



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014025351-0 B1



(22) Data do Depósito: 11/04/2013

(45) Data de Concessão: 17/02/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO SUPERABSORVENTE PRODUZIDA A PARTIR DE UMA COMPOSIÇÃO ACRÍLICA

(51) Int.Cl.: C08F 220/06; A61L 15/60; C08L 33/02.

(30) Prioridade Unionista: 06/02/2013 US 13/760,527; 11/04/2012 US 61/623,054; 15/03/2013 US 13/835,187; 15/03/2013 US 13/838,917.

(73) Titular(es): THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

(72) Inventor(es): JANETTE VILLALOBOS LINGOES; DIMITRIS IOANNIS COLLIAS; JUAN ESTEBAN VELASQUEZ; JANE ELLEN GODLEWSKI; AXEL MEYER; PETER DZIEZOK.

(86) Pedido PCT: PCT US2013036162 de 11/04/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/155296 de 17/10/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/10/2014

(57) Resumo: POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) DE ÁCIDO ACRÍLICO DE BASE BIOLÓGICA E SEUS DERIVADOS. Trata-se de um ácido acrílico glacial de base biológica, produzido a partir do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos e com impurezas do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos, é polimerizado para poli(ácido acrílico) ou polímero superabsorvente usando os mesmos processos que o ácido acrílico glacial derivado de petróleo.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO SUPERABSORVENTE PRODUZIDA
A PARTIR DE UMA COMPOSIÇÃO ACRÍLICA".**

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se, de modo geral, à produção do poli(ácido acrílico) (PAA) a partir de ácido acrílico de base biológica, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos produzidos a partir do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Mais especificamente, a invenção refere-se à polimerização de ácido acrílico glacial de base biológica, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos para formar PAA ou polímero superabsorvente (SAP).

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0002] O ácido acrílico ou acrilato tem uma variedade de usos industriais, tipicamente consumidos sob a forma de polímeros. Por sua vez, esses polímeros são comumente usados na fabricação, dentre outras coisas, de adesivos, aglutinantes, revestimentos, tintas, polimentos, detergentes, floculantes, dispersantes, agentes tixotrópicos, sequestrantes e polímeros superabsorventes, que são usados em artigos absorventes descartáveis, incluindo fraldas e produtos de higiene, por exemplo. O ácido acrílico é comumente produzido a partir de fontes de petróleo. Por exemplo, o ácido acrílico é há muito tempo preparado por oxidação catalítica do propileno. Esses e outros métodos para produzir ácido acrílico a partir de fontes de petróleo são descritos na Enciclopédia de Tecnologia Química Kirk-Othmer, Vol. 1, páginas 342 a 369 (5ª Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2004). O ácido acrílico à base de petróleo contribui para as emissões de gás estufa devido ao seu alto teor de carbono derivado de petróleo. Ademais, o petróleo é um material não renovável, e ele leva centenas de milhares de anos para se formar naturalmente e é consumido em

um curto espaço de tempo. Uma vez que os recursos petroquímicos tornam-se cada vez mais escassos, mais caros e sujeitos às regulações para emissões de CO₂, há uma crescente necessidade por ácido acrílico ou acrilato de base biológica que pode servir como uma alternativa ao ácido acrílico ou acrilato à base de petróleo. Muitas tentativas têm sido feitas nos últimos 40 a 50 anos para fazer ácido acrílico ou acrilato de base biológica de fontes não derivadas do petróleo, como ácido láctico (também mostrado como ácido 2-hidroxi propiônico), ácido 3-hidroxi propiônico, glicerina, monóxido de carbono e óxido de etileno, dióxido de carbono e etileno e ácido crotônico.

[0003] O polímero superabsorvente à base de petróleo é feito pela polimerização de ácido acrílico à base de petróleo com o uso dos métodos descritos em Buchholz e Graham (eds), *MODERN SUPERABSORBENT POLYMER TECHNOLOGY*, J. Wiley & Sons, 1998, páginas 69 a 117, ou pedidos de patente recentes, por exemplo, pedidos de patente US nº 2009/0275470 e nº 2011/0313113. O ácido acrílico à base de petróleo usado nesses métodos é o ácido acrílico glacial com pureza maior que 98%, e sendo tipicamente igual a 99,5% ou maior. As principais impurezas típicas no ácido acrílico glacial à base de petróleo são o ácido propiônico, ácido acético, anidrido maleico, ácido maleico, acroleína e furfural. Por outro lado, as principais impurezas no ácido acrílico glacial de base biológica, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos produzidos a partir do ácido hidroxi propiônico, derivados do ácido hidroxi propiônico ou misturas dos mesmos são o ácido propiônico, ácido acético e o ácido hidroxi propiônico, derivados do ácido hidroxi propiônico ou misturas dos mesmos.

[0004] Consequentemente, existe uma necessidade por processos comercialmente viáveis de polimerização do ácido acrílico

glacial de base biológica, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos produzidos a partir da desidratação do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos, para PAA para detergentes, flocculantes e outras aplicações; e SAP para uso em fraldas e outras aplicações.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0005] Em uma modalidade da presente invenção, uma composição de polímero superabsorvente é fornecida produzida a partir de uma composição acrílica, sendo que a composição acrílica compreende uma composição de ácido acrílico, sendo que a composição de ácido acrílico consiste em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, sendo que a composição de ácido acrílico compreende ao menos cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, e sendo que uma porção das impurezas restantes na composição de ácido acrílico é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

[0006] Em outra modalidade da presente invenção, uma composição poli(ácido acrílico) é fornecida produzida a partir de uma composição acrílica, sendo que a composição acrílica compreende uma composição de ácido acrílico, sendo que a composição de ácido acrílico consiste em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, sendo que a composição de ácido acrílico compreende ao menos cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, e sendo que uma porção das impurezas restantes na composição de ácido acrílico é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

I Definições

[0007] Como usado aqui, o termo "poli(ácido acrílico)" refere-se aos homopolímeros do ácido acrílico ou copolímeros do ácido acrílico e outros monômeros.

[0008] Como usado aqui, o termo "polímero superabsorvente" refere-se a um polímero que é capaz de absorver, no interior do polímero, ao menos 10 vezes o seu peso em água desionizada, permitindo o ajuste do pH do sistema.

[0009] Como usado aqui, o termo "capacidade de troca iônica" refere-se à capacidade de troca iônica teórica ou calculada do polímero ou polímeros em miliequivalentes por grama (meq/g), presumindo que cada grupo de ácido ou base não neutralizado é neutralizado no processo de troca iônica.

[00010] Como usado aqui, o termo "composição acrílica" refere-se a uma composição que inclui uma composição de ácido acrílico e outros materiais, como água, outros solventes ou misturas dos mesmos.

[00011] Como usado aqui, o termo "composição de ácido acrílico" refere-se a uma composição que consiste em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos.

[00012] Como usado aqui, o termo "ácido acrílico destilado" refere-se a uma composição de ácido acrílico com teor de ácido acrílico inferior a cerca de 94 % em peso.

[00013] Como usado aqui, o termo "ácido acrílico bruto" refere-se a uma composição de ácido acrílico com teor de ácido acrílico entre cerca de 94 % em peso e cerca de 98 % em peso.

[00014] Como usado aqui, o termo "ácido acrílico glacial" refere-se a uma composição de ácido acrílico com teor de ácido acrílico igual a pelo menos cerca de 98 % em peso.

[00015] Como usado aqui, o termo material "de base biológica" refere-se a um material renovável.

[00016] Como usado aqui, o termo "material renovável" refere-se a um material que é produzido a partir de um recurso renovável.

[00017] Como usado aqui, o termo "recurso renovável" refere-se a um recurso que é produzido através de um processo natural a uma taxa comparável a sua taxa de consumo (por exemplo, em um período de tempo de 100 anos). O recurso pode ser repostado naturalmente, ou por meio de técnicas agrícolas. Exemplos não limitadores de recursos renováveis incluem plantas (por exemplo, resíduos de cana de açúcar, beterrabas, milho, batatas, frutas cítricas, plantas lenhosas, hemicelulose e resíduo celulósico), animais, peixes, bactérias, fungos, e produtos florestais. Esses recursos podem ser de ocorrência natural, híbridos ou organismos geneticamente elaborados. Os recursos naturais, como óleo cru, carvão, gás natural e turfa, que levam mais de 100 anos para se formar, não são considerados recursos renováveis. Pelo fato de ao menos parte do material da invenção ser derivado de um recurso renovável, que pode sequestrar dióxido de carbono, o uso do material pode reduzir o potencial de aquecimento global e o consumo de combustível fóssil.

[00018] Como usado aqui, o termo "teor de base biológica" refere-se à quantidade de carbono de um recurso renovável em um material como uma porcentagem do peso (massa) de carbono orgânico total no material, conforme determinado pelo método B de ASTM D6866-10.

[00019] Como usado aqui, o termo material "à base de petróleo" refere-se a um material que é produzido a partir de material fóssil, como petróleo, gás natural, hulha, etc.

[00020] Como usado aqui, o termo "fosfato condensado" refere-se a quaisquer sais contendo uma de várias ligações P-O-P geradas pelo compartilhamento de um vértice do tetraedro PO_4 .

[00021] Como usado aqui, o termo "ciclofosfato" refere-se a qualquer fosfato condensado cíclico consistindo em dois ou mais

tetraedros de PO_4 compartilhando vértices.

[00022] Como usado aqui, o termo "monofosfato" ou "ortofosfato" refere-se a qualquer sal cuja entidade aniônica, $^{3-}$, é composta de quatro átomos de oxigênio dispostos em uma matriz tetraédrica quase regular ao redor de um átomo de fósforo central.

[00023] Como usado aqui, o termo "oligofosfato" refere-se a quaisquer polifosfatos que contêm cinco ou menos unidades PO_4 .

[00024] Como usado aqui, o termo "polifosfato" refere-se a quaisquer fosfatos condensados contendo ligações P-O-P lineares por compartilhamento de vértices de tetraedros de PO_4 levando à formação de cadeias finitas.

[00025] Como usado aqui, o termo "ultrafosfato" refere-se a qualquer fosfato condensado onde ao menos dois tetraedros de PO_4 da entidade aniônica compartilham três dos seus vértices com aqueles adjacentes.

[00026] Como usado aqui, o termo "cátion" refere-se a qualquer átomo ou grupo de átomos covalentemente ligados tendo uma carga positiva.

[00027] Como usado aqui, o termo "cátion monovalente" refere-se a qualquer cátion com uma carga positiva +1.

[00028] Como usado aqui, o termo "cátion polivalente" refere-se a qualquer cátion com uma carga positiva igual ou maior que +2.

[00029] Como usado aqui, o termo "ânion" refere-se a qualquer átomo ou grupo de átomos covalentemente ligados tendo uma carga negativa.

[00030] Como usado aqui, o termo "heteropoliânion" refere-se a qualquer ânion com poliedros XO_p e YO_r ligados covalentemente e, dessa forma, inclui ligações X-O-Y e, possivelmente, ligações X-O-X e Y-O-Y, sendo que X e Y representam quaisquer átomos, e sendo que p e r são quaisquer números inteiros positivos.

[00031] Como usado aqui, o termo "heteropolifosfato" refere-se a qualquer heteropoliânion, sendo que X representa fósforo (P) e Y representa qualquer outro átomo.

[00032] Como usado aqui, o termo "aduto de fosfato" refere-se a qualquer composto com um ou mais ânions fosfato e um ou mais ânions diferentes de fosfato que não são covalentemente ligados.

[00033] Como usado aqui, os termos "LA" refere-se ao ácido láctico, "AA" refere-se ao ácido acrílico, "AcH" refere-se ao acetaldeído e "PA" refere-se ao ácido propiônico.

[00034] Como usado aqui, o termo "amplitude da partícula" refere-se a uma representação estatística de uma determinada amostra de partícula e é igual a $(D_{v,0,90} - D_{v,0,10})/D_{v,0,50}$. O termo "tamanho médio de partícula" ou $D_{v,0,50}$ refere-se ao diâmetro de uma partícula abaixo do qual 50% do volume total das partículas se encontra. Adicionalmente, $D_{v,0,10}$ refere-se ao tamanho de partícula que separa a amostra de partícula na fração de 10% em volume, e $D_{v,0,90}$, é o tamanho de partícula que separa a amostra de partículas na fração de 90%, em volume.

[00035] Como usado aqui, o termo "conversão" em % é definido como a vazão de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos em (mol/min) - vazão de saída do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos (mol/min)] / [vazão de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos em (mol/min)] *100. Para fins dessa invenção, o termo "conversão" significa conversão molar, exceto onde especificado em contrário.

[00036] Como usado aqui, o termo "rendimento" em % é definido como a [vazão de saída de produto (mol/min) / vazão de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas

dos mesmos em (mol/min)] *100. Para fins dessa invenção, o termo "rendimento" significa rendimento molar, exceto onde especificado em contrário.

[00037] Como usado aqui, o termo "seletividade" em % é definido como [Produtividade/Conversão] *100. Para fins dessa invenção, o termo "seletividade" significa seletividade molar, exceto onde especificado em contrário.

[00038] Como usado aqui, o termo "vazão de saída total" em mol/min e para o ácido hidroxipropiônico é definido como: $(2/3)*[\text{vazão de saída de C2 (mol/min)}] + [\text{vazão de saída de C3 (mol/min)}] + (2/3)*[\text{vazão de saída de acetaldeído (mol/min)}] + (4/3)*[\text{vazão de saída de C4 (mol/min)}] + [\text{vazão de saída de ácido hidroxipropiônico (mol/min)}] + [\text{vazão de saída de ácido pirúvico (mol/min)}] + (2/3)*[\text{vazão de saída de ácido acético (mol/min)}] + [\text{vazão de saída de 1,2-propanodiol (mol/min)}] + [\text{vazão de saída de ácido propiônico (mol/min)}] + [\text{vazão de saída de ácido acrílico (mol/min)}] + (5/3)*[\text{vazão de saída de 2,3-pentanodiona (mol/min)}] + (1/3)*[\text{vazão de saída de monóxido de carbono (mol/min)}] + (1/3)*[\text{vazão de saída de dióxido de carbono (mol/min)}]$. Se um derivado do ácido hidroxipropiônico é usado ao invés do ácido hidroxipropiônico, a fórmula acima precisa ser ajustada de acordo com o número de átomos de carbono no derivado do ácido hidroxipropiônico.

[00039] Como usado aqui, o termo "C2" significa etano e etileno.

[00040] Como usado aqui, o termo "C3" significa propano e propileno.

[00041] Como usado aqui, o termo "C4" significa butano e butenos.

[00042] Como usado aqui, o termo "equilíbrio molar total" ou "TMB" em % é definido como $[\text{vazão de saída total (mol/min)}] / \text{ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas das vazões dos mesmos em (mol/min)}] *100$.

[00043] Como usado aqui, o termo "o rendimento de ácido acrílico foi corrigido para TMB" é definido como $[\text{rendimento de ácido acrílico} / \text{restante molar total}] \times 100$, para responder por fluxos ligeiramente maiores no reator.

[00044] Como usado aqui, o termo "velocidade espacial horária do gás" ou "GHSV" em h^{-1} é definido como $60 \times [\text{taxa de fluxo de gás total (mL/min)} / \text{volume do leito do catalisador (mL)}]$. A taxa de fluxo de gás total é calculada sob condições de temperatura e pressão padrão (CNTP; 0°C e $0,1 \text{ MPa}$ (1 atm)).

[00045] Como usado aqui, o termo "velocidade espacial horária do líquido" ou "LHSV" em h^{-1} é definido como $60 \times [\text{taxa de fluxo de líquido total (mL/min)} / \text{volume do leito do catalisador (mL)}]$.

II Poli(ácido acrílico) e seus Métodos de Preparação

[00046] Inesperadamente, descobriu-se que o ácido acrílico glacial de base biológica, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos podem ser polimerizados para produzir o poli(ácido acrílico) ou polímero superabsorvente usando processos que são similares àqueles usados na produção do poli(ácido acrílico) ou polímero superabsorvente a partir de ácido acrílico glacial derivado de petróleo, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos. Embora as impurezas que estão presentes no ácido acrílico de base biológica, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos sejam diferentes daquelas presentes no ácido acrílico glacial à base de petróleo, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, os mesmos processos que são usados para polimerizar o ácido acrílico glacial à base de petróleo, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos (por exemplo, processos para o polímero superabsorvente revelados na patente US nº 7.307.132 (concedida em 2007) e nos pedidos de patente US nº 2009/0275470, nº 2011/0306732, nº 2011/0313113 e nº 2012/0091392; estando todos esses documentos aqui incorporados a

título de referência) podem ser usados para polimerizar ácido acrílico glacial de base biológica, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos.

[00047] Em uma modalidade, uma composição de polímero superabsorvente é fornecida e é produzida a partir de uma composição acrílica, sendo que a composição acrílica compreende uma composição de ácido acrílico, sendo que a composição de ácido acrílico consiste em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, sendo que a composição de ácido acrílico compreende ao menos cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, e sendo que uma porção das impurezas restantes na composição de ácido acrílico é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

[00048] A composição acrílica compreende a composição de ácido acrílico e, opcionalmente, outros materiais, como, a título de exemplo, e não de limitação, água, outros solventes ou misturas dos mesmos.

