



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

(21) PI0707533-2 A2



(22) Data de Depósito: 06/02/2007
(43) Data da Publicação: 03/05/2011
(RPI 2104)

(51) Int.CI.:
C07C 57/055
C07C 45/52
C07C 45/35
C07C 57/05

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO

(30) Prioridade Unionista: 07/02/2006 FR 0601061

(73) Titular(es): Arkema France

(72) Inventor(es): Jean-Luc Dubois

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT FR2007050758 de 06/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/090991de 16/08/2007

(57) Resumo: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO A invenção refere-se a um processo de preparação de ácido acrílico a partir do propileno que compreende uma primeira etapa de oxidação do propileno em acroleína e uma segunda etapa de oxidação da acroleína em ácido acrílico, no qual se utiliza uma etapa de desidratação de glicerol em presença de um gás que compreende o propileno, mais particularmente na presença do gás de reação procedente da etapa de oxidação do propileno em acroleína. O processo dainvenção permite utilizar em parte uma matéria-prima renovável, aumentando ao mesmo tempo a produção de ácido acrílico.



PI0707533-2

1/20

PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO

Campo técnico

A presente invenção refere-se a um processo de preparação de ácido acrílico a partir do propileno que 5 comprehende uma primeira etapa de oxidação do propileno em acroleína e uma segunda etapa de oxidação da acroleína em ácido acrílico, na qual se utiliza uma etapa de desidratação de glicerol em presença de um gás que contém propileno, e mais particularmente na presença do gás de 10 reação procedente da etapa de oxidação do propileno em acroleína.

Técnica anterior e problema técnico

O processo de síntese clássico do ácido acrílico utiliza uma reação catalítica do propileno com a ajuda de 15 uma mistura que contém oxigênio. Esta reação é conduzida geralmente em fase vapor, e geralmente duas etapas:

- A primeira etapa realiza a oxidação sensivelmente quantitativa do propileno em uma mistura rica em acroleína, na qual o ácido acrílico é minoritário,
- 20 - A segunda etapa realiza a oxidação seletiva da acroleína em ácido acrílico.

As condições de reação destas duas etapas, realizadas em dois reatores em série, são diferentes e necessitam de catalisadores adaptados para a reação. Não é necessário 25 isolar a acroleína durante este processo em duas etapas. A reação pode igualmente ser conduzida em um só reator, mas, neste caso, é necessário separar e reciclar grandes quantidades de acroleína na etapa de oxidação.

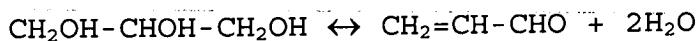
Em diversos casos, pode ser interessante poder 30 aumentar as capacidades de produção de ácido acrílico das

unidades existentes.

A produção de ácido acrílico é fortemente dependente da matéria-prima propileno. O propileno, obtido por craqueamento à vapor ou craqueamento catalítico de segmentos petrolíferos tem o inconveniente de contribuir para o aumento do efeito estufa, devido à sua origem fóssil. Além disso, o recurso em propileno pode tornar-se limitado. Parece, por conseguinte particularmente interessante, poder aumentar a produtividade em ácido acrílico, reduzindo ao mesmo tempo a dependência a um recurso fóssil.

É há muito tempo conhecido que o glicerol pode conduzir à obtenção de acroleína. O glicerol é procedente da metanolise dos óleos vegetais, ao mesmo tempo em que os ésteres metílicos são empregados, especialmente como combustíveis ou combustíveis no gasóleo e o óleo combustível doméstico. Este é um produto natural que possui uma aura "verde", está disponível em grande quantidade e pode ser armazenado e transportado sem dificuldade. Numerosos estudos são realizados para a valorização do glicerol de acordo com o seu grau de pureza, e a desidratação do glicerol em acroleína é uma das vias consideradas.

A reação mostrada para obter a acroleína a partir do glicerol é:



Geralmente a reação de hidratação é favorecida com baixas temperaturas, e a reação de desidratação é favorecida com temperaturas elevadas. Para obter a acroleína, é necessário, por conseguinte utilizar uma

temperatura suficiente, e/ou um vácuo parcial para deslocar a reação. A reação pode ser efetuada em fase líquida ou fase gasosa. Este tipo de reação é conhecido para ser catalisado por ácidos. Diferentes processos de síntese da 5 acroleína a partir do glicerol são descritos na técnica anterior; pode-se citar especialmente os documentos FR 695931, US 2.558.520, WO 99/05085, US 5.387.720.

O documento WO 2005/073160 descreve um processo de preparação do ácido acrílico a partir de glicerol em duas 10 etapas, a primeira etapa que consiste em submeter o glicerol a uma reação de desidratação em fase gasosa, a segunda etapa que consiste em submeter o produto de reação gasoso, assim obtido a uma reação de oxidação em fase gasosa.

