



Assinado  
Digitalmente

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

**CARTA PATENTE Nº PI 0919647-1**

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

**(21) Número do Depósito:** PI 0919647-1

**(22) Data do Depósito:** 03/11/2009

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 17/06/2010

**(51) Classificação Internacional:** C07C 45/52; C07C 45/78; C07C 45/79; C07C 45/82; C07C 47/22; B01J 19/00; C07C 57/055; D01F 6/16; D06M 16/00; C08F 20/06.

**(30) Prioridade Unionista:** DE 102008060888.2 de 09/12/2008.

**(54) Título:** PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ACROLEÍNA, DE ÁCIDO ACRÍLICO E DE UM POLÍMERO

**(73) Titular:** EVONIK DEGUSSA GMBH, Companhia Alemã. Endereço: Rellinghauser Strasse, 1-11, Essen 45128, ALEMANHA(DE)

**(72) Inventor:** GUIDO STOCHNIOL; FRANZ-FELIX KUPPINGER; GÖTZ BAUMGARTEN.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 03/11/2009, observadas as condições legais

**Expedida em:** 06/11/2018

Assinado digitalmente por:  
**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

**PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE ACROLEÍNA, DE ÁCIDO ACRÍLICO E DE  
UM POLÍMERO**

[0001] A invenção se refere, genericamente, a um processo para preparação de acroleína, ácido acrílico e estruturas poliméricas hidroabsorventes, a uma aparelhagem para efetuar o processo, bem como a seus usos. A invenção também se refere, genericamente, a um processo para purificação de uma fase de glicerol e ao uso desta.

[0002] Ácido acrílico é uma matéria-prima importante na indústria de plásticos, devido à possibilidade de ser posteriormente processado para formar poliacrilatos e copolímeros. A acroleína serve como matéria-prima na síntese industrial do ácido acrílico. Um importante processo industrial para preparação de acroleína é a oxidação parcial do glicerol, que é obtido em grande quantidade na clivagem ou na transesterificação de glicerídeos.

[0003] Nesses processos de clivagem ou de transesterificação de glicerídeos obtém-se um rendimento de cerca de 70–90%, frequentemente 75–85%, mas usualmente cerca de 80% de glicerol bruto que, dependendo do processo de produção utilizado, contém outros componentes. Frequentemente, o principal constituinte secundário é cerca de 1 a 20% de água. Além disso, sais de sódio e potássio de diversos ácidos minerais como, por exemplo, sais dos ácidos clorídrico, sulfúrico ou fosfórico também estão presentes com frequência. Em alguns casos, também são encontrados sais de ácidos orgânicos como, por exemplo, do ácido cítrico. Além disso, ácidos graxos livres e sabões estão presentes no glicerol bruto. Os constituintes orgânicos indesejáveis são chamados de

MONG (do inglês "matter organic non-glycerol", ou seja, matéria orgânica não-glicerol).

[0004] Quando o glicerol bruto assim produzido é usado em processos sintéticos subseqüentes em escala industrial os sais, especialmente os cloretos, causam problemas de corrosão. Por isso eles precisam ser removidos do glicerol bruto. Na síntese subseqüente da acroleína, os constituintes orgânicos do glicerol bruto podem levar a subprodutos indesejáveis e a problemas na purificação. Além disso, eles podem, como os sais, ter um efeito indesejável sobre os catalisadores e provocar a deposição de carbono.

[0005] Um processo para preparação de acroleína a partir de glicerol e processamento posterior para obtenção de ácido acrílico é conhecido no documento WO-A-2006/092272. Nele, o glicerol é obtido por clivagem de triglicerídeos e depois processado diretamente para fornecer acroleína. A separação deste produto da mistura reacional é efetuada por meio de destilação. Neste processo, mesmo os constituintes com altos pontos de ebulação são removidos. A mistura remanescente, contendo altas proporções de água e glicerol, retorna para a mistura reacional original, a fim de proceder à síntese da acroleína.

[0006] Um outro processo está descrito em DE-A-10 2005 028 624. Nele, acroleína é preparada a partir de uma fase aquosa de glicerol. Uma vez preparada, a acroleína é retirada e a mistura reacional retorna através de um circuito, para a região de reação, de modo que glicerol que ainda não reagiu possa ser convertido em acroleína.

[0007] Os processos de WO-A-2006/092272 e DE-A-10 2005 028 624 têm a vantagem de que uma proporção mais alta do glicerol utilizado reage, devido ao circuito através do qual o material não consumido retorna para a síntese.

[0008] No entanto, uma desvantagem é que, nesses processos, parte dos subprodutos indesejáveis, particularmente os sais e os íons cloreto, no longo prazo interferem no uso industrial em larga escala levando a longas interrupções da produção. Em WO-A-2006/092272, por isso, propõe-se purificar a mistura contendo água e glicerol proveniente da destilação, por meio de uma membrana. Contudo, isso alivia apenas parcialmente a desvantagem descrita, pois muitos constituintes, em particular os sais e os íons cloreto, não podem ser totalmente removidos por esta membrana. Como resultado, pode ser que esses constituintes indesejáveis se acumulem cada vez mais no circuito quando a reação for realizada por um tempo prolongado, afetando negativamente a reação ou danificando partes da aparelhagem por corrosão.

[0009] Um dos objetivos da presente invenção é superar, pelo menos em parte, uma das desvantagens existentes no estado da técnica.

[0010] Além disso, é necessário apresentar processos melhorados para preparação de ácido acrílico e de seus produtos de polimerização como, por exemplo, estruturas poliméricas hidroabsorventes, que sejam particularmente adequadas para uso industrial. Tais processos devem, primeiro, ser operacionalmente simples e eficientes; segundo, a quantidade de subprodutos indesejáveis gerados ou acumulados no decorrer deles deve ser muito pequena. O processo da

invenção deve possibilitar a utilização dos constituintes da reação de modo muito eficiente, em um equipamento. Em particular, uma quantidade muito pequena de sais e de íons cloreto deve se acumular no processo conforme a invenção, de modo que o dano por corrosão e efeitos adversos sobre a reação de oxidação não ocorram ou sejam pelo menos reduzidos, de modo que tudo ocorra em uma só operação simples, sem grandes interrupções.

[0011] Outro objetivo da invenção é disponibilizar um processo integrado para preparação de acroleína e produtos subsequentes, no qual o processo preparativo possa ser conduzido, idealmente, em um circuito sem interrupções.

[0012] Outro objetivo, ainda, é conter a acumulação de subprodutos, como sais e constituintes orgânicos, no estágio da solução alimentadora de glicerol, de modo que o processo permita, também, utilizar glicerol bruto, o qual é obtido, por exemplo, como subproduto da produção de biodiesel.

[0013] Ainda outro objetivo da presente invenção é combinar o processo de forma otimizada com outros, anteriores e posteriores, de modo que ele possa ser conduzido como um processo integrado único e/ou utilizando apenas uma aparelhagem. Isto se aplica, particularmente, aos processos para preparação de ácido acrílico e de seus produtos de polimerização, como as estruturas poliméricas hidroabsorventes.

[0014] Outro objetivo da invenção é disponibilizar um processo para preparação de acroleína e produtos subsequentes, no qual soluções de partida e intermediários contendo glicerol, em particular o glicerol bruto obtido da clivagem de

gorduras ou da produção de biodiesel, possam ser purificados de forma muito barata e com baixo consumo de energia, de modo que o referido processo seja adequado para uso industrial e possa ser utilizado para a preparação de acroleína e de seus derivados. Tal se aplica, em particular, à possibilidade de disponibilizar um modo idealmente contínuo de realizar o processo.

[0015] Outro objetivo da presente invenção é fornecer um processo para purificação de uma fase de glicerol, preferencialmente de glicerol bruto obtido em processos de clivagem ou de transesterificação de glicerídeos, por meio do qual as fases de glicerol possam ser purificadas de modo particularmente efetivo.

[0016] Uma contribuição para se atingir pelo menos um desses objetivos foi fornecida pelo objeto das reivindicações da categoria de formação, com reivindicações secundárias e dependentes definindo modalidades preferidas da presente invenção.

[0017] Uma contribuição é fornecida, em particular, por um processo de acordo com a invenção para preparação de acroleína, incluindo as seguintes etapas:

(a) Desidratação de uma fase aquosa de glicerol, G1, em uma região de reação da acroleína, para fornecer uma fase reacional aquosa da acroleína;

(b) Uma separação pelo menos parcial da fase reacional aquosa da acroleína em uma fase rica em acroleína e um resíduo, R1, pobre em acroleína em comparação com a outra fase, onde o resíduo R1 contém glicerol, água e materiais residuais diferentes destes;

(c) Retorno de pelo menos parte da fase residual R1 para a etapa **a**,

onde

i) Pelo menos um dos materiais residuais presentes na fase de glicerol, G2 - contendo água, glicerol e outros resíduos - é separado dela, e a fase G2 purificada assim obtida é introduzida diretamente na região de reação da acroleína, ou

ii) Pelo menos um dos materiais residuais diferentes de glicerol e água é retirado da mistura M1 obtida misturando-se a fase de glicerol G2 - contendo glicerol, água e outros resíduos - com a fase residual pobre em acroleína, R1. A fase M1 purificada assim obtida é introduzida na região de reação da acroleína.

[0018] Em princípio, possíveis materiais residuais presentes na fase residual pobre em acroleína, R1, são todos os subprodutos formados na desidratação de glicerol a acroleína, bem como todos aqueles que estão presentes na fase aquosa de glicerol, G1, usada na etapa **a** do processo, além dos produtos subsequentes, que podem ser formados na desidratação. A proporção desses materiais residuais varia, geralmente, entre 0,001 e 20% em peso, preferencialmente entre 0,001 e 10% em peso e particularmente entre 0,001 e 5% em peso baseado, em cada caso, na fase residual pobre em acroleína R1. Sólidos como produtos de condensação ou de carbonização, oligômeros de acroleína e de glicerol, ou os produtos de condensação ou de carbonização desses oligômeros são de particular importância.

[0019] Outra contribuição de acordo com a invenção é dada por um processo para preparação de ácido acrílico, que inclui as etapas:

(A1) obtenção de uma fase rica em acroleína, pelo processo descrito acima para preparação de acroleína de acordo com a invenção;

(A2) oxidação, preferencialmente em fase gasosa sobre catalisador também em fase gasosa, da fase rica em acroleína da etapa (A1), para obter uma fase de ácido acrílico; e

(A3) opcionalmente, *work-up* da fase de ácido acrílico para obtenção desse ácido.

[0020] Além disso, uma contribuição de acordo com a invenção é dada por um processo para preparação de um polímero, incluindo as etapas:

(P1) obtenção de uma fase de ácido acrílico ou de um ácido acrílico pelo processo da invenção descrito acima para preparação de ácido acrílico em uma fase de polimerização;

(P2) polimerização da fase de polimerização para obter um polímero.

[0021] De um modo geral, processos para preparação de acroleína são conhecidos no estado da técnica. A esse respeito, faz-se referência aos documentos WO-A-2006/092272 e DE-A-10 2005 028 624. O assunto dos dois pedidos de patente, em particular os processos para síntese de acroleína, ácido acrílico e estruturas poliméricas hidroabsorventes, bem como as aparelhagens apresentadas, são expressamente incorporados ao presente documento por referência. A purificação de acordo com a invenção segundo as alternativas **i** e **ii** podem ser usados nesses processos.

[0022] Na etapa **a** do processo da invenção para preparação de acroleína, uma fase aquosa de glicerol, G1, é desidratada em uma região de reação da acroleína para fornecer uma fase reacional aquosa da acroleína. Aqui, a expressão "região de reação da acroleína" se refere à parte da aparelhagem onde ocorre a desidratação do glicerol para formar acroleína.

[0023] A desidratação do glicerol pode, em uma modalidade preferida da invenção, ocorrer em fase líquida. Em outra modalidade, ainda mais preferida da invenção, a desidratação é feita em fase gasosa. A desidratação pode ser feita, também, em um processo combinado, no qual utiliza-se desidratação em fase líquida e em fase gasosa.

[0024] Neste contexto, os processos correspondentes apresentados na patente WO-A-2006/092272 são expressamente incorporados por referência.

[0025] É preferível, de acordo com a invenção, que a pressão na região de reação da acroleína seja de, pelo menos, 50 bar (5 MPa), preferencialmente de pelo menos 80 bar (8 MPa), particularmente preferível que seja de, pelo menos, 120 bar (12 MPa) e mais especialmente preferível que seja de, pelo menos, 140 bar (14 MPa). A região de reação da acroleína é configurada, assim, como uma região cujo início é ligado a um gerador de pressão (p/ex., uma bomba) e cujo término é ligado a um regulador de pressão como, por exemplo, uma válvula de pressão ou, preferencialmente, uma válvula de pressão regulável. A reação de desidratação da etapa **a** do processo ocorre em, pelo menos parte, da região de reação da acroleína. Esta região é, em geral, pelo menos parcialmente tubular e

projetada para uma pressão máxima de 500 bar (50 MPa) e uma temperatura máxima de 600 °C, suficientes para que o processo da invenção ocorra.

[0026] Além disto é preferível, de acordo com a invenção, que a temperatura na região de reação da acroleína seja de, pelo menos 80 °C, preferencialmente de pelo menos 180 °C, particularmente preferível que ela seja de pelo menos 230 °C, ainda mais preferível que seja de pelo menos 280 °C e, ainda mais especialmente que ela seja de pelo menos 320 °C. As temperaturas podem ser atingidas, primeiramente, por meio das condições de pressão na região de reação da acroleína e, também, pelo aquecimento adequado daquela região. Em geral, as condições de pressão e/ou temperatura na região de reação da acroleína são selecionadas de modo que a fase reacional da acroleína e, em particular, a água presente nela estejam, ao menos parcialmente, na região supercrítica ou próximo dela.

[0027] Ademais, é preferível no processo de acordo com a invenção, que a região de reação da acroleína contenha, além da mistura reacional, um catalisador de desidratação. Este deve estar presente, preferencialmente, em uma proporção variando entre 0,001:1000 e 10:1000, especialmente entre 0,01:1000 e 5:1000, e particularmente entre 0,04:1000 e 1:1000 baseado, em cada caso, na quantidade de glicerol usado na fase reacional da acroleína.