[00049] O ácido hidroxipropiônico pode ser o ácido 3-hidroxipropiônico, ácido 2-hidroxipropiônico (também chamado de ácido láctico), ácido 2-metil-hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Os derivados do ácido hidroxipropiônico podem ser sais de metal ou amônio do ácido hidroxipropiônico, ésteres alquílicos do ácido hidroxipropiônico, ésteres alquílicos do ácido 2-metil-hidroxipropiônico, diésteres cíclicos do ácido hidroxipropiônico, anidrido do ácido hidroxipropiônico ou uma mistura dos mesmos. Exemplos não limitadores dos sais de metal do ácido hidroxipropiônico são hidroxipropionato de sódio, hidroxipropionato de potássio e hidroxipropionato de cálcio. Exemplos não limitadores dos ésteres alquílicos do ácido hidroxipropiônico são hidroxipropionato de metila,

hidroxipropionato de etila, hidroxipropionato de butila, hidroxipropionato de 2-etil-hexila ou misturas dos mesmos. Um exemplo não limitador de diésteres cíclicos do ácido hidroxipropiônico é o dilactídeo.

[00050] Em uma modalidade, o ácido hidroxipropiônico é ácido láctico ou ácido 2-metil-láctico. Em uma outra modalidade, o ácido hidroxipropiônico é ácido láctico. O ácido láctico pode ser o ácido L-láctico, ácido D-láctico ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos nas impurezas na composição de ácido acrílico glacial são ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos.

[00051] Os derivados do ácido acrílico podem ser oligômeros do ácido acrílico, sais de metal ou amônio do ácido acrílico monomérico, sais de metal ou amônio de oligômeros do ácido acrílico ou misturas dos mesmos. Exemplos não limitadores de sais de metal do ácido acrílico são acrilato de sódio e acrilato de potássio. Exemplos não limitadores de ésteres alquílicos do ácido acrílico são lactato de metila, lactato de etila ou misturas dos mesmos.

[00052] O ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos podem ser feitos a partir de fontes ou materiais renováveis. Exemplos não limitadores de recursos ou materiais renováveis são ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos; glicerina; monóxido de carbono e óxido de etileno; dióxido de carbono e etileno; e ácido crotônico. Em uma modalidade, os recursos ou materiais renováveis são ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, os recursos ou materiais renováveis são o ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos. Em ainda outra modalidade, o recurso ou material renovável é ácido láctico.

[00053] Em uma modalidade, a composição de polímero superabsorvente é produzida de acordo com as etapas que compreendem: a) preparar uma solução de pré-polimerização contendo: (i) a composição acrílica e (ii) um solvente; e sendo que o pH da solução de pré-polimerização é menor que cerca de 6; b) combinar o iniciador com a solução de pré-polimerização para produzir uma mistura de polimerização; c) polimerizar a mistura de polimerização para produzir um gel; e d) secar o gel para produzir a composição de polímero superabsorvente.

[00054] Em outra modalidade, a composição de polímero superabsorvente é produzida de acordo com as etapas que compreendem: a) preparar uma solução de pré-polimerização que compreende: (i) a composição acrílica e (ii) um solvente; b) misturar uma base na solução de pré-polimerização para formar uma solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado, e sendo que o pH da solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado é menor que cerca de 6; c) combinar um iniciador com a solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado para produzir uma mistura de polimerização; d) polimerizar a mistura de polimerização para produzir um gel; e e) secar o gel para produzir a composição de polímero superabsorvente.

[00055] Em uma modalidade, a composição de polímero superabsorvente é produzida de acordo com as etapas que compreendem: a) preparar uma solução de pré-polimerização contendo: (i) a composição acrílica e (ii) um solvente; e sendo que o pH da solução de pré-polimerização é menor que cerca de 6; b) combinar o iniciador com a solução de pré-polimerização para produzir uma mistura de polimerização; c) polimerizar a mistura de polimerização para produzir um gel; d) adicionar um agente de reticulação ao gel para produzir um polímero com superfície reticulada; e e) secar o polímero com superfície reticulada para produzir a

composição de polímero superabsorvente.

[00056] Em outra modalidade, a composição de polímero superabsorvente é produzida de acordo com as etapas que compreendem: a) preparar uma solução de pré-polimerização que compreende: (i) a composição acrílica e (ii) um solvente; b) misturar uma base na solução de pré-polimerização para formar uma solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado, e sendo que o pH da solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado é menor que cerca de 6; c) combinar um iniciador com a solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado para produzir uma mistura de polimerização; d) polimerizar a mistura de polimerização para produzir um gel; e) adicionar um agente de reticulação ao gel para produzir um polímero com superfície reticulada; e f) secar o polímero com superfície reticulada para produzir a composição de polímero superabsorvente.

[00057] Em outra modalidade, a composição de polímero superabsorvente é produzida de acordo com as etapas que compreendem: a) preparar uma solução de pré-polimerização que compreende: ácido acrílico glacial, metileno bis-acrilamida e água; b) misturar hidróxido de sódio na solução de pré-polimerização para formar uma solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado; c) combinar 2,2'-azobis(2-metilpropionamidino)dicloridrato com a solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado para produzir uma mistura de polimerização; d) polimerizar a mistura de polimerização usando luz UV para produzir um gel; e e) secar o gel para produzir a composição de polímero superabsorvente.

[00058] Em uma modalidade, o solvente da solução de pré-polimerização é selecionado do grupo que compreende água, solventes orgânicos e misturas dos mesmos. Em ainda outra modalidade, o solvente da solução de pré-polimerização é água. Em

uma outra modalidade, o pH da solução de pré-polimerização situa-se entre cerca de 3 e cerca de 5. Em uma outra modalidade, o pH da solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado situa-se entre cerca de 3 e cerca de 5.

[00059] Em uma outra modalidade, a quantidade da composição de ácido acrílico na solução de pré-polimerização é de cerca de 5 % em peso a cerca de 95 % em peso. Em uma outra modalidade, a quantidade de água na solução de pré-polimerização é de cerca de 5 % em peso a cerca de 95 % em peso. Em ainda outra modalidade, a solução de pré-polimerização compreende adicionalmente um auxiliar de dispersão. Em uma modalidade, o auxiliar de dispersão é a carboximetilcelulose (CMC).

[00060] Em outra modalidade, a solução de pré-polimerização compreende adicionalmente um agente de reticulação. Em ainda outra modalidade, o agente de reticulação está presente em uma quantidade menor que cerca de 10 % em peso, com base na quantidade total da dita composição de ácido acrílico na dita solução de pré-polimerização. Em uma modalidade, o agente de reticulação é selecionado do grupo que consiste em monômeros di ou polifuncionais, tendo dois ou mais grupos que podem ser polimerizados, como *N,N'*-metilenobisacrilamida, triacrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de etilenoglicol ou triálilamina, e outros agentes de reticulação orgânicos que podem ser aparentes para as pessoas de habilidade comum na técnica.

[00061] Em uma modalidade, o iniciador é uma quantidade de cerca de 0,01% em peso a cerca de 10 % em peso, com base na quantidade total de composição de ácido acrílico na solução de pré-polimerização. Em uma outra modalidade, o iniciador pode ser adicionado como um sólido ou em combinação com um solvente iniciador, sendo que o iniciador e o solvente iniciador estão formando uma solução ou dispersão líquida. Um exemplo não limitador do

solvente iniciador é água. Exemplos não limitadores dos iniciadores são compostos químicos selecionados a partir do grupo que compreende hidroperóxidos, peróxido de hidrogênio, peróxidos orgânicos, compostos azo, persulfatos, outros iniciadores redox e misturas dos mesmos. Exemplos não limitadores de hidroperóxidos são hidroperóxido de terc-butila e hidroperóxido de cumeno. Exemplos não limitadores de peróxidos orgânicos são peróxido de acetilacetona, peróxido de cetona etílica e metílica, perpivalato de terc-amila, perpivalato de terc-butila, perneo-hexanoato de terc-butila, perisobutirato de terc-butila, per-2-etil hexanoato de terc-butila, perisononanoato de terc-butila, permaleato de terc-butila, perbenzoato de terc-butila, peroxidicarbonato de di(2-etil-hexila), peroxidicarbonato de dicitclohexila, peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclo-hexila), peroxidicarbonato de dimiristila, peroxidicarbonato de diacetila, perésteres de alila, peroxineodecanoato de cumila, per-3,5,5-trimetil-hexanoato de terc-butila, peróxido de acetilciclohexilsulfonila, peróxido de dilaurila, peróxido de dibenzoíla e perneodecanoato de terc-amila. Exemplos não limitadores dos compostos azo são 2,2'-azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila), 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetilvaleronitrila), 2,2'-azobis-{2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il] propano}dicloridrato, dicloridrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano), 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] dicloridrato e 2,2'-azobis[2-(5-metil-2-imidazolin-2-il)propano] dicloridrato. Exemplos não limitadores de persulfatos são peroxodissulfato de sódio, peroxodissulfato de potássio e peroxodissulfato de amônio. Em uma outra modalidade, uma mistura de dois ou mais iniciadores é usada.

[00062] Em uma outra modalidade, um catalisador de polimerização pode ser usado. Um exemplo não-limitador de um catalisador de polimerização é o TMEDA (*N,N,N',N'*- tetrametiletilenodiamina). Os

métodos de polimerização para preparar a composição de polímero superabsorvente podem incluir técnicas com radical livre, abertura do anel, condensação, aniônicas, catiônicas ou de irradiação. A taxa de polimerização pode ser controlada através da identidade e da quantidade dos iniciadores e da temperatura de polimerização. A polimerização da composição de ácido acrílico pode ser altamente exotérmica, e dessa forma, em uma modalidade, a solução de polimerização pode ser resfriada durante a polimerização.

[00063] Em uma modalidade, a solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado compreende ao menos cerca de 20 % em mol de um sal de ácido acrílico, com base na quantidade total da composição de ácido acrílico, e sendo que o sal de ácido acrílico é produzido na etapa de misturação. Em outra modalidade, a solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado compreende ao menos cerca de 40 % em mol de um sal de ácido acrílico, com base na quantidade total da composição de ácido acrílico, e sendo que o sal de ácido acrílico é produzido na etapa de misturação. Em outra modalidade, a solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado compreende ao menos cerca de 60 % em mol de um sal de ácido acrílico, com base na quantidade total da composição de ácido acrílico, e sendo que o sal de ácido acrílico é produzido na etapa de misturação. Em outra modalidade, a solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado compreende ao menos cerca de 80 % em mol de um sal de ácido acrílico, com base na quantidade total da composição de ácido acrílico, e sendo que o sal de ácido acrílico é produzido na etapa de misturação.

[00064] Em uma modalidade, ao menos cerca de 20 % em mol da composição de ácido acrílico na solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado contém um grupo carboxilato com um contraíon catiônico. Em outra modalidade, ao menos cerca de 40 % em mol da composição de ácido acrílico na solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado

contém um grupo carboxilato com um contraíon catiônico. Em outra modalidade, ao menos cerca de 60 % em mol da composição de ácido acrílico na solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado contém um grupo carboxilato com um contraíon catiônico. Em outra modalidade, ao menos cerca de 80 % em mol da composição de ácido acrílico na solução de ácido acrílico parcialmente neutralizado contém um grupo carboxilato com um contraíon catiônico. Exemplos não limitadores de bases são hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.

[00065] Em uma outra modalidade, um agente de reticulação é adicionado ao gel após a polimerização ser concluída para produzir um polímero com superfície reticulada, e o polímero com superfície reticulada é seco para produzir a composição de polímero superabsorvente. A reticulação da superfície dos polímeros inicialmente formados é um processo preferencial para obter polímeros superabsorventes tendo capacidade de desempenho relativamente alta sob pressão (PUP), porosidade e permeabilidade. Exemplos não limitadores de processos para produzir um polímero com superfície reticulada são: aqueles onde a) (um) reagente(s) di ou polifuncional/funcionais capaz(es) de reagir com grupos funcionais existentes no polímero superabsorvente é/são aplicado(s) à superfície do polímero; b) um reagente di ou polifuncional que é capaz de reagir com outros reagentes adicionados e grupos funcionais possivelmente existentes dentro do polímero absorvente, de modo a aumentar o nível de reticulação na superfície que é aplicado à superfície; c) reação/reações adicional/adicionais é/são induzida(s) contra componentes existentes no polímero superabsorvente, de modo a gerar um nível mais alto de reticulação em ou próximo da superfície; entre outros que podem ser evidentes para os versados na técnica.

[00066] Em uma modalidade, a composição de polímero

superabsorvente compreende: a) um polímero absorvente trocador de cátion preparado a partir de uma composição acrílica, sendo que a composição acrílica compreende uma composição de ácido acrílico, sendo que a composição de ácido acrílico consiste em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, sendo que a composição de ácido acrílico compreende ao menos cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, e sendo que uma porção das impurezas restantes na composição de ácido acrílico é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos; e b) um polímero absorvente de troca aniônica, sendo que a capacidade de troca iônica do polímero absorvente de troca aniônica é de ao menos cerca de 15 meq/g.

[00067] Em uma modalidade, o ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos nas impurezas na composição de ácido acrílico glacial são ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos.

[00068] Em uma outra modalidade, o polímero absorvente de troca catiônica é de cerca de 80% a cerca de 100% na forma de ácido não neutralizado e o polímero absorvente de troca aniônica é de cerca de 80% a cerca de 100% na forma de base não neutralizada. Em uma outra modalidade, o polímero absorvente de troca aniônica é preparado a partir de um monômero selecionado do grupo que consiste em etilenimina, alilamina, dialilamina, 4-aminobuteno, alquioxazolinás, vinilformamida, 5-aminopenteno, carbodiimidas, formaldazina e melamina; um derivado de amina secundário de qualquer um dos anteriormente mencionados; um derivado de amina terciário de qualquer um dos anteriormente mencionados; e misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, o polímero absorvente de troca aniônica é preparado a partir de um monômero selecionado do

grupo que consiste em etilenimina, alilamina, dialilamina e misturas dos mesmos.

[00069] Em outra modalidade, a composição de polímero superabsorvente compreende: a) o polímero absorvente de troca aniônica selecionado do grupo que consiste em poli(etilenimina); poli(alilamina); bem como misturas dessas substâncias; e b) o polímero de troca catiônica é um homopolímero ou copolímero do ácido acrílico preparado a partir de uma composição acrílica, sendo que a composição acrílica compreende uma composição de ácido acrílico, sendo que a composição de ácido acrílico consiste em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, sendo que a composição de ácido acrílico compreende ao menos cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, e sendo que uma porção das impurezas restantes na composição de ácido acrílico é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, o polímero absorvente de troca catiônica é homogeneamente reticulado.

[00070] Em uma modalidade, o teor de base biológica da composição de ácido acrílico é maior que cerca de 3%. Em uma outra modalidade, o teor de base biológica da composição de ácido acrílico é maior que 30%. Em ainda outra modalidade, o teor de base biológica da composição de ácido acrílico é maior que cerca de 90%. Em uma modalidade, o teor de base biológica da composição de polímero superabsorvente é maior que cerca de 3%. Em uma outra modalidade, o teor de base biológica da composição de polímero superabsorvente é maior que 30%. Em ainda outra modalidade, o teor de base biológica da composição de polímero superabsorvente é maior que cerca de 90%.

[00071] Em uma modalidade, a composição de polímero

superabsorvente tem uma capacidade de retenção de cilindro (CRC) entre cerca de 20 g/g e cerca de 45 g/g. Em outra modalidade, a composição de polímero superabsorvente tem uma capacidade de retenção de cilindro (CRC) entre cerca de 25 g/g e cerca de 40 g/g. Em ainda outra modalidade, a composição de polímero superabsorvente tem uma capacidade de retenção de cilindro (CRC) entre cerca de 30 g/g e cerca de 35 g/g.

[00072] Em uma modalidade, a composição de polímero superabsorvente tem um valor de extraíveis de cerca de 0 % em peso a cerca de 20 % em peso. Em outra modalidade, a composição de polímero superabsorvente tem um valor de extraíveis de cerca de 3 % em peso a cerca de 15 % em peso. Em ainda outra modalidade, a composição de polímero superabsorvente tem um valor de extraíveis de cerca de 5 % em peso a cerca de 10 % em peso.

[00073] Em uma modalidade, a composição de polímero superabsorvente tem uma absorção contra pressão (AAP) entre cerca de 15 g/g e cerca de 40 g/g. Em uma outra modalidade, a composição de polímero superabsorvente tem uma absorção contra pressão (AAP) entre cerca de 20 g/g e cerca de 35 g/g. Em ainda outra modalidade, a composição de polímero superabsorvente tem absorção contra pressão (AAP) entre cerca de 25 g/g e cerca de 30 g/g.

[00074] Em uma modalidade, a quantidade de monômeros residuais na composição de polímero superabsorvente é cerca de 500 ppm ou menos.

