, a atividade do catalisador é prejudicada, os rendimentos de acroleína e ácido acrílico são reduzidos, ou a vida do catalisador é encurtada.

O catalisador de acordo com a presente invenção usado na reação de desidratação da glicerina pode estar em uma forma de anidrido ou de hidrato. De fato, eles podem ser usados depois do pré-tratamento de incineração e secagem a vácuo ou sem pré-tratamento.

A calcinação pode ser realizada em ar ou sob gás inerte, tal como nitrogênio, hélio e argônio ou sob uma atmosfera de uma mistura gasosa de oxigênio e gás inerte, normalmente em um forno, tal como forno tipo mufla, forno rotativo, forno de leito fluidizado. O tipo do forno não é especialmente limitado. A calcinação pode ser realizada até em um tubo de reação que é usado para a reação de desidratação de glicerina. A temperatura de incineração é habitualmente de 150 a 900 °C, preferivelmente de 200 a 800 °C e mais preferivelmente de 200 a 600 °C. A calcinação é continuada normalmente durante 0,5 a 10 horas.

Em uma variação, o catalisador de desidratação da glicerina de acordo com a presente invenção contém também pelo menos um composto do elemento que pertence do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos além do sal do heteropoliácido. O composto dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos pode ser um sal metálico ou um sal "ônio". O sal metálico pode ser um sal de telúrio, platina, paládio, ferro, zircônio, cobre, cério, prata e alumínio. Os sais "ônio" podem ser sais de amina, sais de amônio, sais fosfônios e sais de sulfônio. O sal metálico ou o sal "ônio" pode ser preparado de materiais tais como nitratos, carbonato, sulfato, acetato, óxido e haletos dos metais ou dos denominados "ônio", mas não são limitados aos mesmos. Uma proporção do

sal metálico é 0,01 a 60 % em peso, preferivelmente de 0,01 a 30 % em peso em termos dos sais metálicos ou do sal "ônio" em relação ao sal heteropoliácido.

O catalisador de desidratação mais preferido da glicerina é um composto possuindo a seguinte composição representada pela fórmula geral (1):



em que:

H é hidrogênio,

A é pelo menos um cátion selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos exceto o hidrogênio,

X é P ou Si,

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

Z é pelo menos um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn e Pb, e a, b, c e d estando nas seguintes faixas de variação:

$$0 \leq a < 9$$

$$0 < b \leq 9$$

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

$$0 \leq d < 12$$

e é um número determinado pelos números de oxidação dos elementos e

n é qualquer número positivo (incluindo 0) correspondendo ao número de moléculas de água no catalisador.

No catalisador de desidratação da glicerina de acordo com a presente invenção, o composto acima mencionado pode ser suportado sobre um transportador ("catalisador suportado"). Os exemplos do transportador são a sílica, a diatomácea terrosa, a alumina, a alumina de sílica, a magnésia de sílica, a zircônia, a titânia, a magnésia, o zeolito, o carbetto de silício e

o carbono. O catalisador pode ser suportado em um transportador único ou um complexo ou em uma mistura de pelo menos dois transportadores. Suportando o material ativo sobre o transportador, os componentes ativos podem ser usados eficazmente. Uma quantidade do sal heteropoliácido é de 5 a 200 % em peso, preferivelmente de 5 a 150 % em peso em relação ao peso do transportador.

Em uma variação, no lugar de suportar o composto no qual os prótons em um heteropoliácido são trocados com pelo menos um cátion selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos, é possível efetuar tal operação onde o heteropoliácido é aplicado primeiramente sobre um transportador e depois a troca com o cátion é realizada.

O catalisador pode ter qualquer forma e pode ser em grânulo ou pó. No caso de reações em fase gasosa, contudo, é preferível moldar o catalisador em uma forma de esfera, pílulas, cilindro, cilindro oco, bar ou similares, opcionalmente com a adição de um auxiliar de moldagem. O catalisador pode ser conformado nas configurações acima juntamente com transportadores e agentes auxiliares opcionais. O catalisador moldado pode ter um tamanho de partícula, por exemplo, de 1 a 10 mm para um leito fixo e de menos que 1 mm para um leito fluidizado.

A reação de desidratação da glicerina de acordo com a presente invenção pode ser realizada em fase gasosa ou na fase líquida, e a fase gasosa é preferida. A reação em fase gasosa pode ser realizada em vários reatores, tais como leito fixo, leito fluidizado, leito circulante fluidizado e leito móvel. Entre eles, o leito fixo e o leito fluidizado são preferíveis. A regeneração do catalisador pode ser realizada fora ou dentro do reator. O catalisador é regenerado em gás contendo ar ou gás contendo oxigênio, ou em gás contendo hidrogênio. No caso da reação em fase líquida, podem ser usados os reatores habituais do tipo geral para reações líquidas para catalisadores sólidos. Como a diferença de ponto de ebulição entre a glicerina (290 °C) e a acroleína (53°C) e o ácido acrílico é grande, a reação é realizada preferivelmente em temperaturas relativamente inferiores para extrair por destilação

continuamente a acroleína.