[0028] Em uma modalidade preferida do processo da invenção, o catalisador de desidratação pode estar presente sob a forma de um ácido ou de uma base, ou como uma combinação de ambos. Se ele estiver sob a forma de um ácido, será um composto diferente de água, que atue como ácido forte e possua

propriedades ácidas na região supercrítica ou próximo a ela. Se o catalisador de desidratação for um ácido, pode ser tanto inorgânico quanto orgânico. Ácidos inorgânicos possíveis são, em especial, ácidos de fósforo como  $H_3PO_4$ , de enxofre como  $H_2SO_4$ , ou de boro como  $B(OH)_3$ , ou mistura deles. Em outra modalidade, o catalisador de desidratação está presente sob a forma de superácido que, por definição, possui um  $pK_a$  pequeno ( $<-1$ ). Quando o catalisador de desidratação for um ácido orgânico, é preferível que ele seja um ácido alquilsulfônico, sendo especialmente preferidos os ácidos trifluorometanosulfônico ou metanosulfônico, ou misturas deles. Bases que podem ser usadas como catalisador de desidratação são, em particular, os óxidos, hidróxidos, fosfatos, pirofosfatos, hidrogenofosfatos ou carbonatos de alumínio, de lantânio, de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, ou misturas de pelo menos dois deles que, em cada caso, também podem ser colocados sobre um suporte.

[0029] Além disso, o catalisador de desidratação pode estar presente como sólido ou como líquido na temperatura ambiente. Catalisadores sólidos incluem os líquidos imobilizados em um suporte sólido. Os catalisadores de desidratação preferidos são, em particular, compostos contendo óxido de silício como, por exemplo, as zeólitas. Também podem ser usados óxidos de Ti, Zr ou Ce, óxidos de enxofre e de fósforo, ou mistura de pelo menos dois deles. Uma série de catalisadores de desidratação está descrita em detalhes no documento DE-A-42 38 493, de modo que o que foi apresentado naquele documento é incorporado por referência neste contexto.

[0030] Ademais, a fase reacional da acroleína no processo da invenção contém, preferencialmente, um líquido diferente de água. Quando catalisadores de desidratação líquidos são usados, este líquido deve ser, também, diferente dos catalisadores. Ele tem a função de aumentar a solubilidade. Em geral, para esta função podem ser usados compostos orgânicos miscíveis com água a 20 °C, contendo pelo menos um heteroátomo - preferencialmente dois - e que sejam inertes frente aos outros constituintes da fase reacional da acroleína. Tais líquidos são, por exemplo, hidroxipiperidina ou líquidos apróticos e polares como sulfolano, diglime, tetraglime, dioxana, trioxana ou  $\gamma$ -butirolactona. Além disso, também podem ser usados compostos ou soluções de compostos que têm ação quelante. Neste contexto, algumas das possibilidades são, por exemplo, EDTA, NTA ou DPTA, produtos obtidos sob os nomes comerciais de Versene®, Versenex®, Entarex® ou Detarex®, ou ainda, éteres de coroa.

[0031] É preferível também, no processo da invenção, que a região de reação da acroleína contenha um metal ou um composto metálico ou ambos. Aqui, é dada preferência a metais ou compostos de metais monovalentes, divalentes ou polivalentes. Além disso, esse metal ou composto metálico será, preferencialmente, diferente daqueles usados na construção da região de reação da acroleína. Semelhantemente, em uma modalidade da invenção, esses metais ou compostos metálicos são imobilizados - seja diretamente ou de modo indireto, por meio de um agente de ligação - sobre o material usado na construção da região de reação da acroleína. No entanto, esses metais ou compostos metálicos também podem

estar presentes sob forma particulada na região de reação da acroleína. Em geral, é preferível que eles não possam ser retirados da região de reação da acroleína por uma corrente de líquido ou de vapor. Além da imobilização, isso pode ser conseguido, no caso dos metais ou compostos metálicos estarem sob a forma particulada, por meio de peneiras ou filtros na região de reação da acroleína.

[0032] Além disso, em uma modalidade do processo da invenção, os metais ou compostos metálicos são selecionados de modo que os líquidos mencionados acima possam coordenar ou mesmo complexar com eles. Ainda, é preferível no processo da invenção, que esses metais estejam presentes como compostos metálicos, sendo particularmente preferíveis os sais metálicos ou metais complexados com ligantes, entre os quais podem estar, preferencialmente, monóxido de carbono (p/ex. carbonila), trifenilfosfina, Cp, Cp\* ou AcAc. Os sais metálicos são usados, em especial, sob a forma de seus sulfatos ou fosfatos. Entre os metais, podem ser mencionados estanho (especialmente como sulfato de estanho), zinco (em particular como sulfato de zinco), lítio (em especial como sulfato de lítio), magnésio (especialmente como sulfato de magnésio), cobre (especialmente como sulfato de cobre), paládio (em particular como complexo paládio carbonila, que é geralmente utilizado sob a forma de acetato), ródio (em particular como complexo ródio carbonila, que é geralmente utilizado sob a forma de acetato), rutênio (em particular como complexo rutênio carbonila, que é geralmente utilizado sob a forma de acetato), níquel (em particular como complexo níquel carbonila, que é geralmente utilizado sob a forma de acetato),

ferro (em particular como complexo ferro carbonila), cobalto (em particular como complexo cobalto carbonila), césio (em particular como acetato de césio) e lantanídeos (em particular lantânio), ou uma mistura de pelo menos dois deles. Os metais são utilizados, preferencialmente, como sais com agentes complexantes, frequentemente também na presença de monóxido de carbono. Outros compostos metálicos que podem ser mencionados são os heteropoliácidos. Entre estes, dá-se preferência àqueles que são formados quando diferentes moléculas de um metal - como cromo, tungstênio ou molibdênio - e um não-metal (preferencialmente fósforo) combinam-se, com eliminação de água. Exemplos de heteropoliácidos incluem os ácidos fosfotúngstico, silicotúngstico ou silicomolíbdico e, também, os compostos de vanádio correspondentes.

[0033] Além disso, no processo da invenção, o tempo de residência da fase reacional da acroleína na região de reação da acroleína fica, preferencialmente, na faixa entre 1 e 10.000 segundos, mais preferencialmente entre 5 e 1.000 segundos, especialmente entre 10 e 500 segundos.

[0034] Ademais, verificou-se ser útil que, no processo da invenção, a fase reacional da acroleína contenha monóxido de carbono na proporção entre 0,0001 e 10% em peso, preferencialmente entre 0,001 e 7% em peso, e mais preferencialmente entre 0,005 e 5% em peso baseada, em cada caso, na fase reacional da acroleína. Essa proporção pode ser vantajosa na redução da quantidade de produtos secundários.

[0035] É preferível, ainda, no processo da invenção, que a fase reacional da acroleína no final da região de reação da acroleína contenha um teor de glicerol <50% em peso,

preferencialmente <25% em peso, e mais preferencialmente <15% em peso baseado, em cada caso na fase reacional da acroleína. Essas condições do processo fornecem, após a etapa **b**, uma fase de acroleína que pode alimentar o estágio (A2) do processo da invenção para preparação de ácido acrílico por um período de tempo mais longo, sem que ocorra uma deterioração apreciável na conversão de acroleína em ácido acrílico. Além disso, no processo da invenção, geralmente, a concentração de glicerol no início da região de reação da acroleína é maior do que no final dela e, de preferência, decresce continuamente até o final. É preferível, também, de acordo com a invenção, que a fase reacional da acroleína no final da região de reação da acroleína tenha um teor de acroleína na faixa entre 0,1 e 50% em peso, preferencialmente entre 5 e 45% em peso, e ainda mais preferencialmente entre 10 e 40% em peso baseado, em cada caso, na fase reacional da acroleína.

[0036] Além disso, é preferível que pelo menos parte da fase reacional da acroleína esteja presente no processo da invenção sob a forma gasosa. É preferível, também, que a fase reacional da acroleína na região de reação da acroleína esteja presente em, pelo menos, dois estados da matéria; preferencialmente, estes serão os estados líquido e gasoso. Quando pelo menos parte da fase reacional da acroleína está presente sob a forma de gás, a concentração de acroleína nesta fase é, preferencialmente, maior do que na parte da fase reacional da acroleína que está em outro estado da matéria. Esta concentração mais alta facilita significativamente a remoção, integral ou parcial, da acroleína, pois a fase reacional gasosa de acroleína tendo uma concentração mais

elevada desse composto pode ser descarregada da região de reação da acroleína por meio de regulagem adequada de pressão e, posteriormente, a acroleína pode ser recuperada, em alta concentração, por despressurização.

[0037] Quanto mais pura for a acroleína obtida dessa forma, menor a necessidade dela ser resfriada através de um trocador de calor ou de separação posterior, geralmente feita por destilação em outra unidade de separação, além da despressurização que pode, por exemplo, ser efetuada por um regulador de pressão configurado como uma válvula reguladora de pressão. É possível, também, que a fase de acroleína que sai da região de reação da acroleína passe por diversas unidades contendo válvulas de alívio e um trocador de calor, conectadas em série, antes de entrar na unidade de separação. A diferença de pressão antes e depois do regulador de pressão na região de reação da acroleína é, preferencialmente, de pelo menos 30 bar (3 MPa), particularmente de pelo menos 60 bar (6 MPa), e ainda mais especialmente de pelo menos 100 bar (10 MPa). Além disso, no processo da invenção é preferível que a acroleína presente na região de reação da acroleína esteja, pelo menos parcialmente, no estado supercrítico, o que contribui para um aumento no rendimento.

[0038] Além disso, é vantajoso no processo da invenção que a fase reacional da acroleína antes da separação parcial para a etapa **b** esteja sob pressão mais alta do que durante esta separação. É preferível, também, de acordo com a invenção, que a concentração de acroleína na sua fase reacional antes da separação parcial para a etapa **b** seja, pelo menos, 5% maior, preferencialmente que seja pelo menos 10%

maior e, especialmente preferível, que seja pelo menos 50% maior do que após essa separação. Além disso, é preferível usar um gás de arraste no processo da invenção. Este, de preferência, é introduzido antes da região de reação da acroleína e serve para descarregar a fase reacional da acroleína. Também, neste contexto, é vantajoso ter tanta acroleína quanto possível em uma parte gasosa da fase reacional da acroleína. Em princípio, quaisquer gases conhecidos dos técnicos da área como sendo inertes frente aos compostos participantes dos processos acima podem ser usados como gases de arraste. Exemplos são nitrogênio, ar, CO<sub>2</sub>, água ou argônio. É preferível, portanto, no processo da invenção, que pelo menos parte do gás de arraste seja reintroduzida na região de reação da acroleína depois de ter passado por ela. Essa introdução pode ser feita imediatamente antes da região de reação da acroleína ou em qualquer outro ponto dela e pode, por exemplo, ser utilizada para criar uma pressão de admissão das matérias-primas, a qual pode ser depois aumentada, por meio de uma bomba adequada, até as condições de pressão necessárias à região de reação da acroleína.

[0039] Na etapa **b** do processo da invenção para preparação de acroleína, ocorre uma separação pelo menos parcial da fase reacional aquosa em uma fase rica em acroleína e um resíduo R1, pobre em acroleína em comparação com a outra fase, e em que esse resíduo R1 contém glicerol, água e materiais residuais diferentes de água e glicerol. Essa separação é feita, preferencialmente, por destilação, em que a fase R1 permanece, de preferência, como um resíduo de fundo.

[0040] Na etapa **c** do processo da invenção para preparação de acroleína, pelo menos parte da fase residual R1 é devolvida para a etapa **a**, para ser reutilizada.

[0041] Portanto, o processo para preparação de acroleína de acordo com a invenção permite que:

i) Pelo menos um dos materiais residuais presentes na fase de glicerol, G2, que contém glicerol, água e outros resíduos seja separado dela, e que a fase de glicerol, G2, purificada, assim obtida, alimente diretamente a região de reação da acroleína, ou

ii) Pelo menos um dos materiais residuais diferentes de glicerol e água seja retirado de uma mistura M1 - a qual é obtida misturando-se uma fase de glicerol G2 contendo glicerol, água e outros resíduos, com a fase residual pobre em acroleína R1 - e que a mistura M1 purificada, assim obtida, alimente diretamente a região de reação da acroleína.

[0042] A expressão "que a fase de glicerol, G2, purificada, assim obtida, alimente diretamente a região de reação da acroleína" como usada em relação à alternativa **i** do processo para preparação de acroleína de acordo com a invenção, significa que a fase de glicerol purificada é levada para a região de reação da acroleína sem purificação adicional. No entanto, isso não impede a adição de outros fluxos, por exemplo, outra fase de glicerol - em especial, por exemplo, glicerol de grau técnico -, à fase de glicerol purificado G2 antes que esta última entre na região de reação da acroleína. Uma situação análoga se aplica à expressão "que a mistura M1 purificada, assim obtida, alimente diretamente a região de reação da acroleína" em relação à alternativa **ii** do

processo para preparação de acroleína de acordo com a invenção.

[0043] De acordo com a invenção, a fase de glicerol G2 é, de preferência, uma fase de glicerol bruto, a qual é obtida como produto de uma reação de clivagem ou de transesterificação de triglicerídeos, por exemplo, durante a produção de biodiesel.

[0044] A fase de glicerol G2, de preferência o glicerol bruto citado acima, em geral contém, além de glicerol e água, outros resíduos, em particular do grupo que consiste de sais, ácidos graxos, sabões, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e produtos de condensação do glicerol.

[0045] O teor de água do glicerol bruto é, usualmente, da ordem de 5 até cerca de 25% em peso, em particular de 15 a 20% em peso baseado, em cada caso, na fase de glicerol G2, preferencialmente o glicerol bruto. A proporção de glicerol fica, geralmente, na faixa entre 70 e 90% em peso, em particular entre 75 e 85% em peso baseado, em cada caso, na fase de glicerol G2, preferencialmente o glicerol bruto. Os sais são, em particular, os de metais alcalinos e ácidos inorgânicos ou orgânicos; em especial, são sais de sódio e de potássio. Geralmente, os sais são aqueles dos ácidos clorídrico, sulfúrico, fosfórico ou cítrico. Deve ser observado que a composição respectiva da fase de glicerol G2, preferencialmente uma fase de glicerol bruto, depende em primeiro lugar de ter origem na clivagem ou na transesterificação de gorduras (ou seja, por exemplo, da produção de biodiesel) e, em segundo lugar, da pureza dos

óleos ou gorduras, animais ou vegetais, usados na clivagem ou na transesterificação.