[00075] Em uma modalidade, um artigo absorvente é fornecido e é selecionado dentre peças de vestuário de incontinência em adultos, fraldas para bebê e artigos de higiene feminina, e produzido a partir de uma composição acrílica, sendo que a composição acrílica compreende uma composição de ácido acrílico, sendo que a

composição de ácido acrílico consiste em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, sendo que a composição de ácido acrílico compreende ao menos cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, e sendo que uma porção das impurezas restantes na composição de ácido acrílico é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

[00076] Em uma outra modalidade, um artigo absorvente é fornecido que tem bordas longitudinais opostas e que compreende: a) uma camada superior; b) uma folha da parte posterior unida com a camada superior; e c) um núcleo absorvente entre a camada superior e a lâmina posterior, e sendo que o núcleo absorvente compreende uma composição de polímero superabsorvente produzida a partir de uma composição acrílica, sendo que a composição acrílica compreende uma composição de ácido acrílico, sendo que a composição de ácido acrílico consiste em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, sendo que a composição de ácido acrílico compreende ao menos cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, e sendo que uma porção das impurezas restantes na composição de ácido acrílico é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

[00077] Em uma modalidade, um membro absorvente compreende um aglomerado de: a) composição de polímero superabsorvente particulada preparada a partir de uma composição acrílica, sendo que a composição acrílica compreende uma composição de ácido acrílico, sendo que a composição de ácido acrílico consiste em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, sendo que a composição de ácido acrílico compreende ao menos cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos

mesmos, e sendo que uma porção das impurezas na composição de ácido acrílico é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos; e b) espuma hidrofílica de células abertas de alta área superficial particulada, sendo que a espuma, em combinação com a composição de polímero superabsorvente, fornece o membro absorvente com alta capacidade absorvente de sorção capilar. O membro absorvente é útil no confinamento (por exemplo, armazenamento) de líquidos corporais, como urina. Como usado aqui, o termo "aglomerado" refere-se a uma combinação unitária de materiais particulados que não são facilmente separáveis, isto é, o aglomerado não separa substancialmente em suas partículas componentes como resultado da fabricação, produção, transporte normal e/ou uso normal. Espumas de alta área superficial aqui utilizáveis são aquelas que possuem células relativamente abertas, isto é, muitas das células individuais da espuma estão em comunicação desobstruída com as células adjacentes, permitindo a transferência de líquidos de uma célula para a outra dentro da estrutura de espuma. Além de apresentar células abertas, essas espumas de alta área superficial são suficientemente hidrofílicas para permitir que a espuma absorva líquidos.

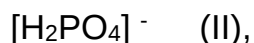
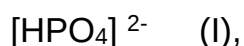
[00078] Em uma outra modalidade, a espuma hidrofílica de células abertas de alta área superficial é obtida por polimerização de uma emulsão de água em óleo de alta fase interna (HIPE). Em uma outra modalidade, um sal inorgânico hidrossolúvel hidratável, e de preferência higroscópico ou deliquescente é incorporado na HIPE. Exemplos não limitadores de sais inorgânicos solúveis em água são sais de metais alcalino-terrosos, como cloreto de cálcio. Em uma modalidade, o aglomerado compreende de cerca de 1 % em peso a cerca de 98 % em peso, de espuma hidrofílica de células abertas de alta área superficial, com base no total peso do aglomerado. Em outra modalidade, o aglomerado compreende de cerca de 15 % em peso a cerca de 85 % em

peso, de espuma hidrofílica de células abertas de alta área superficial, com base no total peso do aglomerado. Em ainda outra modalidade, o aglomerado compreende de cerca de 30 % em peso a cerca de 40 % em peso, de espuma hidrofílica de células abertas de alta área superficial, com base no total peso do aglomerado.

[00079] Em outra modalidade, uma composição poli(ácido acrílico) é fornecida e é produzida a partir de uma composição acrílica, sendo que a composição acrílica compreende uma composição de ácido acrílico, sendo que a composição de ácido acrílico consiste em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, sendo que a composição de ácido acrílico compreende ao menos cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos, e sendo que uma porção das impurezas restantes na composição de ácido acrílico é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

III Catalisadores para a Conversão de Ácido Hidroxipropiônico ou seus Derivados em Ácido Acrílico ou seus Derivados

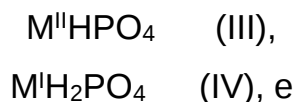
Em uma modalidade, o catalisador inclui: (a) ânions de monofosfato de mono-hidrogênio e monofosfato de di-hidrogênio descritos pelas fórmulas (I) e (II):



e (b) ao menos dois cátions diferentes, sendo que o catalisador é essencialmente neutramente carregado; e adicionalmente, onde a razão molar entre o dito ânion monofosfato de mono-hidrogênio para o dito ânion monofosfato de di-hidrogênio no catalisador situa-se entre cerca de 0,1 e cerca de 10. Em uma outra modalidade, a razão molar entre o ânion monofosfato de mono-hidrogênio para o ânion monofosfato de di-hidrogênio situa-se entre cerca de 0,2 e cerca de 5. Em ainda outra modalidade, a razão molar

entre o ânion monofosfato de mono-hidrogênio e o ânion monofosfato de di-hidrogênio é cerca de 1.

[00080] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador inclui os sais de monofosfato descritos pelas fórmulas (III) e (IV):



sendo que M^I é um cátion monovalente e M^{II} é um cátion divalente. Em uma outra modalidade, a razão molar entre $M^{II}HPO_4$ e $M^IH_2PO_4$ situa-se entre cerca de 0,1 e cerca de 10. Em uma outra modalidade, a razão molar entre $M^{II}HPO_4$ e $M^IH_2PO_4$ situa-se entre cerca de 0,2 e cerca de 5. Em ainda outra modalidade, a razão molar entre $M^{II}HPO_4$ e $M^IH_2PO_4$ é cerca de 1.

[00081] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador inclui um sal de monofosfato descrito pela fórmula (V):

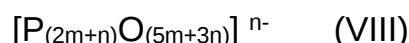
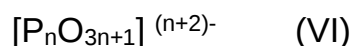


sendo que M^I é um cátion monovalente e M^{II} é um cátion divalente; e sendo que α é maior que cerca de 0,2 e menor que cerca de 1,8. Em uma outra modalidade da presente invenção, α é cerca de 1.

[00082] Em uma outra modalidade, o ânion monofosfato de mono-hidrogênio descrito pela fórmula (I) é substituído por um ou mais ânions fosfato descritos pela fórmula $[H_{(1-\beta)}P_{(1+\beta)}O_{(4+3\beta)}]^{2(1+\beta)-}$, sendo que β é maior ou igual a zero e menor ou igual a 1.

[00083] Em uma outra modalidade, o ânion monofosfato de di-hidrogênio descrito pela fórmula (II) é substituído por um ou mais ânions fosfato descritos pela fórmula $[H_{2(1-\beta)}PO_{(4-\beta)}]^{-}$, sendo que β é maior ou igual a zero e menor ou igual a 1.

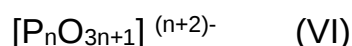
[00084] Em uma modalidade, o catalisador compreende: (a) ao menos um ânion fosfato condensado selecionado do grupo que consiste nas fórmulas (VI), (VII) e (VIII),



sendo que n é pelo menos 2 e m é pelo menos 1, e (b) ao menos dois cátions diferentes, sendo que o catalisador é essencialmente neutramente carregado, e adicionalmente, sendo que a razão molar entre o fósforo e ao menos dois cátions diferentes situa-se entre cerca de 0,7 e cerca de 1,7.

[00085] Os ânions definidos pelas fórmulas (VI), (VII) e (VIII) são também chamados de polifosfatos (ou oligofosfatos), ciclofosfatos e ultrafosfatos, respectivamente.

[00086] Em uma outra modalidade, o catalisador compreende: (a) ao menos um ânion fosfato condensado selecionado do grupo que consiste nas fórmulas (VI) e (VII),



[00087] sendo que n é pelo menos 2 e (b) ao menos dois cátions diferentes, sendo que o catalisador é essencialmente neutramente carregado, e adicionalmente, sendo que a razão molar entre o fósforo e ao menos dois cátions diferentes situa-se entre cerca de 0,7 e cerca de 1,7.

[00088] Em uma modalidade, a razão molar entre o fósforo e os cátions no catalisador situa-se entre cerca de 0,7 e cerca de 1,7; Em outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e os cátions no catalisador situa-se entre cerca de 0,8 e cerca de 1,3; e em ainda outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e os cátions no catalisador é cerca de 1.

[00089] Em uma modalidade, ao menos dois diferentes cátions compreendem (a) ao menos um cátion monovalente e (b) ao menos um cátion polivalente. Em uma outra modalidade, a razão molar entre

os cátions monovalentes e os cátions polivalentes situa-se entre cerca de 0,1 e cerca de 10. Em ainda outra modalidade, a razão molar entre os cátions monovalentes e os cátions polivalentes situa-se entre cerca de 0,5 e cerca de 5. Em uma outra modalidade da presente invenção, a razão molar entre os cátions monovalentes e os cátions polivalentes é cerca de 1.

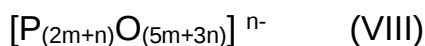
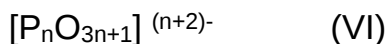
[00090] Em uma outra modalidade, o cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em cátions divalentes, cátions trivalentes, cátions tetravalentes, cátions pentavalentes e misturas dos mesmos. Exemplos não limitadores dos cátions monovalentes são H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Rb^+ , Tl^+ e misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o cátion monovalente é selecionado do grupo que consiste em Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ e misturas dos mesmos; Em uma outra modalidade, o cátion monovalente é Na^+ ou K^+ ; e em ainda outra modalidade, o cátion monovalente é K^+ . Exemplos não limitadores de cátions polivalentes são cátions dos metais alcalino-terrosos (isto é, Be, Mg, Ca, Sr, Ba e Ra), metais de transição (por exemplo, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag e Au), semimetais (por exemplo, Zn, Ga, Si, Ge, B, Al, In, Sb, Sn, Bi e Pb), lantanídeos (por exemplo, La e Ce), e actínídeos (por exemplo, Ac e Th). Em uma modalidade, o cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , V^{4+} , Ge^{4+} , Mo^{4+} , Pt^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Sb^{5+} e misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} e misturas dos mesmos; Em uma outra modalidade, o cátion polivalente é selecionado do grupo que consiste em Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{3+} e misturas dos mesmos; e em ainda outra modalidade, o cátion polivalente é Ba^{2+} .

[00091] O catalisador pode incluir os cátions: (a) H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ ,

Rb⁺, Cs⁺ ou misturas dos mesmos; e (b) Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Ti³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ga³⁺, Y³⁺, In³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, V⁴⁺, Ge⁴⁺, Mo⁴⁺, Pt⁴⁺, V⁵⁺, Nb⁵⁺, Sb⁵⁺ ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o catalisador compreende Li⁺, Na⁺ ou K⁺ como cátion monovalente, e Ca²⁺, Ba²⁺ ou Mn³⁺ como cátion polivalente; em uma outra modalidade, o catalisador compreende Na⁺ ou K⁺ como cátion monovalente, e Ca²⁺ ou Ba²⁺ como cátion polivalente; e em ainda outra modalidade, o catalisador compreende K⁺ como o cátion monovalente e Ba²⁺ como o cátion polivalente.

[00092] Em uma modalidade, o catalisador compreende Ba_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P₂O₇ e (KPO₃)_n, sendo que x e s são maiores ou iguais a 0 e menores que cerca de 0,5 e n é um número inteiro positivo. Em uma outra modalidade, o catalisador compreende Ca_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P₂O₇ e (KPO₃)_n, sendo que x e s são maiores ou iguais a 0 e menores que cerca de 0,5 e n é pelo menos 2. Em ainda outra modalidade, o catalisador compreende Mn_{1-x-s}K_{1+3x}H_{3s}P₂O₇ ou Mn_{1-x-s}K_{2+2x}H_{2s}P₂O₇ e (KPO₃)_n, sendo que x e s são maiores ou iguais a 0 e menores que cerca de 0,5, e n é pelo menos 2. Em uma outra modalidade, o catalisador compreende qualquer mistura de Ba_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P₂O₇, Ca_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P₂O₇, Mn_{1-x-s}K_{1+3x}H_{3s}P₂O₇ ou Mn_{1-x-s}K_{2+2x}H_{2s}P₂O₇; e (KPO₃)_n, sendo que x e s são números inteiros maiores ou iguais a 0 e menores que cerca de 0,5 e n é pelo menos 2.

[00093] Em uma modalidade, o catalisador compreende: (a) ao menos dois ânions fosfato condensados diferentes selecionados do grupo que consiste nas fórmulas (VI), (VII) e (VIII),



sendo que n é pelo menos 2 e m é pelo menos 1, e (b) um cátion, sendo que o catalisador é essencialmente neutramente carregado, e adicionalmente, em que a razão molar entre o fósforo e o cátion situa-se entre cerca de 0,5 e cerca de 4,0. Em uma outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e o cátion situa-se entre cerca de $t/2$ e cerca de t , sendo que t é a carga do cátion.

[00094] O catalisador pode incluir um suporte inerte que é construído com um material que compreende silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos e misturas dos mesmos. Alternativamente, o carreador é inerte em relação à mistura de reação que se espera entrar em contato com o catalisador. No contexto das reações expressamente descritas na presente invenção, em uma modalidade o carreador é uma sílica ou zircônia de baixa área superficial. Quando presente, o carreador representa uma quantidade de cerca de 5 % em peso a cerca de 98 % em peso, com base no total peso do catalisador. De modo geral, um catalisador que inclui um suporte inerte pode ser feito por um ou dois métodos exemplificadores: impregnação ou coprecipitação. No método de impregnação, uma suspensão do suporte sólido inerte é tratada com uma solução de um pré-catalisador, e o material resultante é, em seguida, ativado sob condições que converterão o pré-catalisador para um estado mais ativo. No método de coprecipitação, uma solução homogênea dos ingredientes catalisadores é precipitada mediante a adição de ingredientes adicionais.

[00095] Em uma outra modalidade, o catalisador pode ser sais de sulfato; sais de fosfato; misturas de sais de sulfato e fosfato; bases; zeólitas ou zeólitas modificadas; óxidos metálicos ou óxidos metálicos modificados; água supercrítica ou misturas dos mesmos.

IV Métodos de Preparação de Catalisador

[00096] Em uma modalidade, o método de preparação do catalisador inclui misturar ao menos dois compostos contendo fósforo

diferentes, sendo que a cada dito composto é descrito por uma das fórmulas (IX) a (XXX), ou qualquer uma das formas hidratadas das ditas fórmulas:

$M^I_y(H_{3-y}PO_4)$	(IX)
$M^{II}_y(H_{3-y}PO_4)_2$	(X)
$M^{III}_y(H_{3-y}PO_4)_3$	(XI)
$M^{IV}_y(H_{3-y}PO_4)_4$	(XII)
$(NH_4)_y(H_{3-y}PO_4)$	(XIII)
$M^{II}_a(OH)_b(PO_4)_c$	(XIV)
$M^{III}_d(OH)_e(PO_4)_f$	(XV)
$M^{II}M^IPO_4$	(XVI)
$M^{III}M^I_3(PO_4)_2$	(XVII)
$M^{IV}_2M^I(PO_4)_3$	(XVIII)
$M^I_zH_{4-z}P_2O_7$	(XIX)
$M^{II}_vH_{(4-2v)}P_2O_7$	(XX)
$M^{IV}P_2O_7$	(XXI)
$(NH_4)_zH_{4-z}P_2O_7$	(XXII)
$M^{III}M^IP_2O_7$	(XXIII)
$M^IH_w(PO_3)_{(1+w)}$	(XXIV)
$M^{II}H_w(PO_3)_{(2+w)}$	(XXV)
$M^{III}H_w(PO_3)_{(3+w)}$	(XXVI)
$M^{IV}H_w(PO_3)_{(4+w)}$	(XXVII)
$M^{II}_gM^I_h(PO_3)_i$	(XXVIII)
$M^{III}_jM^I_k(PO_3)_l$	(XXIX)
P_2O_5	(XXX)

sendo que M^I é um cátion monovalente; sendo que M^{II} é um cátion divalente; sendo que M^{III} é um cátion trivalente; sendo que M^{IV} é um cátion tetravalente; sendo que y é 0, 1, 2 ou 3; sendo que z é 0, 1, 2, 3 ou 4; sendo que v é 0, 1 ou 2; sendo que w é 0 ou qualquer número

inteiro positivo; e sendo que $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k$ e l são quaisquer números inteiros positivos, de modo que as equações: $2a = b + 3c$, $3d = e + 3f$, $i = 2g + h$ e $l = 3j + k$ sejam atendidas. Em uma outra modalidade, o método de preparação do catalisador inclui aquecer os compostos contendo fósforo após a mistura. Em uma outra modalidade, o método de preparação do catalisador inclui colocar em contato os compostos contendo fósforo após a mistura, com uma mistura gasosa que compreende água.