A temperatura de reação para produzir acroleína e ácido acrílico pela desidratação da glicerina em fase gasosa é realizada preferivelmente em uma temperatura de 450 °C a 200 °C. Se a temperatura for inferior a 200 °C, a vida útil do catalisador será encurtada devido à polimerização e à carbonização da glicerina e dos produtos da reação porque o ponto de ebulição da glicerina é alto. Ao contrário, se a temperatura exceder 450 °C, a seletividade da acroleína e do ácido acrílico será baixada devido ao incremento em reações paralelas e reações sucessivas. Por isso, a temperatura de reação mais preferida é de 250 °C a 350 °C. A pressão não é especialmente limitada, mas é preferivelmente mais baixa do que 5 atm e mais preferivelmente mais baixa do que 3 atm. Sob pressões mais altas, a glicerina gaseificada será reliquefeita e a deposição de carbono será promovida pela pressão mais alta de modo que a vida do catalisador seja encurtada.

Uma taxa de alimentação de um gás de reagente é preferivelmente de 500 a 10.000 h⁻¹ em termos da velocidade espacial GHSV (velocidade espacial horária de gás). Se a GHSV ficar inferior a 500 h⁻¹, a seletividade será baixada devido a reações sucessivas. Ao contrário, se a GHSV exceder 10.000 h⁻¹, a conversão será reduzida.

A temperatura reacional da reação em fase líquida é preferivelmente de 150 °C a 350 °C. A seletividade será prejudicada sob temperaturas inferiores embora a conversão seja melhorada. A pressão de reação não é especialmente limitada, mas a reação pode ser realizada, se necessário, sob uma condição pressurizada de 3 atm a 70 atm.

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

O processo de acordo com a presente invenção é realizado pre-

ferivelmente na presença de oxigênio molecular. O oxigênio molecular pode estar na forma de ar ou na forma de uma mistura de gases contendo o oxigênio molecular. A presença de oxigênio reduz a formação de compostos aromáticos, tais como fenol e subprodutos, tais como propanalaldeído e acetona ou de hidroxipropanona.

No processo da invenção, o gás de reagente também pode conter outro gás, tal como nitrogênio, argônio, gás carbônico, dióxido de enxofre.

O processo de acordo com a presente invenção pode ser realizado na presença de um gás contendo propileno. De fato, o processo de acordo com a presente invenção é vantajosamente realizado na presença de um gás de reação emitido por uma oxidação do propileno à acroleína. Este gás de reação é geralmente uma mistura não reagida de propileno, propano inicialmente presente no propileno, gás inerte, vapor de água, oxigênio, CO, CO₂, subprodutos, tais como ácido acrílico, ácido ou similares.

De acordo com uma modalidade específica da invenção, o processo é realizado em um reator do tipo trocador de calor de placas. Este reator consiste em placas que formam entre elas canais de circulação que podem conter um catalisador. Esta tecnologia tem muitas vantagens quanto a troca de calor, associada com a alta capacidade de troca de calor. Assim, este tipo do reator é particularmente adequado para retirar facilmente o calor no caso de reações exotérmicas, ou para fornecer calor nas fases de iniciação das reações ou no caso de reações endotérmicas. Mais particularmente, este reator permite aquecer ou esfriar o catalisador. A troca de calor é particularmente eficiente com a circulação de um líquido trocador de calor pelo sistema. As placas podem ser montadas em módulos, o que dá maior flexibilidade, seja em relação ao tamanho do reator, a sua manutenção ou à substituição do catalisador. Os sistemas que podem ser adequados para o processo da invenção são, por exemplo, os reatores descritos nos documentos EP 995491 ou EP 1147807, o conteúdo dos quais é incorporado aqui pela referência.

Estes reatores são particularmente adequados para a conversão

catalítica do meio reação, especificamente meios gasosos de reação, tais como os usados na presente invenção. O trocador de calor de placas usado para a preparação de (meta)acroleína ou ácido (meta)acrílico via a oxidação catalítica de C3 ou C4 precursores, descritos no documento US 5 2005/0020851, também pode ser adequado para o processo de acordo com a presente invenção.

A acroleína resultante preparada pelo processo de acordo com a presente invenção pode ser também oxidada para produzir o ácido acrílico.