[0046] No contexto desta fase de glicerol bruto considerada como a fase de glicerol G2, a separação de materiais residuais da fase G2 ou da mistura M1 significa que a proporção de pelo menos um dos resíduos dessas composições é reduzida em, pelo menos, 10%, de preferência em pelo menos 20%, mais preferencialmente em pelo menos 50% e, especialmente, em pelo menos 80 ou 90%.

[0047] Isso se aplica, em particular, à proporção dos sais ou íons individuais, em especial à de íons cloreto. Em uma modalidade preferida da invenção, a proporção de íons cloreto na fase de glicerol G2 ou na mistura M1 é reduzida de tal forma que a proporção de íons cloreto na fase reacional da acroleína é < 50 ppm, preferencialmente < 20 ppm, particularmente < 5 ou < 10 ppm. A fase de glicerol G2 e/ou a mistura M1 tem, após remoção dos materiais residuais, de preferência, uma pureza tal que a corrosão da aparelhagem é reduzida ou essencialmente inexistente, e/ou a síntese da acroleína não é afetada negativamente ou o é em menor extensão.

[0048] Em uma modalidade particular da invenção, a preparação de glicerol bruto por clivagem de glicerídeos e o processamento subsequente do glicerol para formar acroleína são efetuados em um mesmo processo contínuo. Mas também é possível produzir o glicerol bruto separadamente e depois introduzi-lo no processo de acordo com a invenção.

[0049] A remoção de materiais residuais, seja pela alternativa **i** ou pela **ii**, é realizada por meio de pelo menos

um, preferencialmente de pelo menos dois e, mais especialmente, de cada um dos métodos de separação a seguir:

(α 1) destilação;

(α 2) filtração, de preferência selecionada do grupo consistindo de microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração ou, pelo menos, duas delas;

(α 3) eletrodiálise;

(α 4) troca iônica;

(α 5) tratamento com carvão ativado.

[0050] Em princípio, como conhecido dos técnicos da área, os métodos de separação acima podem ser combinados em qualquer ordem que pareça ser apropriada. Além disso, também é possível usar o mesmo método de separação duas ou mais vezes, de preferência intercalando o seu uso com pelo menos um método diferente. Assim, cada método de separação pode representar uma modalidade do processo da invenção. As combinações e sequências de métodos de separação representadas pelas sequências de símbolos a seguir representam, assim, cada uma delas, uma modalidade do processo da invenção:  $\alpha_1\alpha_2$ ,  $\alpha_1\alpha_3$ ,  $\alpha_1\alpha_4$ ,  $\alpha_2\alpha_3$ ,  $\alpha_2\alpha_4$ ,  $\alpha_3\alpha_4$ ,  $\alpha_2\alpha_5$ . De acordo com a invenção, é particularmente preferível que a separação seja feita por nanofiltração, osmose reversa ou por ambas. Além disso, uma separação por nanofiltração seguida de tratamento com carvão ativado pode ser vantajosa.

[0051] Os métodos de separação mencionados acima devem, em particular, tornar possível a remoção de, pelo menos parte, preferencialmente pelo menos 10% em peso, particularmente pelo menos 60% em peso, dos sais que acompanham o glicerol bruto quando este é usado como a fase de glicerol G2.

[0052] Se a separação for feita por destilação ( $\alpha$  1), esta pode ser conduzida em dois ou mais estágios. É preferível que o segundo, ou que cada um dos estágios, seja conduzido a uma pressão mais baixa do que a utilizada no primeiro estágio. O segundo estágio, ou posterior, deve ser conduzido, preferencialmente, sob uma pressão na faixa de 20 a 400 mbar (2 a 40 kPa), particularmente preferível que seja na faixa entre 30 e 300 mbar (3 a 30 kPa) e, especialmente preferível que seja na faixa entre 50 e 150 mbar (5 a 15 kPa). O primeiro estágio é, usualmente, conduzido sob uma pressão entre 500 mbar e 1 bar (50 e 100 kPa).

[0053] A separação pode ser conduzida, ainda, por filtração ( $\alpha$  2). Neste contexto é preferível, em uma modalidade preferida do processo de preparação da acroleína de acordo com a invenção em que o glicerol bruto oriundo da clivagem ou transesterificação de gorduras é usado como a fase de glicerol G2, que a separação nas variantes **i** e **ii** do processo seja feita por nanofiltração, osmose reversa, ou por uma combinação desses métodos. Porém, é particularmente preferível que seja feita por nanofiltração. Surpreendentemente, observou-se que as soluções aquosas de glicerol, por exemplo, o glicerol bruto, podem, ao contrário do glicerol puro, ser purificadas por nanofiltração em um fluxo de altíssima permeação, com retirada de uma parte considerável da carga de sal presente no glicerol bruto.

[0054] Nanofiltração (NF) é um processo de separação por membrana, que fica entre os limites de separação da osmose reversa e da ultrafiltração. A pressão de operação fica, preferencialmente, na faixa entre 0,3 e 4,0 MPa. Os limites de

exclusão situam-se, preferencialmente, na faixa entre 100 e 3000 dalton, particularmente entre 180 e 2000 dalton. A seletividade de uma membrana de NF é determinada, principalmente, por dois parâmetros diferentes. Primeiro, a retenção é dependente do tamanho dos compostos, isto é, de seu peso molecular. Mas, a retenção e a permeabilidade das membranas de NF também dependem significativamente da carga elétrica e da valência dos sais e dos compostos em solução. Soluções diluídas de íons monovalentes podem passar quase livremente por uma membrana de NF, enquanto íons polivalentes (por exemplo, sulfato e carbonato) são retidos em grande proporção.

[0055] A nanofiltração é realizada, preferencialmente, através de uma membrana polimérica, a qual fica, de preferência, em um módulo trançado.

[0056] Módulos trançados a serem usados de acordo com o princípio do fluxo cruzado são conhecidos, por exemplo, no documento DE 43 28 407 C1. Eles contêm um invólucro que envolve uma estrutura circular. Nesses módulos, as membranas têm a forma de bolsas soldadas em três lados com um suporte da membrana porosa no interior das bolsas. Elas são enroladas junto com uma trança de separação (*feed spacer*) ao redor de um tubo central perfurado. A solução a ser filtrada (*feed*), por exemplo, o glicerol bruto, flui sob alta pressão, na direção axial, através do espaço entre as bolsas de membrana; parte da água e o glicerol permeiam a membrana para dentro das bolsas e fluem em espiral em torno do tubo de coleta central no suporte da membrana. O permeado passa pelo lado aberto da bolsa junto

ao tubo central para dentro deste último, e é conduzido para fora do módulo.

[0057] Em relação a esse módulo trançado é vantajoso também que ele possua um *feed spacer* com espessura de, pelo menos, 40 mm, preferencialmente de pelo menos 45 mm e, em especial, de pelo menos 50 mm.

[0058] Membranas de nanofiltração passíveis de serem usadas para os objetivos da presente invenção são, em especial, membranas de nanofiltração poliméricas feitas de poliamida ou poliéster sulfona. Além dessas, porém, qualquer outra membrana de nanofiltração conhecida dos técnicos da área pode, em princípio, ser utilizada. Podem ser mencionadas aqui, em especial, as membranas de base de polissulfona, poliacrilonitrila, polietileno, teflon, carbono poroso, cerâmica, acetato de celulose, poliureia, poliamidas aromáticas ou alifáticas, poliariléteres sulfonados, polifurana, polibenzimidazol, vários polímeros fluorados, poliéteres aromáticos como poliimida ou poliimidazopirrolidona, ou materiais similares. Outras membranas de nanofiltração adequadas aos propósitos da presente invenção são, em particular, aquelas obtidas sob o nome comercial "Nadir N30F" da Microdyn-Nadir GmbH e sob os nomes "DESAL 5DK" e "DESAL 5DL" da Ge Osmonics, EUA.

[0059] É particularmente vantajoso na presente invenção o uso de membranas de nanofiltração com tamanho de exclusão de 2000 kDa ou menor, preferencialmente de 1500 kDa ou menor, ainda mais especialmente de 1000 kDa ou menor, e particularmente preferível de 500 kDa ou menor.

[0060] Com relação à separação por nanofiltração, é dada preferência a que ela seja feita com um rendimento de permeação de pelo menos 90% em peso, particularmente de pelo menos 95% em peso e, mais especialmente, de pelo menos 99% em peso.

[0061] Além disso, é dada preferência na separação por nanofiltração, que ela seja conduzida em temperatura maior que 40 °C, particularmente que ela seja maior que 45 °C, e especialmente, que ela seja maior que 50 °C. A pressão através da membrana deve ser, preferencialmente, maior que 30 bar (3 MPa), particularmente maior que 40 bar (4 MPa), e especialmente, maior que 50 bar (5 MPa).

[0062] Na osmose reversa, utiliza-se pressão para inverter o processo natural de osmose. O meio no qual a concentração de um dado material deve ser reduzida é separado daquele em que esta concentração deve ser aumentada por uma membrana semipermeável. O primeiro meio precisa ser colocado sob uma pressão maior do que aquela que seja alcançada pela osmose como concentração de equilíbrio. Assim, as moléculas do solvente podem migrar na direção oposta à sua "natural" direção de osmose, indo para a região em que os materiais dissolvidos já estão em concentração mais baixa. Ultrafiltração é, basicamente, um processo de separação conduzido por pressão, que depende do tamanho das partículas e se baseia no "efeito peneira". As membranas de ultrafiltração têm, de preferência, tamanho de poros na faixa entre 0,5 e 200 nm, em particular entre 1 e 100 nm, e são capazes de reter preferencialmente compostos com peso molecular maior que 200 dalton, em especial maior que 300 dalton.

[0063] Além da nanofiltração, que é a preferida na presente invenção, e da ultrafiltração, também a microfiltração pode ser utilizada como processo de separação nas variantes **i** e **ii** do processo para preparação da acroleína de acordo com a presente invenção, se a separação for realizada por filtração ( $\alpha$  2). Em uma microfiltração (MF), uma membrana é usada para separar partículas de soluções aquosas em um processo preferencialmente dirigido por pressão. Microfiltração é um processo para filtração de colóides ou outras partículas finamente divididas com dimensão linear entre aproximadamente 0,02  $\mu\text{m}$  e cerca de 10  $\mu\text{m}$ . A pressão operacional típica de uma MF é comparativamente baixa e fica entre 0,02 MPa e 0,5 MPa.

[0064] A separação pode ser feita, ainda, por eletrodiálise ( $\alpha$  3). Este é um processo de separação no qual íons são transportados através de uma membrana semipermeável, sob ação de um potencial elétrico. As membranas utilizadas são permeáveis apenas a íons carregados positiva ou negativamente, isto é, elas são seletivas para cátions ou para ânions. Membranas cátion-seletivas são polieletrólitos contendo material carregado negativamente, que retêm íons com carga negativa e são permeáveis aos íons positivamente carregados. Arranjos formados por diversas câmaras limitadas, alternadamente, por membranas ânion-seletivas e cátion-seletivas permitem que os íons sejam removidos da solução. As câmaras são colocadas entre o anodo e o catodo, que têm forma semelhante a uma folha. O arranjo permite que os íons da solução sejam concentrados em algumas câmaras, enquanto a solução é deixada em outras. As soluções com uma concentração

aumentada de sal são combinadas para fornecer o "concentrado", enquanto aquelas com baixo teor de sal formam o "diluato". A solução concentrada circula até que uma concentração final seja alcançada e ela seja, então, descarregada. Esse processo é particularmente apropriado para a remoção de íons de soluções aquosas. Por outro lado, partículas não carregadas não podem ser eliminadas. Membranas cátion-seletivas contêm, preferencialmente, poliestireno sulfonado; já as membranas ânion-seletivas são feitas, de preferência, de poliestireno contendo grupos amino-quaternários. Algumas vezes é necessário um pré-tratamento da solução antes do processo de eletrodiálise. Em uma modalidade específica, sólidos em suspensão, especialmente aqueles com diâmetro maior que 10 mm, são removidos antes, a fim de evitar o bloqueio dos poros da membrana. Uma inversão da direção do fluxo pode ser conseguida na eletrodiálise. Dessa forma, pode-se fazer a remoção regular de depósitos.

[0065] Além desses métodos, é concebível também a separação por meio de troca iônica ( $\alpha 4$ ), a qual é realizada em aparelhagens através das quais os íons dissolvidos na água são substituídos por outros. Essas aparelhagens são, por exemplo, colunas com um material para troca-iônica - ou seja, a resina de troca iônica - através das quais a solução a ser tratada flui. Os íons a serem substituídos ligam-se à resina que, por sua vez, libera íons na solução. De acordo com a presente invenção, íons salinos da solução são substituídos, preferencialmente, por prótons e íons hidroxila, de modo que os sais são totalmente removidos da solução. Em modalidades específicas da invenção, a troca iônica de acordo com a

invenção não é uma eletrodiálise, nenhum potencial elétrico é aplicado nem se utiliza aumento de pressão.

[0066] Em uma modalidade específica do processo da invenção, os materiais residuais diferentes de água e de glicerol são retirados nas variantes **i** e **ii** do processo por meio de filtração, sendo particularmente preferível uma nanofiltração ou uma osmose reversa, mas em especial uma nanofiltração, seguida de uma eletrodiálise. Neste contexto, pode ser vantajoso que a eletrodiálise seja seguida por uma purificação osmótica, de preferência uma purificação adicional por osmose reversa; por sua vez, a eletrodiálise ou a osmose reversa pode ser seguida por uma troca-iônica.

[0067] Em outra modalidade específica do processo da invenção, os materiais residuais diferentes de água e de glicerol são retirados nas variantes **i** e **ii** do processo, primeiro por filtração - de preferência uma microfiltração, uma nanofiltração ou uma osmose reversa, com especial preferência por uma microfiltração -, seguida por uma eletrodiálise e por uma outra filtração - particularmente preferível uma nanofiltração ou uma osmose reversa - que, por sua vez, é seguida por uma troca iônica.

