



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

(21) BR 102014011447-5 A2

(22) Data do Depósito: 12/05/2014

(43) Data da Publicação: 08/12/2015

(RPI 2344)



(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL E USO DE VANADOSILICATOS MICROPOROSOS NO REFERIDO PROCESSO

(51) Int. Cl.: C07C 29/60; C07C 51/25; C07C 29/14; C07C 29/78; B01J 23/22; (...)

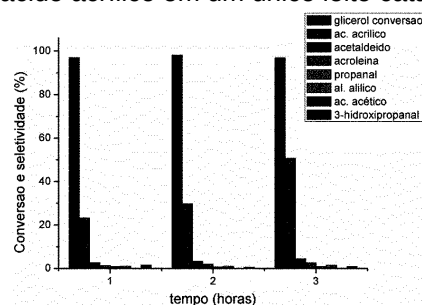
(52) CPC: C07C 29/60; C07C 51/252; C07C 29/14; C07C 29/78; B01J 23/22; B01J 31/0242; B01J 35/06; C07C 2527/24

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO

(72) Inventor(es): JOSÉ GERALDO NERY, ALEX SILVA PAULA, LUIZ GUSTAVO POSSATO, LEANDRO MARTINS

(74) Procurador(es): FABÍOLA DE MORAES SPIANDORELLO

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL E USO DE VANADOSILICATOS MICROPOROSOS NO REFERIDO PROCESSO. A tecnologia descrita na presente invenção se refere ao processo de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol, utilizando vanadosilicatos microporosos como catalisadores de maior seletividade, estabilidade frente à deposição de coque e alta conversão de glicerol em ácido acrílico. Ainda, menciona-se a utilização de catalisadores bifuncionais no referido processo, sendo estes capazes de desidratar o glicerol e oxidar a acroleína formada até ácido acrílico em um único leito catalítico.



**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL
E USO DE VANADOSILICATOS MICROPOROSOS NO REFERIDO PROCESSO**

Campo da invenção:

[1] A presente invenção se insere no campo da química e se refere ao processo de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol.

[2] Ainda, esta invenção faz referência ao uso de vanadosilicatos microporosos como catalisadores no referido processo, sendo estes capazes de desidratar o glicerol e oxidar a acroleína formada até ácido acrílico em um único leito catalítico.

Fundamentos da invenção:

[3] A fim de manter o nosso confortável modo de vida, as sociedades humanas estão constantemente necessitando de mais energia.

[4] Sendo assim, existe uma preocupação crescente em relação à escassez dos recursos fósseis e ao alto preço da energia, enquanto que as consequências deletérias causadas pela queima de combustíveis fósseis vêm agravando cada vez mais o efeito estufa.

[5] Assim, há uma busca constante de alternativas mais limpas e renováveis de energia e o século XXI iniciou-se com essa promessa. A maior parte do óleo de origem fóssil é utilizada na produção de energia na forma de calor para alimentação e na produção de combustíveis para o uso em transporte, enquanto somente uma pequena parte deste é empregada na obtenção do nafta, matéria-prima para a fabricação de materiais e produtos químicos com valor agregado.

[6] No entanto, o nafta apresenta quase a metade do

valor econômico gerado pela indústria do petróleo ligada à produção de combustíveis.

[7] Embora existam diversas fontes renováveis de energia, apenas a biomassa é uma fonte renovável que pode ser usada para a produção de combustíveis líquidos e gasosos, bem como materiais e produtos químicos.

[8] A biomassa é uma fonte barata, renovável e abundante de carbono, produzida em larga escala em todo o mundo.

[9] Existem diversas maneiras de coproduzir energia e produtos de alto valor agregado oriundos da biomassa. Uma tecnologia frequentemente utilizada é a gaseificação da biomassa, que permite separar os componentes da biomassa e utilizá-los individualmente para a produção de bioenergia e produtos de química fina.

[10] Boa parte dos derivados químicos da indústria petroquímica podem ser obtidos a partir da biomassa. Assim, uma das alternativas para a obtenção de insumos químicos originários da biomassa é a utilização do glicerol como molécula a ser transformada para a produção de insumos químicos com alto valor agregado.

[11] O glicerol (também denominado 1,2,3 propanotriol ou glicerina) é um coproduto da produção de biocombustíveis e, ainda, um importante intermediário para diversos dos compostos usados na indústria.

[12] Diferentes processos catalíticos são capazes de direcionar a transformação do glicerol em intermediários como o ácido mesoxálico, o ácido glicérico, o ácido hidroxipirúvico e o ácido acrílico.

[13] Em linhas gerais, a conversão do glicerol pode

ser dividida nas três seguintes classes: oxidação, redução ou desidratação oxidativa do glicerol.