Em uma modalidade preferida de acordo com a presente invenção, um processo para preparar o ácido acrílico a partir do glicerol compreende uma primeira etapa da reação de desidratação do glicerol à acroleína, na qual é implementada uma etapa intermediária de condensação parcial de água e dos subprodutos pesados provenientes da etapa de desidratação. De fato, a presença da água no reator de desidratação serve para promover a reação de desidratação de glicerol em fase gasosa limitando a desativação do catalisador de desidratação. Este processo de sintetizar o ácido acrílico a partir do glicerol pode superar os inconvenientes de métodos anteriores, permitindo o uso de soluções aquosas diluídas de glicerol que melhoram a reação de desidratação sendo econômicas. A solução fornecida pela invenção constitui uma otimização entre a quantidade de água alimentada no primeiro estágio do reator de desidratação e a quantidade de água introduzida no segundo estágio do reator de oxidação. A solução consiste em condensar pelo menos parcialmente a água presente na corrente proveniente da reação de desidratação da solução aquosa de glicerol, para impedir, de um lado, que o segundo catalisador da etapa seja desativado demasiadamente rápido, e de outro lado, evitar que a solução do ácido acrílico produzida seja demasiado diluída. Mais precisamente, a presente invenção se refere a um método para preparar o ácido acrílico a partir de uma solução aquosa do glicerol, compreendendo uma primeira etapa da desidratação do glicerol à acroleína, realizada em fase gasosa na presença de um catalisador e sob uma pressão entre 100 KPa e 500 KPa (1 e 5 bar), e uma segunda etapa de oxidação da acroleína ao ácido acrílico, em que é implementada uma etapa

intermediária, que consiste em condensar, pelo menos parcialmente, a água e os subprodutos pesados presentes na corrente que emana da primeira etapa de desidratação. A expressão "condensar pelo menos em parte" significa que de 20 % a 95 %, preferivelmente de 40 % a 90 %, da água presente na corrente que emana da primeira etapa são retirados na etapa intermediária antes da corrente ser enviada ao segundo estágio do reator.

O processo de acordo com a presente invenção pode ser usado vantajosamente seguindo uma segunda etapa da amoxidação da acroleína à acrilonitrila, para que a acroleína resultante preparada pela presente invenção seja eficazmente utilizada.

Agora, a presente invenção será explicada detalhadamente com referência a exemplos ilustrativos, mas a presente invenção não deve ser limitada ao que está descritos nos seguinte exemplos. Nos seguintes Exemplos e Exemplos Comparativos, "%" significa "% molar".

15 Exemplo 1.

O sal de céσιο do ácido tungstofosfórico (CsPW) foi preparado de acordo com a JP-AI-4-139149. A saber, 50 g do ácido tungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $n =$ aproximadamente 30, um produto da *Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd*) foram dissolvidos em 20 ml de água pura para obter uma solução aquosa do ácido tungstofosfórico. Em um copo grande separado, 7,19 g de nitrato de céσιο ($CsNO_3$, Kishida Chemical Co., Ltd) foram dissolvidos em 60 ml de água para obter uma solução aquosa do nitrato de céσιο. A solução aquosa do nitrato de céσιο foi acrescentada sob agitação gota a gota por meio de uma bureta à solução aquosa do ácido tungstofosfórico. A lama branca foi gerada no instante de cada gota.

A lama resultante foi tratada em evaporador rotativo sob vácuo a 60 °C para obter o pó branco. Este pó então foi seco a 150 °C durante 6 horas em um forno na pressão ambiente. Então, o pó resultante foi incinerado sob ar a 250 °C durante 3 horas usando um forno tipo mufla para obter um catalisador (CsPW) de sal de céσιο do ácido tungstofosfórico que tem uma composição (proporções em materiais; daqui por diante, o termo composição tem a mesma significação): $H_{0,5}Cs_{2,5}PW_{12}O_{40}$.

O catalisador foi avaliado em um reator de leito fixo operado sob pressão ambiente em um leito fixo. A saber, o catalisador em pó resultante foi compactado e depois triturado. As partículas trituradas foram passadas por peneiras para obter partículas possuindo um tamanho de partícula de 9 a 12 mesh. 10 centímetros cúbicos dos grânulos ou partículas de catalisador foram empacotados em um tubo de reação SUS (diâmetro de 10 mm).

Uma solução aquosa da glicerina (uma concentração de 20 % em peso) foi alimentada a um evaporador em uma taxa de fluxo de 21 g/h por bombeamento de modo que a glicerina fosse gaseificada a 300 °C. A glicerina gaseificada resultante foi passada pelo catalisador de leito fixo juntamente com o ar. O catalisador de leito fixo foi aquecido em uma temperatura de 260 °C a 350 °C. O gás de alimentação tinha a seguinte composição em % molar: glicerina: oxigênio: nitrogênio: água = 4,2: 2,2: 8,1: 85,5. GHSV foi 2.445 h⁻¹.

Os produtos foram condensados em um condensador e quantitativamente analisados por um cromatógrafo a gás (produto da GL Science, GC-4000, coluna DB-WAX). As proporções de produtos foram corrigidas em fatores a partir dos resultados do cromatógrafo a gás para determinar as quantidades absolutas dos produtos e calcular a conversão (%) do material (a conversão da glicerina), a seletividade da substância objetivada (a seletividade para a acroleína) e o rendimento da substância objetivada (rendimento da acroleína) a partir de uma quantidade alimentada de glicerina, uma quantidade da glicerina permaneceu e as quantidades dos produtos pelas seguintes equações:

a conversão (%) do material = 100 * (o número de mols do material reagido / o número de mols do material fornecido).

A seletividade (%) da substância objetivada = 100 * (o número de mols da substância objetivada obtida / o número de mols do material reagido).