[0068] Em uma modalidade ainda preferida da invenção, utiliza-se um sistema integrado de membranas para remoção de sal, no qual métodos de separação elétrica são combinados com etapas de separação por membranas sob pressão maior do que a atmosférica, para separar materiais residuais da fase de glicerol G2, preferencialmente do glicerol bruto ou da mistura M1. Nessa modalidade, uma eletrodiálise é combinada com uma nanofiltração ou uma osmose reversa. Aparelhagens adequadas

são descritas no documento WO-A-2006/074259, a qual é expressamente incorporado a este documento por referência. A presente invenção fornece, em uma modalidade preferida, um processo para preparação de acroleína conforme a presente invenção, em que a purificação de uma solução contendo glicerol é realizada utilizando um aparelho descrito no documento WO-A-2006/074249. É surpreendente que essa aparelhagem possa ser usada também para purificar soluções de glicerol altamente concentradas.

[0069] Em uma modalidade específica do processo da invenção para preparação de acroleína, uma outra fase de glicerol, G3, é introduzida na região de reação da acroleína, além da fase de glicerol G2 purificada ou da mistura purificada P1. Neste contexto, é particularmente preferível que as fases de glicerol G3 e G2 difiram entre si, em termos de seus teores de glicerol, ou de sal, ou de compostos orgânicos diferentes de glicerol ou em, pelo menos, dois desses teores.

[0070] É particularmente preferível que a fase de glicerol G3 tenha um teor de glicerol maior, ou um teor de sal menor, ou um teor de compostos orgânicos diferentes do glicerol menor do que a fase G2. Os teores de glicerol, sal e compostos orgânicos diferentes de glicerol nas fases de glicerol G2 e G3 diferem, frequentemente, por pelo menos 1% em peso, preferencialmente por pelo menos 2% em peso e, mais preferencialmente, por pelo menos 5% em peso baseado, em cada caso, na respectiva fase de glicerol.

[0071] Se, como descrito acima, uma outra fase de glicerol G3 for introduzida na região de reação da acroleína,

além da fase de glicerol G2 purificada ou da mistura purificada P1, é preferível também, quando glicerol bruto é utilizado como a fase G2, que a fase G3 seja um destilado obtido da destilação do glicerol bruto obtido na clivagem ou na transesterificação de triglicerídeos. Este destilado é denominado, convencionalmente, como "glicerol de grau técnico" e, em geral, possui um teor de glicerol de pelo menos 70% em peso, em particular, pelo menos 80% em peso e, de preferência, pelo menos 90% em peso. O seu teor de água é, geralmente, de até 30% em peso, preferencialmente de até 20% em peso, e mais especialmente de até 10% em peso. Como materiais residuais diferentes de glicerol e de água, a fase de glicerol G3 possui preferencialmente sais, ácidos graxos, sabões, monoglycerídeos, diglycerídeos, triglycerídeos e produtos de condensação do glicerol. Os outros resíduos encontrados no glicerol bruto têm concentração pelo menos dez vezes menor no glicerol de grau técnico. O resíduo de fundo obtido na preparação do glicerol de grau técnico por destilação pode passar por um separador de sais e depois, opcionalmente, ser adicionado novamente ao glicerol bruto a ser destilado, na proporção de, preferencialmente, pelo menos 10% em peso, particularmente pelo menos 50% em peso e mais especialmente pelo menos em uma quantidade entre 20 a 99,9999% em peso, a fim de se conseguir um aumento no rendimento de glicerol no processo de purificação do glicerol bruto.

[0072] Além disso, observou-se ser útil que, na destilação do glicerol bruto, pelo menos parte do destilado obtido passe através de um trocador de íons. Essa parte deve ser, preferencialmente, de pelo menos 50% em peso,

especialmente de pelo menos 75% em peso, ou uma proporção na faixa entre 60 a 100% em peso do destilado.

[0073] Observou-se, ainda, ser vantajoso permitir que a destilação no primeiro estágio e em pelo menos mais um estágio ocorra em diferentes pressões, sendo essa diferença de pressão de, pelo menos, 0,1 bar (10 kPa), preferencialmente de pelo menos 1 bar (100 kPa) e, especialmente preferível que seja de, pelo menos, 2 bar (200 kPa). Além disso, no processo da invenção é preferível que a destilação no primeiro estágio ocorra sob uma pressão mais alta do que a destilação em pelo menos mais um estágio.

[0074] Em outra modalidade inventiva do processo no qual o glicerol purificado obtido a partir de glicerol bruto é utilizado como uma outra fase de glicerol, G3, a purificação do glicerol bruto é feita, preferencialmente, por filtração e eletrodiálise, seguida de uma nanofiltração, osmose reversa ou troca iônica, ou pelo menos duas dessas, como purificação adicional. No caso de combinação de eletrodiálise e nanofiltração, os termos HEEPTM™, usando *inter alia* o processo HEED™, referem-se a uma variante do processo oferecido pela EET Corporation, EUA. Estes são particularmente recomendados para a remoção de sais.

[0075] Em outra modalidade inventiva do processo, a fase de glicerol G3 vem, preferencialmente, de uma purificação na qual o glicerol bruto é submetido, primeiro, a uma filtração para separação de sólidos - de preferência, uma microfiltration - e, subsequentemente, a uma eletrodiálise. Neste caso, é preferível que a eletrodiálise seja seguida por uma filtração, de preferência, uma nanofiltration ou uma osmose

reversa, ou por uma mistura desses dois métodos. Além disso, é preferível nesse caso, que a filtração - preferencialmente a nanofiltração, ou a osmose reversa ou a combinação de ambas - seja seguida por uma troca iônica.

[0076] Como materiais residuais, as fases de glicerol G2 ou G3, ou ambas, usualmente contêm sais, ácidos graxos, sabões, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e produtos de condensação do glicerol.

1. Em uma primeira modalidade preferida do processo para preparação de acroleína de acordo com a invenção, é dada preferência a que a fase de glicerol G2 seja glicerol bruto, que tenha sido obtido, por exemplo, da clivagem ou da transesterificação de gorduras e que esta fase seja adicionada ao resíduo R1, sendo os materiais residuais retirados, posteriormente, da mistura resultante M1 por uma filtração, sendo particularmente preferível que esta seja a nanofiltração descrita acima. Antes desta separação por nanofiltração, a mistura M1 pode, opcionalmente, ser purificada também por uma pré-filtração, a fim de retirar os sólidos presentes na mistura. Além disso, nesta primeira modalidade específica, glicerol de grau técnico também pode ser usado como a outra fase de glicerol, G3, além do uso do glicerol bruto como descrito acima, sendo preferível nesse caso que o glicerol de grau técnico seja colocado diretamente na região de reação da acroleína ou, então, que ele seja primeiro adicionado à mistura M1 e a composição assim obtida seja colocada na região de reação da acroleína. Esta primeira modalidade específica do processo para preparação de acroleína de acordo com a invenção realiza, assim, a variante **ii** do processo da invenção. Essa

modalidade é particularmente adequada ao uso de glicerol bruto com baixo teor de cloreto, preferencialmente de menos de 1 g/L.

2. Em uma segunda modalidade específica do processo para preparação da acroleína de acordo com a invenção, é dada preferência a que a fase de glicerol G2 seja glicerol bruto obtido, por exemplo, da clivagem ou da transesterificação de gorduras, e que ela seja adicionada à fase residual R1, com os resíduos sendo retirados, posteriormente, da mistura resultante M1 por filtração - preferencialmente, pela nanofiltração descrita acima. Esta filtração também é seguida de purificação por eletrodiálise, a qual pode, opcionalmente, ser seguida de troca iônica. Também nesta segunda modalidade específica do processo da invenção pode ser vantajoso purificar a mistura M1 para retirar os sólidos presentes nela, opcionalmente também, por meio de uma pré-filtração e/ou de trocador de íons antes de remover os materiais residuais por nanofiltração. Se apropriado, nesta segunda modalidade específica também, pode-se usar glicerol de grau técnico como a outra fase de glicerol G3, além de utilizar o glicerol bruto como descrito acima. Neste caso, é preferível que o glicerol de grau técnico seja introduzido diretamente na região de reação da acroleína ou que ele seja primeiro adicionado à mistura M1 e, depois, a composição assim obtida seja introduzida na região de reação da acroleína. Esta segunda modalidade específica do processo para preparação da acroleína de acordo com a invenção, portanto, também realiza a variante **ii** do processo para preparação da acroleína de acordo com a invenção. Esta modalidade é particularmente apropriada para

uso de glicerol bruto com teor de cloreto relativamente alto, preferencialmente, maior do que 1 g/L.

3. Em uma terceira modalidade específica do processo para preparação da acroleína de acordo com a invenção, é dada preferência à que a fase de glicerol G2 seja glicerol bruto obtido, por exemplo, da clivagem ou da transesterificação de gorduras, com o material residual sendo primeiro retirado deste glicerol bruto por destilação, seguida de uma remoção adicional de resíduos por meio de um trocador de íons; a fase de glicerol G2 purificada, assim obtida é, então, introduzida na região de reação da acroleína, opcionalmente após combinada com uma outra fase de glicerol - em particular, preferivelmente, com glicerol de grau técnico - e, opcionalmente também, após combinação com o resíduo purificado R1. O resíduo obtido na destilação do glicerol bruto pode ser tratado em um separador de sais. Além da remoção de materiais residuais da fase de glicerol G2 por uma combinação de destilação e troca iônica, a purificação pode ser feita por filtração, em particular pela nanofiltração descrita acima. Materiais residuais são, subsequentemente, retirados do resíduo R1 obtido após a separação da fase aquosa da reação da acroleína na etapa **b** do processo, para fornecer o resíduo purificado R1; esta separação é feita, preferencialmente, por filtração - em particular, pela nanofiltração descrita acima. Também nesse caso pode ser vantajoso purificar a mistura M1 por pré-filtração para retirar os sólidos presentes nela antes da separação por nanofiltração descrita acima. O resíduo purificado R1 pode, então, ser introduzido diretamente na região de reação da acroleína, ou ser primeiro adicionado à

fase de glicerol bruto purificado, como descrito acima. Essa terceira modalidade específica do processo para preparação de acroleína de acordo com a invenção realiza, assim a variante **i** do processo.

[0077] Nesta terceira modalidade específica do processo para preparação da acroleína de acordo com a invenção, pelo menos parte da solução de glicerol que foi purificada de acordo com a invenção pode ser retirada do processo antes de ser transferida de volta para a região de reação da acroleína. O glicerol purificado tem, preferencialmente, a qualidade do glicerol de grau técnico. A solução de glicerol purificado obtida dessa forma pode ser usada em outras aplicações como, por exemplo, em outros processos de síntese.

[0078] Os processos descritos têm, no geral, a vantagem de que após a retirada da acroleína na unidade de destilação, e da remoção da fase reacional exaurida (etapa **b** do processo), a purificação subsequente não necessita de outra destilação. Os métodos de purificação são comparativamente baratos e de baixo dispêndio energético, além de sujeitar as respectivas soluções contendo glicerol apenas a condições brandas devido às temperaturas comparativamente baixas empregadas. A remoção dos sais da solução contendo glicerol é feita por partes, através de uma combinação de etapas de purificação.

[0079] Uma vantagem adicional é que o glicerol purificado obtido possui um bom número de cor, já que não foi termicamente estressado. Além disso, obtém-se uma alta pureza através da combinação específica e inventiva de etapas de purificação. O processo é particularmente adequado para

purificação de glicerol bruto contendo altas proporções de sais, cloretos e substâncias orgânicas.

[0080] Ainda, uma modalidade do processo de acordo com a invenção fornece, por parte, preferencialmente, pelo menos 5% em peso, especialmente pelo menos 35% em peso e, mais especialmente, pelo menos 50% em peso ou, de 15 a 35% em peso do glicerol da fase G1 de glicerol que é feita circular como fluxo alimentador da desidratação no processo para preparação da acroleína. Dessa forma, selecionando-se as velocidades de fluxo corretas, é possível, primeiro retardar ou mesmo evitar completamente a formação de depósitos e, segundo, controlar precisamente a reação.

[0081] No modo operacional de reciclagem, o fluxo que volta a circular é ajustado, geralmente, de modo a se obter alto rendimento em acroleína com altíssimas conversões. A razão de reciclagem da fase de glicerol em relação ao resíduo R1 de baixo teor de acroleína fica, preferencialmente, entre 0,01:10 e 9:10, de preferência entre 0,1:10 e 5:10, particularmente entre 0,5:10 e 3:10. A recirculação serve, em especial, para otimizar a utilização das matérias-primas, reduzir custos e proteger o meio-ambiente.

[0082] No processo para preparação de ácido acrílico de acordo com a invenção, é preferível que a fase de acroleína na etapa (A2) possua entre 0,1 e 50% em peso, preferencialmente entre 5 e 30% em peso, mais especialmente entre 7 e 20% em peso e, ainda mais particularmente, entre 10 e 20% em peso de acroleína baseado, em cada caso, na fase de acroleína. Em relação a um tempo idealmente longo de uso do reator de oxidação, a fase de acroleína contém menos que 10% em peso,

mais especialmente menos que 5% em peso, preferivelmente menos que 2% em peso de constituintes que são, em geral, considerados como de alto ponto de ebulação, tendo temperaturas de ebulação mais altas do que a da acroleína.

[0083] É dada preferência, também, a que a fase de acroleína contenha menos que 10% em peso, preferencialmente menos que 5% em peso e, especialmente menos que 2% em peso baseado em cada caso, na fase de acroleína, de constituintes de baixo ponto de ebulação, ou seja, substâncias com temperatura de ebulação menor do que a da acroleína. Além disso, é preferível que a fase de acroleína possua, além de acroleína e quaisquer substâncias de baixo e alto pontos de ebulação, constituintes essencialmente inertes, componentes – especialmente gasosos – que afetem negativamente a reação de oxidação na etapa (A2) apenas em quantidades insignificantes, se alguma.