[00097] Em uma modalidade, o catalisador é preparado de acordo com as etapas incluindo a mistura de um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (IX), sendo que y é igual a 1, e um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (X), sendo que y é igual a 2. Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado de acordo com as etapas incluindo a mistura de $M^I H_2 PO_4$ e $M^{II} HPO_4$. Em uma modalidade, M^I é K^+ e M^{II} é Ca^{2+} , isto é, o catalisador é preparado pela mistura de $KH_2 PO_4$ e $CaHPO_4$; ou M^I é K e M^{II} é Ba^{2+} , isto é, o catalisador é preparado de acordo com as etapas incluindo a mistura de $KH_2 PO_4$ e $BaHPO_4$.

[00098] Em uma modalidade, o catalisador é preparado de acordo com as etapas incluindo a mistura de um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (IX), sendo que y é igual a 1, um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (XX), sendo que v é igual a 2. Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado de acordo com as etapas incluindo a mistura de $M^I H_2 PO_4$ e $M^{II} _2 P_2 O_7$. Em uma modalidade, M^I é K^+ e M^{II} é Ca^{2+} , isto é, o catalisador é preparado misturando $KH_2 PO_4$ e $Ca_2 P_2 O_7$; ou M^I é K^+ e M^{II} é Ba^{2+} , isto é, o catalisador é preparado de acordo com as etapas incluindo a mistura de $KH_2 PO_4$ e $Ba_2 P_2 O_7$.

[00099] Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado de acordo com as etapas incluindo a mistura de um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (X), sendo que o dito y é igual a 2, e um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (XXIV), sendo que o

dita w é igual a 0. Em uma outra modalidade, os compostos contendo fósforo são $(KPO_3)_n$ e $BaHPO_4$ ou $CaHPO_4$; sendo que n é um número inteiro maior que 2.

[000100] Em ainda uma outra modalidade, o catalisador é preparado de acordo com as etapas incluindo a mistura de um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (XX), sendo que o dito v é igual a 2, e um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (XXIV), sendo que w é igual a 0. Em uma outra modalidade, os compostos contendo fósforo são $(KPO_3)_n$ e $Ba_2P_2O_7$ ou $Ca_2P_2O_7$; sendo que n é um número inteiro maior que 2.

[000101] Em outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e os cátions no catalisador situa-se entre cerca de 0,7 e cerca de 1,7; em ainda outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e os cátions no catalisador situa-se entre cerca de 0,8 e cerca de 1,3; e em ainda outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e os cátions no catalisador é cerca de 1.

[000102] Em outra modalidade, o método de preparação do catalisador inclui misturar (a) ao menos um composto contendo fósforo, sendo que cada dito composto é descrito por uma das fórmulas (IX) a (XXX), ou qualquer uma das formas hidratadas das ditas fórmulas:

$M^I_y(H_{3-y}PO_4)$	(IX)
$M^{II}_y(H_{3-y}PO_4)_2$	(X)
$M^{III}_y(H_{3-y}PO_4)_3$	(XI)
$M^{IV}_y(H_{3-y}PO_4)_4$	(XII)
$(NH_4)_y(H_{3-y}PO_4)$	(XIII)
$M^{II}_a(OH)_b(PO_4)_c$	(XIV)
$M^{III}_d(OH)_e(PO_4)_f$	(XV)
$M^{II}M^IPO_4$	(XVI)
$M^{III}M^I_3(PO_4)_2$	(XVII)
$M^{IV}_2M^I(PO_4)_3$	(XVIII)

$M^I_z H_{4-z} P_2 O_7$	(XIX)
$M^{II}_v H_{(4-2v)} P_2 O_7$	(XX)
$M^{IV} P_2 O_7$	(XXI)
$(NH_4)_z H_{4-z} P_2 O_7$	(XXII)
$M^{III} M^I P_2 O_7$	(XXIII)
$M^I H_w (PO_3)_{(1+w)}$	(XXIV)
$M^{II} H_w (PO_3)_{(2+w)}$	(XXV)
$M^{III} H_w (PO_3)_{(3+w)}$	(XXVI)
$M^{IV} H_w (PO_3)_{(4+w)}$	(XXVII)
$M^{II}_g M^I_h (PO_3)_i$	(XXVIII)
$M^{III}_j M^I_k (PO_3)_l$	(XXIX)
$P_2 O_5$	(XXX)

sendo que y é 0, 1, 2 ou 3; sendo que z é 0, 1, 2, 3 ou 4; sendo que v é 0, 1 ou 2; sendo que w é 0 ou qualquer número inteiro positivo; e sendo que a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k e l são quaisquer números inteiros positivos, de modo que as equações: $2a = b + 3c$, $3d = e + 3f$, $i = 2g + h$ e $l = 3j + k$ são satisfeitas, e (b) ao menos um composto não contendo fósforo é selecionado do grupo que consiste em sais de nitrato, sais de carbonato, sais de acetato, óxidos metálicos, sais de cloreto, sais de sulfato e hidróxidos metálicos, sendo que cada dito composto é descrito por uma das fórmulas (XXVI) a (L), ou qualquer uma das formas hidratadas das ditas fórmulas:

$M^I NO_3$	(XXXI)
$M^{II} (NO_3)_2$	(XXXII)
$M^{III} (NO_3)_3$	(XXXIII)
$M^I_2 CO_3$	(XXXIV)
$M^{II} CO_3$	(XXXV)
$M^{III}_2 (CO_3)_3$	(XXXVI)
$(CH_3 COO) M^I$	(XXXVII)
$(CH_3 COO)_2 M^{II}$	(XXXVIII)

$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{M}^{\text{III}}$	(XXXIX)	
$(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{M}^{\text{IV}}$		(XL)
$\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}$	(XLI)	
$\text{M}^{\text{II}}\text{O}$	(XLII)	
$\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$		(XLIII)
$\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_2$	(XLIV)	
$\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$	(XLV)	
$\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$	(XLVI)	
$\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_3$		(XLVII)
$\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$		(XLVIII)
$\text{M}^{\text{I}}_2\text{SO}_4$	(XLIX)	
$\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$		(L)
$\text{M}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3$	(LI)	
$\text{M}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$	(LII)	
$\text{M}^{\text{I}}\text{OH}$	(LIII)	
$\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$	(LIV)	
$\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_3$	(LV).	

[000103] Em uma outra modalidade, os compostos não contendo fósforo podem ser selecionados do grupo que consiste em sais derivados de ácido carboxílico, sais de haleto, acetilacetatos metálicos e alcóxidos metálicos.

[000104] Em uma outra modalidade, o método de preparação do catalisador inclui colocar em contato os compostos contendo fósforo e não contendo fósforo, após a mistura, com uma mistura gasosa que compreende água.

[000105] Em uma modalidade da presente invenção, uma razão molar entre o fósforo e os cátions no catalisador situa-se entre cerca de 0,7 e cerca de 1,7; Em outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e os cátions no catalisador situa-se entre cerca de 0,8 e cerca de 1,3; e em ainda outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e

os cátions no catalisador é cerca de 1.

[000106] Em uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo das fórmulas (IX) a (XXX), ou suas formas hidratadas, e um ou mais sais de nitrato das fórmulas (XXXI) a (XXXIII), ou suas formas hidratadas. Em uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (IX) e um ou mais sais de nitrato da fórmula (XXXII). Em uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um composto contendo fósforo da fórmula (IX) sendo que y é igual a 2, um composto contendo fósforo da fórmula (IX), sendo que y é igual a 0 (isto é, ácido fosfórico), e um sal de nitrato da fórmula (XXXII). Em ainda outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de K_2HPO_4 , H_3PO_4 , e $Ba(NO_3)_2$. Em ainda outra modalidade, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de K_2HPO_4 , H_3PO_4 e $Ca(NO_3)_2$.

[000107] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (IX) e um ou mais sais de nitrato da fórmula (XXXIII). Em uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um composto contendo fósforo da fórmula (IX) sendo que y é igual a 2, um composto contendo fósforo da fórmula (IX), sendo que y é igual a 0 (isto é, ácido fosfórico), e um sal de nitrato da fórmula (XXXIII). Em ainda outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de K_2HPO_4 , H_3PO_4 e $Mn(NO_3)_{2 \times 4H_2O}$.

[000108] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos

contendo fósforo da fórmula (X) e um ou mais sais de nitrato da fórmula (XXXI). Em outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um composto contendo fósforo da fórmula (X), sendo que y é igual a 2, um composto contendo fósforo da fórmula (X), sendo que y é igual a 0 (isto é, ácido fosfórico), e um sal de nitrato da fórmula (XXXI). Em ainda outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um BaHPO_4 , H_3PO_4 e KNO_3 . Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de CaHPO_4 , H_3PO_4 e KNO_3 .

[000109] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (X), um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (XX) e um ou mais sais de nitrato da fórmula (XXXI). Em uma outra modalidade dessa invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um composto contendo fósforo da fórmula (X), sendo que y é igual a 0 (isto é, ácido fosfórico); um composto contendo fósforo da fórmula (XX), sendo que v é igual a 2; e um sal de nitrato da fórmula (XXXI). Em uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de H_3PO_4 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e KNO_3 . Em ainda outra modalidade, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de H_3PO_4 , $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e KNO_3 .

[000110] Em uma outra modalidade dessa invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (XI) e um ou mais sais de nitrato da fórmula (XXXI). Em outra modalidade dessa invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um composto contendo fósforo da fórmula (XI), sendo que y é igual a 3; um composto contendo fósforo da fórmula (XI), sendo que y é igual a 0 (isto é, ácido fosfórico); e um sal de

nitrito da fórmula (XXXI). Em ainda outra modalidade dessa invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de $\text{MnPO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 e KNO_3 .

[000111] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (IX), um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (XIV) e um ou mais sais de nitrito da fórmula (XXXII). Em outra modalidade dessa invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um composto contendo fósforo da fórmula (IX), sendo que y é igual a 2; um composto contendo fósforo da fórmula (IX), sendo que y é igual a 0 (isto é, ácido fosfórico); um composto contendo fósforo da fórmula (XIV), sendo que a é igual a 2, b é igual a 1 e c é igual a 1; e um sal de nitrito da fórmula (XXXII). Em ainda outra modalidade dessa invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de K_2HPO_4 , H_3PO_4 , $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

[000112] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e pelo aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (X), um ou mais compostos contendo fósforo da fórmula (XIV) e um ou mais sais de nitrito da fórmula (XXXI). Em outra modalidade dessa invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um composto contendo fósforo da fórmula (X), sendo que y é igual a 3; um composto contendo fósforo da fórmula (X), sendo que y é igual a 0 (isto é, ácido fosfórico); um composto contendo fósforo da fórmula (XIV), sendo que a é igual a 2, b é igual a 1 e c é igual a 1; e um sal de nitrito da fórmula (XXXI). Em ainda outra modalidade, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, H_3PO_4 , $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ e KNO_3 .

[000113] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo descritos por uma das fórmulas (IX) a (XXX)m ou

qualquer uma das formas hidratadas, e um ou mais sais de carbonato descritos por uma das fórmulas (XXXIV) a (XXXVI) ou qualquer uma das formas hidratadas.

[000114] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo descritos por uma das fórmulas (IX) a (XXX), ou qualquer uma das formas hidratadas, e um ou mais sais de acetato descritos por uma das fórmulas (XXXVII) a (XL), quaisquer outros sais derivados de ácido orgânico ou qualquer uma das formas hidratadas.

[000115] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo descritos por uma das fórmulas (IX) a (XXX) ou qualquer uma das formas hidratadas, e um ou mais óxidos metálicos descritos por uma das fórmulas (XLI) a (XLIV) ou qualquer uma das formas hidratadas.

[000116] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo descritos por uma das fórmulas (IX) a (XXX), ou qualquer uma das formas hidratadas, e um ou mais sais de cloreto descritos por uma das fórmulas (XLV) a (XLVIII), quaisquer outros sais de haleto ou qualquer uma das formas hidratadas.

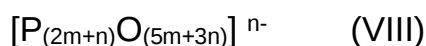
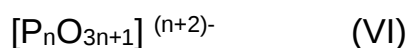
[000117] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo descritos por uma das fórmulas (IX) a (XXX), ou qualquer uma das formas hidratadas, e um ou mais sais de sulfato descritos por uma das fórmulas (XLIX) a (LII), ou qualquer uma das formas hidratadas.

[000118] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos

contendo fósforo descritos por uma das fórmulas (IX) a (XXX), ou qualquer uma das formas hidratadas, e um ou mais hidróxidos descritos por uma das fórmulas (LIII) a (LV), ou qualquer uma das formas hidratadas.

[000119] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pela mistura e aquecimento de um ou mais compostos contendo fósforo das fórmulas (IX) a (XXX), e dois ou mais compostos não contendo fósforo das fórmulas (XXXI) a (LV) ou suas formas hidratadas.

[000120] Em uma modalidade da presente invenção, o método de preparação do catalisador inclui colocar em contato: (a) uma mistura gasosa que compreende água, com (b) uma mistura de compostos contendo ao menos um ânion fosfato condensado selecionado do grupo que consiste nas fórmulas (VI) a (VIII),



sendo que n é pelo menos 2; sendo que m é pelo menos 1; sendo que a dita mistura de compostos é essencialmente neutramente carregada; e, adicionalmente, sendo que a razão molar entre o fósforo e os cátions monovalentes e polivalentes no catalisador situa-se entre cerca de 0,7 e cerca de 1,7. Em uma outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e os cátions monovalentes e polivalentes é cerca de 1.

[000121] Em ainda outra modalidade, o catalisador é preparado de acordo com as etapas incluindo o contato de: (a) uma mistura gasosa que compreende água, com (b) uma mistura de compostos contendo um sal de fosfato condensado selecionado do grupo que consiste em $Ba_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P_2O_7$, $Ca_{2-x-s}K_{2x}H_{2s}P_2O_7$, $Mn_{1-x-s}K_{1+3x}H_{3s}P_2O_7$, $Mn_{1-x-s}K_{2+2x}H_{2s}P_2O_7$ e misturas dos mesmos; e $(KPO_3)_n$; sendo que x e s

são maiores ou iguais a 0 e menores que cerca de 0,5, e n é pelo menos 2.

[000122] Em uma modalidade, a razão molar entre fósforo e os cátions (isto é, $M^I + M^{II} + M^{III} + \dots$) situa-se entre cerca de 0,7 e cerca de 1,7; Em uma outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e os cátions (isto é, $M^I + M^{II} + M^{III} + \dots$) situa-se entre cerca de 0,8 e cerca de 1,3, e em ainda outra modalidade, a razão molar entre fósforo e os cátions (isto é, $M^I + M^{II} + M^{III} + \dots$) é cerca de 1. Por exemplo, em uma modalidade quando o catalisador inclui potássio (K^+) e bário (Ba^{2+}), a razão molar entre o fósforo e os metais ($K + Ba$) situa-se entre cerca de 0,7 e cerca de 1,7; e em uma outra modalidade, a razão molar entre o fósforo e os metais ($K + Ba$) é cerca de 1.

[000123] Em uma modalidade, o catalisador pode incluir um suporte inerte que é construído com um material que compreende silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos e misturas dos mesmos. Alternativamente, o carreador é inerte em relação à mistura de reação que se espera entrar em contato com o catalisador. Em uma outra modalidade, o método de preparo do catalisador pode incluir, ainda, a mistura de um suporte inerte com o catalisador antes, durante ou após a mistura e o aquecimento dos compostos contendo fósforo, sendo que o suporte inerte inclui silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos e misturas dos mesmos. Em ainda uma outra modalidade, o método de preparo do catalisador pode incluir, ainda, a mistura de um suporte inerte com o catalisador antes, durante ou após a mistura e o aquecimento dos compostos contendo fósforo e dos compostos não contendo fósforo, sendo que o suporte inerte inclui silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos e misturas dos mesmos.

[000124] A mistura dos compostos contendo fósforo ou dos compostos contendo e não contendo fósforo do catalisador pode ser realizada por qualquer método conhecido pelos versados na técnica,

como, a título de exemplo, e não de limitação: mistura e coprecipitação de sólido. No método de mistura de sólido, os vários componentes são fisicamente misturados juntos com opcional trituração usando qualquer método conhecido pelos versados na técnica, como, a título de exemplo, e não de limitação, cisalhamento, extensional, amassamento, extrusão e outros. No método de coprecipitação, uma solução ou suspensão aquosa dos vários componentes, incluindo um ou mais dos compostos fosfato, é preparada, seguido de opcional filtração e aquecimento para remover os solventes e materiais voláteis (por exemplo, água, ácido nítrico, dióxido de carbono, amônia ou ácido acético). O aquecimento é tipicamente feito usando qualquer método conhecido pelos versados na técnica, como, a título de exemplo, e não de limitação, convecção, condução, radiação, aquecimento por microondas e outros.

[000125] Em uma modalidade da invenção, o catalisador é calcinado. A calcinação é um processo que permite a reação química, e/ou a decomposição térmica e/ou a transição de fase e/ou remoção de materiais voláteis. O processo de calcinação é executado com qualquer equipamento conhecido pelos versados na técnica, como, a título de exemplo, e não de limitação, fornalhas ou reatores de vários projetos, incluindo fornos de cuba, fornos giratórios, fornos de soleira e reatores de leito fluidizado. A temperatura de calcinação é, em uma modalidade, cerca de 200°C a cerca de 1.200°C; em uma outra modalidade, a temperatura de calcinação é cerca de 250°C a cerca de 900°C; e em ainda outra modalidade, a temperatura de calcinação é cerca de 300°C a 600°C. O tempo de calcinação é, em uma modalidade, igual a cerca de uma hora a cerca de setenta e duas horas.

