



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

(11) PI 0905176-7 B1

(22) Data do Depósito: 17/12/2009

(45) Data de Concessão: 14/02/2018



(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM CATALISADOR E SEU USO PARA OBTENÇÃO DE ACROLEÍNA E ALDEÍDOS DE BAIXO PESO MOLECULAR A PARTIR DE GLICERINA

(51) Int.Cl.: B01J 20/08; B01J 21/04; C07C 45/52; C07C 47/22

(73) Titular(es): PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.- PETROBRÁS

(72) Inventor(es): ANTONIO MANZOLILLO SANSEVERINO; JOÃO GUILHERME ROCHA POÇO;
DAVID AUGUSTO DE FREITAS; ELIEZER LADEIA GOMES

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM CATALISADOR E SEU USO PARA OBTENÇÃO DE ACROLEÍNA E ALDEÍDOS DE BAIXO PESO MOLECULAR A PARTIR DE GLICERINA

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção encontra seu campo de aplicação dentre os processos de produção de acroleína e aldeídos de baixo peso molecular a partir de glicerina. A invenção proposta utiliza preferencialmente glicerina proveniente de um processo de produção de biodiesel, visando maximizar a produção de acroleína e de aldeídos de baixo peso molecular por
10 intermédio de um processo de desidratação da glicerina, em fase gasosa e em reator de leito fixo de catalisador à base de alumina modificada.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A acroleína é utilizada em processos de produção de álcool alílico, piridina, beta-picolinas, ácido acrílico, acrilonitrila, metionina e 1,3-
15 propanodiol.

Um processo de produção de acroleína bastante conhecido no estado da técnica se dá por intermédio da oxidação do propeno.

A produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais gera a glicerina como coproduto, em proporção de
20 aproximadamente 100 Kg de glicerina para cada 1000 Kg de biodiesel. O aumento mundial da produção de biodiesel ocasionou uma oferta de glicerina no mercado muito maior do que a demanda.

A glicerina gerada em um processo de produção de biodiesel contém uma pluralidade de impurezas como, por exemplo, água, sabões,
25 bases e sais. Desta forma, diversas alternativas para o aproveitamento de glicerina estão sendo estudadas, levando em consideração as particularidades da glicerina obtida pelo referido processo de produção de biodiesel.

O processo de produção de acroleína por intermédio de
30 desidratação de glicerina, utilizando ácido como catalisador, é um

processo conhecido desde antes da década de 20. Inicialmente, os processos mais conhecidos no estado da técnica tinham campo de aplicação em escala de laboratório.

5 Desde então, grandes esforços foram empreendidos para que os processos de produção de acroleína aumentassem em rendimento de acroleína e em escala, viabilizando uma aplicação industrial.

Os processos de produção de acroleína a partir de glicerina vêm se tornando alternativas viáveis para o aproveitamento desta glicerina gerada com o biodiesel.

10 De uma forma geral, uma das desvantagens de processos de produção de acroleína a partir de glicerina consiste na formação de co-produtos com seletividade inadequada, notadamente aldeídos de baixo peso molecular e acetol (2-hidroxi-propanona).

15 Assim, um processo de produção de acroleína a partir de glicerina, onde seja possível priorizar a seletividade para a produção de um determinado produto é algo ainda não muito conhecido no estado da técnica.

TÉCNICA RELACIONADA

20 Existem vários documentos de patente no estado da técnica que reivindicam processos de obtenção de acroleína.

Estes processos possuem muitas desvantagens para aplicações industriais, a saber: baixos rendimentos, alta corrosividade, tempos reacionais longos, operação em batelada, formulações de catalisadores pouco adequadas em termos de atividade, tempo de operação e 25 desativação. Além disso, estes sistemas catalíticos são de difícil regeneração.