[0084] É dada preferência, ainda, no processo para preparação de ácido acrílico de acordo com a invenção, a que a fase gasosa de ácido acrílico, que contém este ácido, seja formada na oxidação na etapa (A2), com o ácido acrílico sendo removido dessa fase e, pelo menos parte da fase exaurida de ácido acrílico sendo introduzida na etapa (A2). Neste caso, é preferível que a parte exaurida da fase de ácido acrílico seja, antes de introduzida na etapa (A2), submetida a combustão, preferencialmente em fase gasosa e, particularmente preferível, que seja uma combustão catalítica em fase gasosa como descrita no documento WO-A-03/051809. Uma fase exaurida de ácido acrílico contém, de preferência, menos que 5% em peso, mais especialmente menos que 1% em peso, e mais

preferencialmente menos que 0,1% em peso de ácido acrílico baseado, em cada caso, na fase exaurida de ácido acrílico. Outros constituintes dessa fase são água, nitrogênio e CO<sub>2</sub>. A parte da fase exaurida de ácido acrílico pode, em particular após combustão, ser usada vantajosamente como gás de arraste no processo para preparação de ácido acrílico de acordo com a invenção. Além disso, o fluxo de oxigênio ou ar necessário para oxidação da acroleína pode ser simultaneamente utilizado como gás de arraste na etapa **a**, ou ser introduzido diretamente na etapa (A2) com o objetivo de oxidação para formar ácido acrílico.

[0085] A invenção fornece, ainda, aparelhagens para preparação de acroleína, as quais incluem, conectados de forma simples e direta:

- um reator para conversão do glicerol, contido em uma fase aquosa, em acroleína;
- meios para introduzir uma fase aquosa de glicerol no reator;
- uma unidade de destilação, para remoção da acroleína;
- meios de separação para retirada da fase exaurida de acroleína;
- meios de purificação para purificar a fase exaurida de acroleína; e
- uma linha de retorno, que conecta os meios de separação, os de purificação e o reator de forma simples e direta.

[0086] Em uma modalidade específica da aparelhagem da invenção para preparação de acroleína, o reator para conversão de glicerol em acroleína contém um catalisador de desidratação. Este fica, preferencialmente, fixado no reator.

[0087] Isto pode ser conseguido, primeiramente, imobilizando o catalisador nas paredes do reator ou, se o catalisador de desidratação for colocado sob a forma de partículas, imobilizando-o por meio de peneiras e filtros apropriados dentro do reator, que evitem que essas partículas sejam arrastadas para fora.

[0088] O reator é, preferencialmente, seguido por uma unidade de neutralização, de onde álcali é adicionado antes que a fase reacional da acroleína seja destilada.

[0089] Em outras modalidades da aparelhagem da invenção para preparação de acroleína, os meios de purificação são selecionados entre uma unidade de filtração, meios para osmose reversa, uma unidade de eletrodiálise, uma unidade de troca iônica e uma combinação de pelo menos duas dessas.

[0090] A unidade de filtração serve, em particular, para descarregar os compostos de alto ponto de ebulação e, de preferência, possui pelo menos um microfiltro, um ultrafiltro, um nanofiltro ou uma combinação de pelo menos dois deles, e em que o nanofiltro é, de preferência, uma membrana.

[0091] Em uma modalidade preferida da aparelhagem da invenção para preparação de acroleína, os meios de purificação incluem, portanto, um nanofiltro que, de preferência, contém uma membrana de nanofiltração polimérica feita, preferencialmente, de uma poliamida ou de uma poliéster sulfona. Como membranas poliméricas de nanofiltração, preferem-se aquelas mencionadas como preferidas no início, quando se tratou do processo para preparação de acroleína conforme a invenção.

[0092] Além disso, é preferível, relativamente à aparelhagem da invenção para preparação de acroleína, que o nanofiltro seja feito de um módulo trançado contendo a membrana polimérica de nanofiltração e que o módulo possua um *feed spacer* de pelo menos 40 mm. Neste contexto, também faz-se referência às afirmações relevantes sobre módulos trançados preferidos feitas em relação ao processo para preparação da acroleína de acordo com a invenção.

[0093] Em uma modalidade preferida da aparelhagem da invenção para preparação de acroleína, a unidade de filtração possui um pré-filtro para retirada de constituintes sólidos, seguido de um filtro para nanofiltração e/ou de meios para osmose reversa.

[0094] Em uma outra modalidade preferida da aparelhagem da invenção para preparação de acroleína, os meios de purificação contêm uma unidade de filtração e/ou meios para osmose reversa e uma unidade de eletrodiálise, preferencialmente, subsequente. Esta pode ser seguida por meios para nanofiltração e/ou osmose reversa e/ou troca iônica. Em uma modalidade preferida, uma unidade de troca iônica está presente após a unidade de eletrodiálise.

[0095] A aparelhagem da invenção contém preferencialmente, meios para purificar a fase aquosa de glicerol antes da primeira introdução desta no reator. Os meios para purificação são selecionados, de preferência, entre uma unidade de filtração, uma unidade de destilação, meios para osmose reversa, uma unidade de eletrodiálise e uma unidade de troca iônica.

[0096] Além disso, podem estar presentes meios para retirada, por meio da unidade de purificação, da fase exaurida de acroleína após a purificação.

[0097] Em outra modalidade preferida, a aparelhagem da invenção para preparação da acroleína inclui um reator para produção de glicerol a partir de glicerídeos.

[0098] A invenção também apresenta uma aparelhagem para preparação de ácido acrílico, que tem as características daquela apresentada na invenção para preparação da acroleína e que possui ainda um reator de oxidação para oxidar a acroleína a ácido acrílico, sendo a aparelhagem para preparação da acroleína conectada ao reator de oxidação de uma forma simples e direta.

[0099] Em uma modalidade, o reator de oxidação contém um catalisador de óxidos múltiplos sob a forma de pó, camada ou pastilha, ou ainda como uma combinação de pelo menos duas dessas formas. Esse catalisador pode estar depositado sobre as paredes de placas ou tubos metálicos. Na aparelhagem para preparação de ácido acrílico conforme a invenção é dada preferência a reatores de placa - por exemplo, aqueles que têm placas de transferência de calor - ou a reatores contendo diversos tubos, também chamados de reatores de casca e tubo, sendo esses últimos particularmente preferidos. Em relação à composição dos catalisadores de óxidos múltiplos, a informação contida no documento WO-A-03/051809 é incorporada a este documento por referência, sendo dada particular preferência aos catalisadores de base de molibdênio, vanádio e tungstênio. O reator de oxidação é seguido, preferencialmente, por uma unidade de work-up. Neste contexto, é dada preferência a que

esta inclua uma unidade de *quenching*. Também é preferível que a aparelhagem para preparação de ácido acrílico da invenção possua uma unidade de remoção de água, a qual é combinada, de preferência, com a unidade de *quenching* e contribui de forma vantajosa para a produção da fase de ácido acrílico exaurida nesse ácido; neste contexto também, o apresentado no documento WO-A-03/051809 é incorporado a este documento por referência.

[0100] A aparelhagem para preparação de ácido acrílico da invenção desenvolve inventivamente, por exemplo, as aparelhagens apresentadas nos documentos WO-A-2006/092272 e DE-A-10 2005 028 624, sem ser restringida pelas modalidades inventivas apresentados nelas; esse desenvolvimento se dá, essencialmente, em relação à configuração do processo como um circuito, à purificação da fase reacional da acroleína exaurida, à purificação do glicerol bruto que entra no processo e à possibilidade de introduzir glicerol no circuito. As aparelhagens apresentadas nos documentos WO-A-2006/092272 e DE-A-10 2005 028 624 e suas características são incorporadas expressamente a este documento por referência, especialmente as figuras 1 a 5 do documento WO-A-2006/092272, e as explicações relevantes encontradas na descrição, assim como a figura 1 e as explicações correspondentes encontradas no parágrafo da descrição do documento DE-A-10 2005 028 624.

[0101] A aparelhagem para preparação de ácido acrílico da invenção, em uma modalidade preferida, é caracterizada pelas seguintes características, as quais são conectadas umas às outras de forma simples e direta:

- uma unidade de desidratação;
- em seguida, uma unidade de oxidação em fase gasosa,

- sendo que a unidade de desidratação possui:

- uma unidade de alimentação de matéria-prima;
- em seguida, uma região de reação da acroleína;
- em seguida, um regulador de pressão, e
- em seguida, uma unidade de esgotamento, a qual é conectada à unidade de oxidação em fase gasosa de forma simples e direta;

- meios de purificação (5) de acordo com a invenção e uma linha de retorno (6);

onde a unidade de oxidação em fase gasosa possui, em seguida à unidade de esgotamento

- um reator contendo um catalisador de óxidos múltiplos, e
- uma unidade de work-up.

[0102] Os meios para introdução da fase aquosa de glicerol (unidade de alimentação de matéria-prima) consistem, em uma modalidade, em retirar a matéria-prima de um tanque, o qual pode acomodar glicerol puro ou como solução aquosa. Em relação à região de reação da acroleína, é feita referência primeiramente ao que foi dito acima. Além disso, essa região possui, de preferência, diâmetro maior do que a sua seção transversal na parte em que tem configuração tubular.

[0103] O regulador de pressão localizado em seguida à região de reação da acroleína, visto da unidade de alimentação de matéria-prima no sentido do fluxo de reagentes e produtos consiste, de preferência, em pelo menos um, opcionalmente dois ou mais, reguladores de pressão os quais são configurados, preferencialmente, como válvulas reguladoras de pressão, por exemplo, válvulas de alívio. Este regulador, por sua vez, é seguido por uma unidade de esgotamento. Em uma modalidade

preferida da aparelhagem da invenção, a unidade de esgotamento pode seguir diretamente o regulador de pressão. Esta é a configuração particularmente preferida quando a retirada da acroleína da região de reação da acroleína - colocada antes do regulador de pressão - é efetuada por despressurização. Essa medida reduz ou evita completamente reações adicionais da fase de acroleína e, assim, também a formação de componentes secundários indesejáveis.

[0104] Em outra modalidade da aparelhagem da invenção, a unidade de esgotamento pode ter um trocador de calor. Este é colocado, preferencialmente, no início da unidade de esgotamento. Em outra modalidade da aparelhagem da invenção, o trocador de calor é seguido por um dispositivo de separação, o qual é configurado como uma membrana ou um cristalizador e, em particular, como uma coluna de destilação. Também é vantajoso colocar um elemento de aquecimento na aparelhagem da invenção; este pode ser colocado na região de reação da acroleína ou antes dela, ou em ambos os locais. Esse elemento de aquecimento é, de preferência, acoplado termicamente ao trocador de calor existente na unidade de esgotamento.

[0105] A invenção fornece, também, uma aparelhagem para preparação de estruturas poliméricas hidroabsorventes, com as características da aparelhagem para preparação de ácido acrílico da invenção e contendo, ainda, um reator de polimerização, sendo a aparelhagem para preparação do ácido acrílico conectada de forma simples e direta ao reator de polimerização, preferencialmente com a inserção da unidade de *work-up*.

[0106] A invenção também fornece um processo para síntese de glicerol, acroleína, ácido acrílico ou estruturas poliméricas hidroabsorventes utilizando uma aparelhagem de acordo com a invenção.

[0107] A invenção fornece, além disso, a preparação de estruturas poliméricas hidroabsorventes por polimerização de ácido acrílico. Nesse caso, a invenção fornece, em uma modalidade preferida, um processo para preparação de polímeros, em particular estruturas poliméricas hidroabsorventes, por polimerização radicalar de ácido acrílico, a qual inclui pelo menos as seguintes etapas:

- i) Fornecimento de um ácido acrílico, opcionalmente neutralizado em parte, e uma fase monomérica contendo um agente de reticulante, sendo o ácido acrílico obtido pelo processo descrito acima;
- ii) Polimerização radicalar da fase monomérica para obtenção de um hidrogel;
- iii) Opcionalmente, quebra do hidrogel;
- iv) Secagem do hidrogel para obtenção de uma estrutura polimérica hidroabsorvente particulada;
- v) Opcionalmente, moagem da estrutura polimérica hidroabsorvente particulada;
- vi) Modificação da superfície da estrutura polimérica hidroabsorvente particulada.

[0108] Essa polimerização radicalar é conduzida, preferencialmente, na presença de agentes reticulantes e utilizando ácido acrílico sob forma de pelo menos parcialmente neutralizada de modo a obter estruturas poliméricas hidroabsorventes com ligações cruzadas. Em relação aos

detalhes da preparação dessas estruturas poliméricas hidroabsorventes baseadas em ácido acrílico, o "Modern Superabsorbent Polymer Technology", de F.L. Buchholz e A.T. Graham, Wiley-VCH-Verlag pode ser consultado. A descrição apresentada nesse livro em relação aos detalhes para preparação de superabsorventes baseados em poliacrilatos com ligações cruzadas é incorporada a este documento por referência, na apresentação da presente invenção. Além disso, é preferível, de acordo com a invenção, que o ácido acrílico na etapa **i** do processo esteja presente sob a forma de sal em proporção de pelo menos 20 mol%, particularmente pelo menos 50 mol%, baseado no monômero.

[0109] Uma contribuição para o atingimento dos objetivos mencionados no início é dada também pelas estruturas poliméricas hidroabsorventes, as quais podem ser obtidas pelo processo descrito acima.

[0110] Uma contribuição para o se atingir os objetivos mencionados no início é dada ainda pelas estruturas poliméricas hidroabsorventes, as quais são baseadas em pelo menos 25% em peso, de preferência pelo menos 50% em peso, preferencialmente pelo menos 75% em peso, e especialmente pelo menos 95% em peso de ácido acrílico, onde pelo menos 80% em peso, de preferência pelo menos 90% em peso e, mais especialmente pelo menos 95% em peso dos monômeros de ácido acrílico utilizados na preparação das estruturas poliméricas hidroabsorventes foram obtidas pelo processo descrito acima, a partir do glicerol via acroleína como intermediário, e foram cobertos com um agente de revestimento na proporção de 0,01 a 10% em peso, baseado no peso das estruturas poliméricas

hidroabsorventes. De preferência, o agente de revestimento não é uma superfície pós-agente de reticulação.

[0111] Em uma modalidade específica das estruturas poliméricas hidroabsorventes da invenção, essas são baseadas em pelo menos 25% em peso, preferencialmente pelo menos 35% em peso, especialmente pelo menos 45% em peso de polímeros naturais, biodegradáveis, de preferência carboidratos como celulose ou amido.