[000126] Embora diversos métodos e equipamentos sejam conhecidos pelos versados na técnica para o fracionamento de partículas em tamanhos distintos e determinação do tamanho de

partícula, a peneiragem é um dos métodos mais fáceis, menos dispendiosos e mais comuns. Uma forma alternativa para determinar a distribuição de tamanho de partículas é a dispersão de luz. Após a calcinação, o catalisador é, em uma modalidade, triturado e peneirado para fornecer um produto mais uniforme. A distribuição do tamanho de partícula das partículas do catalisador inclui uma amplitude da partícula que, em uma modalidade, é menor que cerca de 3; em outra modalidade, a distribuição do tamanho de partícula das partículas do catalisador inclui uma amplitude da partícula que, em uma modalidade, é menor que cerca de 2; e em ainda outra modalidade, a distribuição do tamanho de partícula das partículas do catalisador inclui uma amplitude da partícula que é menor que cerca de 1,5. Em uma outra modalidade da invenção, o catalisador é peneirado até um tamanho médio de partícula de cerca de 50 μm a cerca de 500 μm . Em uma outra modalidade da invenção, o catalisador é peneirado até um tamanho médio de partícula de cerca de 100 μm a cerca de 200 μm .

[000127] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado de acordo com as etapas incluindo combinar BaHPO_4 e KH_2PO_4 em uma razão molar entre cerca de 3:2 e cerca de 2:3 para formar uma mistura sólida, e triturar a dita mistura sólida para produzir o catalisador.

[000128] Em uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pelas etapas incluindo: (a) combinar BaHPO_4 e KH_2PO_4 em uma razão molar entre cerca de 3:2 e cerca de 2:3 para formar uma mistura sólida; (b) triturar a dita mistura sólida para produzir um pó misturado; (c) calcinar o dito pó misturado a cerca de 550°C para produzir uma mistura de fosfato condensada; e (d) colocar em contato a dita mistura de fosfato condensado com uma mistura gasosa que compreende água e ácido láctico a uma temperatura de cerca de 350°C e uma pressão total de cerca de 2,5

MPa (25 bar) para produzir o dito catalisador, e sendo que a pressão parcial da água na dita mistura gasosa é cerca de 1,25 MPa (12,5 bar).

[000129] Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado pelas seguintes etapas, que compreendem: (a) combinar um composto contendo fósforo, um sal de nitrato, ácido fosfórico e água para formar uma mistura molhada, sendo que a razão molar entre o fósforo e os cátions no dito composto contendo fósforo e no dito sal de nitrato é cerca de 1, (b) calcinar a dita mistura molhada gradualmente a ao redor do 50°C, cerca de 80°C, cerca de 120°C e cerca de 450°C a cerca de 550°C para produzir um sólido seco, e (c) triturar e peneirar o dito sólido seco até cerca de 100 µm a cerca de 200 µm, para produzir o dito catalisador.

[000130] Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado pelas seguintes etapas, que compreendem: (a) combinar $\text{MnPO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , e H_3PO_4 , em uma razão molar entre cerca de 0,3:1:1, em uma base anidra, e água para fornecer uma mistura molhada, (b) calcinar a dita mistura molhada gradualmente a cerca de 50°C, cerca de 80°C, cerca de 120°C e cerca de 450°C a cerca de 550°C para render um sólido seco, e (c) triturar e peneirar o dito sólido seco de cerca de 100 µm a cerca de 200 µm, para produzir o dito catalisador.

[000131] Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado pelas seguintes etapas, que compreendem: (a) combinar $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, KNO_3 e H_3PO_4 , em uma razão molar de cerca de 1,6:1:1 e água para fornecer uma mistura molhada, (b) calcinar a dita mistura molhada gradualmente a cerca de 50°C, cerca de 80°C, cerca de 120°C e cerca de 450°C a cerca de 550°C para render um sólido seco, e (c) triturar e peneirar o dito sólido seco de cerca de 100 µm a cerca de 200 µm, para produzir o dito catalisador.

[000132] Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado pelas

seguintes etapas, que compreendem: (a) combinar um composto contendo fósforo, um sal de nitrato, ácido fosfórico e água para fornecer uma mistura molhada, sendo que a razão molar entre o fósforo e os cátions no composto contendo fósforo e no sal de nitrato é cerca de 1, (b) aquecer a dita mistura molhada até cerca de 80°C com agitação até próximo da secura para formar um sólido úmido, (c) calcinar a dita mistura molhada gradualmente a cerca de 50°C, cerca de 80°C, cerca de 120°C e cerca de 450°C a cerca de 550°C para produzir um sólido seco e (d) triturar e peneirar o dito sólido seco até cerca de 100 µm a cerca de 200 µm, para produzir o dito catalisador.

[000133] Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado pelas seguintes etapas, que compreendem: (a) combinar $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2HPO_4 , e H_3PO_4 em uma razão molar de cerca de 3:1:4, e água para fornecer uma mistura molhada, (b) aquecer a dita mistura molhada até cerca de 80°C com agitação até próximo da secura para formar um sólido úmido, (c) calcinar a dita mistura molhada gradualmente a cerca de 50°C, cerca de 80°C, cerca de 120°C e cerca de 450°C a cerca de 550°C para produzir um sólido seco e (d) triturar e peneirar o dito sólido seco até cerca de 100 µm a cerca de 200 µm, para produzir o dito catalisador.

[000134] Em ainda uma outra modalidade da presente invenção, o catalisador é preparado pelas etapas incluindo: (a) combinar K_2HPO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, H_3PO_4 e água para formar uma mistura molhada, sendo que a razão molar entre $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2HPO_4 e H_3PO_4 é cerca de 3:1:4; (b) aquecer a dita mistura molhada até cerca de 80°C com agitação até quase a secura para formar um sólido molhado; (c) calcinar o dito sólido molhado gradualmente a cerca de 50°C, cerca de 80°C, cerca de 120°C e cerca de 450°C até cerca de 550°C para produzir um sólido seco; e (d) colocar o dito sólido seco em contato com uma mistura gasosa que compreende água e ácido láctico a uma

temperatura de cerca de 350°C e uma pressão total de cerca de 2,5 MPa (25 bar) para produzir o dito catalisador, e sendo que a pressão parcial da água na dita mistura gasosa é cerca de 1,25 MPa (12,5 bar).

[000135] Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado pelas seguintes etapas, que compreendem: (a) combinar $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_4 e H_3PO_4 em uma razão molar de cerca de 1:1,5:2, e água para fornecer uma mistura molhada, (b) aquecer a dita mistura molhada até cerca de 80°C com agitação até próximo da secura para formar um sólido úmido, (c) calcinar a dita mistura molhada gradualmente a cerca de 50°C, cerca de 80°C, cerca de 120°C e cerca de 450°C até cerca de 550°C para produzir um sólido seco e (d) triturar e peneirar o dito sólido seco até cerca de 100 µm a cerca de 200 µm, para produzir o dito catalisador.

[000136] Em uma outra modalidade, o catalisador é preparado pelas seguintes etapas, que compreendem: (a) combinar $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e KH_2PO_4 em uma razão molar entre cerca de 3:1 para produzir uma mistura sólida, e (b) calcinar a dita mistura sólida gradualmente a cerca de 50°C, cerca de 80°C, cerca de 120°C e cerca de 450°C até cerca de 550°C, para produzir o dito catalisador.

[000137] Após a calcinação e opcional trituração e peneiração, o catalisador pode ser usado para catalisar várias reações químicas. Exemplos não limitadores de reações são: desidratação de ácido hidroxipropiônico para ácido acrílico (conforme descrito em mais detalhes abaixo), desidratação de glicerina em acroleína, desidratação dos álcoois alifáticos em alquenos ou olefinas, desidrogenação dos álcoois alifáticos em éteres, outras desidrogenações, hidrólises, alquilações, desalquilações, oxidações, desprotonações, esterificações, ciclizações, isomerizações, condensações, aromatizações, polimerizações e outras reações que podem ser aparentes para as

peessoas de habilidade comum na técnica.

V Processo para a Produção de Ácido Acrílico ou seus Derivados a partir do Ácido Hidroxipropiônico ou seus Derivados

[000138] Um processo para converter ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos da presente invenção inclui as seguintes etapas: a) fornecer uma solução aquosa que compreende ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos, onde o ácido hidroxipropiônico está sob a forma monomérica na solução aquosa; b) combinar a solução aquosa com um gás inerte para formar uma mistura de solução aquosa/gás; c) evaporar a mistura de solução aquosa/gás para produzir uma mistura gasosa; e d) desidratar a mistura gasosa por contato da mistura com um catalisador de desidratação sob uma pressão de pelo menos cerca de 0,55 MPa (80 psig).

[000139] O ácido hidroxipropiônico pode ser o ácido 3-hidroxipropiônico, ácido 2-hidroxipropiônico (também chamado de ácido láctico), ácido 2-metil-hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Os derivados do ácido hidroxipropiônico podem ser sais de metal ou amônio do ácido hidroxipropiônico, ésteres alquílicos do ácido hidroxipropiônico, ésteres alquílicos do ácido 2-metil-hidroxipropiônico, diésteres cíclicos do ácido hidroxipropiônico, anidrido do ácido hidroxipropiônico ou uma mistura dos mesmos. Exemplos não limitadores dos sais de metal do ácido hidroxipropiônico são hidroxipropionato de sódio, hidroxipropionato de potássio e hidroxipropionato de cálcio. Exemplos não limitadores dos ésteres alquílicos do ácido hidroxipropiônico são hidroxipropionato de metila, hidroxipropionato de etila, hidroxipropionato de butila, hidroxipropionato de 2-etil-hexila ou misturas dos mesmos. Um

exemplo não limitador de diésteres cíclicos do ácido hidroxipropiônico é o dilactídeo.

[000140] Ácido hidroxipropiônico pode estar sob a forma monomérica ou como oligômeros em uma solução aquosa de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, os oligômeros do ácido hidroxipropiônico em uma solução aquosa de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos compreendem menos que cerca de 25 % em peso, com base na quantidade total de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em outra modalidade, os oligômeros do ácido hidroxipropiônico em uma solução aquosa de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos compreendem menos que cerca de 10 % em peso, com base na quantidade total de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em outra modalidade, os oligômeros do ácido hidroxipropiônico em uma solução aquosa de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos compreendem menos que cerca de 5 % em peso, com base na quantidade total de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em ainda outra modalidade, o ácido hidroxipropiônico está sob a forma monomérica em uma solução aquosa de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. As etapas do processo para remover os oligômeros da solução aquosa podem ser a purificação ou diluição com água e aquecimento. Em uma modalidade, a etapa de aquecimento pode envolver o aquecimento da solução aquosa de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos a uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 100°C para remover os oligômeros do ácido hidroxipropiônico. Em uma outra modalidade, a etapa de aquecimento pode envolver o aquecimento da

solução aquosa de ácido láctico a uma temperatura de cerca de 95°C a cerca de 100°C para remover os oligômeros do ácido láctico e produzir uma solução aquosa de ácido láctico monomérica que compreende ao menos 95 % em peso, de ácido láctico sob a forma monomérica com base na quantidade total de ácido láctico. Em uma outra modalidade, cerca de 88 % em peso de solução aquosa de ácido láctico (por exemplo, de Purac Corp., Lincolnshire, IL) é diluída em água para formar cerca de 20 % em peso de solução aquosa de ácido láctico, para remover as impurezas de éster que são produzidas a partir da reação de condensação intermolecular. Esses ésteres podem resultar em perda de produto devido aos seus pontos de ebulição mais altos e oligomerização no estágio de evaporação do processo. Adicionalmente, esses ésteres podem causar coqueificação, desativação do catalisador e entupimento do reator. Conforme o conteúdo de água diminui na solução aquosa, a perda do material de alimentação à reação catalítica, devido às perdas na etapa de evaporação, aumenta.

[000141] Em uma modalidade, o ácido hidroxipropiônico é ácido láctico ou ácido 2-metil-láctico. Em uma outra modalidade, o ácido hidroxipropiônico é ácido láctico. O ácido láctico pode ser o ácido L-láctico, ácido D-láctico ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o derivado do ácido hidroxipropiônico é lactato de metila. O lactato de metila pode ser puro ou estar em solução aquosa.

[000142] Os derivados do ácido acrílico podem ser sais de metal ou de amônio do ácido acrílico, ésteres alquílicos do ácido acrílico, oligômeros do ácido acrílico ou uma mistura dos mesmos. Exemplos não limitadores de sais de metal do ácido acrílico são acrilato de sódio, acrilato de potássio e acrilato de cálcio. Exemplos não limitadores de ésteres de alquila do ácido acrílico são acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, acrilato de 2-etil-hexila ou misturas dos mesmos.

[000143] Em uma modalidade, a concentração do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos na solução aquosa situa-se entre cerca de 5 % em peso, e cerca de 50 % em peso. Em outra modalidade, a concentração do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos na solução aquosa situa-se entre cerca de 10 % em peso e cerca de 25 % em peso. Em ainda outra modalidade, a concentração do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos na solução aquosa é igual a cerca de 20 % em peso.

[000144] A solução aquosa pode ser combinada com um gás inerte para formar uma mistura de solução aquosa/gás. Exemplos não limitadores de gás inerte são ar, nitrogênio, hélio, argônio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor d'água e misturas dos mesmos. O gás inerte pode ser introduzido na etapa de evaporação separadamente ou em combinação com a solução aquosa. A solução aquosa pode ser introduzida com um simples tubo ou através de bicos de atomização. Exemplos não limitadores de bicos de atomização incluem bicos de ventilação, atomizadores de espiral sob pressão, atomizadores de sopro de ar, atomizadores de dois fluidos, atomizadores giratórios e atomizadores de dióxido de carbono supercrítico. Em uma modalidade, o diâmetro das gotículas da solução aquosa é menor que cerca de 500 μm . Em outra modalidade, o diâmetro das gotículas da solução aquosa é menor que cerca de 200 μm . Em ainda outra modalidade, o diâmetro das gotículas da solução aquosa é menor que cerca de 100 μm .

[000145] Na etapa de evaporação, a mistura de solução aquosa/gás é aquecida para render uma mistura gasosa. Em uma modalidade, a temperatura durante a etapa de evaporação é de cerca de 165°C a cerca de 450°C. Em uma outra modalidade, a temperatura durante a etapa de

evaporação é de cerca de 250°C a cerca de 375°C. Em uma modalidade, a velocidade espacial horária do gás (GHSV) na etapa de evaporação é de cerca de 720 h⁻¹ a 3.600 h⁻¹. Em uma outra modalidade, a velocidade espacial horária do gás (GHSV) na etapa de evaporação é cerca de 7.200 h⁻¹. A etapa de evaporação pode ser realizada sob pressão atmosférica ou em uma pressão mais alta. Em uma modalidade, a etapa de evaporação é realizada sob uma a pressão de cerca de 0,55 MPa a cerca de 3,79 MPa (80 psig a cerca de 550 psig). Em uma outra modalidade, a etapa de evaporação é realizada sob uma pressão de cerca de 2,07 MPa a cerca de 2,76 MPa (300 psig a cerca de 400 psig). Em ainda outra modalidade, a etapa de evaporação é realizada sob uma pressão de cerca de 2,41 MPa a cerca de 2,59 MPa (350 psig a cerca de 375 psig). Em uma modalidade, a mistura gasosa compreende de cerca de 0,5 % em mol a cerca de 50 % em mol de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em outra modalidade, a mistura gasosa compreende de cerca de 1 % em mol a cerca de 10 % em mol de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em outra modalidade, a mistura gasosa compreende de cerca de 1,5 % em mol a cerca de 3,5 % em mol de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em outra modalidade, a mistura gasosa compreende cerca de 2,5 % em mol de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

[000146] A etapa de evaporação pode ser realizada em diversos tipos de equipamentos, como, mas não se limitando, a um trocador de calor a placas, reator de fluxo vazio e reator de fluxo de leito fixo. Independentemente do tipo do reator, em uma modalidade, o reator tem uma superfície interna que compreende material selecionado do grupo que consiste em quartzo, vidro de borossilicato, silício, hastelloy, inconel, safira fabricada, aço inoxidável e misturas dos

mesmos. Em uma outra modalidade, o reator tem uma superfície interna que compreende material selecionado do grupo que consiste em quartzo, vidro de borossilicato e misturas dos mesmos. A etapa de evaporação pode ser realizada em um reator com a solução aquosa fluindo para baixo para cima ou horizontalmente. Em uma modalidade, a etapa de evaporação é realizada em um reator com a solução aquosa fluindo para baixo. Da mesma forma, a etapa de evaporação pode ser feita em batelada.