A patente norte-americana **US 5,387,720** (Armin Neher e outros), aqui inserida como referência, revela um processo de obtenção de acroleína por intermédio de desidratação de glicerina, usando 30 catalisadores mais adequados para uma aplicação industrial como, por

exemplo, zeólitas ZSM-5 e Y, alfa-alumina com ácido fosfórico, argilas e outros ácidos sólidos. A desidratação de soluções de glicerina em água se dá em fase gasosa em uma faixa de temperaturas compreendida entre 250°C e 350°C, ou em fase líquida em uma faixa de temperaturas
5 compreendida entre 180°C e 350°C. A concentração de glicerina em água está compreendida em uma faixa de valores entre 10% e 40% m/m. Os catalisadores possuem uma faixa ótima de acidez, definida pela função ácida de Hammet: $-8,2 < H_0 < +2$.

O melhor rendimento de acroleína relatado é de 70,5%, com 100%
10 de conversão de glicerina, em uma reação conduzida em fase vapor com o catalisador de gama-alumina impregnado com ácido fosfórico e concentração de entrada de solução aquosa de glicerina igual a 20% m/m. Houve a formação de hidroxipropanona com 10% de rendimento. Para uma carga com concentração de 40% m/m, por exemplo, os rendimentos
15 são menores.

A reação em fase líquida foi realizada a uma pressão de 70 atm, o que se constitui uma desvantagem em relação à reação em fase gasosa. As conversões foram baixas, em uma faixa de valores compreendida entre 8% e 16%, e a melhor seletividade de acroleína relatada é de 75%.

20 Em processos em que estão envolvidas altas pressões e temperaturas, é necessária metalurgia especial para os reatores utilizados no processo, o que aumenta consideravelmente os custos de processo e, conseqüentemente, o custo final dos produtos obtidos.

O pedido de patente **JP 2008088149** (Tomoji e outros), aqui inserido
25 como referência, protege a utilização de heteropoliácidos para desidratação de glicerina. Foram obtidos resultados significativos para a seletividade de glicerina.

Apesar das altas seletividades, os heteropoliácidos são materiais complexos, cujas sínteses requerem condições especiais e consumo de
30 diversas matérias-primas. Além disso, os heteropoliácidos possuem baixa

estabilidade térmica quando comparados com outros catalisadores heterogêneos tradicionais. Desta forma, a desativação do catalisador pela formação de coque se torna crítica, visto que os heteropoliácidos não são estáveis em temperaturas comumente usadas para regeneração do catalisador desativado.

O pedido de patente internacional **WO 08/052993** (Paul O'Connor e outros), aqui inserido como referência, reivindica um processo de obtenção de acroleína, por intermédio de desidratação de glicerina em reator de leito fluidizado circulante, com catalisadores ácidos sólidos à base de zeólitas.

O processo reivindicado na referida patente apresenta rendimentos não muito altos, devido à formação de coque e diversos hidrocarbonetos.

É importante salientar que as invenções analisadas não levam em consideração a possibilidade de um processo de produção de acroleína, com seletividade alta para uma ampla faixa de concentração de glicerina.

Além disso, não é considerada a viabilidade de um processo com condições de produção industrial mais simplificada, segura e otimizada, como por exemplo, tempo de reação mais baixo, consumo menor de matérias-primas, condições de pressão mais brandas, adequação dos catalisadores em termos de atividade, tempo de operação e facilidade de regeneração.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata de um processo para a produção de acroleína e aldeídos de baixo peso molecular a partir de glicerina, por meio do uso de um catalisador à base de alumina modificado, eventualmente tratado com flúor, visando maximizar sua seletividade para a acroleína ou para os aldeídos de baixo peso molecular.

O processo, objeto da invenção, visa maximizar a produção de acroleína e de aldeídos de baixo peso molecular empregando condições brandas de produção, consumo menor de matérias-primas, metalurgia simplificada para os equipamentos envolvidos e facilidade de regeneração

de catalisador.

Além disso, o referido processo permite empregar uma ampla faixa de concentração de solução aquosa de glicerina, bem como a utilização da glicerina proveniente de um processo de produção de biodiesel.

5 Desta forma, objetiva-se maximizar a produção de acroleína e aldeídos de baixo peso molecular por intermédio de desidratação da glicerina em fase gasosa, em reator de leito fixo de catalisador à base de alumina ou à base de alumina tratada com flúor. Assim, com o uso de catalisadores de alumina ou alumina tratada com flúor em condições
10 operacionais específicas, pode-se maximizar a seletividade para a acroleína ou para os aldeídos de baixo peso molecular.