[0112] Uma contribuição para se atingir os objetivos mencionados no início também é fornecida pelos artigos de higiene contendo as estruturas poliméricas hidroabsorventes descritas acima, ou uma estrutura polimérica hidroabsorvente que possa ser obtida pelo processo da invenção.

[0113] Uma contribuição para se atingir os objetivos mencionados no inicio também é dada pelo uso da acroleína, a qual pode ser obtida pelo processo da invenção para preparação de acroleína, ou pelo uso de ácido acrílico, o qual pode ser obtido pelo processo da invenção para preparação de ácido acrílico, ou por ambos os monômeros como base ou como componentes de fibras, filmes, composições moldadas, auxiliares têxteis e para couro, floculantes, revestimentos, tintas e vernizes, espumas, filmes, cabos, selantes, artigos de higiene absorvedores de líquidos - em particular fraldas e absorventes higiênicos -, suportes para plantas, ou agentes reguladores de crescimento de fungos, ou agentes protetores de culturas, aditivos para materiais de construção, materiais de embalagem e aditivos para o solo.

[0114] Uma contribuição para se atingir os objetivos mencionados no inicio é dada ainda por fibras, filmes,

composições moldadas, auxiliares têxteis e para couro, floculantes, revestimentos, tintas e vernizes, espumas, filmes, cabos, selantes, artigos de higiene absorvedores de líquidos - em particular fraldas e absorventes higiênicos -, suportes para plantas, ou agentes reguladores de crescimento de fungos, ou agentes protetores de culturas, aditivos para materiais de construção, materiais de embalagem e aditivos para o solo contendo, ou baseados em acroleína - a qual pode ser obtida pelo processo da invenção para preparação de acroleína -, ou em ácido acrílico, o qual pode ser obtido pelo processo da invenção para preparação de ácido acrílico.

[0115] Além disso, uma contribuição para se atingir os objetivos mencionados no início é dada por um processo para purificação de uma fase de glicerol, G4, contendo glicerol, água e resíduos diferentes de glicerol e de água, em que o teor de glicerol nessa fase é compreendido entre 20 e 80% em peso, mas preferencialmente é de pelo menos 30% em peso, mais especialmente de pelo menos 40% em peso, ainda mais especialmente de pelo menos 50% em peso baseado, em cada caso, no peso total da fase de glicerol G4, e em que esta fase é submetida a uma nanofiltração para fornecer uma fase de glicerol purificada G5.

[0116] A fase de glicerol G4 é, de preferência, uma fase de glicerol bruto como foi descrito no processo da invenção para preparação de acroleína. Pelo menos um dos sais que a acompanham é, portanto, removido ao menos parcialmente dessa fase de glicerol por nanofiltração.

[0117] Neste contexto, é preferível que a nanofiltração seja conduzida com uma membrana de nanofiltração polimérica, a

qual fica preferencialmente em um módulo trançado. Como membranas poliméricas de nanofiltração e como módulos trançados é dada preferência, mais uma vez, aos já mencionados acima com relação ao processo da invenção para preparação de acroleína.

[0118] Além disso, em relação ao processo da invenção para purificação da fase de glicerol G4, é preferível que este seja conduzido sob as condições de pressão e temperatura mencionadas acima, no processo da invenção de preparação de acroleína, em relação à purificação da fase de glicerol G2 ou da mistura M1 por nanofiltração.

[0119] Também em relação ao processo da invenção para purificar a fase de glicerol G4, o rendimento de permeação é, de preferência, de pelo menos 90% em peso, particularmente de pelo menos 95% em peso, mais especialmente de pelo menos 99% em peso.

[0120] Em uma variante particular do processo da invenção para purificação da fase de glicerol G4 contendo glicerol, água e materiais residuais diferentes de água e de glicerol, a nanofiltração é seguida por tratamento do permeado com carvão ativado.

[0121] Uma contribuição para se atingir os objetivos mencionados no início também é dada pelo uso de uma fase de glicerol purificada, G5, obtida pelo processo da invenção para purificação da fase de glicerol G4, ou como fase de glicerol G3 no processo da invenção para preparação de acroleína.

[0122] A presente invenção é ilustrada por meio de desenhos não-limitantes. As Figuras 1 a 9 mostram,

esquematicamente, modalidades ilustrativas da presente invenção.

[0123] A Fig. 1 mostra, esquematicamente, uma aparelhagem ilustrativa 1 de acordo com a invenção. Nela, a conversão de glicerol em acroleína ocorre no reator (1). Uma fase aquosa de glicerol é introduzida no reator através do meio (2). A fase reacional da acroleína é introduzida em uma unidade de destilação (3). Aqui, ela passa, preferencialmente, através de uma unidade de neutralização (20) por meio da qual álcali é introduzido. A acroleína é retirada após a destilação e pode ser processada adicionalmente em um reator de oxidação (10) para fornecer ácido acrílico. O ácido acrílico pode ser processado, ainda, em um reator de polimerização (11) para dar, por exemplo, polímeros hidroabsorventes. A fase de reação de acroleína exaurida é retirada da unidade de destilação (3) via os meios de remoção (4). Estes podem conter um filtro ou uma unidade de filtração. A fase reacional da acroleína exaurida é introduzida nos meios de purificação (5). Após purificação, a solução purificada volta para o reator (1) através da linha de retorno (6).

[0124] Em uma modalidade preferida da invenção, meios para alimentação de glicerol bruto (2) podem estar disponíveis. Em outra modalidade preferida da invenção, a fase aquosa de glicerol originalmente introduzida no reator é retirada de um reator (9) para produzir glicerol a partir de glicerídeos. Em outra modalidade da invenção, o glicerol introduzido é purificado nos meios de purificação (7) antes de alimentar o reator (1).

[0125] A Figura 2 corresponde à alternativa **ii** do processo da invenção para preparação de acroleína e mostra uma configuração preferida dos meios de purificação (5) para purificar a fase reacional da acroleína. Aqui, a fase reacional da acroleína exaurida é purificada por meio de uma unidade de filtração (12) seguida por uma unidade de eletrodiálise, por sua vez seguida de uma unidade de troca iônica. Nesta modalidade, a unidade de filtração (12) possui, preferencialmente, um pré-filtro combinado a um nanofiltro ou a meios para osmose reversa, de preferência um nanofiltro.

[0126] A Figura 3 corresponde à alternativa **i** do processo da invenção para preparação de acroleína e mostra uma configuração preferida dos meios (7) para purificar a fase de glicerol antes da introdução no reator (1). Aqui, o glicerol bruto é introduzido na unidade de destilação (19). O glicerol purificado por destilação é introduzido em uma unidade de troca iônica (15). Assim purificado, ele vai, então, alimentar o reator (1). O resíduo da destilação é livre dos constituintes de alto ponto de ebulição e dos sais em uma unidade de filtração (12). Esta inclui um pré-filtro conectado a um nanofiltro e/ou a uma unidade de osmose reversa. O resíduo da destilação purificado dessa forma volta, então, para a destilação em um processo de circulação.

[0127] A Figura 4 corresponde à alternativa **i** do processo da invenção para preparação de acroleína e mostra outra configuração preferida dos meios (7) para purificação da fase de glicerol antes da introdução no reator (1). O glicerol bruto é primeiramente purificado em uma unidade de eletrodiálise (14), a qual pode conter um pré-filtro. Outra

purificação é efetuada, em seguida, em uma unidade de filtração (12) contendo um pré-filtro e um nanofiltro e/ou meios para osmose reversa, de preferência um nanofiltro. A solução é, na sequência, purificada em uma unidade de troca iônica (15).

[0128] A Figura 5 mostra uma modalidade preferida dos meios de purificação (5) ou (7) de acordo com a invenção. Esses meios são adequados tanto para a purificação da fase reacional da acroleína quanto para purificar o glicerol bruto introduzido inicialmente (e, portanto, adequados para a realização dos processos alternativos **i** e **ii** da invenção para preparação da acroleína). Aqui, a solução de glicerol a ser purificada é, primeiro, filtrada através de um filtro (23), depois introduzida em uma unidade de eletrodiálise (14) e, em seguida, passada por um nanofiltro (18) e/ou por meios para osmose reversa (13), de preferência um nanofiltro (18); na sequência, ela é introduzida em uma unidade de troca iônica (15). A solução de glicerol purificada é retirada através de um ducto (24). Os subprodutos, como os sais, sólidos e outros componentes são descartados através de um ducto (25).

[0129] A Figura 6 mostra um reator (1) para conversão de glicerol em acroleína, aberto, no qual há um dispositivo para alimentação por um gás inerte (26) - pelo qual geralmente nitrogênio é introduzido no reator para reação do glicerol (1) -, e um dispositivo para alimentação por um catalisador (27), no qual é introduzido um catalisador, geralmente líquido, no reator para conversão de glicerol em acroleína (1). Este reator (1) é seguido por uma unidade de neutralização (20). Esta é ligada por ductos ao reator (1) e a uma unidade de

destilação (3). Um ducto, que sai do topo da unidade de destilação (3) primeiro conecta esta a um reator de oxidação para oxidar ácido acrílico (10) e, depois, bifurca-se e libera constituintes gasosos, que saem da unidade de destilação, para a vizinhança. Do reator de oxidação (10), o ácido acrílico é conduzido através de outro ducto para outros usos como, por exemplo, um reator de polimerização (11) (não mostrado aqui). Na região inferior da unidade de destilação (3) um ducto leva a um filtro (23), o qual é seguido por um separador (30) para descarte de constituintes de alto ponto de ebulação e de sais. Este separador (30) pode ser configurado como um nanofiltro ou, opcionalmente, como uma unidade de osmose reversa, mas preferencialmente como um nanofiltro. Esses constituintes de alto ponto de ebulação e sais são retirados do circuito através de um ducto de descarga de componentes de alto ponto de ebulação (29). O separador (30) é, por sua vez, conectado a uma unidade de alimentação de glicerol de grau técnico (28), que se abre para dentro do reator para conversão de glicerol em acroleína (1). A variante **ii** do processo da invenção para preparação da acroleína, em particular, pode ser realizada através da aparelhagem apresentada na figura 6.

[0130] Na figura 7, em acréscimo à modalidade de acordo com a invenção apresentada na figura 6, uma unidade de eletrodiálise (14), a qual é conectada a uma unidade de troca iônica (15) que, por seu turno, é ligada à unidade de alimentação de glicerol de grau técnico (28), é colocada em seguida ao separador (30), entre ele e a unidade de alimentação de glicerol de grau técnico (28). Em particular, a variante **ii** do processo da invenção para preparação de

acroleína pode também ser realizada utilizando a aparelhagem mostrada nessa figura 7.

[0131] Na figura 8, a modalidade de acordo com a invenção apresentada na figura 6 foi suplementada pela possibilidade de ter glicerol contendo sal sendo introduzido através de um ducto para alimentação de glicerol bruto (31) em um tanque para glicerol bruto (32) no qual, pelo menos parte do fluxo que deixa o filtro (23) também é introduzida. O resíduo de fundo obtido no tanque de glicerol bruto (32) é, pelo menos parcialmente, passado através de um separador de sais (33) e o glicerol (que foi, pelo menos em parte, purificado dos sais), após sair do separador de sais (33) é introduzido novamente no tanque de glicerol bruto (32), o qual é seguido por um tanque de glicerol (34). Nesse caso, é dada preferência a que as condições, em particular pressão ou temperatura ou ambas, nos tanques de glicerol bruto (32) e glicerol (34) sejam diferentes. O tanque de glicerol (34) é seguido por um trocador de íons de glicerol bruto (35), a partir do qual o glicerol, que foi assim purificado, é introduzido no reator para conversão de glicerol em acroleína. Ambas as variantes **i** e **ii** do processo da invenção para preparação de acroleína podem ser feitas na aparelhagem esquematizada na figura 8.

[0132] A Figura 9 mostra uma suplementação da modalidade de acordo com a invenção apresentada na figura 6, onde o glicerol bruto contendo sal é introduzido via um ducto para alimentação de glicerol bruto (31), através de um filtro para glicerol bruto (36) em uma unidade para osmose reversa de glicerol bruto (37), a qual é seguida por um separador de sais

(33), que se abre para dentro de um trocador de íons de glicerol bruto (35) que, por sua vez, é ligado à unidade de alimentação de glicerol de grau técnico. Novamente, ambas as variantes **i** e **ii** do processo da invenção para preparação de acroleína podem ser feitas na aparelhagem esquematizada na figura 9.

[0133] Lista de números de referência

- 1 reator para conversão de glicerol em acroleína
- 2 meios para introdução da fase aquosa de glicerol no reator
- 3 unidade de destilação
- 4 meios de remoção
- 5 meios de purificação para purificar a fase reacional da acroleína
- 6 linha de retorno
- 7 meios para purificação da fase de glicerol antes de sua introdução no reator
- 8 meios para retirada da fase exaurida de glicerol
- 9 reator para produção de glicerol a partir de glicerídeos
- 10 reator de oxidação para oxidar ácido acrílico
- 11 reator de polimerização
- 12 unidade de filtração
- 13 meios para osmose reversa
- 14 unidade de eletrodiálise
- 15 unidade de troca iônica
- 16 microfiltro
- 17 ultrafiltro
- 18 nanofiltro
- 19 unidade de destilação

- 20 unidade de neutralização
- 21 ducto de alimentação para constituintes da reação
- 22 meios para alimentação de glicerol bruto
- 23 filtro
- 24 ducto de descarga para solução de glicerol
- 25 ducto de descarga para sais, sólidos e subprodutos
- 26 ducto de alimentação para gás inerte
- 27 ducto de alimentação para catalisador
- 28 ducto de alimentação para glicerol de grau técnico
- 29 descarga de componentes de alto ponto de ebulição
- 30 separador
- 31 unidade de alimentação de glicerol bruto
- 32 tanque de glicerol bruto
- 33 separador de sais
- 34 tanque de glicerol
- 35 trocador de íons de glicerol bruto
- 36 filtro de glicerol bruto
- 37 unidade de osmose reversa de glicerol bruto

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para preparação de acroleína, caracterizado por incluir as seguintes etapas:

a. Desidratação de uma fase aquosa de glicerol G1 em uma região de reação da acroleína para fornecer uma fase reacional aquosa da acroleína;

b. Separação, pelo menos parcial, da fase reacional aquosa da acroleína em uma fase rica em acroleína e um resíduo R1, o qual é pobre em acroleína comparado com a outra fase, e onde o resíduo R1 contém glicerol, água e materiais residuais diferentes de glicerol e água;

c. Recirculação de, pelo menos, parte do resíduo R1 para a etapa **a**;

Onde

i) Pelo menos um dos materiais residuais presentes em uma fase de glicerol G2 contendo glicerol, água e materiais residuais diferentes de glicerol e água é retirado e a fase de glicerol G2 purificada, assim obtida, é introduzida diretamente na região de reação da acroleína, ou

ii) Pelo menos um dos materiais residuais diferentes de glicerol e água é retirado da mistura M1 obtida misturando-se uma fase de glicerol G2 (contendo glicerol, água e materiais residuais diferentes de glicerol e de água) com o resíduo R1; e a mistura M1 purificada, assim obtida, é introduzida na região de reação da acroleína;

em que uma outra fase de glicerol, G3, é introduzida na região de reação da acroleína, além da fase de glicerol G2 purificada ou da mistura M1 purificada, e em que a fase de glicerol G3 possui um teor de glicerol maior do que a fase de glicerol G2 e em que a fase de glicerol G3 possui um teor de sal menor do que a fase de glicerol G2, e em que a fase de glicerol G3 possui um teor de compostos orgânicos diferentes de glicerol menor do que a fase de glicerol G2, e em que a fase de glicerol G3 é obtida como destilado na destilação de glicerol bruto obtido na clivagem ou na transesterificação de triglycerídeos e em que pelo menos parte do produto de fundo obtido na destilação do glicerol bruto passa por um separador de sais e, em seguida, volta para a destilação do glicerol bruto.