[000147] A mistura gasosa da etapa de evaporação é convertida em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico e uma mistura dos mesmos por contato da mesma com um catalisador de desidratação na etapa de desidratação. O catalisador de desidratação pode ser selecionado a partir do grupo que compreende sulfatos, fosfatos, óxidos metálicos, aluminatos, silicatos, aluminossilicatos (por exemplo, zeólitas), arsenatos, nitratos, vanadatos, niobatos, tantalatos, selenatos, arsenatofosfatos, fosfoaluminatos, fosfoboratos, fosfocromatos, fosfomolibdatos, fosfossilicatos, fosfossulfatos, fosfotungstatos e misturas dos mesmos, e outros que podem ser aparentes para aqueles normalmente versados na técnica. O catalisador pode conter um suporte inerte que é construído com um material que compreende silicatos, aluminatos, carbonos, óxidos metálicos e misturas dos mesmos. Em uma modalidade, a etapa de desidratação é realizada em um reator, sendo que o reator tem uma superfície interna que compreende material selecionado do grupo que consiste em quartzo, vidro de borossilicato, silício, hastelloy, inconel, safira fabricada, aço inoxidável e misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, a etapa de desidratação é realizada em um reator, sendo que o reator tem uma superfície interna que compreende material selecionado do grupo que consiste em quartzo, vidro de borossilicato e misturas dos mesmos. Em uma modalidade, a

temperatura durante a etapa de desidratação é de cerca de 150°C a cerca de 500°C. Em outra modalidade, a temperatura durante a etapa de desidratação é de cerca de 300°C a cerca de 450°C. Em uma modalidade, a GHSV na etapa de desidratação é de cerca de 720 h⁻¹ a cerca de 36.000 h⁻¹. Em uma outra modalidade, a GHSV na etapa de desidratação é cerca de 3.600 h⁻¹. A etapa de desidratação pode ser realizada em uma pressão maior que a temperatura atmosférica. Em uma modalidade, a etapa de desidratação é realizada sob uma pressão de ao menos cerca de 0,55 MPa (80 psig). Em outra modalidade, a etapa de desidratação é realizada sob uma pressão de cerca de 0,55 MPa a cerca de 3,79 MPa (80 psig a cerca de 550 psig). Em outra modalidade, a etapa de desidratação é realizada sob uma pressão de cerca de 1,03 MPa a cerca de 3,45 MPa (150 psig a cerca de 500 psig). Em ainda outra modalidade, a etapa de desidratação é realizada sob uma pressão de cerca de 2,07 MPa a cerca de 2,76 MPa (300 psig a cerca de 400 psig). A etapa de desidratação pode ser realizada em um reator com a mistura gasosa fluindo para baixo, para cima ou horizontalmente. Em uma modalidade, a etapa de desidratação é realizada em um reator com a mistura gasosa fluindo para baixo. Da mesma forma, a etapa de desidratação pode ser feita em batelada.

[000148] Em uma modalidade, as etapas de evaporação e desidratação são combinadas em uma única etapa. Em uma outra modalidade, as etapas de evaporação e desidratação são realizadas em sequência em um único reator. Em ainda uma outra modalidade, as etapas de evaporação e desidratação são realizadas em sequência em um reator em tandem.

[000149] Em uma modalidade, a seletividade do ácido acrílico, derivados do ácido acrílico e misturas dos mesmos do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas

dos mesmos é de ao menos cerca de 50%. Em outra modalidade, a seletividade do ácido acrílico, derivados do ácido acrílico e misturas dos mesmos do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos é de ao menos cerca de 80%. Em uma modalidade, a seletividade do ácido propanoico a partir do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos é menor que cerca de 5%. Em outra modalidade, a seletividade do ácido propanoico a partir do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos é menor que cerca de 1%. Em uma modalidade, a conversão do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos é maior que cerca de 50%. Em uma outra modalidade, a conversão do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos é maior que cerca de 80%.

[000150] Em uma outra modalidade da presente invenção, um processo para converter ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos é fornecida. O processo compreende as seguintes etapas: a) fornecer uma solução aquosa que compreende ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos, em que o ácido hidroxipropiônico compreende oligômeros na solução aquosa; b) aquecer a solução aquosa a uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 100°C para remover os oligômeros do ácido hidroxipropiônico e produzir uma solução aquosa do ácido hidroxipropiônico monomérico; c) combinar a solução aquosa do ácido hidroxipropiônico monomérico com um gás inerte para formar uma mistura de solução aquosa/gás; d) evaporar a mistura de solução aquosa/gás para produzir uma mistura gasosa; e e) desidratar a mistura gasosa por contato da mistura com um catalisador

de desidratação e produzir o ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos.

[000151] Em uma modalidade, após a etapa de aquecimento, a concentração dos oligômeros do ácido hidroxipropiônico na solução aquosa de ácido propiônico monomérico é menor que cerca de 20 % em peso com base na quantidade total de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em outra modalidade, após a etapa de aquecimento, a concentração dos oligômeros do ácido hidroxipropiônico na solução aquosa de ácido hidroxipropiônico monomérico é menor que cerca de 5 % em peso com base na quantidade total de ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

[000152] Em uma outra modalidade da presente invenção, um processo para converter ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico e misturas dos mesmos é fornecida. O processo compreende as seguintes etapas: a) fornecer uma solução aquosa que compreende ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos, onde o ácido hidroxipropiônico está sob a forma monomérica na solução aquosa; b) combinar a solução aquosa com um gás inerte para formar uma mistura de solução aquosa/gás; c) evaporar a mistura de solução aquosa/gás para produzir uma mistura gasosa; d) desidratar a mistura gasosa por contato da mistura com um catalisador de desidratação produtor de ácido acrílico e/ou acrilatos; e e) resfriar o ácido acrílico, derivados do ácido acrílico e misturas dos mesmos em uma GHSV maior que cerca de 360 h⁻¹.

[000153] O fluxo de ácido acrílico, derivados do ácido acrílico e mistura dos mesmos produzido na etapa de desidratação é resfriado para fornecer uma composição de ácido acrílico aquosa como o fluxo

de produto. O tempo necessário para esfriar o fluxo do ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos deve ser controlado para reduzir a decomposição de ácido acrílico em etileno e polimerização. Em uma modalidade, o GHSV do ácido acrílico, derivados do ácido acrílico e mistura dos mesmos na etapa de resfriamento é maior que cerca de 720 h^{-1} .

[000154] Em uma outra modalidade da presente invenção, um processo para converter ácido láctico em ácido acrílico é fornecido. O processo compreende as seguintes etapas: a) diluir cerca de 88 % em peso, de solução aquosa de ácido láctico com água para formar uma solução aquosa de cerca de 20 % em peso, de ácido láctico; b) aquecer a solução aquosa de 20 % em peso de ácido láctico a uma temperatura de cerca de 95°C a cerca de 100°C para remover os oligômeros do ácido láctico, produzindo uma solução de ácido láctico monomérica que compreende ao menos cerca de 95 % em peso de ácido láctico sob a forma monomérica com base na quantidade total de ácido láctico; c) combinar a solução de ácido láctico monomérico com nitrogênio para formar uma mistura de solução aquosa/gás; d) evaporar a mistura de solução aquosa/gás em um reator com a superfície interna do vidro de borossilicato a uma GHSV de cerca de 7.200 h^{-1} a uma temperatura de cerca de 300°C a cerca de 350°C para produzir uma mistura gasosa que compreende cerca de 2,5 % em mol de ácido láctico e cerca de 50 % em mol de água; e) desidratar a mistura gasosa em um reator com a superfície interna do vidro de borossilicato a uma GHSV de cerca de 3.600 h^{-1} a uma temperatura de 350°C a cerca de 425°C por contato da mistura com um catalisador de desidratação sob uma pressão de cerca de 2,48 MPa (360 psig), produzindo o ácido acrílico; e f) resfriar o ácido acrílico a uma GHSV de cerca de 360 h^{-1} a cerca de 36.000 h^{-1} .

[000155] Em uma outra modalidade da presente invenção, um

processo para converter ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico e misturas dos mesmos em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos é fornecida. O processo compreende as seguintes etapas: a) fornecer uma solução aquosa que compreende ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos, sendo que o ácido hidroxipropiônico está sob a forma monomérica na solução aquosa, e sendo que o ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos compreende de cerca de 10 % em peso a cerca de 25 % em peso da solução aquosa; b) combinar a solução aquosa com um gás inerte para formar uma mistura de solução aquosa/gás; c) evaporar a mistura de solução aquosa/gás para produzir uma mistura gasosa; e d) desidratar a mistura gasosa por contato da mistura com um catalisador de desidratação e produzir o ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos.

[000156] Em uma outra modalidade da presente invenção, um processo para converter lactatos de alquila em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos é fornecida. O processo compreende as seguintes etapas: a) fornecer lactatos de alquila ou uma solução que compreende lactatos de alquila e um solvente; b) combinar os lactatos de alquila ou a solução que compreende os lactatos de alquila e o solvente com um gás inerte para formar uma mistura líquido/gás; c) evaporar a mistura líquido/gás para produzir uma mistura gasosa; e d) desidratar a mistura gasosa por contato da mistura gasosa com um catalisador de desidratação sob uma pressão de ao menos cerca de 0,55 MPa (80 psig), produzindo ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos.

[000157] Em uma modalidade, os lactatos de alquila são selecionados do grupo que consiste em lactato de metila, lactato de

etila, lactato de butila, lactato de 2-etil-hexila e misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, o solvente é selecionado do grupo que consiste em água, metanol, etanol, butanol, 2-etil-hexanol, isobutanol, álcool iso-octílico e misturas dos mesmos.

[000158] Em uma outra modalidade, um processo para converter ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos em ácido acrílico, derivados do ácido acrílico ou misturas dos mesmos é fornecida, que compreende as seguintes etapas: a) fornecer uma solução que compreende ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos; b) combinar a solução com um gás para formar uma mistura solução/gás; e c) desidratar a mistura solução/gás pelo contato da mistura solução/gás com um catalisador de desidratação.

VI Purificação do Ácido Acrílico de base biológica para Ácido Acrílico Bruto e Glacial

[000159] Em uma modalidade, uma composição de ácido acrílico glacial é fornecida, que compreende ao menos cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, e sendo que uma porção das impurezas remanescentes na composição de ácido acrílico glacial é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

[000160] Em uma modalidade, uma composição de composição de ácido acrílico bruto é fornecida, que compreende entre cerca de 94 % em peso, e cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, e sendo que uma porção das impurezas remanescentes na composição de ácido acrílico glacial é ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

[000161] O ácido hidroxipropiônico pode ser o ácido 3-hidroxipropiônico, ácido 2-hidroxipropiônico (também chamado de ácido láctico), ácido 2-metil-hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

Os derivados do ácido hidroxipropiônico podem ser sais de metal ou amônio do ácido hidroxipropiônico, ésteres alquílicos do ácido hidroxipropiônico, ésteres alquílicos do ácido 2-metil-hidroxipropiônico, diésteres cíclicos do ácido hidroxipropiônico, anidrido do ácido hidroxipropiônico ou uma mistura dos mesmos. Exemplos não limitadores dos sais de metal do ácido hidroxipropiônico são hidroxipropionato de sódio, hidroxipropionato de potássio e hidroxipropionato de cálcio. Exemplos não limitadores dos ésteres alquílicos do ácido hidroxipropiônico são hidroxipropionato de metila, hidroxipropionato de etila, hidroxipropionato de butila, hidroxipropionato de 2-etil-hexila ou misturas dos mesmos. Um exemplo não limitador de diésteres cíclicos do ácido hidroxipropiônico é o dilactídeo.

[000162] Em uma modalidade, o ácido hidroxipropiônico é ácido láctico ou ácido 2-metil-L-láctico. Em uma outra modalidade, o ácido hidroxipropiônico é ácido láctico. O ácido láctico pode ser o ácido L-láctico, ácido D-láctico ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos nas impurezas na composição de ácido acrílico glacial são ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos. Em outra modalidade, o ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos nas impurezas na composição de ácido acrílico bruta são ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos.

[000163] Em uma modalidade, a concentração do ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos nas impurezas remanescentes da composição de ácido acrílico glacial é menor que cerca de 2 % em peso, com base na quantidade total da composição de ácido acrílico glacial. Em outra modalidade, o ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido

hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos nas impurezas remanescentes da composição de ácido acrílico glacial é menor que cerca de 1 % em peso, com base na quantidade total da composição de ácido acrílico glacial. Em outra modalidade, o ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos nas impurezas remanescentes da composição de ácido acrílico glacial é menor que cerca de 400 ppm em peso, com base na quantidade total da composição de ácido acrílico glacial.

[000164] Em uma modalidade, o teor de base biológica da composição de ácido acrílico glacial é maior que cerca de 3 %. Em uma outra modalidade, o teor de base biológica de ácido acrílico glacial é maior que 30 %. Em ainda outra modalidade, o teor de base biológica de ácido acrílico glacial é maior que cerca de 90%. Em uma modalidade, o teor de base biológica de ácido acrílico bruto é maior que cerca de 3 %. Em uma outra modalidade, o teor de base biológica de ácido acrílico bruto é maior que 30 %. Em ainda outra modalidade, o teor de base biológica de ácido acrílico bruto é maior que cerca de 90 %.

[000165] A composição de ácido acrílico glacial ou bruto pode ser produzida a partir de uma solução aquosa de ácido acrílico produzida a partir de recursos ou materiais renováveis e alimentada no processo de purificação para produzir o ácido acrílico bruto ou o ácido acrílico glacial. Exemplos não limitadores de recursos ou materiais renováveis para a produção da solução aquosa de ácido acrílico são o ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos; glicerina; monóxido de carbono e óxido de etileno; dióxido de carbono e etileno; e ácido crotônico. Em uma modalidade, os recursos ou materiais renováveis são ácido hidroxipropiônico, derivados do ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, os recursos ou materiais renováveis são o ácido láctico, derivados do

ácido láctico ou misturas dos mesmos. Em ainda outra modalidade, o recurso ou material renovável é ácido láctico.

[000166] Em uma modalidade, a solução aquosa do ácido acrílico compreende: 1) ácido acrílico; 2) ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos, e é essencialmente isento de anidrido maleico, furfural e ácido fórmico. Em uma outra modalidade, a solução aquosa do ácido acrílico tem de cerca de 4 % em peso a cerca de 80 % em peso de ácido acrílico. Em uma outra modalidade, a solução aquosa do ácido acrílico tem de cerca de 4 % em peso a cerca de 40 % em peso de ácido acrílico. Em ainda uma outra modalidade, a solução aquosa do ácido acrílico tem de cerca de 5% em peso a cerca de 25% em peso de ácido acrílico. Em uma outra modalidade, a solução aquosa do ácido acrílico tem de cerca de 8% em peso a cerca de 16% em peso de ácido acrílico.

[000167] Em uma modalidade, a solução aquosa de ácido acrílico tem de cerca de 0,001 % em peso a cerca de 50 % em peso de ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, a solução aquosa de ácido acrílico tem de cerca de 0,001 % em peso a cerca de 20 % em peso de ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos. Em ainda uma outra modalidade, a solução aquosa de ácido acrílico tem de cerca de 6 % em peso de ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos.

[000168] Em uma modalidade, a solução aquosa de ácido acrílico tem de cerca de 8 % em peso a cerca de 16 % em peso de ácido acrílico e de cerca de 0,1 % em peso a cerca de 10 % em peso de ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos, e sendo que a solução aquosa do ácido acrílico é essencialmente isenta de anidrido maleico, furfural e ácido fórmico. Exemplos não limitadores de impurezas que podem estar presentes na solução aquosa de ácido acrílico são acetaldeído, ácido acético e ácido propanoico.

[000169] A solução aquosa de ácido acrílico pode ser extraída com um solvente para produzir um extrato. Em uma modalidade, o solvente é selecionado do grupo que consiste em acetato de etila, acetato de isobutila, acetato de metila, tolueno, ftalato de dimetila, hexano, pentano, éter difenílico, ácido etilhexanóico, N-metilpirrolidona, frações de parafina de C6 a C10 e misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, o solvente de extração é acetato de etila. Em uma modalidade, o solvente de extração pode formar um azeótropo com água.

[000170] Em uma modalidade, o solvente compreende ao menos um inibidor de polimerização. Exemplos não limitadores de inibidores de polimerização são fenotiazina e 4-metoxifenol. Em uma outra modalidade, o ácido acrílico glacial compreende de cerca de 200 ppm a cerca de 400 ppm de 4-metoxifenol. Em uma outra modalidade, o inibidor de polimerização é adicionado à solução aquosa de ácido acrílico antes da etapa de extração.

[000171] Após a extração, o extrato pode ser seco para produzir um extrato seco. A secagem pode ser realizada com uma variedade de métodos, como, mas sem que isto constitua uma limitação, destilação e sorção. Em uma modalidade, a secagem é realizada por destilação azeotrópica. Em uma outra modalidade, a sorção é realizada sobre um sólido em pó. Em ainda outra modalidade, o sólido em pó é selecionado do grupo que consiste em sulfato de magnésio, sulfato de sódio, sulfato de cálcio, peneiras moleculares, hidretos metálicos, metais reativos e misturas dos mesmos. Em ainda outra modalidade, a sorção é realizada com sulfato de sódio e é seguida de filtração para produzir um filtrado seco.