15 Agora tem sido encontrado que a reação de desidratação do glicerol em acroleína pode se realizar em presença de um gás que contém propileno, e mais particularmente na presença do gás de reação procedente da etapa de oxidação do propileno em acroleína. É assim vantajosos introduzir o 20 glicerol no processo convencional de oxidação catalítica em fase gasosa do propileno em duas etapas para preparar da ácido acrílico, o que permite de utilizar uma matéria-prima renovável aumentando ao mesmo tempo a produção de ácido acrílico. Tal processo responde então aos critérios 25 associados ao novo conceito de "química verde" em um quadro mais global de desenvolvimento sustentável.

Exposição da invenção

O objeto da presente invenção é, por conseguinte, um processo de preparação de ácido acrílico a partir do 30 propileno que compreende uma primeira etapa de oxidação do

propileno em acroleína e uma segunda etapa de oxidação da acroleína em ácido acrílico, caracterizado pelo fato que compreende uma etapa de desidratação de glicerol em presença de um gás que contém o propileno.

5 Preferivelmente, o gás que contém o propileno é o gás de reação procedente da etapa de oxidação do propileno em acroleína.

Sem que a requerente seja tomada de qualquer explicação, ela pensa que a etapa de desidratação do
10 glicerol permite resfriar os gases de reação procedentes da primeira etapa de oxidação do propileno em acroleína, antes de efetuar a segunda etapa de oxidação da acroleína em ácido acrílico.

Na realidade, na reação de oxidação do propileno em acroleína, os gases de reação saem da zona de reação a uma temperatura elevada, a reação de oxidação do propileno sendo exotérmica. Em um processo de preparação do ácido acrílico a partir do propileno em duas etapas, é necessário resfriar os gases de reação procedentes da primeira etapa de oxidação do propileno em acroleína antes de entrar na
20 segunda etapa de oxidação da acroleína em ácido acrílico, pois a reação de oxidação da acroleína em ácido acrílico se efetua a uma temperatura mais baixa que a reação de oxidação do propileno em acroleína. Além disso, a acroleína
25 pode se auto inflamar em temperaturas elevadas que provocam perdas de rendimento.

Este resfriamento em geral é obtido graças a um trocador térmico colocado a jusante da zona catalítica da primeira etapa. O mesmo efeito pode, em totalidade ou
30 parte, ser obtido graças à aplicação de uma reação

endotérmica, como a desidratação do glicerol. Na presente invenção, a reação de desidratação do glicerol apresenta a vantagem de conduzir ao mesmo produto de reação principal (acroleína) que a reação de oxidação do propileno. Ela 5 resulta assim de um aumento da produtividade de acroleína recuperando ao mesmo tempo de maneira eficaz o calor da reação de oxidação, e, por conseguinte um aumento da produtividade de ácido acrílico.

Outras características e vantagens da invenção 10 surgirão melhor com a leitura da descrição que segue e em referência as figuras anexadas nas quais:

- As Figuras 1, 2 e 3 representam esquematicamente as configurações convencionais para a oxidação do propileno em ácido acrílico em duas etapas.

15 - As Figuras 4 e 5 representam esquematicamente diferentes configurações que correspondem a modos de realização do processo de acordo com a invenção.

Exposição detalhada da invenção

No processo da invenção, a etapa de desidratação de 20 glicerol é efetuada em fase gasosa em presença de um catalisador a uma temperatura que vai de 150°C a 500°C, preferivelmente compreendida entre 250°C e 350°C, e uma pressão compreendida entre 100 e 500 kPa.

A etapa de desidratação de glicerol se efetua a 25 montante da reação de oxidação catalítica do propileno em acroleína na presença do gás de alimentação compreendendo o propileno, ou a jusante da reação de oxidação catalítica do propileno em acroleína, na presença da mistura gasosa procedente desta reação. Ela pode ser integrada diretamente 30 no reator de oxidação ou ser realizada em um reator

colocado imediatamente a montante ou a jusante do reator de oxidação do propileno em acroleína. A reação de desidratação sendo ligeiramente endotérmica, não é necessário ter um leito multitubular para esta reação. O 5 leito fixo convencional, assim como uma configuração em módulos (placas ou painéis) pode convir. Os módulos apresentam a vantagem de poder carregar e descarregar facilmente quando o catalisador é desativado.

Os catalisadores que convêm são os materiais 10 homogêneos ou multifásicos, insolúveis no meio reacional que tem uma acidez de Hammett, em especial H_0 inferior a +2. Como indicado na patente US 5.387.720 que faz referência ao artigo de K. Tanabe e al em "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol 51, 1989, cap. 1 e 2, a 15 acidez de Hammett é determinada por titulação de amina com a ajuda de indicadores ou por adsorção de uma base em fase gasosa. Os catalisadores respondem ao critério de acidez H_0 inferior a +2, podendo ser escolhido entre materiais silicosos naturais ou de síntese ou zeólitos ácidos; 20 suportes minerais, tal como óxidos, recobertos por ácidos inorgânicos, mono, di, tri ou poliácidos; óxidos ou óxidos mistos ou ainda heteropoliácidos.