2. Processo para preparação de ácido acrílico, caracterizado por incluir as etapas de:

(A1) fornecimento de uma fase rica em acroleína por um processo como o da reivindicação 1;

(A2) oxidação da fase rica em acroleína da etapa (A1) para obter uma fase de ácido acrílico; e

(A3) opcionalmente, proceder ao work-up da fase de ácido acrílico para obter ácido acrílico.

3. Processo para preparação de um polímero, caracterizado por incluir as etapas de:

(P1) fornecimento de uma fase de ácido acrílico ou de um ácido acrílico por um processo conforme a reivindicação 2 em uma fase de polimerização;

(P2) polimerização da fase de polimerização para obter um polímero.

4. Processo de acordo com a qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado por a fase de glicerol G2 ser uma fase de glicerol bruto obtido como produto de reação de clivagem ou de transesterificação de triglicerídeos.

5. Processo de acordo com a qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado por a fase de glicerol G3 ou a fase de glicerol G2, ou ambas, conterem sais, ácidos graxos, sabões, monoglycerídeos, diglycerídeos, triglycerídeos e produtos de condensação de glicerol como materiais residuais.

6. Processo de acordo com a qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado por a remoção pelas alternativas **i** ou **ii** ser realizada por meio de pelo menos um dos seguintes métodos de separação:

**a1** destilação;

**a2** filtração, selecionada entre o grupo consistindo de uma microfiltração, uma ultrafiltração uma osmose reversa, uma nanofiltração e pelo menos duas delas e de preferência nanofiltração ou osmose reversa;

**a3** eletrodiálise;

**a4** troca iônica

7. Processo de acordo com a qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado por pelo menos um dos

sais presentes ser removido, ao menos parcialmente, na separação conforme a alternativa **i** ou **ii**, ser realizada principalmente através de uma membrana polimérica de nanofiltração ou ser realizada usando módulos trançados compreendendo a membrana polimérica de nanofiltração em que o módulo trançado possui um *feed spacer* de pelo menos 40 mm e em que a membrana polimérica de nanofiltração é feita de uma poliamida ou uma poliéter sulfona.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por a separação ser realizada com um rendimento de permeação de, pelo menos, 90% em peso, em que a separação pela membrana polimérica de nanofiltração é realizada a uma temperatura maior do que 40 °C, em que a separação por meio da membrana polimérica de nanofiltração é realizada com uma pressão através da membrana maior do que 30 bar (3 MPa).

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado por a separação segundo a alternativa **i** ou **ii** ser feita por filtração seguida de eletrodiálise.

10. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por a eletrodiálise ser seguida por uma purificação osmótica ou em que a eletrodiálise ou a purificação osmótica ser seguida por um tratamento de troca iônica.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado por parte do glicerol da fase de glicerol G1 no processo para preparação da acroleína ser circulada.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado por a região de reação da acroleína conter um catalisador de desidratação.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado por a fase reacional da acroleína conter um líquido diferente de água.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado por a região de reação da acroleína conter um metal, ou um composto metálico, ou ambos.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado por a fase reacional da acroleína no final da região de reação da acroleína conter uma proporção de glicerol menor do que 50% em peso, baseada na fase reacional da acroleína.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, caracterizado por a fase reacional da acroleína no final da região de reação da acroleína conter uma proporção de acroleína na faixa entre 0,1 e 50% em peso, baseada na fase reacional da acroleína.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, caracterizado por a fase reacional da acroleína antes do esgotamento conforme a etapa **b** do processo estar sob pressão maior do que durante o esgotamento.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 17, caracterizado por a concentração de acroleína na fase reacional da acroleína antes do esgotamento conforme a etapa **b** do processo ser, pelo menos, 5% maior do que após o esgotamento.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, caracterizado por ser utilizado um gás de arraste.

20. Processo para preparação de ácido acrílico de acordo com as reivindicações 2 a 19 caracterizado por uma aparelhagem para preparação de acroleína ser utilizada, a qual inclui, conectados de forma simples e direta:

- um reator (1) para conversão do glicerol, contido em uma fase de glicerol, em acroleína;
- meios (2) para introduzir uma fase aquosa de glicerol no reator (1);
- uma unidade de destilação (3), para remoção da acroleína;
- meios de separação (4) para retirada da fase exaurida de acroleína;

- meios de purificação (5) para purificar a fase exaurida de acroleína ou para purificar a fase aquosa de glicerol; e

- uma linha de retorno (6), que conecta os meios de separação (4), os de purificação (5) e o reator (1) de forma simples e direta.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por os meios de purificação (5) serem selecionados entre uma unidade de filtração (12), meios para osmose reversa (13), uma unidade de eletrodiálise (14), uma unidade de troca iônica (15) e uma combinação de pelo menos dois desses e em que a unidade de filtração inclui, pelo menos, um microfiltro (16), um ultrafiltro (17), um nanofiltro (18) ou uma combinação de pelo menos dois desses, e em que os meios de purificação (5) incluem um nanofiltro (18), em que o nanofiltro (18) possui uma membrana polimérica de nanofiltração, em que o nanofiltro é feito de um módulo trançado, que inclui uma membrana polimérica de nanofiltração, em que o módulo trançado possui um *feed spacer* de pelo menos 40 mm e em que a membrana polimérica de nanofiltração é feita de uma poliamida ou uma poliéster sulfona.

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 20 a 21, caracterizado por incluir um reator (9) para produção de glicerol a partir de glicerídeos.

23. Processo para preparação de ácido acrílico de acordo com as reivindicações 20 a 22, caracterizado por a aparelhagem

para preparação de acroleína ser conectada de maneira simples e direta a um reator de oxidação (10) para oxidar a acroleína.