BREVE DESCRIÇÃO DA FIGURA

As características do processo de produção de acroleína e aldeídos de baixo peso molecular a partir de glicerina, objeto da presente
15 invenção, serão mais bem percebidas a partir da descrição detalhada que se fará a seguir, a mero título de exemplo, associada ao desenho abaixo referenciado, o qual é parte integrante do presente relatório.

A Figura 1 mostra uma representação esquemática de alguns equipamentos envolvidos no processo para produção de acroleína e
20 aldeídos de baixo peso molecular.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A descrição do processo de produção de acroleína e aldeídos de baixo peso molecular a partir de glicerina, objeto da presente invenção, será feita com base na figura, de acordo com a identificação dos
25 respectivos componentes.

A Figura 1 mostra uma representação esquemática do processo para produção de acroleína e aldeídos de baixo peso molecular de acordo com a presente invenção, cuja vantagem se deve ao fato de a desidratação da carga de glicerina ocorrer em fase gasosa em reator de
30 leito fixo, conforme será descrito a seguir.

Uma solução aquosa de glicerina (1) é misturada a uma corrente de nitrogênio gasoso (2), formando uma mistura N₂/glicerina (3) que é enviada a um equipamento de vaporização (4). A mistura N₂/glicerina vaporizada (5) segue para um reator de leito fixo de catalisador (6), onde são gerados os produtos de reação (7). Os produtos de reação (7) são encaminhados a um condensador (8) para separação dos produtos de condensação (9) obtidos. Opcionalmente, os produtos de reação (7) podem ser enviados a um sistema de medição e controle (10) para aquisição de dados e análise das composições obtidas.

Alternativamente, os produtos de condensação (9) também podem ser enviados a um sistema de medição e controle (10) para aquisição de dados e análise das composições obtidas.

Um catalisador à base de alumina é utilizado para maximizar a produção de acroleína. Para maximizar tanto a produção de acroleína quanto a produção de aldeídos de baixo peso molecular, pode-se usar um catalisador à base de alumina tratada com flúor.

A carga contendo glicerina pode ser uma composição com concentração de glicerina compreendida preferencialmente em uma faixa de valores entre 20% e 80% m/m. Alternativamente, a carga contendo glicerina pode ser glicerina 100% pura. Preferencialmente a carga contendo glicerina pode ser oriunda de um processo de produção de biodiesel. Contudo podem ser utilizadas cargas de glicerina de outras origens.

A temperatura de operação do reator de leito fixo de catalisador está compreendida em uma faixa de valores entre 320°C e 480°C.

A velocidade espacial está compreendida em uma faixa de valores entre 0,375 h⁻¹ e 1,5 h⁻¹.

EXEMPLOS

O exemplo a seguir, não limitativo, serve para ilustrar cada etapa do processo de produção de acroleína e aldeídos de baixo peso molecular a

partir da glicerina, a preparação dos catalisadores e os resultados obtidos.

Exemplo 1: Processo de obtenção

Com o fito de se avaliar a seletividade da acroleína e dos aldeídos de baixo peso molecular, foi montado um sistema de reação de pequeno
5 porte e preparados os catalisadores, conduzindo-se os experimentos conforme descrição a seguir:

Uma solução aquosa de glicerina, com concentração compreendida em uma faixa de valores entre 20% e 80% m/m foi alimentada ao sistema por intermédio de uma bomba dosadora. Nitrogênio (N₂), proveniente de
10 tanques de armazenamento foi misturado à solução aquosa de glicerina. Uma mistura N₂/glicerina, em proporção conhecida foi enviada a um vaporizador, e a seguir para um reator de leito fixo de catalisador do tipo Haber-Bosh, encontrado comercialmente. O referido reator de leito fixo de catalisador, preenchido com massa e volume conhecidos de catalisador,
15 foi alimentado com a mistura N₂/glicerina vaporizada, gerando os produtos de reação. Os referidos produtos de reação foram encaminhados, sob fluxo controlado, a um cromatógrafo. Amostragens periódicas da fase líquida produzida forneceram material para análise. O cromatógrafo estava acoplado a um sistema de aquisição de dados fornece as composições
20 das amostragens.