Vantajosamente, os catalisadores são escolhidos entre zeólitos, os compósitos Nafion® (a base de ácido sulfônico 25 de polímeros fluorados), as aluminas cloradas, os ácidos e sais de ácidos fosfotungstícios e/ou silicotungstícios, e diferentes sólidos do tipo óxidos metálicos, como óxido de tântalo Ta_2O_5 , óxido de nióbio Nb_2O_5 , de alumínio Al_2O_3 , óxido de titânio TiO_2 , zircônio ZrO_2 , óxido de estanho SnO_2 , 30 sílica SiO_2 ou silico-aluminato $SiO_2-Al_2O_3$, impregnado de

funções ácidas, tal como borato BO_3 , sulfato SO_4 , tungstato WO_3 , fosfato PO_4 , silicato SiO_2 , ou molibdato MoO_3 . De acordo com os dados da literatura, estes catalisadores têm todos uma acidez de Hammett H_0 inferior a +2.

5 Os catalisadores preferidos são os zircônios sulfatados, os zircônios fosfatados, os zircônios tungstados, os zircônios silicados, os óxidos de titânio ou de estanho sulfatado, as aluminas ou sílicas fosfatadas.

Estes catalisadores têm todos uma acidez de Hammett H_0 inferior +2, a acidez H_0 pode, então variar consideravelmente, até valores que podem atingir -20 na escala de referência com os indicadores de Hammett. A tabela dada na página 71 da publicação sobre a catálise ácido-básica (C. Marcilly) Vol 1 nas Editions Technip (nºISBN 2-7108-0841-2) ilustra os exemplos de catalisadores sólidos nesta gama de acidez.

O glicerol é utilizado puro, ou sob a forma de solução aquosa concentrada ou diluída. Vantajosamente, utiliza-se o glicerol puro ou uma solução aquosa de glicerol de concentração que vai de 10% a 100% em peso, preferivelmente indo de 50% a 100% quando utilizado a jusante da oxidação do propileno; o vapor de água presente no gás de reação procedente da etapa de oxidação do propileno em acroleína permite diluir a solução de glicerol e de evitar assim reações parasíticas como a formação de éteres de glicerol ou as reações entre a acroleína produzida e o glicerol. No modo de realização da invenção onde a etapa de desidratação de glicerol se efetua a montante da reação de oxidação catalítica do propileno, pode-se utilizar uma solução aquosa de glicerol, preferivelmente de concentração que vai

de 10% a 50% em peso, mais particularmente de 15% a 30% em peso.

O glicerol pode ser injetado sob forma líquida ou sob forma gasosa. A injeção sob forma líquida permite beneficiar do calor latente de vaporização do glicerol, permitindo assim resfriar os gases procedentes da etapa a montante de oxidação do propileno. Neste caso, o catalisador de desidratação pode ser precedido de um leito de inertes sobre o qual se efetua a vaporização do glicerol. Ele pode ser injetado sob forma gasosa a uma temperatura inferior a dos gases que saem da zona de oxidação, o que permite acentuar ainda o efeito de resfriamento destes gases. Além disso, o glicerol pode ser injetado sob pressão de modo que a expansão do gás permita um consumo suplementar de calor.

A mistura gasosa que alimenta o reator para a primeira etapa de oxidação do propileno em acroleína é constituída geralmente de propileno, de vapor de água, de um gás inerte que pode ser nitrogênio ou argônio, e de oxigênio molecular ou de um gás que contém oxigênio molecular.

O gás de reação procedente da etapa de oxidação do propileno em acroleína é constituído geralmente de uma mistura dos gases não reagidos (propileno não transformado, propano presente inicialmente no propileno, gás inerte, vapor de água, oxigênio, CO, CO₂), de acroleína produzida e diferentes subprodutos, tais como ácido acrílico, ácido acético e outros compostos minoritários.

A reação de desidratação do glicerol, no processo de acordo com a invenção se efetua, por conseguinte em presença de oxigênio molecular que se encontra, seja na

mistura gasosa que alimenta o reator para a primeira etapa de oxidação do propileno em acroleína, seja na mistura gasosa procedente da etapa de oxidação do propileno em acroleína. O oxigênio molecular pode estar presente sob a forma de ar ou sob a forma de uma mistura de gases que contém oxigênio molecular. De acordo com um modo de realização da invenção, é possível acrescentar uma quantidade suplementar de oxigênio molecular ou de um gás que contém oxigênio molecular para a etapa de desidratação do glicerol. A quantidade de oxigênio é escolhida de modo a estar fora do domínio de inflamabilidade em qualquer ponto da instalação. A presença de oxigênio permite limitar a desativação do catalisador de desidratação por carbonização. Além disso, a adição de oxigênio melhora o rendimento da reação para numerosos sistemas catalíticos.

A reação de oxidação catalítica do propileno em ácido acrílico em duas etapas no processo de acordo com a invenção se efetua de acordo com condições conhecidas de habilidade técnica, fazendo passar uma mistura gasosa que pode comportar o propileno, o vapor de água, um gás inerte podendo ser nitrogênio ou argônio e o oxigênio molecular ou um gás que contém oxigênio molecular, sobre um catalisador de oxidação do propileno para obter uma mistura gasosa rica em acroleína. Seguidamente, a reação de oxidação seletiva da acroleína em ácido acrílico se efetua sobre um catalisador adaptado de oxidação da acroleína. O processo pode ser aplicado em um só reator ou dois reatores colocados em série. Os reatores são geralmente reatores multitubulares em leito fixo. É possível também utilizar um trocador com placas com uma disposição modular do

catalisador como descrito nos documentos EP 995491, EP 1147807 ou US 2005/0020851.