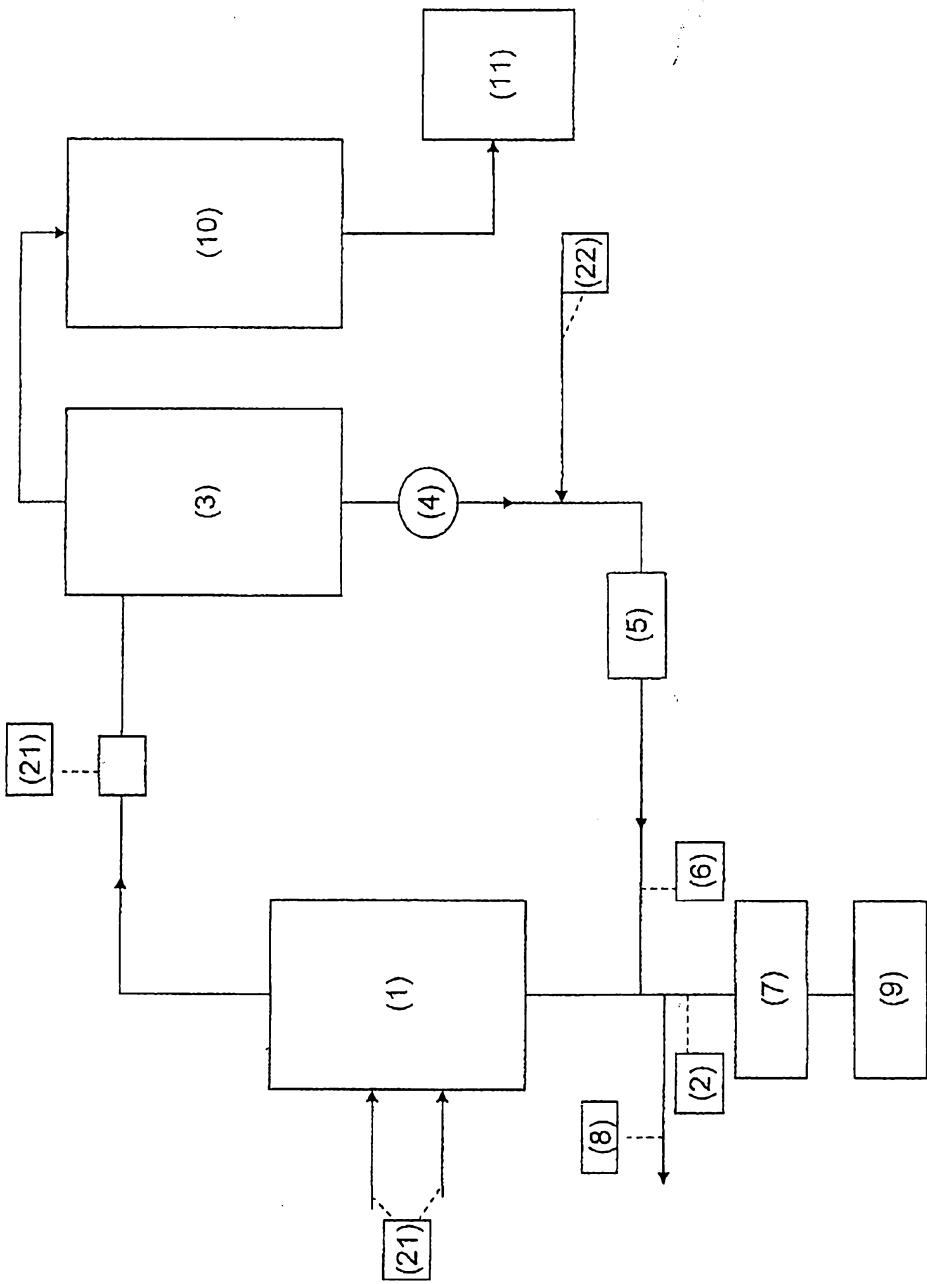


FIGURA 1

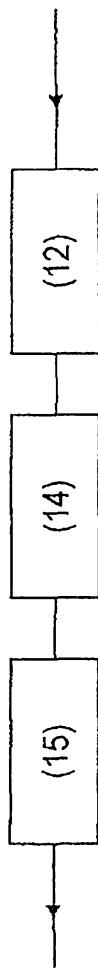


FIGURA 2

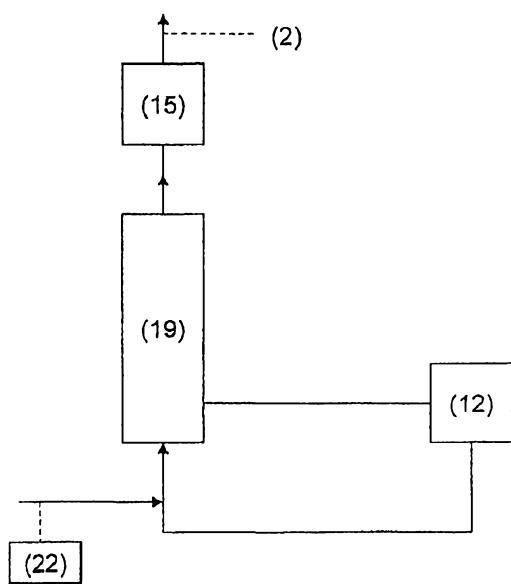


FIGURA 3

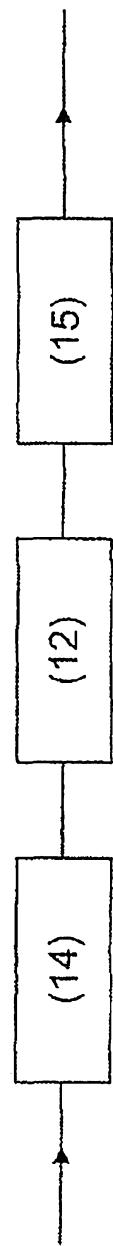


FIGURA 4

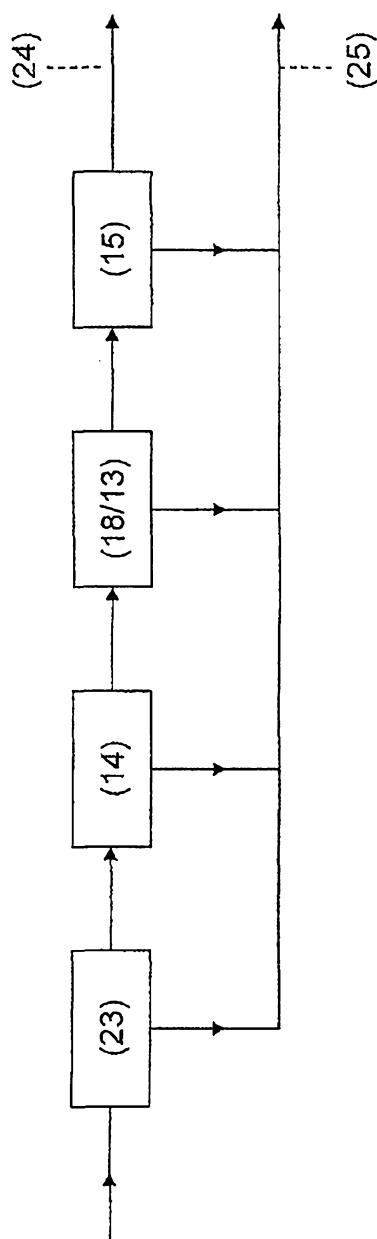


FIGURA 5

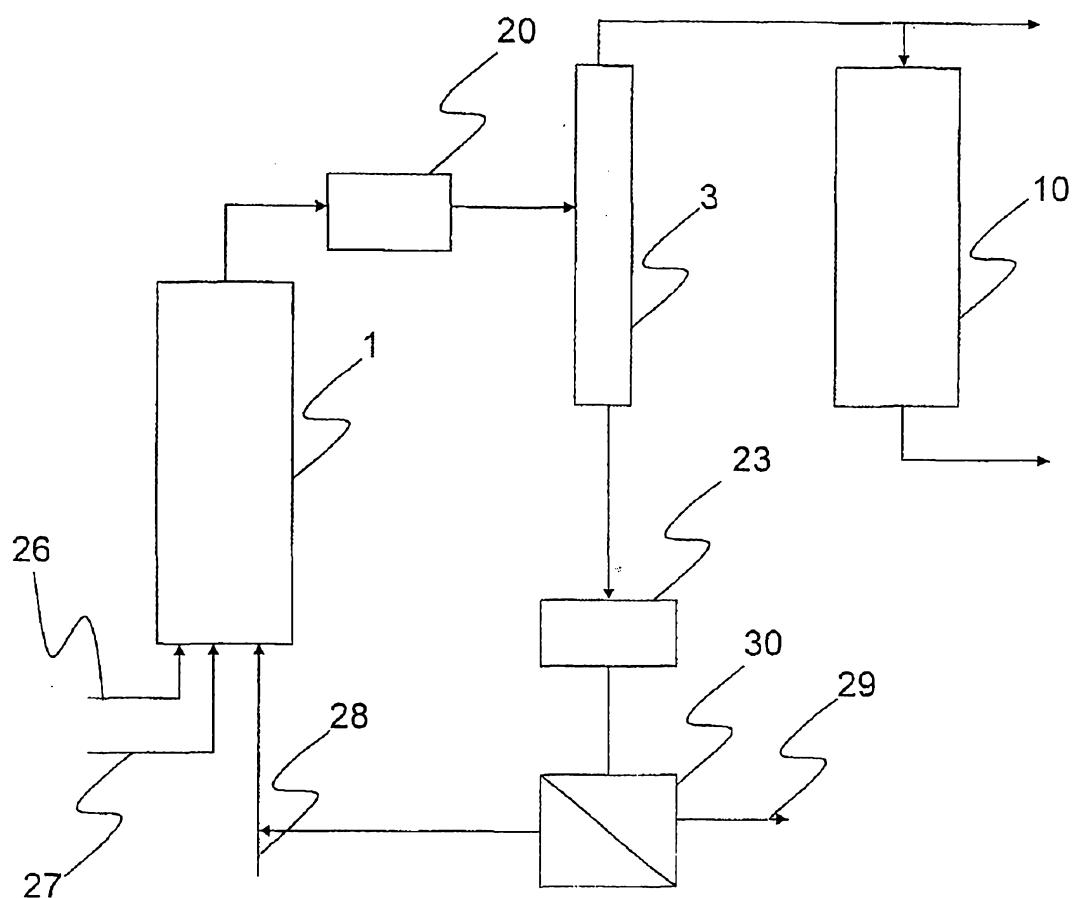


FIGURA 6

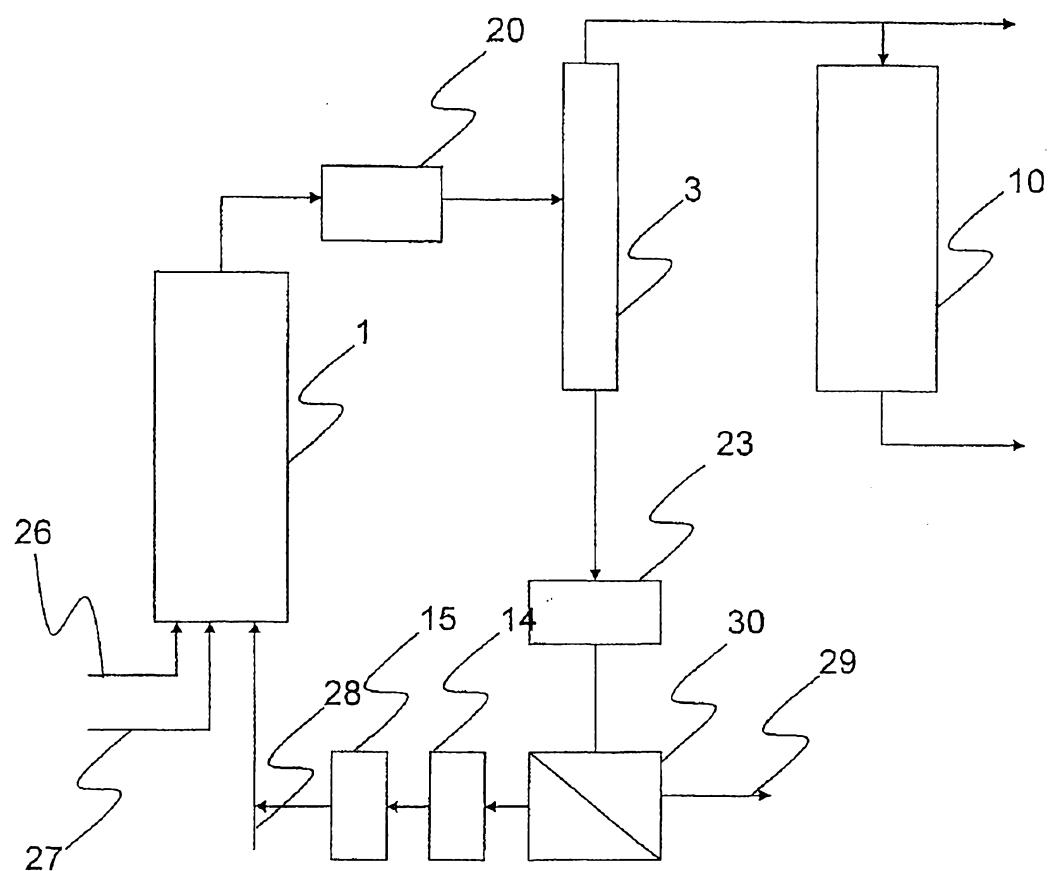


FIGURA 7

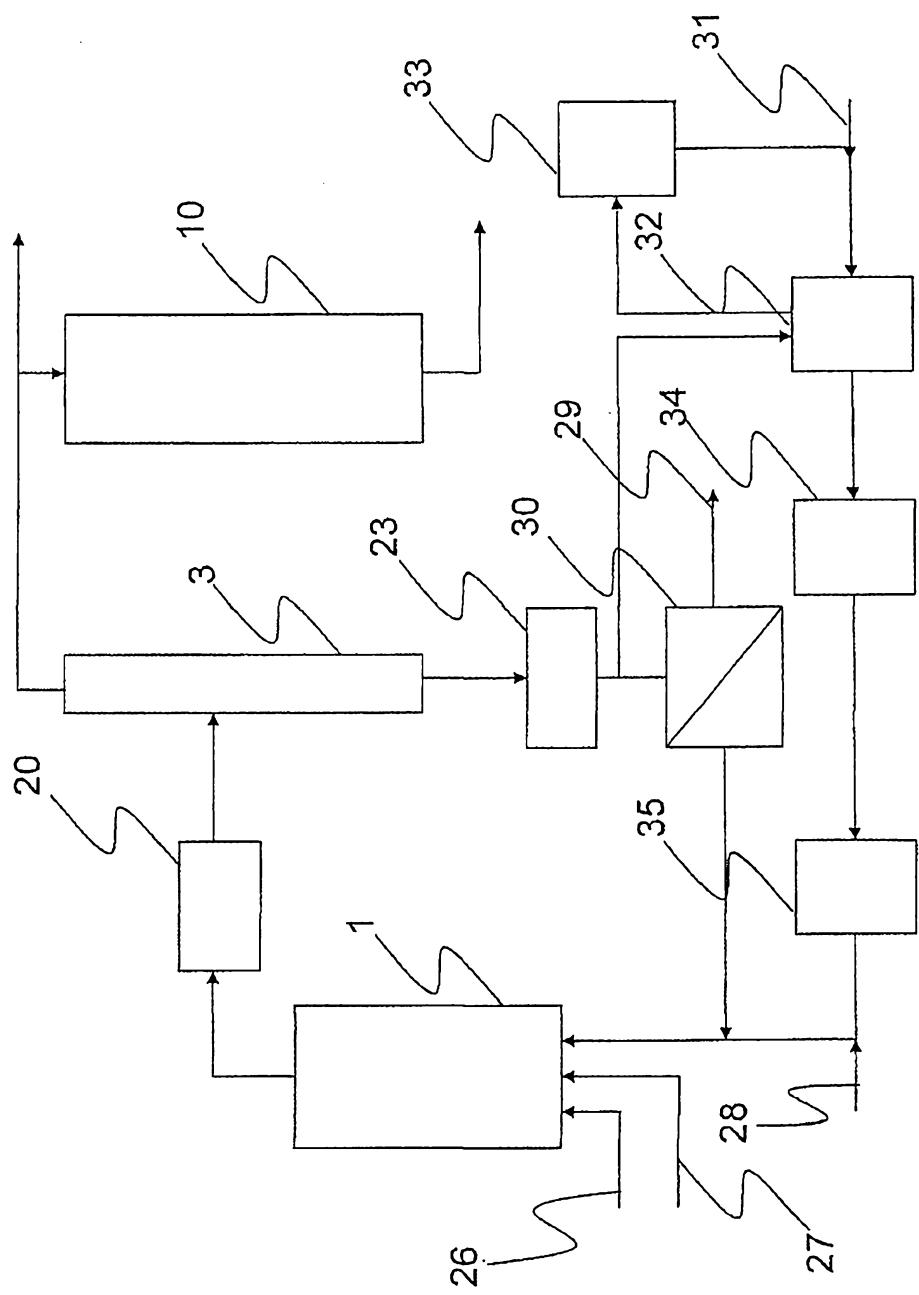


FIGURA 8

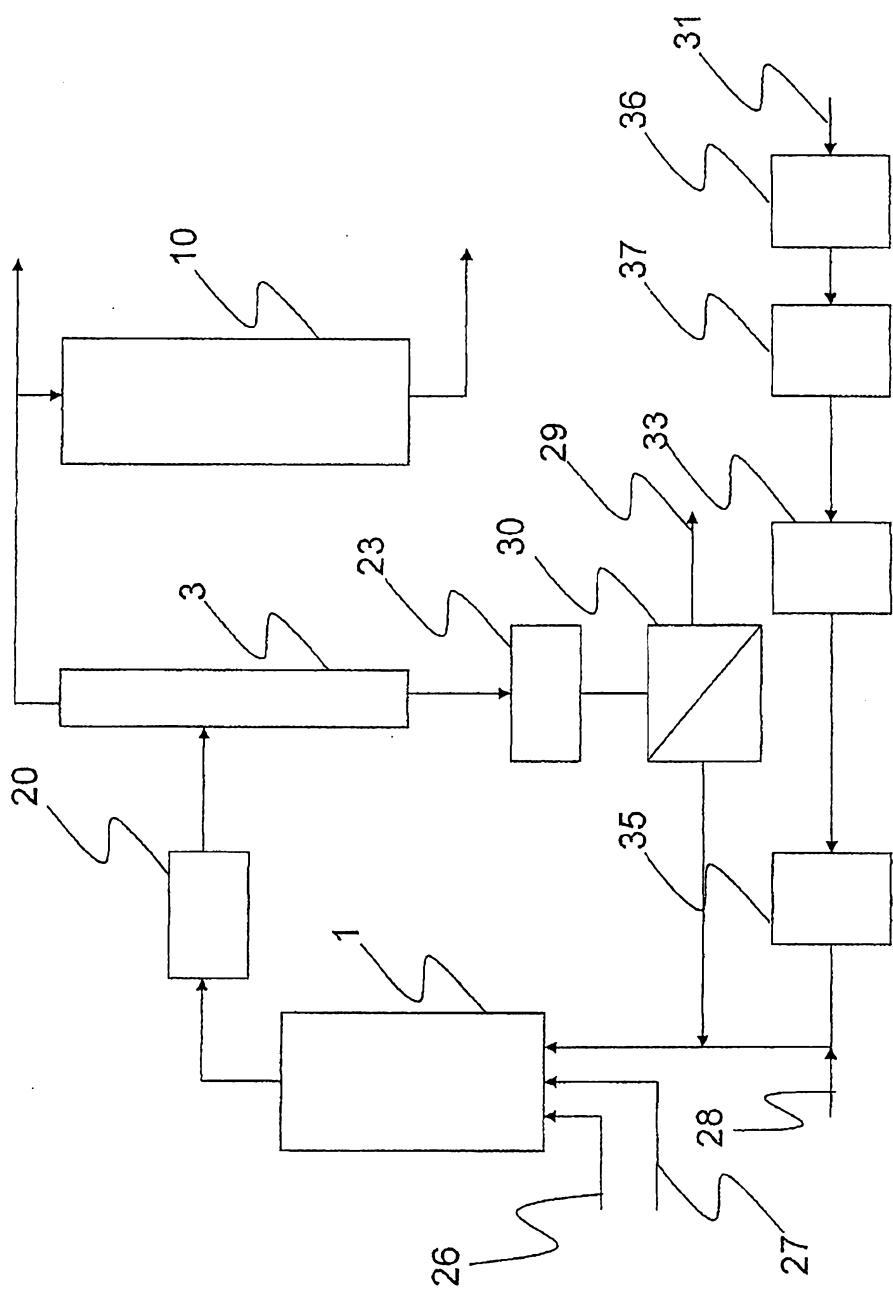


FIGURA 9