O reator de leito fixo de catalisador utilizado comporta uma carga de até 10 gramas de catalisador. Os ensaios foram conduzidos conforme as seguintes condições: a temperatura de operação do reator de leito fixo compreendida em uma faixa de valores entre 320°C e 480°C; a vazão de
25 glicerina compreendida em uma faixa de valores entre 0,18 mL/min e 0,72 mL/min e a velocidade espacial compreendida em uma faixa de valores entre 0,375 h⁻¹ e 1,5 h⁻¹.

Exemplo 2: Preparação do catalisador

Um catalisador à base de alumina foi aglomerado com sílica coloidal
30 de forma a obter uma proporção catalisador/sílica de 60:40 em massa. O

diâmetro de partícula para utilização no reator foi definido como $0,59 < \Phi_p < 1,0$ mm (28 a 16 Tyler). Em uma aglomeração típica adicionou-se catalisador sólido à quantidade calculada de sílica coloidal (31,5% m/m), à temperatura ambiente em um becher de 150 mL. A adição de sílica coloidal gerou uma mistura com pH igual a 10.

O pH da suspensão foi ajustado em 5 utilizando ácido nítrico ou hidróxido de amônio (1 M). A temperatura foi elevada à 70°C, mantendo-se a mistura em agitação por 12 horas.

A mistura pastosa obtida foi seca em cadinho de porcelana em estufa a 110°C por 12 horas. Após a secagem, a amostra foi moída e peneirada. O material obtido dentro da faixa desejada de diâmetros foi submetido a uma calcinação em ar seco a 350°C por 12 horas. Após esta etapa, foram efetuadas a moagem e classificação de partículas e armazenamento em dessecador.

15 Exemplo 3: Avaliação dos resultados

A Tabela 1 mostra as seletividades em função da temperatura para a acroleína e para outros produtos obtidos como, por exemplo: acetaldeído, propionaldeído e hidroxipropanona, utilizando a alumina como catalisador.

TABELA 1				
Temperatura (°C)	Produto	Seletividade (%) para concentração de glicerina		
		20% m/m	40% m/m	80% m/m
380	Acroleína	2 a 60	26 a 70	50 a 78
	Acetaldeído	10 a 20	9 a 11	7 a 9
	Propionaldeído	12 a 30	9 a 22	8 a 14
	Hidroxipropanona	0 a 4	1 a 13	10 a 15
450	Acroleína	47 a 62	-	8 a 65
	Acetaldeído	20 a 23	-	5 a 19
	Propionaldeído	8 a 28	-	12 a 20
	Hidroxipropanona	3 a 7	-	0 a 7

A velocidade espacial variou em uma faixa de valores compreendida entre $0,375 \text{ h}^{-1}$ e $1,5 \text{ h}^{-1}$.

Foram obtidos resultados significativos, no que tange a seletividade para a acroleína, para soluções aquosas de glicerina com faixas de concentração compreendidas entre 40% e 80% m/m. Por exemplo, para uma temperatura de operação de 380°C e velocidade espacial de $1,5 \text{ h}^{-1}$, foi obtida uma seletividade de 78% para a acroleína, com 100% de conversão da glicerina utilizando-se uma solução aquosa de glicerina com concentração de 80% m/m.

Para um catalisador à base de alumina tratada com flúor, a alumina foi inicialmente calcinada a 500°C . Tomou-se 3,56 gramas de fluoreto de amônio (NH_4F , correspondente a 25 mL de solução 16,77%, $\text{pH}=11$), diluída em 65 mL de água. A esta solução, foi adicionada 130 gramas de alumina seca (impregnação), e homogeneizada o máximo possível. O sólido seguiu para a estufa a 100°C por 17 horas. Após esta etapa, foi realizada uma nova calcinação a 540°C por 3 horas para garantir a reação final entre a alumina e o NH_4F . A proporção molar Al:F foi de 100:5. Após aglomeração e peneiramento, o catalisador obtido foi calcinado em ar seco a 350°C por 12 horas. Após a calcinação, foram efetuadas a moagem e classificação de partículas e armazenamento em dessecador.