No caso onde a oxidação catalítica do propileno se efetua em presença de um estabilizador térmico, como 5 descrito, por exemplo, no documento EP 293 224 A1, permitindo a aplicação de um volume de propileno mais elevado, a mistura gasosa procedente da reação possui um calor específico C_p mais elevado. O processo de acordo com a invenção é particularmente vantajoso neste caso para 10 evacuar o excesso de calor transportado pelos gases de reação.

Um modo de realização preferido da invenção consiste em utilizar o propano como gás inerte em substituição em totalidade ou parte do nitrogênio do ar. O propano, graças 15 ao seu calor específico mais elevado conduz mais calorias para o reator, o que permite efetuar mais facilmente a reação de desidratação do glicerol. O gás procedente da etapa de desidratação contém então como constituintes principais o vapor de água, o propano, a acroleína e o 20 oxigênio residual. Este gás alimenta, então diretamente a etapa de oxidação da acroleína em ácido acrílico. Neste caso, o propano é útil para levar calorias da reação de oxidação que é fortemente exotérmica. Após absorção do ácido acrílico, os gases ricos em propano podem ser 25 reciclados para a etapa de desidratação. Preferivelmente, o gás fornecido dos tratamentos de purificação a fim de eliminar impurezas que podem ser prejudiciais para as reações de desidratação e de oxidação, como o CO e/ou CO_2 , e a fim de limitar a concentração destas impurezas no 30 circuito de reciclagem. Neste caso, é particularmente

vantajoso dominar a concentração de argônio no circuito de gases devido ao seu calor específico muito baixo. Como técnicas de separação utilizáveis únicas ou em combinação, pode-se citar a oxidação seletiva do CO em CO₂, a lavagem com aminas, a lavagem com potássio, as técnicas de adsorção, a separação de membrana ou a separação criogênica.

Em referência as Figuras 1 e 2, em um processo convencional de oxidação do propileno em ácido acrílico em duas etapas em um só reator, passa-se em um reator multitubular da parte inferior para cima, uma mistura gasosa 1 que comporta o propileno, o vapor de água, o nitrogênio e o oxigênio molecular, sobre um catalisador 2 de oxidação do propileno. A mistura procedente desta reação, compreendendo os gases não reagidos, a acroleína produzida e subprodutos, passa-se seguidamente sobre um catalisador 4 de oxidação da acroleína em ácido acrílico. Obtém-se uma mistura 10 que compreenda ácido acrílico produzido, a acroleína residual, os gases não reagidos, a água e subprodutos. Os fluidos refrigerantes circulam em 6 e 7 de forma a manter uma temperatura de reação que pode ser compreendida entre 300°C e 380°C para a reação de oxidação do propileno em acroleína e uma temperatura que pode ser compreendida entre 260°C e 320°C para a oxidação da acroleína em ácido acrílico. Um trocador térmico 8 que permite resfriar os gases de reação é colocado a jusante das duas etapas de oxidação, como sobre a Figura 1; preferivelmente, a trocador térmico 8 da figura 1 está a jusante do reator e não no reator, o que facilita o carregamento e descarregamento do reator. Um segundo

trocador térmico 8 pode ser colocado entre os dois leitos catalíticos, como representado sobre a Figura 2, permitindo resfriar a mistura gasosa intermediária.

Em referência à Figura 3, em um processo convencional de oxidação do propileno em ácido acrílico em duas etapas em dois reatores consecutivos, passa-se em um primeiro reator multitubular da parte superior para baixo, uma mistura gasosa 1 que comporta o propileno, o vapor de água, o nitrogênio e o oxigênio molecular, sobre um catalisador 2 de oxidação do propileno. A mistura 3 procedente desta reação, compreendendo os gases não reagidos, a acroleína produzida e subprodutos, alimenta um segundo reator que compreende um catalisador 4 de oxidação da acroleína em ácido acrílico. O segundo reator é alimentado eventualmente em 9 pelo oxigênio ou por ar. Obtém-se uma mistura 10 que compreende ácido acrílico produzido, a acroleína residual, os gases não reagidos, a água e subprodutos. Os fluidos refrigerantes circulam em 6 e 7 de forma a manter uma temperatura de reação que pode ser compreendida entre 300°C e 380°C para a reação de oxidação do propileno em acroleína e uma temperatura compreendida entre 260°C e 320°C para a oxidação da acroleína em ácido acrílico. Um trocador térmico 8 que permite resfriar os gases de reação procedentes da primeira etapa é colocado na parte inferior do primeiro reator. Um segundo trocador térmico 8 é colocado a jusante das duas etapas de oxidação. Os trocadores 8 podem estar no exterior dos reatores.