O rendimento (%) da substância objetivada = 100 * (o número de mols da substância objetivada obtida / o número de mols do material alimentado).

O resultado é mostrado na tabela 1.

Exemplo 2.

5 O procedimento do exemplo 1 foi repetido exceto que 5,44 g do nitrato de rubídio (RbNO_3) (Mitsuwa Chemicals Co, Ltd) foi usado em vez do nitrato de céσιο (CsNO_3) para preparar um catalisador de sal de rubídio do ácido tungstofosfórico (RbPW) tendo uma composição: $\text{H}_{0,5}\text{Rb}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 1.

Exemplo 3.

10 O procedimento do exemplo 1 foi repetido exceto que 3,22 g do cloreto de cálcio di-hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (*Wako Pure Chemical Industries, Ltd*) foi usado em vez do nitrato de céσιο (CsNO_3) para preparar um catalisador de sal de cálcio do ácido tungstofosfórico (CaPW) tendo uma composição: $\text{Ca}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

15 A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 1.

Exemplo 4.

20 O procedimento do exemplo 1 foi repetido exceto que 5,96 g do nitrato férrico (III) nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd) foram usados em vez do nitrato de céσιο (CsNO_3) para preparar o sal de ferro do ácido tungstofosfórico um catalisador (FePW) de sal de cálcio do ácido tungstofosfórico que tem uma composição: $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$. A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que exemplo 1.

Exemplo 5.

25 O procedimento do exemplo 1 foi repetido exceto que 3,57 g de oxiclreto de zircônio octa-hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (*Wako Pure Chemical Industries, Ltd*) foram usados em vez do nitrato de céσιο (CsNO_3) para preparar o sal de zircônio do ácido tungstofosfórico (ZrPW) tendo uma composição: $\text{Zr}_{0,75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

30 A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 1.

Exemplo 6.

O procedimento do exemplo 1 foi repetido exceto que 6,34 g do nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (*Wako Pure Chemical Industries, Ltd*) foram usados em vez do nitrato de céσιο (CsNO_3) para preparar o sal de lantânio do ácido tungstofosfórico (LaPW) tendo uma composição: $\text{LaPW}_{12}\text{O}_{40}$.

5 A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 1.

Exemplo 7.

O procedimento do exemplo 1 foi repetido exceto que 3,53 g do cloreto de háfnio (HfCl_4) (*Wako Pure Chemical Industries, Ltd*) foram usados
10 em vez do nitrato de céσιο (CsNO_3) para preparar o sal de háfnio do ácido tungstofosfórico (HfPW) tendo uma composição: $\text{Hf}_{0,75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que exemplo 1.

Exemplo 8.

15 O sal de bismuto do ácido tungstofosfórico (BiPW) foi preparado de acordo com a JP-AI-4-139149 e a JP-A1-2006-110539. A saber, 50 g do ácido tungstofosfórico ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_n\text{H}_2\text{O}$, $n =$ aproximadamente 30, produto da *Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd*) foram dissolvidos em 20 ml de água pura para obter uma solução aquosa do ácido tungstofosfórico. Em
20 um copo grande separado, 28,3 ml de solução aquosa a 60 % do ácido nítrico e 117,6 ml de água foram acrescentados a 7,09 g do nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, (*Kishida Chemical Co., Ltd*). A solução aquosa resultante do nitrato de bismuto foi acrescentada sob agitação gota a gota por meio de uma bureta à solução aquosa do ácido tungstofosfórico. A lama branca amarelada foi gerada no instante de cada gota.
25

A lama resultante foi seca por evaporador rotativo sob vácuo a 60 °C para obter um pó branco. Este pó então foi seco a 150 °C durante 6 horas em um forno na pressão ambiente. Então, o pó resultante foi incinerado ao ar a 250 °C durante 3 horas usando um forno tipo mufla para obter um
30 catalisador de sal de bismuto do ácido tungstofosfórico (BiPW) tendo uma composição: $\text{BiPW}_{12}\text{O}_{40}$.

Exemplo 9.

Na preparação do sal de céσιο do heteropoliácido no exemplo 1, o ácido tungstosilícico foi usado em vez do ácido tungstofosfórico para preparar o sal de céσιο do ácido tungstosilício (CsSiW).

5 A saber, 50 g do ácido tungstosilícico (produto da *Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd*) foram dissolvidos em 20 ml de água pura para obter uma solução aquosa do ácido tungstosilícico. Em um copo grande separado, 7,43 g do nitrato de céσιο (CsNO₃, Kishida Chemical Co., Ltd) foram dissolvidos em 60 ml de água para obter uma solução aquosa do nitrato de céσιο. A solução aquosa do nitrato de céσιο foi acrescentada sob agitação
10 gota a gota por meio de uma bureta à solução aquosa do ácido tungstosilícico. A lama branca foi gerada no instante de cada gota.