A Tabela 2 mostra as seletividades em função da temperatura para a acroleína e para outros produtos obtidos como, por exemplo, acetaldeído, propionaldeído e hidroxipropanona, utilizando a alumina tratada com flúor como catalisador. A velocidade espacial variou em uma faixa de valores compreendida entre $0,375 \text{ h}^{-1}$ e $1,5 \text{ h}^{-1}$.

Foram obtidos resultados significativos, no que tange a seletividade para a acroleína, para soluções aquosas de glicerina com faixas de concentração compreendidas entre 40% e 80% m/m. Por exemplo, para uma temperatura de operação de 350°C e velocidade espacial de $1,5 \text{ h}^{-1}$, foi obtida uma seletividade de 80% para a acroleína, com 100% de

conversão da glicerina utilizando-se uma solução aquosa de glicerina com concentração de 40% m/m.

TABELA 2				
Temperatura (°C)	Produto	Seletividade (%) para concentração de glicerina		
		20% m/m	40% m/m	80% m/m
350	Acroleína	2 a 70	50 a 80	32 a 72
	Acetaldeído	9 a 26	2 a 13	2 a 8
	Propionaldeído	12 a 38	6 a 23	2 a 11
	Hidroxipropanona	2 a 8	5 a 11	10 a 13
385	Acroleína	45 a 72	3 a 69	-
	Acetaldeído	10 a 18	3 a 11	-
	Propionaldeído	11 a 31	4 a 17	-
	Hidroxipropanona	5 a 7	0 a 10	-
450	Acroleína	27 a 48	3 a 54	-
	Acetaldeído	26 a 28	22 a 32	-
	Propionaldeído	20 a 46	22 a 50	-
	Hidroxipropanona	0	0	-

O uso de catalisador de alumina tratada com flúor também forneceu um resultado significativo no que tange à produção seletiva do etanaldeído e do propionaldeído. Comparando os resultados para o catalisador de alumina e para o catalisador de alumina tratada com flúor, pode-se concluir que a presença de flúor acarreta um aumento de seletividade para o etanaldeído e o propionaldeído. A uma temperatura de operação de 450°C, velocidade espacial de 0,375 h⁻¹ e concentração de solução aquosa de glicerina igual a 40% m/m, foi obtida uma seletividade de 50% de propionaldeído, 32% de etanaldeído e 10% de acroleína. A mistura destes três produtos é facilmente separada por destilação.

A descrição que se fez até aqui do processo de produção de croleína e aldeídos de baixo peso molecular a partir de glicerina, objeto da presente invenção, deve ser considerada apenas como uma possível ou possíveis concretizações, e quaisquer características particulares nelas
5 introduzidas devem ser entendidas apenas como algo que foi descrito para facilitar a compreensão. Desta forma, não podem de forma alguma ser consideradas como limitantes da invenção, a qual está limitada ao escopo das reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

- 1- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM CATALISADOR PARA
OBTENÇÃO DE ACROLEÍNA E ALDEÍDOS DE BAIXO PESO
MOLECULAR A PARTIR DE GLICERINA, caracterizado por
5 compreender um catalisador à base de alumina aglomerado com sílica
coloidal de forma a obter uma proporção catalisador/sílica de 60:40 em
massa e diâmetro médio de partícula selecionado para uso no reator
entre $0,59 < \Phi_p < 1,0$ mm.
- 2- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM CATALISADOR PARA
10 OBTENÇÃO DE ACROLEÍNA E ALDEÍDOS DE BAIXO PESO
MOLECULAR A PARTIR DE GLICERINA, de acordo com a
reivindicação 1, caracterizado por compreender um catalisador à base
de alumina que pode ser tratado com flúor, para se obter uma
proporção molar Al:F de 100:5.
- 15 3- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM CATALISADOR PARA
OBTENÇÃO DE ACROLEÍNA E ALDEÍDOS DE BAIXO PESO
MOLECULAR A PARTIR DE GLICERINA, de acordo com a
reivindicação 1, caracterizado por o referido catalisador possuir alta
seletividade para acroleína e para os aldeídos de baixo peso
20 molecular.
- 4- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA E ALDEÍDOS DE
BAIXO PESO MOLECULAR A PARTIR DE GLICERINA, por meio de
desidratação da glicerina em fase gasosa e em presença de um
catalisador à base de alumina obtido de acordo com as reivindicações
25 1 e 2, caracterizado por uma carga contendo entre 20% e 80% m/m de
glicerina ser enviada a um reator de leito fixo preenchido com o
referido catalisador à base de alumina, mantido à temperatura entre
320°C e 480°C e velocidade espacial numa faixa de valores entre
0,375 h⁻¹ e 1,5 h⁻¹, onde ocorre a desidratação da glicerina e a
30 formação de aldeídos de baixo peso molecular em fase gasosa.