[14] Na reação de oxidação, a molécula de glicerol produz intermediários químicos, como 1,3-dihidróxi-acetona e gliceraldeído. A 1,3-di-hidroxi-acetona é utilizada na indústria farmacêutica para a produção de bronzeadores e na indústria de polímeros. O gliceraldeído é um intermediário do metabolismo dos carboidratos e o ácido glicérico tem aplicação na indústria química e farmacêutica.

[15] Um ponto interessante a ser destacado na reação de oxidação do glicerol é a possibilidade de utilização de zeólitas contendo metais de transição (vanádio, titânio e ferro) em sua estrutura porosa, como catalisadores. Estes tipos de catalisadores são muito efetivos para a oxidação do glicerol, permitindo a obtenção de produtos de clivagem da ligação C-C.

[16] Os principais produtos da redução do glicerol são as moléculas de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol. O 1,2-propanodiol tem propriedades anticongelantes e serve como matéria-prima para a produção de produtos farmacêuticos, alimentícios, cosméticos, detergentes e tintas, dentre outras aplicações. Já a molécula de 1,3-propanodiol tem sua grande aplicação na produção de fibras sintéticas, principalmente um poliéster muito usado na indústria têxtil.

[17] O melhor método proposto para a produção de 1,2 propanodiol consiste na hidrogenólise de uma solução aquosa de glicerol na presença de óxidos de cobre e zinco como catalisadores. Para a produção de 1,3 propanodiol, o melhor resultado é observado na presença do solvente 1,1 dióxido

de tetrahidrotiofeno e ferro dissolvido no meio reacional.

[18] As reações de desidratação do glicerol são realizadas em condições ácidas e em temperaturas elevadas, por se tratarem de reações endotérmicas. A principal molécula obtida pela desidratação do glicerol é a acroleína, importante intermediário químico para a produção de ácido acrílico e aminoácidos como a metionina.

[19] A oxidação da acroleína produz o ácido acrílico, um importante intermediário químico utilizado como matéria prima na fabricação de polímeros absorventes, tintas e adesivos.

[20] Atualmente, o ácido acrílico é industrialmente produzido em duas etapas a partir do propeno. Em uma primeira etapa, ocorre a oxidação do propeno à acroleína sobre catalisadores à base de bismuto e molibdênio e, em seguida, a oxidação da acroleína na presença de ar sobre óxidos mistos de vanádio e molibdênio.

[21] Ou seja, esta tecnologia envolve o uso de dois reatores, condições reacionais e catalisadores distintos, além da formação de subprodutos oriundos de reações secundárias série-paralela e de desativação do catalisador por deposição de coque. Assim, o desenvolvimento de um processo de transformação química do glicerol em ácido acrílico é um desafio interessante.

[22] Em vista do exposto, a presente invenção propõe um processo de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol, uma biomassa de baixo valor agregado oriunda da indústria do biodiesel.

[23] O ácido acrílico apresenta alto valor agregado, além de um amplo campo de aplicação em alguns setores da

indústria química, como de polímeros, resinas, adesivos e adsorventes para fraldas descartáveis.

[24] Ainda, o processo desta invenção faz referência ao uso de vanadosilicatos microporosos como catalisadores bifuncionais, capazes de desidratar o glicerol e oxidar a acroleína formada até ácido acrílico em um único leito catalítico.

Estado da técnica:

[25] O estado da técnica reporta diversos trabalhos ressaltando o uso do glicerol como matéria-prima para a produção de ácido acrílico.

[26] Dentre estas rotas sintéticas desenvolvidas para a conversão do glicerol em ácido acrílico, podemos citar, como exemplo, o uso de um reator com um duplo leito misto, sendo o primeiro utilizado para a desidratação do glicerol e o segundo para oxidação da acroleína, dando origem ao ácido acrílico. Todo o processo reacional é realizado em fase gasosa com temperaturas variando de 275 a 400 °C, sob atmosfera de ar e o reator sendo alimentado com solução de glicerol em água, variando de 10% a 50% em massa.

[27] No trabalho proposto por Ueda e colaboradores (*Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts*, Catalysis Today 157 (2010) 351-358), uma mistura de óxidos como fosfatos de ferro, molibdênio e vanádio, foi utilizada como catalisador para as reações de desidratação oxidativa do glicerol para a produção de ácido acrílico em fase gasosa e atmosfera de ar sintético. O reator foi alimentado com solução de glicerol 40% em água.

[28] No documento US 7.910.771 B2 é reportado o uso de

diversos tipos de materiais sólidos como catalisadores para converter o glicerol a ácido acrílico. Dentre os sólidos usados como catalisadores, podem-se destacar zeólitas ácidas, óxidos metálicos (vanádio, molibdênio, tungstênio, cromo, manganês, ferro e cobalto), além de zircônias de tungstênio, sulfatadas e fosfatadas.