A lama resultante foi tratada em evaporador rotativo sob vácuo a 60 °C para obter o pó branco. Este pó então foi seco a 150 °C durante 6 horas em um forno sob pressão ambiente. Então, o pó resultante foi incinerado
15 ao ar a 250 °C durante 3 horas usando um forno tipo mufla para obter o sal de céσιο do ácido tungstosilícico (CsSiW) tendo uma composição: H₁₅Cs_{2,5}SiW₁₂O₄₀.

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que exemplo 1.

20 Exemplos Comparativos 1 a 3.

Para comparar-se com os sais do heteropoliácido, o heteropoliácido sozinho foi usado e avaliado.

Nos exemplos comparativos 1 a 3, como heteropoliácido, o ácido tungstofosfórico (H₃[PW₁₂O₄₀] nH₂O, n = aproximadamente 30), ácido tungstosilícico (H₃[SiW₁₂O₄₀] nH₂O, n = aproximadamente 24) e ácido fosfomolibdico (H₃[PMo₁₂O₄₀] nH₂O, n = aproximadamente 30, produtos da *Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd*) foi usado e incinerado a 250 °C sob ar durante 3 horas no forno tipo mufla.

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 1.
30

Tabela 1.

	Catalisador	Temperatura da Reação (°C)	Conversão da Glicerina (%)	Rendimento da Acroleína (%)
Exemplo 1	CsPW	260	100	92,9
2	RbPW	280	100	91,2
3	CaPW	350	78,6	49,8
4	FePW	300	99,0	70,9
5	ZrPW	350	82,5	60,6
6	LaPW	300	95,0	65,6
7	HfPW	350	84,6	62,1
8	BiPW	320	85,7	60,9
9	CsSiW	280	100	93,1
Exemplo Comparativo 1	PW	320	74,0	54,8
2	SiW	350	73,4	50,2
3	PMo	260	91,3	16,3

Exemplo 10

Esse exemplo foi feito para mostrar que a acroleína pode ser produzida sem acrescentar oxigênio pelo processo de acordo com a presente invenção.

No exemplo, um reator tubular consistindo em um tubo de 85 cm de comprimento e com um diâmetro interior de 6 mm foi usado para realizar a reação de desidratação de glicerol em fase gasosa na pressão atmosférica. Este reator é colocado em uma câmara aquecida mantida na temperatura de reação, que é 30 °C. O catalisador foi moído e peletizado para obter partículas de 0,5 a 1,0 mm. 10 ml de catalisador são carregados no reator para formar um leito catalítico de 35 cm de comprimento. Este leito foi mantido na temperatura de reação durante 5 a 10 minutos antes de introduzir os reagentes. O reator foi alimentado com uma solução aquosa contendo 20 % em peso do glicerol por uma taxa de fluxo de alimentos média de 12 ml/h. A solução aquosa de glicerol foi vaporizada na câmara aquecida, e depois passada sobre o catalisador. O tempo de contato calculado foi de aproximadamente 2,9 segundos. A duração de um teste de catalisador foi aproxima-

damente 7 horas, que corresponde a aproximadamente a 80 ml da solução aquosa de glicerol passada sobre o catalisador. Depois da reação, os produtos são condensados em um coletor refrigerado com gelo esmagado. As amostras dos efluentes foram coletadas periodicamente. Para cada coleta de mostra, o fluxo foi interrompido e um fluxo suave de nitrogênio foi passado pelo reator para purgá-lo. O coletor na saída do reator então foi substituído, o fluxo de nitrogênio foi parado e o reator foi retornado ao fluxo do reagente. O teste foi continuado até que fosse observada uma desativação apreciável do catalisador.

10 Para cada experimento, a massa total de produtos que entram e saem foi medida, o que permitiu que um equilíbrio de massa fosse determinado. Similarmente os produtos formados foram analisados por cromatografia. Dois tipos de análise foram realizados:

15 - uma análise por cromatografia em uma coluna carregada (coluna FFAP de 2 m x 25,4 mm) em um cromatógrafo Carlo Erba equipado de um detector TCD. A análise quantitativa foi realizada com um padrão externo (2-butanona);

20 - uma análise por cromatografia em uma coluna capilar (coluna FFAP de 50 m x 0,25 mm) em um cromatógrafo HP6890 equipado de um detector FID com as mesmas amostras mantido a -15 °C.

25 O primeiro método foi particularmente adequado para a análise rápida dos produtos, e especialmente o rendimento da acroleína. O segundo método foi usado para ter uma análise mais exata de todos os subprodutos da reação. Além disso, as análises pelo GC-MS ou por cromatografia depois da silição foram realizadas para confirmar estes resultados. Os produtos assim quantificados foram o glicerol não reagido, a acroleína formada e os subprodutos, tais como hidroxipropanona, acetaldeído, propanaldeído, acetona e fenol.

30 No exemplo, a conversão de glicerol, a seletividade de acroleína e os rendimentos de vários produtos foram definidos como se segue:

$\text{conversão de glicerol (\%)} = 100 * \frac{\text{número de mols de glicerol restante}}{\text{número de mols de glicerol introduzido}}$;

rendimento de acroleína (%) = número de mols produzidos de acroleína / número de mols do glicerol introduzido;

seletividade de acroleína (%) = $100 * \text{número de mols da acroleína produzida} / \text{número de mols do glicerol reagido}$.