Em conformidade com um primeiro modo de realização do processo de acordo com a invenção, ilustrado de maneira esquemática sobre a Figura 4, o trocador térmico 8 na

configuração convencional da Figura 2, colocado entre os dois leitos catalíticos e permitindo resfriar a mistura gasosa procedente da reação de oxidação do propileno em acroleína, é substituído por uma etapa de desidratação de 5 glicerol. Esta etapa consiste em passar uma mistura 11 constituída de glicerol sob a forma de solução aquosa vaporizada e eventualmente de oxigênio, ao mesmo tempo que a mistura gasosa que sai da zona de oxidação comporta o catalisador 2 de oxidação do propileno em acroleína, sobre 10 um catalisador 5 de desidratação do glicerol. Obtém-se à saída da zona que comporta o catalisador 5, uma mistura de acroleína resultando ao mesmo tempo da reação de oxidação do propileno e a reação de desidratação do glicerol, bem como os subprodutos procedentes destas duas reações. Esta 15 mistura passa, seguidamente sobre o catalisador 4 sobre o qual a acroleína oxidada em ácido acrílico. Obtém-se uma mistura 10 que compreenda ácido acrílico produzido, a acroleína residual, os gases não reagidos, a água e subprodutos.

20 Em conformidade com um segundo modo de realização do processo da invenção, ilustrado de maneira esquemática sobre a Figura 5, a trocador térmico 8 colocado a jusante do primeiro reator em um processo convencional de oxidação do propileno em ácido acrílico, em duas etapas, em dois 25 reatores consecutivos, como representado sobre a Figura 3, é substituído por uma etapa de desidratação de glicerol. Esta etapa consiste em passar uma mistura 11, constituída de glicerol sob a forma de solução aquosa vaporizada e eventualmente de oxigênio, ao mesmo tempo que a mistura 30 gasosa que sai da zona de oxidação comporta o catalisador 2

de oxidação do propileno em acroleína, sobre um catalisador 5 de desidratação do glicerol. Obtém-se, à saída da zona que comporta o catalisador 5, uma mistura 3 de acroleína resultando ao mesmo tempo da reação de oxidação do propileno e da reação de desidratação do glicerol, bem como os subprodutos procedentes destas duas reações. Esta mistura 3 alimenta o segundo reator que compreende o catalisador 4 sobre o qual a acroleína é oxidada em ácido acrílico. Obtém-se uma mistura 10 que compreende ácido acrílico produzido, a acroleína residual, os gases não reagidos, a água e subprodutos.

De acordo com o processo da invenção, é possível obter um lucro de produtividade de ácido acrílico da ordem de 50 a 200% em relação aos processos convencionais.

Pode-se considerar utilizar outra reação endotérmica que a de desidratação do glicerol para recuperar de maneira eficaz o calor de reação de oxidação do propileno em acroleína. Especialmente, a reação de oxidesidratação de propano diol-1,3, ou a desidratação propanol-1 ou propanol-2, são também interessantes sob certos aspectos, mais particularmente se a leito de catalisador de desidratação for colocado a montante do reator de oxidação do propileno em acroleína. Na realidade, a desidratação do propano diol-1,3 pode conduzir ao álcool alílico que, por sua vez, pode se oxidar sobre o catalisador de oxidação do propileno em acroleína. O propanol-1 ou propanol-2, pode se desidratar em propileno e se oxidar sequidamente em acroleína sobre o catalisador de oxidação.

Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção sem, contudo limitar o alcance.

Nos exemplos, os produtos formados, acroleína e ácido acrílico são analisados por cromatografia sobre coluna capilar EC-1000 montada sobre um cromatógrafo HP6980 equipado de um detector FID. A análise quantitativa é efetuada com um padrão externo.

Exemplo 1:

Utiliza-se uma configuração de reator na qual o glicerol é co-alimentado com a mistura gasosa que contém o propileno da parte superior para baixo, e comporta três leitos de catalisador. O reator em Pyrex é munido de um calcinador para reter o catalisador.

Carrega-se primeiramente uma massa de 5 g de catalisador de oxidação de acroleína em ácido acrílico de referência ACS4 (de Nippon Shokubai), reduzido em pó em uma granulometria de 100 a 160 microns, diluída com 5 ml de carboneto de silício de granulometria 0,125 mm. Seguidamente carrega-se 9 ml de carboneto de silício de granulometria 0,5 mm. Seguidamente, carrega-se 6,498 g de catalisador de oxidação do propileno em acroleína de referência ACF4 (de Nippon Shokubai), diluído com 7 ml de carboneto de silício de granulometria 0,125 mm. Seguidamente carregam-se diferentes leitos de carboneto de silício de maneira a separar o catalisador de oxidação do propileno do catalisador de desidratação e controlar independentemente a sua temperatura: 2 ml de granulometria 0,125 mm, seguidamente 7 ml de granulometria 0,5 mm e de novo 2 ml de 0,125 mm, e finalmente 1 ml de 0,062 mm. Seguidamente carrega-se 1,537 g de catalisador de desidratação de referência Z1044 (zircônio tungstado de Dailchi Kigenso KK), diluído com 4 ml de carboneto de

silício de 0,062 mm. E finalmente, o reator é completado até a parte superior com o carboneto de silício de granulometria 0,125 mm (2ml) e 0,5 mm seguidamente 1,19 mm.