[29] Os melhores resultados foram obtidos em fase gasosa e, como catalisadores, uma mistura de zircônia de tungstênio e um polióxido dos metais vanádio, tungstênio e molibdênio.

[30] No documento japonês WO 2005/073160, reporta-se a obtenção do ácido acrílico em duas etapas: a desidratação do glicerol seguida de oxidação, ambas as reações ocorrendo em fase gasosa na presença de oxigênio e em reatores interligados em série. Na primeira reação, utiliza-se alumina impregnada com ácido sulfúrico como catalisador. Na segunda etapa, utiliza-se alumina suportada com mistura de óxidos metálicos.

[31] Assim, a inovação tecnológica proposta nesta presente invenção consiste em um processo inovador de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol em um único leito catalítico, utilizando catalisadores bifuncionais.

[32] Diferentemente do que atualmente é apresentado no estado da técnica, propõe-se um único catalisador capaz de desidratar e oxidar o glicerol a ácido acrílico, atingindo altos valores de conversão e seletividade a ácido acrílico, superando-se os 90%.

[33] Os catalisadores para a transformação do glicerol geralmente sofrem com a formação de subprodutos de elevado ponto de ebulição, que se acumulam ao longo do tempo na

superfície do catalisador e, conseqüentemente, desativando-o pelo bloqueio dos poros e diminuição da acessibilidade do glicerol aos sítios ativos.

[34] O catalisador utilizado no processo ora proposto ainda é altamente estável à deposição de coque e pode ser utilizado por um período de até 6 horas mantendo o mesmo desempenho, decorrente da oxidação de espécies monoméricas de coque nos primeiros instantes de sua formação eliminando a sua propagação.

Breve descrição da invenção:

[35] A tecnologia descrita na presente invenção se refere ao processo de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol, utilizando vanadosilicatos microporosos como catalisadores de maior seletividade, estabilidade frente a deposição de coque e alta conversão de glicerol em ácido acrílico.

[36] Ainda, menciona-se a utilização de catalisadores bifuncionais no referido processo, sendo estes capazes de desidratar o glicerol e oxidar a acroleína formada até ácido acrílico em um único leito catalítico.

Breve descrição das figuras:

[37] A Figura 1 representa graficamente a porcentagem de conversão do glicerol e seletividade dos produtos obtidos no teste catalítico tendo como catalisador o vanadosilicato preparado com o direcionador orgânico 1.

[38] A Figura 2 representa graficamente a porcentagem de conversão do glicerol e seletividades dos produtos obtidos no teste catalítico tendo como catalisador o vanadosilicato preparado com o direcionador orgânico 2.

[39] A Figura 3 representa graficamente a porcentagem

de conversão do glicerol e seletividades dos produtos obtidos no teste catalítico tendo como catalisador o vanadosilicato preparado com o direcionador orgânico 3.

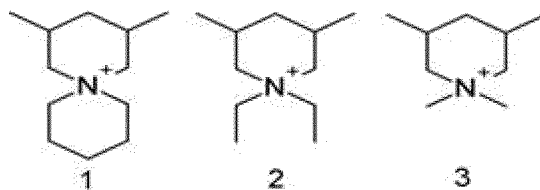
Descrição detalhada da invenção:

[40] Esta invenção descreve o processo de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol, por meio do uso de catalisadores heterogêneos.

[41] O ácido acrílico resultante do processo proposto pode ser utilizado na formulação de tintas e revestimentos e na produção de polímeros superabsorventes.

[42] Especificamente, são utilizados catalisadores do tipo vanadosilicatos microporosos, os quais apresentam maior seletividade e alta conversão de glicerol em ácido acrílico em um único leito catalítico.

[43] Foram utilizados três tipos de vanadosilicatos microporosos, os quais diferiam um do outro pelo agente direcionador de estrutura orgânico utilizado em sua síntese sol-gel. As três estruturas químicas dos direcionadores de estrutura orgânicos empregados são mostradas abaixo:



[44] O processo de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol em um único leito catalítico consiste nas etapas de:

- (i) adição do catalisador heterogêneo no reator;
- (ii) alimentação do glicerol no reator;
- (iii) ajuste dos parâmetros de reação;
- (iv) injeção do gás de arraste do glicerol;

- (v) condensação do produto de reação; e
- (vi) recolhimento do produto de reação.

[45] O processo ora proposto é executado em um reator tubular, preferencialmente um reator tubular de vidro. Uma bomba de passo é utilizada para promover a alimentação da matéria-prima ao reator.

[46] O reator é, ainda, envolvido por um forno de aquecimento com controle de temperatura e uma linha de gases com controladores de fluxo mássico, para a injeção dos gases promotores de reação. Em sua parte inferior, foi fixado um condensador, encamisado e mantido a 5 °C por um banho termostático.