5 O rendimento de hidroxipropanona ou acetona foi calculado em relação ao rendimento de acroleína:

rendimento de acetaldeído (%) = $2/3 * \text{o número de mols de acetaldeído produzido} / \text{número de mols do glicerol introduzido}$,

10 rendimento de fenol (%) = $2 * \text{número de mols do fenol produzido} / \text{número de mols do glicerol introduzido}$.

Todos os resultados foram expressos como percentagem molar em relação ao glicerol introduzido.

15 O catalisador usado foi o sal de céσιο do ácido fosfotungstíco $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ disponível no mercado (um produto da *Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd*). 10 ml (25,34g) do catalisador foram carregados no reator. Os resultados são resumidos na tabela 2, abaixo:

Tabela 2.

Glicerol introduzido cumulativo (g)	8	16	24	31	41
Conversão do glicerol	83	56	49	42	57
Rendimento da acroleína	39,4	39,5	32,3	27,8	37,8
Seletividade para acroleína	47	70	66	66	66
Rendimento de hidroxipropanona	2-4	3,9	2,3	2,0	4,6
Rendimento de acetaldeído	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3
Rendimento de propanaldeído	3,2	2,1	0,4	1,0	3,5
Rendimento de acetona	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Rendimento de fenol	0,2	0,0	0,0	0,8	0,0
Balanço de massa (massa coletada/massa introduzida)	98,8	99,4	98,8	99,3	99,0
Balanço de produto quantificado (produtos do teste / glicerol introduzido)	62,0	89,4	86,3	89,2	88,8

O processo de acordo com a presente invenção no qual a glice-

rina é cataliticamente desidratada para preparar a acroleína e o ácido acrílico é muito vantajoso para usos industriais, porque a acroleína e o ácido acrílico podem ser produzidos com rendimento mais alto e com eficiência mais alta. De fato, a resistência à água é notavelmente melhorada e a desativação do catalisador pode ser suprimida eficazmente usando o sal do heteropoliácido de acordo com a presente invenção. Ao contrário, no caso do catalisador convencional de heteropoliácidos, a deterioração ou desativação dos catalisadores é séria em uma reação de desidratação da glicerina na fase gasosa que é realizada na presença de uma quantidade excessiva de água, tal reação utilizando uma solução aquosa da glicerina em baixa concentração como material de reação, ou em uma fase líquida na qual a água ou álcool inferior são usados como um meio de reação. Ainda mais, devido à melhora na resistência à água, também pode ser resolvido um problema de corrosão dos reatores que foi observado quando o catalisador ácido foi usado.

15 Exemplo 11.

 O pó do sal de céσιο do ácido tungstofosfórico ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) (um produto de *Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd*) foi incinerado sob ar a 250 °C durante 3 horas usando um forno tipo mufla para obter um catalisador.

20 O catalisador foi avaliado em um reator de leito fixo operado sob pressão ambiente em um leito fixo. A saber, o catalisador em pó resultante foi compactado e depois triturado. As partículas trituradas foram passadas por peneiras para obter partículas possuindo um tamanho de partícula de 9 a 12 mesh. 10 centímetros cúbicos dos grânulos de catalisador ou partículas foram empacotados em um tubo de reação SUS (diâmetro de 20 mm).

 Uma solução aquosa da glicerina (uma concentração de 30 % em peso) foi alimentada a evaporador por uma taxa de fluxo de 21 g/h por bombeamento para que a glicerina fosse gaseificada a 300 °C. A glicerina gaseificada resultante foi passada pelo catalisador de leito fixo juntamente com o ar. O catalisador de leito fixo foi aquecido em uma temperatura de 260 °C a 350 °C. O gás de alimentação tinha a seguinte composição em % molar: glicerina: oxigênio: nitrogênio: água = 6,3 : 4,0 : 14,9 : 74,8. A GHSV foi

2.445 h⁻¹.

Os produtos foram analisados e a conversão (%) do material (conversão da glicerina), a conversão do material (glicerina), a seletividade de substâncias objetivadas (seletividade da acroleína e seletividade do ácido acrílico) e o rendimento da substâncias objetivada (rendimento da acroleína e rendimento do ácido acrílico) foram calculadas pelo mesmo método que o exemplo 1. O resultado é mostrado na tabela 3.

Exemplo 12.

50 g de sal de césio do ácido tungstofosfórico (Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀) (um produto de *Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd*) foram acrescentados com 80 ml de água pura. Em um copo grande separado, 0,008 g de cloroplatina hexa-hidratada (H₂PtCl₆.6H₂O) (*Wako Pure Chemical Industries, Ltd*) foram dissolvidos em 0,5 ml de água para obter uma solução que depois foi acrescentada sob agitação gota a gota a uma solução branca do sal de césio do ácido tungstofosfórico usando uma bureta.