- 5- **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA E ALDEÍDOS DE BAIXO PESO MOLECULAR A PARTIR DE GLICERINA**, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a carga contendo glicerina poder ser selecionada entre glicerina oriunda de um processo de produção de biodiesel e glicerina 100% pura.

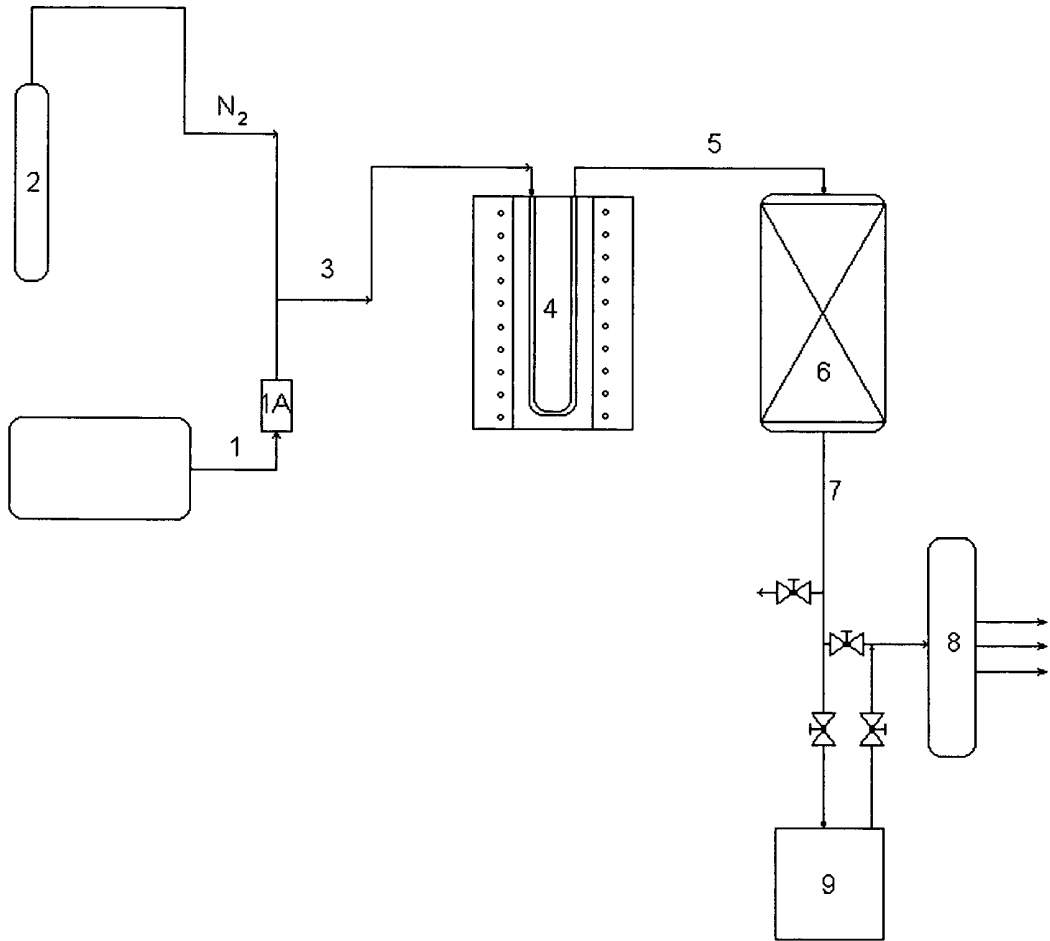


FIG. 1