O reator é conectado seguidamente a instalação de teste. As temperaturas das três camadas de catalisador são reguladas de maneira independente a 305°C para as duas camadas superiores de desidratação do glicerol e de oxidação do propileno, e a 280°C para a camada inferior de oxidação da acroleína em ácido acrílico.

O reator é alimentado por uma mistura gasosa de propileno/oxigênio/hélio/crípton/água-glicerol com volumes molares horários (expressos em micromols por hora) 30089/55584/288393/água: 53489 - glicerol: 4509. A mistura gasosa hélio-crípton contém 4,92% de crípton que serve de padrão interno. A mistura água-glicerol contém 30% em peso de glicerol. Estas condições representam um volume molaire total de compostos em C₃ (propileno + glicerol) de 34598 micromols/h.

Os efluentes são coletados na saída do reator por um recipiente frio de gelo e acroleína e o ácido acrílico produzidos são dosados por análise cromatográfica.

Os efluentes são acumulados no recipiente durante uma duração de 80 minutos. Os gases não condensáveis são analisados durante a duração do balanço. A quantidade de acroleína produzida é de 503 micromols/h, e a quantidade de ácido acrílico é de 26103 micromols/h.

Exemplo 2 (Comparativo):

Reproduz-se a exemplo 1, mas a solução aquosa de glicerol é substituída pela água pura. Os volumes molares dos reagentes são então: propileno/oxigênio/hélio-

crípton/água-glicerol: 30089/55584/288393/água: 76666 -
 Glicerol: 0 (micromols/h).

Os efluentes são acumulados no recipiente durante uma duração de 78 minutos. Os gases não condensáveis são analisados durante a duração do balanço. A quantidade de acroleína produzida é de 457 micromols/h, e a quantidade de ácido acrílico é de 23257 micromols/h.

Exemplo 3 (Comparativo):

Reproduz-se a exemplo 2, mas substituindo o catalisador de desidratação pelo carboneto de silício. Utiliza-se as mesmas condições de alimentação.

Os efluentes são acumulados no recipiente durante uma duração de 75 minutos. Os gases não condensáveis são analisados durante a duração do balanço. A quantidade de acroleína produzida é de 521 micromols/h, e a quantidade de ácido acrílico é de 23363 micromols/h.

Exemplo 4:

Utiliza-se uma configuração de reator que comporta três leitos de catalisador com uma alimentação da mistura gasosa que contém do propileno da parte superior para baixo e uma alimentação intermediária para a solução de glicerol. O reator em Pyrex é munido de um calcinador para reter o catalisador.

Carrega-se primeiramente uma massa de 5 g de catalisador de oxidação de acroleína em ácido acrílico de referência ACS4 (de Nippon Shokubai), reduzido em pó em uma granulometria de 100 a 160 microns, diluída com 5 ml de carboneto de silício de granulometria 0,125 mm. Seguidamente, carrega-se 9 ml de carboneto de silício de granulometria 0,5 mm. Seguidamente, carrega-se uma massa de

1,578 g de catalisador de desidratação do glicerol de referência Z1044 (zircônio tungstado de Dailchi Kigenso KK), diluído com 4 ml de carboneto de silício de granulometria 0,062 mm.

5 Seguidamente, carregam-se diferentes leitos de carboneto de silício de maneira a separar o catalisador de desidratação do catalisador de oxidação do propileno e controlar independentemente a sua temperatura, e permitir a injeção de uma solução aquosa de glicerol ou do glicerol hidratado entre os dois leitos de catalisador: 4 ml de granulometria 0,125 mm, seguidamente 7 ml de granulometria 0,5 mm e de novo 2 ml de 0,125 mm. Seguidamente, carrega-se, 6,578 g de catalisador de oxidação do propileno em acroleína de referência ACF4 (de Nippon Shokubai), diluído com 7 ml de carboneto de silício de granulometria 0,125 mm. E finalmente, o reator é completado até a parte superior com o carboneto de silício de granulometria 0,125 mm (2 ml) e 0,5 mm seguidamente 1,19 mm.

O reator é conectado seguidamente a instalação de teste. As temperaturas das camadas de catalisador são reguladas de maneira independente a 260°C para as camadas inferiores de desidratação do glicerol e de oxidação da acroleína em ácido acrílico, e a 305°C para a camada superior de oxidação do propileno em acroleína.

25 O reator é alimentado por uma mistura gasosa de propileno/oxigênio/hélio-crípton/água em sua parte superior com volumes molares horários (expressos em micromols por hora) 30089/55584/288393/76666. A mistura gasosa hélio-crípton contém 4,92% de crípton que serve de padrão interno. Uma mistura água-glicerol que contém 80% em peso

de glicerol, é alimentada entre a camada de catalisador de oxidação do propileno e catalisador de desidratação, com um volume glicerol/água: 4530/5794 (micromols/h). Estas condições representam um volume molar total de compostos em C₃ (propileno + glicerol) de 34619 micromols/h.

Os efluentes são coletados na saída do reator por um recipiente frio de gelo e acroleína e ácido acrílico produzidos são dosados por análise cromatográfica.