A lama resultante foi tratada em evaporador rotativo sob vácuo a 60°C para obter o pó branco. Este pó então foi seco a 150°C durante 6 horas em um forno na pressão ambiente. Depois, o pó resultante foi incinerado ao ar a 250°C durante 3 horas usando um forno tipo mufla para obter um catalisador (Pt-CsPW) de platina acrescentada ao sal de césio do ácido tungstofosfórico que tem a seguinte composição: Pr_{0,001}H_{0,5}Cs_{2,5}PW₁₂O₄₀.

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 11. O resultado é mostrado na tabela 3.

Exemplo 13.

O procedimento do Exemplo 12 foi repetido exceto que 0,492 g do nitrato de ferro nona-hidratado (Fe(NO₃)₃ .9H₂O) (NIHON KAGAKU SANGYO CO, LTD.) foi usado em vez dos hexa-hidratos de cloroplatina (H₂PtCl₆.6H₂O) para preparar um catalisador do sal do ácido tungstofosfórico acrescentado de ferro (Fe-CsPW) tendo uma composição: Fe_{0,08}H_{0,26}Cs_{2,5}PW₁₂O₄₀.

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 11. O resultado é mostrado na tabela 3.

Exemplo 14.

O procedimento do exemplo 12 foi repetido exceto que 0,488 g do nitrato de cromo nona-hidratado ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (*Wako Pure Chemical Industries, Ltd*) foram usados em vez dos hexa-hidratos de cloropatrina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para preparar um catalisador de sal do ácido tungstofosfórico acrescentado de ferro (Cr-CsPW) tendo uma composição: $\text{Cr}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 11. O resultado é mostrado na tabela 3.

10

Exemplo 15.

O procedimento do exemplo 12 foi repetido exceto que 0,095 g do nitrato de amônio (NH_4NO_3) (*Wako Pure Chemical Industries, Ltd*) foram usados em vez dos hexa-hidratos de cloropatrina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para preparar um catalisador de amônio acrescentado ao sal do ácido tungstofosfórico (NH_4 -CsPW) tendo uma composição: $\text{NH}_4 \text{ }_{0,08} \text{H}_{0,42}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

15

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 11. O resultado é mostrado na tabela 3.

Exemplo 16.

O procedimento do exemplo 12 foi repetido exceto que 0,182 g do nitrato de rubídio (RbNO_3) (*Mitsuwa Chemical Co, Ltd*) foi usado em vez dos hexa-hidratos de cloropatrina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para preparar um catalisador de rubídio acrescentado ao sal do ácido tungstofosfórico (Rb-CsPW) tendo uma composição: $\text{Rb}_{0,08}\text{H}_{0,42}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

20

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 11. O resultado é mostrado na tabela 3.

25

Exemplo 17.

O procedimento do exemplo 12 foi repetido exceto que 1,75 lg do telúrico (VI) ácido (H_6TeO_3) (*Shinko Chemical Co, Ltd.*) foi usado em vez dos hexa-hidratos de cloropatrina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para preparar um catalisador de telúrio acrescentado ao sal do ácido tungstofosfórico (Te-CsPW) que tem uma composição: $\text{Te}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

30

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condi-

ções que o exemplo 11. O resultado é mostrado na tabela 3.

Exemplo 18.

Procedimento do exemplo 12 foi repetido exceto que 0,125 g do nitrato de potássio (KNO_3) (*Sigma Aldrich*) foram usados em vez dos hexa-
5 hidratos de cloroplatina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para preparar um catalisador de potássio acrescentado ao sal do ácido tungstofosfórico (K-CsPW) tendo uma composição: $\text{K}_{0,08}\text{H}_{0,42}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 11. O resultado é mostrado na tabela 3.

10

Exemplo 19.

O procedimento do exemplo 12 foi repetido exceto que 0,327 g do perreniato de amônio (NH_4ReO_4) (*Mitsuwa Chemical Co, Ltd*) foi usado em vez dos hexa-hidratos de cloroplatina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para preparar um catalisador de rênio acrescentado ao sal do ácido tungstofosfórico (Re-
15 CsPW) tendo uma composição: $\text{Re}_{0,08}\text{H}_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 11. O resultado é mostrado na tabela 3.

Tabela 3.

	Catalisador	Temperatura da Reação (°C)	Conversão da Glicerina (%)	Rendimento da Acroleína (%)	Rendimento do ácido acrílico (%)
Exemplo 11	CsPW	280	99,4	84,2	1,0
12	Pt-CsPW	260	100	74,0	4,6
13	Fe-CsPW	300	100	65,8	11,7
14	Cr-CsPW	300	100	61,4	15,2
15	NH_4 -CsPW	280	99,8	82,9	1,1
16	Rb-CsPW	280	99,9	83,2	1,0
17	Te-CsPW	280	100	47,7	23,4
18	K-CsPW	280	99,9	87,1	1,1
19	Re-CsPW	280	100	86,2	1,1

Depois, os experimentos foram realizados suportando o tungstato-
20 fosfato de céσιο sobre nióbio (óxido de nióbio). Um grau do suporte foi 30 % em peso. O grau do suporte é calculado pela seguinte equação:

O grau de suporte (% em peso) = $100 * (\text{peso de tungstofosfato de céσιο}) / (\text{peso de tungstofosfato de céσιο} + \text{peso de suporte})$.