[000172] O extrato seco ou o filtrado seco podem ser adicionalmente processados por destilação para produzir uma composição de ácido acrílico destilada. Em uma modalidade, a destilação é destilação a vácuo a cerca de 9,3 KPa (70 mm Hg) e

cerca de 40°C para produzir uma composição de ácido acrílico bruto destilada e é seguida de uma destilação fracionada a cerca de 5,3 KPa (40 mm Hg) e coleta das frações de 59°C a 62°C para produzir a composição de ácido acrílico destilada.

[000173] Em uma modalidade, o resfriamento da composição de ácido acrílico destilada até uma temperatura de cerca de -21°C a cerca de 14°C produz cristais de ácido acrílico; a fusão parcial dos cristais de ácido acrílico produz uma mistura líquido/sólido; a decantação da mistura líquido/sólido produz uma composição sólida de ácido acrílico; a fusão total da composição sólida de ácido acrílico purificada produz uma composição líquida de ácido acrílico; e a determinação da pureza do ácido acrílico da composição líquida de ácido acrílico purificada, e se a pureza for menor que cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, repetir as etapas de resfriamento, fusão parcial, decantação e total fusão na composição líquida de ácido acrílico purificada até uma pureza de cerca de 98 % em peso ser de ácido acrílico alcançada e uma composição de ácido acrílico glacial ser produzida.

[000174] Em outra modalidade, o resfriamento da composição de ácido acrílico destilada até uma temperatura de cerca de -21°C a cerca de 14°C produz cristais de ácido acrílico; a fusão parcial dos cristais de ácido acrílico produz uma mistura líquido/sólido; a decantação da mistura líquido/sólido produz uma composição sólida de ácido acrílico; a fusão total da composição sólida de ácido acrílico purificada produz uma composição líquida de ácido acrílico; e a determinação da pureza do ácido acrílico da composição líquida de ácido acrílico purificada e se a pureza for menor que cerca de 94 % em peso de ácido acrílico, repetir as etapas de resfriamento, fusão parcial, decantação e fusão total na composição líquida de ácido acrílico purificada até uma pureza de cerca de 94 % em peso de ácido acrílico ser alcançada e uma composição de ácido acrílico bruto ser produzida.

[000175] Em ainda outra modalidade, o resfriamento da composição de ácido acrílico destilada até uma temperatura de cerca de -21°C a cerca de 14°C produz cristais de ácido acrílico; a fusão parcial dos cristais de ácido acrílico produz uma mistura líquido/sólido; a decantação da mistura líquido/sólido produz uma composição sólida de ácido acrílico; a fusão total da composição sólida de ácido acrílico purificada produz uma composição líquida de ácido acrílico; e a determinação da pureza do ácido acrílico da composição líquida de ácido acrílico purificada, e se a pureza for menor que cerca de 99 % em peso de ácido acrílico, repetir as etapas de resfriamento, fusão parcial, decantação e total fusão na composição líquida de ácido acrílico purificada até uma pureza de cerca de 99 % em peso de ácido acrílico ser alcançada e uma composição de ácido acrílico glacial ser produzida.

[000176] Em uma modalidade, a etapa de destilação é seguida pela determinação da pureza de ácido acrílico da composição de ácido acrílico destilada, e se a pureza é menor que cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, deve-se repetir a etapa de destilação na composição de ácido acrílico purificada até uma pureza de cerca de 98 % em peso, de ácido acrílico ser obtida e uma composição de ácido acrílico glacial ser produzida. Em outra modalidade, a etapa de destilação é seguida pela determinação da pureza de ácido acrílico da composição de ácido acrílico destilada, e se a pureza é menor que cerca de 94 % em peso de ácido acrílico, deve-se repetir a etapa de destilação na composição de ácido acrílico purificada até uma pureza de cerca de 94 % em peso de ácido acrílico ser obtida e uma composição bruta de ácido acrílico ser produzida.

[000177] Em uma modalidade, a composição de ácido acrílico destilada é resfriada até uma temperatura de cerca de 0°C a cerca de 5°C para produzir cristais de ácido acrílico.

[000178] Em uma modalidade da presente invenção, a composição de ácido acrílico glacial é produzida de acordo com as etapas que compreendem: a) fornecer uma solução aquosa de ácido acrílico que compreende 1) ácido acrílico e 2) ácido láctico, derivados do ácido láctico, ou misturas dos mesmos, e sendo que a solução aquosa de ácido acrílico é essencialmente isenta de anidrido maleico, furfural e ácido fórmico; b) extrair a solução aquosa de ácido acrílico com um solvente para produzir um extrato; c) secar o extrato para produzir um extrato seco; d) destilar o extrato seco para produzir ácido acrílico bruto; e) resfriar o ácido acrílico bruto até uma temperatura de cerca de -21°C a cerca de 14°C para produzir cristais de ácido acrílico; f) fundir parcialmente os cristais de ácido acrílico para produzir uma mistura líquido/sólido; g) decantar a mistura líquido/sólido para produzir uma composição sólida de ácido acrílico; h) fundir completamente a composição sólida de ácido acrílico purificada para produzir uma composição de ácido acrílico purificada; e i) determinar a pureza do ácido acrílico da composição líquida de ácido acrílico purificada e, se a pureza for menor que cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, repetir as etapas de resfriamento, fusão parcial, decantação e total fusão na composição líquida de ácido acrílico purificada até uma pureza de cerca de 98 % em peso ser obtida para produzir a composição de ácido acrílico glacial.

[000179] Em uma outra modalidade da presente invenção, uma composição de ácido acrílico glacial é fornecida produzida de acordo com as etapas que compreendem: a) fornecer uma solução aquosa de ácido acrílico que compreende: 1) ácido acrílico; e 2) ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos, e sendo que a solução aquosa de ácido acrílico é essencialmente isenta de anidrido maleico, furfural e ácido fórmico; b) extrair a solução aquosa de ácido acrílico com um solvente para produzir um extrato; c) secar o extrato

para produzir um extrato seco; d) destilar o extrato seco para produzir uma composição de ácido acrílico destilada; e e) determinar a pureza de ácido acrílico da composição de ácido acrílico destilada, e se a pureza é menor que cerca de 98 % em peso de ácido acrílico, repetir a etapa de destilação na composição de ácido acrílico purificada até uma pureza de cerca de 98 % em peso de ácido acrílico ser obtida e uma composição de ácido acrílico glacial ser produzida.

[000180] Em uma modalidade da presente invenção, uma composição de ácido acrílico bruta é fornecida, produzida de acordo com as etapas compreendendo: a) fornecer uma solução aquosa de ácido acrílico que compreende: 1) ácido acrílico; e 2) ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos, e sendo que a solução aquosa de ácido acrílico é essencialmente isenta de anidrido maleico, furfural e ácido fórmico; b) extrair a solução aquosa de ácido acrílico com um solvente para produzir um extrato; c) secar o extrato para produzir um extrato seco; d) destilar o extrato seco para produzir uma composição de ácido acrílico destilada; e e) determinar a pureza de ácido acrílico da composição de ácido acrílico destilada, e se a pureza é menor que cerca de 94 % em peso de ácido acrílico, deve-se repetir a etapa de destilação na composição de ácido acrílico purificada até uma pureza de cerca de 94 % em peso de ácido acrílico ser obtida e uma composição de ácido acrílico bruta ser produzida.

[000181] Em uma outra modalidade da presente invenção, uma composição de ácido acrílico bruta é fornecida produzida de acordo com as etapas que compreendem: a) fornecer uma solução aquosa de ácido acrílico que compreende: 1) ácido acrílico; e 2) ácido láctico, derivados do ácido láctico ou misturas dos mesmos, e sendo que a solução aquosa de ácido acrílico é essencialmente isenta de anidrido maleico, furfural e ácido fórmico; b) extrair a solução aquosa de ácido

acrílico com um solvente para produzir um extrato; c) secar o extrato para produzir um extrato seco; d) destilar o extrato seco para produzir uma composição de ácido acrílico destilada; e) resfriar a composição de ácido acrílico destilada até uma temperatura de cerca de -21°C a cerca de 14°C para produzir cristais de ácido acrílico; f) fundir parcialmente os cristais de ácido acrílico para produzir uma mistura líquido/sólido; g) decantar a mistura líquido/sólido para produzir uma composição sólida de ácido acrílico purificada; h) fundir completamente a composição sólida de ácido acrílico purificada para produzir uma composição líquida de ácido acrílico purificada; e i) determinar a pureza do ácido acrílico da composição líquida de ácido acrílico purificada, e se a pureza for menor que cerca de 94 % em peso de ácido acrílico, repetir as etapas de resfriamento, fusão parcial, decantação e total fusão na composição líquida de ácido acrílico purificada até uma pureza de cerca de 94 % em peso de ácido acrílico ser alcançada e uma composição de ácido acrílico bruto ser produzida.

[000182] Em uma modalidade da presente invenção, é fornecida uma composição de ácido acrílico glacial que compreende cerca de 99 % em peso de ácido acrílico produzida de acordo com as etapas que compreendem: a) fornecer uma solução aquosa de ácido acrílico que compreende: 1) de cerca de 8 % em peso a cerca de 16 % em peso de ácido acrílico; e 2) de cerca de 0,1 % em peso a cerca de 10 % em peso de ácido láctico, derivados de ácido láctico ou misturas dos mesmos, e sendo que a solução aquosa de ácido acrílico é essencialmente isenta de anidrido maleico, furfural e ácido fórmico; b) extrair a solução aquosa de ácido acrílico com acetato de etila para produzir um extrato; c) secar o extrato com sulfato de sódio para produzir um extrato seco; d) destilar a vácuo o extrato seco a cerca de 9,3 KPa (70 mm Hg) e 40°C para produzir uma composição de

ácido acrílico bruto destilada; e) destilar de modo fracionado a composição de ácido acrílico bruto destilada a cerca de 5,3 KPa (40 mm Hg) e coletar as frações de 59°C a 62°C para produzir uma composição de ácido acrílico destilada; f) resfriar a composição de ácido acrílico destilada até uma temperatura de cerca de 0°C a cerca de 5°C para produzir cristais de ácido acrílico; g) fundir parcialmente os cristais de ácido acrílico para produzir uma mistura líquido/sólido; h) decantar a mistura líquido/sólido para produzir uma composição sólida de ácido acrílico purificada; i) fundir completamente a composição de ácido acrílico purificada para produzir uma composição líquida de ácido acrílico purificada; e j) determinar a pureza do ácido acrílico da composição líquida de ácido acrílico purificada, e se a pureza for menor que cerca de 99 % em peso de ácido acrílico, repetir as etapas de resfriamento, fusão parcial, decantação e total fusão na composição líquida de ácido acrílico purificada até uma pureza de cerca de 99 % em peso de ácido acrílico ser alcançada e uma composição de ácido acrílico glacial ser produzida.

VII Exemplos

[000183] Os exemplos a seguir são fornecidos ilustrar a invenção, mas não se destinam a limitar o escopo da mesma.

Exemplo 1

[000184] Fosfato de potássio dibásico sólido, K_2HPO_4 (36,40 g, 209 mmol, $\geq 98\%$; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO, EUA; n° de catálogo P3786) foi misturado rapidamente com uma solução aquosa de nitrato de bário, $Ba(NO_3)_2$ (2050 mL de uma solução estoque de 0,08 g/mL, 627 mmol, 99,999 %; Sigma – Aldrich Co., St. Louis, MO, EUA; n° de catálogo 202754) à temperatura ambiente. Ácido fosfórico H_3PO_4 (58,7 mL de 85 % em peso, densidade = 1,684 g/mL, 857 mmol; Acros Organics, Geel, Bélgica; n° de catálogo 295700010), foi

adicionado à pasta aquosa, fornecendo uma solução contendo os cátions potássio (K^+ , M^I) e bário (Ba^{2+} , M^{II}). O pH final da suspensão foi igual a cerca de 1,6. A suspensão contendo ácido foi, em seguida, seca lentamente em um béquer de vidro a 80°C usando uma placa de aquecimento com concomitante agitação magnética da suspensão até o líquido evaporar e o material ser quase completamente seco. O aquecimento continuou em uma estufa com circulação de ar (G1530A, cromatógrafo a gás HP6890; Agilent Corp., Santa Clara, CA) a 50°C durante 5,3 h, em seguida, a 80°C durante 10 h (0,5°C/min de rampa), seguido por resfriamento a 25°C. O material foi calcinado a 120°C durante 2 horas (0,5°C/min de rampa) seguido por 450°C durante 4 horas (2°C/min de rampa) com o uso da mesma estufa. Após a calcinação, o material foi deixado dentro da estufa até ser resfriado naturalmente até uma temperatura abaixo de 25°C, antes do mesmo ser removido da estufa. Finalmente, o catalisador foi triturado e peneirado de cerca de 100 µm a cerca de 200 µm.

Exemplo 2

[000185] 454 g de uma solução de ácido L-láctico 88 % em peso (Purac Corp., Lincolnshire, IL, EUA) foi diluído com 1.300 g de água. A solução diluída foi aquecida até 95°C e mantida nesta temperatura com agitação durante cerca de 4 a 12 horas. Em seguida, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente, e suas concentrações de ácido láctico e oligômeros de ácido láctico foram medidas por HPLC (sistema Agilent 1100; Santa Clara, CA, EUA) equipado com um detector DAD e uma coluna Atlantis T3 da Waters (n° de catálogo 186003748; Milford, MA, EUA) com o uso dos métodos de conhecimento geral pelos normalmente versados na técnica. A solução foi essencialmente isenta de oligômeros. Finalmente, a solução foi adicionalmente diluída em água para produzir uma solução aquosa de ácido L-láctico a 20 % em peso e essencialmente

isenta de oligômeros.

Exemplo 3

[000186] O reator consistiu em um forno de cápsula elétrico (Applied Test systems, Butler, PA, EUA) com uma zona aquecida de 20,3 cm (8 polegadas) com um controlador de temperatura conectado em série a um outro forno articulado elétrico (Applied Test Systems, Butler, PA, EUA) com uma zona aquecida de 40,6 cm (16 polegadas) contendo dois controladores de temperatura e um reator tubular. O reator tubular consistiu em um tubo revestido com vidro de borossilicato de 33 cm (13 polegadas) (SGE Analytical Science Pty Ltd., Ringwood, Austrália) e um tubo revestido com vidro de borossilicato de 58,4 cm (23 polegadas) conectado em série usando uma conexão em T Swagelok™ equipada com um termopar interno e com um diâmetro interno de 9,5 mm. A cabeça da coluna foi ajustada com uma linha de alimentação de nitrogênio de aço inoxidável de 3,2 mm (1/8 polegada) e uma linha de alimentação de líquido de aço inoxidável revestida com sílica fundida de 1,6 mm (1/16 polegada) conectada a uma bomba de HPLC (Smartline 100, Knauer, Berlim, Alemanha) que foi conectada a um tanque de alimentação de ácido láctico. O fundo do reator foi conectado a um tanque de captação revestido com Teflon com o uso de tubulação de aço inoxidável revestida com sílica fundida de 3,2 mm (1/8 polegada) e conexões de Swagelok™. A coluna do reator foi empacotada com um plugue de lã de vidro, 13 g de quartzo fundido, 40,7 cm (16 polegadas) com o catalisador do exemplo 1 (47 g e 28,8 mL de volume de leito recheado) e encimada com 25 g de quartzo fundido. O reator tubular foi colocado em um bloco de alumínio e colocado dentro do reator em um fluxo descendente a partir de cima. O reator foi pré-aquecido até 375°C de um dia para o outro sob 0,25 L/min de nitrogênio. A alimentação de nitrogênio aumentou até 0,85 L/min durante o experimento. O fluxo de alimentação líquido foi

uma solução aquosa a 20 % em peso de ácido L-láctico, preparada como no exemplo 2, e alimentada a 0,845 mL/min (LHSV de 1,8 h⁻¹; 50,7 g/h), fornecendo um tempo de residência de cerca de 1 s (GHSV de 3.600 h⁻¹) sob condições CNTP. Os aquecedores em forma de cápsula foram ajustados para proporcionar uma temperatura interna de cerca de 350°C. Após fluir pelo reator, o fluxo gasoso foi resfriado e o líquido foi coletado no tanque de coleta para análise por HPLC off-line usando um sistema Agilent 1100 (Santa Clara, CA, EUA) equipado com um detector DAD e uma coluna Atlantis T3 da Waters (n° de catálogo 186003748; Milford, MA, EUA) usando os métodos de conhecimento geral pelos versados na técnica. O fluxo gasoso foi analisado em linha por cromatografia a gás usando um sistema Agilent 7890 (Santa Clara, CA, EUA) equipado com um detector FID e uma coluna CP-Para Bond Q da Varian (n° de catálogo CP7351; Santa Clara, CA, EUA). A mistura de reação bruta foi resfriada e coletada durante 159 h para produzir 748 g de ácido acrílico como uma mistura bruta com 54% de rendimento, 75% de seletividade de ácido acrílico e 69% de conversão de ácido láctico. O rendimento de ácido acrílico, corrigido para as perdas durante a etapa de evaporação, foi igual a 61% e sua seletividade foi igual a 89%. A concentração de ácido acrílico aquoso foi igual a 8,4 % em peso, e a de ácido láctico foi igual a 6,3 % em peso.