Os efluentes são acumulados no recipiente durante uma duração de 84 minutos. Os gases não condensáveis são analisados durante a duração do balanço. A quantidade de acroleína produzida é de 389 micromols/h, e a quantidade de ácido acrílico é de 26360 micromols/h. O propileno residual é de 2613 micromols/h.

Exemplo 5:

Reproduz-se a exemplo 4, mas utilizando uma solução de glicerol com 95% peso (glicerol hidratado).

Os volumes molares horários (em micromols por hora) dos constituintes da mistura são os seguintes: propileno/oxigênio/hélio-crípton/água: 30089/ 55584/ 288393/ 76666 para a alimentação superior, e glicerol/água: 8220/2205 para a alimentação intermediária. Estas condições representam um volume molar total de compostos em C₃ (propileno + glicerol) de 38309 micromols/h.

Os efluentes são acumuladas na recipiente durante uma duração de 81 minutos. Os gases não condensáveis são analisados durante a duração do balanço. A quantidade de acroleína produzida é de 633 micromols/h, e a quantidade de ácido acrílico é de 29898 micromols/h. O propileno residual é de 2803 micromoles/h.

Exemplo 6:

Reproduz-se a exemplo 4, mas utilizando uma solução de glicerol com 70% em peso. Os volumes molares horários (em micromols por hora) dos constituintes da mistura são os 5 seguintes: propileno/oxigênio/hélio-crípton/água: 30089/55584/288393/76666 para a alimentação superior e glicerol/água: 6350/13923. Estas condições representam um volume molar total de compostos em C₃ (propileno + glicerol) de 36439 micromols/h.

10 Os efluentes são acumulados no recipiente durante uma duração de 78 minutos. Os gases não condensáveis são analisados durante a duração do balanço. A quantidade de acroleína produzida é de 612 micromols/h, e a quantidade de ácido acrílico é de 28212 micromols/h. O propileno residual 15 é de 2702 micromols/h.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de ácido acrílico a partir do propileno compreendendo uma primeira etapa de oxidação do propileno em acroleína e uma segunda etapa de oxidação da acroleína em ácido acrílico, caracterizado pelo fato de que compreende uma etapa de desidratação de glicerol em presença de um gás que contém propileno.

5
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o gás que contém o propileno é o gás de reação procedente da etapa de oxidação do propileno em acroleína.

10
3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a reação de desidratação é efetuada em fase gasosa em presença de um catalisador.

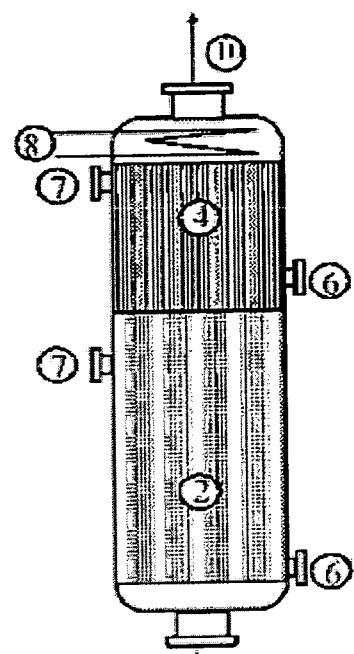
15
4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a acrescenta-se o oxigênio molecular para a etapa de desidratação do glicerol.

20
5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que o glicerol é injetado sob forma líquida ou sob forma gasosa.

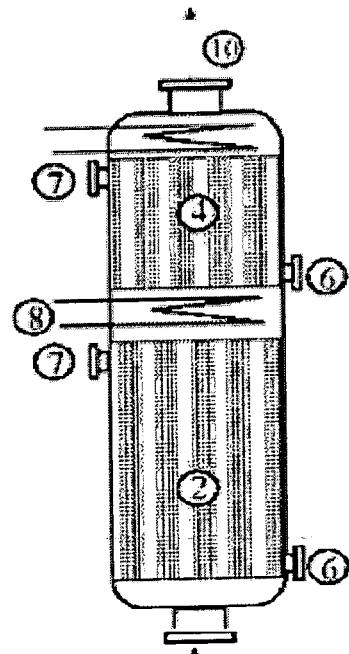
25
6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que se utiliza o glicerol puro, ou sob a forma de solução aquosa concentrada ou diluída.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato 30 de que a oxidação do propileno é realizada em presença de

um estabilizador térmico.