Exemplo 20.

15 g de sal de céσιο do ácido tungstofosfórico ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)
 5 (um produto da *Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd*) foram acrescentados com 250 ml de água pura e agitados. Na solução branca resultante de tungstofosfato de céσιο, 35 g de suporte de nióbio (*Mitsui Mining & Smelting Co, Ltd.*) e agitado durante 2 horas em temperatura ambiente. A lama resultante foi seca em evaporador rotativo sob vácuo a 60 °C para obter o pó
 10 branco. Este pó então foi seco a 150 °C durante 6 horas em um forno na pressão ambiente. Então, o pó resultante foi incinerado ao ar a 250 °C durante 3 horas usando um forno tipo mufla.

A reação e a avaliação foram realizadas sob as mesmas condições que o exemplo 11. O resultado é mostrado na tabela 4.

15 Tabela 4.

	Catalisador	Temperatura da Reação (°C)	Conversão da Glicerina (%)	Rendimento da Acroleína (%)	Rendimento do ácido acrílico (%)
Exemplo 20	Nb_2O_5	300	99,7	84,4	0,6

Da comparação entre exemplos e exemplos comparativos, os seguintes itens são observados:

(1) na produção da acroleína pela reação de desidratação da glicerina, o rendimento da acroleína pode ser aumentado notavelmente tal como mais alto do que 90 %, usando o catalisador de acordo com a presente
 20 invenção, especialmente, compostos de catalisador nos quais o próton no heteropoliácido, tal como PW e SiW é substituído pelo menos parcialmente pelo metal alcalino, tal como Cs ou Rb.

(2) Quando o heteropoliácido sozinho (que está fora da presente
 25 invenção) foi usado, o rendimento da acroleína é tão pobre quanto como inferior a 55 % até no rendimento mais alto da acroleína de PW (ácido tungstofosfórico).

(3) A conversão da glicerina e o rendimento da acroleína são

também aumentados acrescentando pelo menos um elemento que pertence do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos, especialmente, sais de K, Re ao cátion composto trocado.

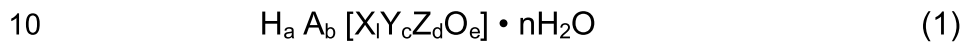
5 (4) A conversão da glicerina e o rendimento do ácido acrílico são também aumentados acrescentando pelo menos um elemento que pertence do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos, especialmente, sais do Pt, Fe, Cr e Te.

10 (5) O catalisador suportado no qual o cátion o composto trocado é suportado no transportador, tal como demonstração de nióbia a conversão similar da glicerina e rendimento similar da acroleína mesmo se o cátion composto trocado for submetido a várias vezes severas condições.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar acroleína pela desidratação da glicerina, caracterizado pelo fato de que a dita desidratação é realizada na presença de um catalisador compreendendo principalmente pelo menos um composto no qual os prótons em um heteropoliácido são trocados, pelo menos parcialmente, com pelo menos um cátion selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito composto é representado pela fórmula geral (1):



em que:

H é hidrogênio,

A é pelo menos um cátion selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos exceto o hidrogênio,

X é P ou Si,

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

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

a, b, c e d estando nas seguintes faixas de variação:

$$0 \leq a < 9$$

$$0 < b \leq 9$$

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

$$0 \leq d < 12$$

e é um número determinado pelos números de oxidação dos elementos e n é qualquer número positivo incluindo 0.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o cátion é pelo menos um cátion de metal alcalino.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pe-

lo fato de que o metal alcalino dito é o céσιο.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o dito composto contém pelo menos um elemento selecionado do grupo compreendendo W, Mo e V.

5 6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o dito composto contém ainda outro elemento selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o dito composto é suportado em um transportador.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o dito transportador compreende a titânia, a sílica, a zircônia, a nióbia, a magnésia, a céria, a alumina ou a sílico-alumina.

15 9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador é preparado pelas etapas de acrescentar uma solução de pelo menos um metal selecionado dos elementos pertencendo do Grupo 1 ao Grupo 16 da Tabela Periódica dos Elementos ou um "ônio" a uma solução do heteropoliácido, e de incinerar a mistura sólida resultante.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a calcinação é realizada sob uma atmosfera de ar, gás inerte ou uma mistura de oxigênio e gás inerte.

11. Processo, de acordo com a reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que a calcinação é realizada em uma temperatura de 150 a 900 °C durante 0,5 a 10 horas.

12. Processo para preparar ácido acrílico a partir do glicerol caracterizado pelo fato de que compreende uma primeira etapa da reação de desidratação do glicerol à acroleína, como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, e uma etapa de oxidação da acroleína ao ácido acrílico.

13. Uso do catalisador, como definido em qualquer um de reivin-

dicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de ser na preparação de acroleína ou ácido acrílico por desidratação da glicerina.