Exemplo 4

[000187] As misturas reacionais do Exemplo 3 foram combinadas em quatro lotes e isoladas para produzir uma solução de ácido acrílico de 668,9 g de ácido acrílico em água. Um estabilizante (200 a 400 ppm de fenotiazina) foi adicionado a cada lote, os quais foram extraídos com acetato de etila várias vezes. As camadas de acetato de etila combinadas foram secas com sulfato de sódio, tratadas com carvão ativado, filtradas em terra diatomácea e lavadas com acetato de

etila. O filtrado foi evaporado a 5,3 a 9,3 KPa (40 a 70 mm Hg) com uma temperatura de banho de 23°C a 40 °C para fornecer o ácido acrílico de base biológica como um líquido amarelo pálido (81,4% de rendimento). O ácido acrílico de base biológica foi, em seguida, destilado de modo fracional usando uma coluna Vigreux de 30,48 cm (12 polegadas) 14/20. O produto foi coletado com a temperatura da cabeça de 59 a 62°C, estabilizado com 4-metoxifenol e colocado em uma geladeira ajustada a 3 a 5°C de um dia para o outro. A solução foi removida da geladeira e ligeiramente descongelada. O líquido resultante foi removido por decantação e os sólidos foram combinados. A cristalização foi repetida várias vezes. Os quatro lotes foram combinados para produzir ácido acrílico glacial (218 g, 32,6% de rendimento na purificação). A composição de ácido acrílico glacial consistiu em 99,1 % em peso de ácido acrílico, 0,1 % em peso de água, 0,7 % em peso de ácido propanóico e 0,1 % em peso de ácido láctico.

Exemplo 5

[000188] A metilenobisacrilamida reticuladora (MBAA; 0,963 g, 0,006 mol) foi dissolvida no ácido acrílico de base biológica do Exemplo 4 (150 g, 2,08 mol) por agitação em um béquer de retenção. A solução foi, em seguida, adicionada por gotejamento através de uma pipeta durante a agitação de 124,9 g de uma solução 50% em peso de NaOH (1,56 mol) em um reator de 1 L equipado com agitador magnético. O reator foi colocado em um banho de gelo para remover o calor liberado pela neutralização. Uma pequena quantidade de água (10 g) foi usada para lavar a pipeta e o béquer original contendo o ácido acrílico de base biológica/MBAA. Após a temperatura do ácido acrílico neutralizado atingir cerca de 20°C, o reator foi removido do banho de gelo. Água foi adicionada à mistura de reação para fazer com que o peso total da mistura fosse igual a 474 g. O reator foi, em

seguida, fechado e isolado (pasta Baysilone para isolamento das superfícies de vidro do recipiente e da tampa, além de fita Teflon do lado de fora, onde a tampa encosta no recipiente). A mistura de reação foi purgada com argônio durante ao menos 20 min. O reator foi equipado com uma agulha de seringa de modo a permitir o equilíbrio de pressão. O reator foi, em seguida, colocado sobre uma placa de agitação. 0,15 g do iniciador V50 (2,2'-azobis(2-metilpropionamidino)dicloridrato; Wako Pure Chemical Industries, Ltd; Osaka, Japão) foi injetado na mistura sob agitação, e foi homogeneizado durante mais 10 min. Duas lâmpadas UV equipadas com espelhos laterais foram colocadas em ambos os lados do reator de modo a circundá-lo o máximo possível. Quando a luz foi desligada, a temperatura vs. tempo começou a ser registrada. A temperatura de reação começou a aumentar após certo período de tempo e atingiu, tipicamente, de 40°C a 70°C, depois do que ela começou a diminuir lentamente. A gelificação foi observada pela diminuição da velocidade de rotação da barra de agitação que, então, continuou até parar completamente. Após a temperatura diminuir de forma constante até abaixo do ponto máximo (cerca de 30 min após a temperatura começar a aumentar acima da temperatura ambiente), o reator foi removido e colocado em uma estufa de circulação pré-ajustada a 60°C, onde permaneceu de um dia para o outro (ao menos 18 horas). No dia seguinte, o reator foi removido da estufa e deixado esfriar durante uma hora. O gel foi completamente removido do reator e triturado a úmido através de uma malha de aço sobre várias bandejas de metal revestidas com Teflon que foram, em seguida, colocadas em uma estufa a 80°C e 1 KPa (10 mbar) sob vácuo durante 3 dias. O polímero superabsorvente seco foi, em seguida, triturado em um moinho comercial regular (Retsch GmbH; Haan, Alemanha) e peneirado através de um conjunto de malhas para obter o limite de distribuição

de tamanho de partícula de 150 µm a 850 µm. O pó de polímero superabsorvente assim obtido foi testado quanto à capacidade de retenção de cilindro (CRC), extraíveis e absorção contra pressão (AAP). Os resultados foram os mesmos que aqueles obtidos a partir dos testes do polímero superabsorvente à base de petróleo, preparado sob as mesmas condições que o polímero superabsorvente de base biológica, com variação dentro do intervalo do erro experimental.

Exemplo 6

[000189] O pó de polímero superabsorvente do exemplo 5 foi testado quanto a capacidade de retenção de cilindro (CRC), extraíveis e absorção contra pressão (AAP) com o uso dos métodos descritos na seção "Procedimentos de Teste e Cálculo" abaixo. Os resultados são mostrados na tabela 1 abaixo, juntamente com os resultados dos mesmos testes em SAP à base de petróleo preparado sob as mesmas condições que no exemplo 5.

Tabela 1

Propriedade do SAP	SAP de base biológica	SAP à base de petróleo
Capacidade de retenção de cilindro (CRC),	43,3	40,2
Extraíveis, [%]	7,3	7,7
Absorção contra pressão (AAP),	34,4	33,1

[000190] Os resultados mostraram que SAP de base biológica e SAP à base de petróleo têm as mesmas propriedades, com variação dentro do intervalo do erro experimental.

Exemplo nº 7

[000191] O teor de base biológica da composição de polímero superabsorvente do exemplo 4 é medida de acordo com o método B de ASTM D6866, conforme descrito na seção Procedimentos de Teste e Cálculo abaixo, e é maior que cerca de 90%.

VIII Procedimentos de Teste e Cálculo

[000192] Extraíveis: as frações extraíveis das partículas de polímero superabsorvente hidroabsorvente são medidas de acordo com o método de teste INDA WSP 270.2, aqui incorporado a título de referência.

[000193] Capacidade de retenção de cilindro (CRC): ela é medida de acordo com o método de teste INDA WSP 241.2, aqui incorporado a título de referência.

[000194] Absorção contra pressão (AAP): ela é medida de acordo com o método de teste INDA WSP 242.2, aqui incorporado a título de referência.

[000195] Monômero residual: ele é medido de acordo com o método de teste INDA WSP 210.2, aqui incorporado a título de referência.

[000196] Os testes e as medições acima devem ser executados, exceto onde especificado em contrário, sob temperatura ambiente de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 10\%$.

[000197] Teor de base biológica: o teor de base biológica de um material é medido usando o método ASTM D6866, que permite a determinação do teor de base biológica de materiais usando análise com radiocarbono por espectrometria de massa com aceleradores, contagem de cintilação líquida e espectrometria de massa com isótopo. Quando o nitrogênio na atmosfera é atacado por um nêutron que produz luz ultravioleta, o mesmo perde um próton e forma carbono que tem um peso molecular de 14, que é radioativo. Esse ^{14}C é imediatamente oxidado formando dióxido de carbono, que representa uma pequena, porém mensurável, fração de carbono atmosférico. O dióxido de carbono atmosférico é ciclizado por plantas verdes para produzir moléculas orgânicas durante o processo conhecido como fotossíntese. O ciclo é finalizado quando as plantas verdes ou outras

formas de vida metabolizam as moléculas orgânicas que produzem dióxido de carbono, o que causa a liberação de dióxido de carbono de volta para a atmosfera. Virtualmente, todas as formas de vida na Terra dependem dessa produção de plantas verdes de moléculas orgânicas para produzir a energia química que facilita crescimento e reprodução. Portanto, o ^{14}C que existe na atmosfera se torna parte de todas as formas de vida e seus produtos biológicos. Essas moléculas orgânicas baseadas de modo renovável que se biodegradam em dióxido de carbono não contribuem para o aquecimento global devido ao fato de que não é emitido nenhum aumento líquido para a atmosfera. Ao contrário, o carbono à base de combustível fóssil não tem a razão de radiocarbono de assinatura de dióxido de carbono atmosférico. *Consulte* WO 2009/155086, aqui incorporado a título de referência.

[000198] A aplicação do método ASTM D6866 para derivar "um teor de base biológica" é construída sobre os mesmos conceitos que a datação por radiocarbono, mas sem o uso das equações de envelhecimento. A análise é realizada ao derivar uma razão entre a quantidade de radiocarbono (^{14}C) em uma amostra desconhecida e aquela de um padrão de referência moderno. A razão é relatada como uma porcentagem com as unidades de "pMC" (carbono moderno percentual). Se o material que está sendo analisado é uma mistura de radiocarbono do dia atual e carbono fóssil (isento de radiocarbono), então o valor de pMC obtido está diretamente relacionado à quantidade de material de biomassa presente na amostra. O padrão de referência moderno usado na datação de radiocarbono é um padrão NIST (NIST, ou Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia) com um teor conhecido de radiocarbono equivalente aproximadamente ao ano 1950 AD. O ano 1950 AD foi escolhido porque representou um período antes dos teste de armas termonucleares, que introduziu grandes proporções de excesso de radiocarbono na atmosfera com

cada explosão (denominada "carbono de bomba"). A referência 1950 AD representa 100 pMC. "Carbono de bomba" na atmosfera alcançou quase suas vezes os níveis normais em 1963 no pico de teste e antes do tratado que interrompeu os testes. Sua distribuição na atmosfera foi aproximada já que sua aparência mostra valores que são superiores a 100 pMC para plantas e animais vivos desde 1950 AD. A distribuição de carbono de bomba foi gradualmente diminuída ao longo do tempo, com o valor atual estando próximo a 107,5 pMC. Como resultado, um material de biomassa fresca, como milho, resultaria em uma assinatura de radiocarbono próximo a 107,5 pMC.

[000199] O carbono à base de petróleo não tem a proporção de radiocarbono de assinatura de dióxido de carbono atmosférico. A pesquisa relatou que os combustíveis fósseis e os petroquímicos têm menos que cerca de 1 pMC, e tipicamente menos que cerca de 0,1 pMC, por exemplo, menos que cerca de 0,03 pMC. Entretanto, os compostos totalmente derivados de fontes renováveis têm pelo menos cerca de 95 por cento de carbono moderno (pMC), eles podem ter pelo menos cerca de 99 pMC, incluindo cerca de 100 pMC.

[000200] A combinação de carbono fóssil com carbono do dia atual formando um material resultará em uma diluição do teor de pMC do dia atual. Presumindo-se que 107,5 pMC representa materiais de biomassa de dia atual e 0 pMC representa derivados de petróleo, o valor medido de pMC para aquele material refletirá as proporções dos dois tipos de componente. Um material derivado 100% de feijões-soja de dia atual proporcionaria uma assinatura de radiocarbono próximo a 107,5 pMC. Se este material foi diluído em 50% de derivados de petróleo, o mesmo proporcionaria uma assinatura de radiocarbono próximo a 54 pMC.

[000201] Um resultado de teor de base biológica é derivado atribuindo-se 100% igual a 107,5 pMC e 0% igual a 0 pMC. Nesse

sentido, uma amostra que mede 99 pMC proporcionará um resultado de teor de base biológica equivalente de 93%.

[000202] A avaliação dos materiais descritos no presente documento foi feita de acordo com ASTM D6866, particularmente com o método B. Os valores médios abrangem uma faixa absoluta de 6% (mais e menos 3% em cada lado do valor de teor de base biológica) para responder por variações nas assinaturas de radiocarbono do componente final. Presume-se que todos os materiais são do dia atual ou de origem fóssil e que o resultado desejado é a quantidade de biocomponente "presente" no material, não a quantidade de biomaterial "usado" no processo de fabricação.

[000203] Outras técnicas para avaliar o teor de base biológica dos materiais são descritas nas patentes US n°s 3.885.155, 4.427.884, 4.973.841, 5.438.194 e 5.661.299 e WO 2009/155086, cada uma aqui incorporada a título de referência.

[000204] Por exemplo, o ácido acrílico contém três átomos de carbono em sua unidade estrutural. Se ácido acrílico é derivado de uma fonte renovável, então ele teoricamente tem um teor de base biológica de 100% pelo fato de que todos os átomos de carbono são derivados de uma fonte renovável.

[000205] A descrição precedente é dada apenas para fins de clareza de entendimento, e nenhuma limitação desnecessária deve ser interpretada a partir disso, uma vez que as modificações dentro do escopo da invenção podem ser aparentes para os normalmente versados na técnica.

[000206] As dimensões e valores apresentados na presente invenção não devem ser compreendidos como estando estritamente limitados aos exatos valores numéricos mencionados. Em vez disso, exceto onde especificado em contrário, cada uma dessas dimensões se destina a significar tanto o valor mencionado como uma faixa de

valores funcionalmente equivalentes em torno daquele valor. Por exemplo, uma dimensão apresentada como "40 mm" destina-se a significar "cerca de 40 mm".

[000207] Cada um dos documentos citados na presente invenção, inclusive qualquer referência remissiva, patente relacionada ou pedido de patente, está aqui incorporado na íntegra, a título de referência, a menos que seja expressamente excluído ou, de outro modo, limitado. A citação de qualquer documento não é uma admissão de que o mesmo seja técnica anterior em relação a qualquer invenção apresentada ou reivindicada no presente documento, ou de que o mesmo, por si só ou em qualquer combinação com qualquer outra referência ou referências, ensine, sugira ou apresente qualquer invenção como essa. Além disso, se houver conflito entre qualquer significado ou definição de um termo mencionado neste documento e qualquer significado ou definição do mesmo termo em um documento incorporado a título de referência, terá precedência o significado ou definição atribuído ao dito termo neste documento.

[000208] Embora modalidades específicas da presente invenção tenham sido ilustradas e descritas, deve ficar óbvio aos versados na técnica que várias outras alterações e modificações podem ser feitas sem que se desvie do caráter e âmbito da invenção. Portanto, pretende-se cobrir nas reivindicações anexas todas essas alterações e modificações que se enquadram no escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero superabsorvente produzida a partir de uma composição acrílica, caracterizada pelo fato de que a dita composição acrílica compreende uma composição de ácido acrílico, em que a referida composição de ácido acrílico consiste em ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos,

em que a dita composição de ácido acrílico compreende ao menos 98 % em peso de ácido acrílico, derivados de ácido acrílico ou misturas dos mesmos, e em que uma porção das impurezas restantes na dita composição de ácido acrílico é ácido hidroxipropiônico, derivados de ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito ácido hidroxipropiônico, derivados de ácido hidroxipropiônico ou misturas dos mesmos é ácido láctico, derivados de ácido láctico ou misturas dos mesmos.

3. Composição de polímero superabsorvente, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que é produzida pelas etapas que compreendem:

(a) preparar uma solução de pré-polimerização compreendendo:

(i) a dita composição acrílica, e

(ii) um solvente; e

em que o pH da dita solução de prépolimerização é menor que 6;

(b) combinar um iniciador com a dita solução de pré-polimerização para produzir uma mistura de polimerização;

(c) polimerizar a dita mistura de polimerização para produzir um gel; e

(d) secar o dito gel para produzir a composição de polímero superabsorvente.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a quantidade da dita composição de ácido acrílico na dita solução de pré-polimerização é de 5 % em peso a 95 % em peso.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o iniciador é de 0,01% em peso a 10 % em peso, com base na quantidade total da dita composição de ácido acrílico na dita solução de pré-polimerização.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a dita solução de pré-polimerização compreende adicionalmente um agente de reticulação em uma quantidade menor que 10 % em peso, com base na quantidade total da dita composição de ácido acrílico na dita solução de pré-polimerização.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a solução de pré-polimerização compreende ainda um auxiliar de dispersão.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o dito solvente é água.

9. Composição de polímero superabsorvente, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de ser produzida pelas etapas compreendendo:

(a) preparar uma solução de pré-polimerização que compreende:

(i) a dita composição acrílica, e

(ii) um solvente;

(b) misturar uma base na dita solução de pré-polimerização para formar uma solução de ácido acrílico parcialmente neutralizada e em que o dito pH da dita solução de ácido acrílico parcialmente neutralizada é menor que 6;

(c) combinar um iniciador com a dita solução de ácido acrílico

parcialmente neutralizada para produzir uma mistura de polimerização;

(d) polimerizar a dita mistura de polimerização para produzir um gel; e

(e) secar o dito gel para produzir a composição de polímero superabsorvente.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que a dita solução de ácido acrílico parcialmente neutralizada compreende ao menos 20 % em mol de um sal de ácido acrílico, com base na quantidade total da dita composição de ácido acrílico, e em que o dito sal de ácido acrílico é produzido na dita etapa de misturação.