①
FIGURA 1



①
FIGURA 2

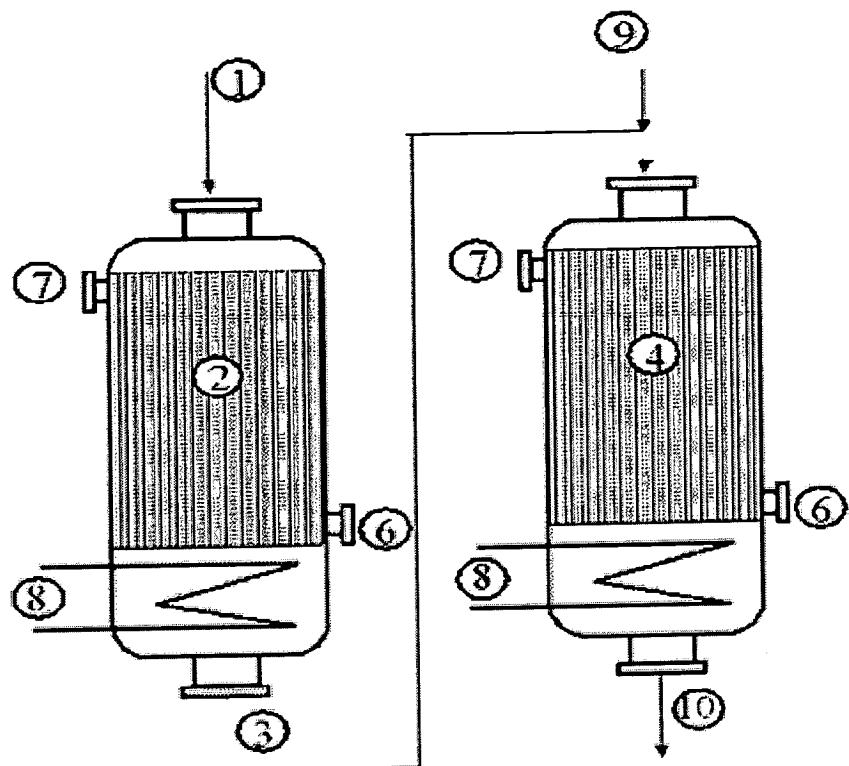
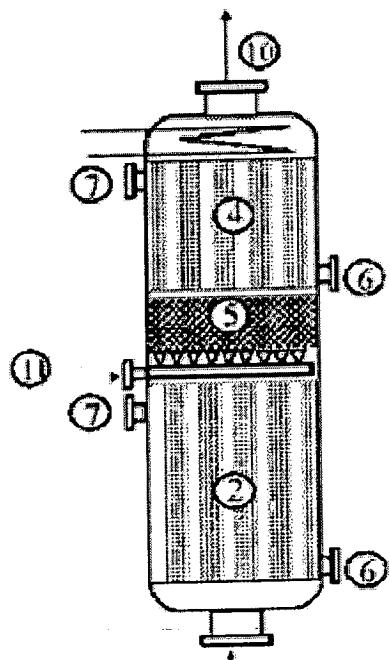


FIGURA 3



(1)

FIGURA 4

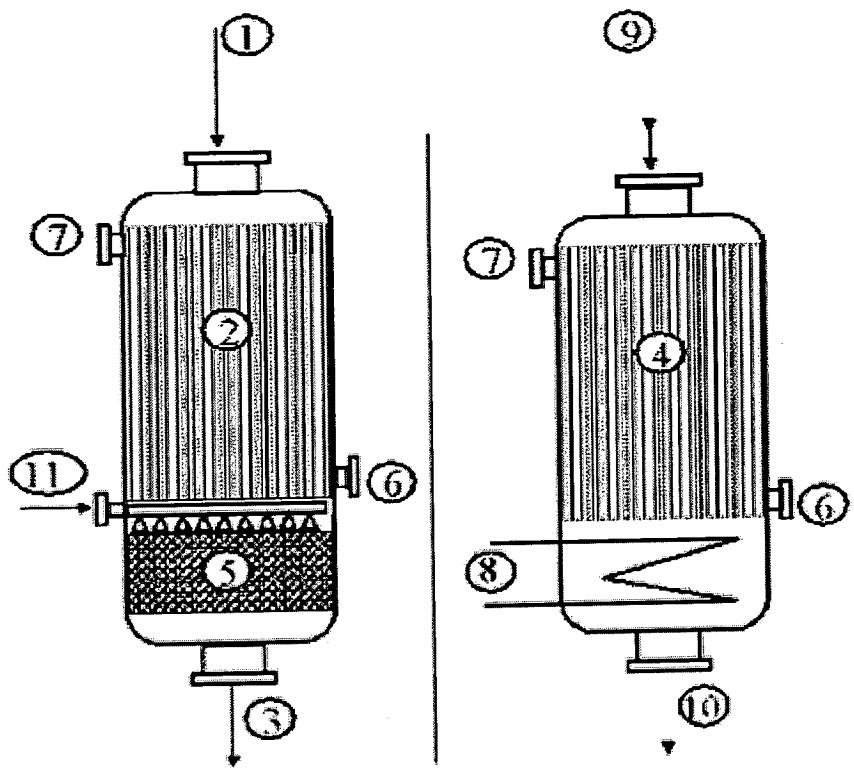


FIGURA 5

PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO

A invenção refere-se a um processo de preparação de ácido acrílico a partir do propileno que compreende uma primeira etapa de oxidação do propileno em acroleína e uma 5 segunda etapa de oxidação da acroleína em ácido acrílico, no qual se utiliza uma etapa de desidratação de glicerol em presença de um gás que compreende o propileno, mais particularmente na presença do gás de reação procedente da etapa de oxidação do propileno em acroleína. O processo da 10 invenção permite utilizar em parte uma matéria-prima renovável, aumentando ao mesmo tempo a produção de ácido acrílico.