[47] Na etapa (i), o catalisador é espalhado no interior do reator, tendo como suporte uma camada de lã de vidro. A matéria-prima (glicerol) é, em seguida (etapa ii), alimentada no reator. Para isto, o glicerol deve estar em solução aquosa e em uma concentração de 10% em massa.

[48] Na etapa (iii), são estabelecidos os parâmetros da reação. Em uma modalidade preferida, a temperatura usada varia de 300 °C a 360 °C em pressão atmosférica e processo contínuo. A vazão de glicerol é de até 6 mL/h para 150 mg de catalisador.

[49] Na etapa (iv), além do controle da natureza da atmosfera (oxidante ou neutra), os gases são alimentados a uma vazão de 60 mL/min. Nesta vazão, os gases também atuam como gases de arraste do glicerol, forçando a distribuição homogênea deste pelo leito catalítico.

[50] Foram utilizadas atmosferas diferentes, contendo as seguintes proporções:

- 20% O₂ e 80% N₂; ou

- 100% de O₂; ou
- 100% de N₂.

[51] Nas etapas (v) e (vi), o ácido acrílico formado é condensado e recolhido.

Testes realizados:

- Catalisador preparado com o direcionador de estrutura orgânico 1:

[52] Na tabela 1 abaixo, estão apresentados os valores em porcentagem para a taxa de conversão do glicerol e da seletividade de alguns produtos da reação tendo como catalisador o vanadosilicato sintetizado com o agente direcionador de estrutura orgânico 1.

Tabela 1 - Valores obtidos para conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico e coprodutos, em duas temperaturas distintas (300 e 320 °C) após 1 h de reação.

Temperatura (°C)	300	300	320	320
Fração de Oxigênio	0,00	0,20	0,20	1,00
Acroleína	3,1	1,5	1,2	1,4
Ácido Acrílico	11,3	8,3	15,0	23,4
Acetaldeído	5,2	3,3	2,8	2,7
Propanal	6,7	3,2	4,0	1,0
Ácido Acético	18,8	0,0	0,0	1,6
3-hidroxipropanal	5,1	0,8	1,1	0,0
Ácido Propanóico	3,2	0,6	0,7	0,0
Balanço de Carbono	0,9	0,6	0,7	0,4
Conversão do glicerol	14,2	45,3	33,2	96,9

[53] Na figura 1, estão dispostos os valores de conversão do glicerol e as seletividades de alguns produtos ao longo do tempo na reação tendo como catalisador

preparado com o direcionador orgânico 1.

[54] Este teste foi desenvolvido em atmosfera de oxigênio a 300 e 320 °C e foi utilizado uma solução de glicerol 10% em água com uma vazão de 6 mL/min.

- Catalisador preparado com o direcionador de estrutura orgânico número 2:

[55] Para os testes catalíticos realizados com vanadosilicato preparado com o direcionador de estrutura orgânico 2, foram obtidos os valores descritos na tabela 2.

[56] Este teste foi desenvolvido em atmosfera de oxigênio a 320 °C e foi utilizado uma solução de glicerol 10% em água com uma vazão de 6 mL/min.

Tabela 2 - Valores obtidos para conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico e coprodutos, em duas atmosferas distintas após 1 h de reação.

Temperatura (°C)	320	320
Fração de Oxigênio	0,20	1,00
Acroleína	1,4	0,6
Ácido Acrílico	8,8	6,0
Acetaldeído	3,4	1,6
Propanal	5,4	1,5
Ácido Acético	0,8	0,6
3-hidroxipropanal	0,5	0,3
Ácido Propanoico	0,0	0,0
Balanço de Carbono	0,7	0,5
Conversão	36,1	59,3

[57] Na figura 2, estão dispostos os valores de conversão do glicerol e as seletividades de alguns produtos formados.

- Catalisador preparado com o direcionador de estrutura

orgânico número 3:

[58] Os valores de conversão e seletividade para os testes catalíticos utilizando-se o vanadosilicato preparado com o agente direcionador de estrutura orgânico 3 estão dispostos na tabela 3 abaixo.

[59] Este teste foi desenvolvido em atmosfera de oxigênio a 320 °C e foi utilizado uma solução de glicerol 10% em água com uma vazão de 6 mL/min.

Tabela 3 - Valores obtidos para conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico e coprodutos, em duas atmosferas distintas e mesma temperatura após 1 h de reação.

Temperatura (°C)	320	320
Fração de Oxigênio	0,20	1,00
Acroleína	6,2	5,3
Ácido Acrílico	18,7	89,6
Acetaldeído	5,4	6,8
Propanal	4,8	3,9
Ácido Acético	2,2	4,5
3-hidroxipropanal	1,5	0,3
Ácido Propanóico	0,0	2,8
Balanço de Carbono	0,5	0,9
Conversão	63,0	93,6

[60] Na Figura 3, estão dispostos os valores em porcentagem para a conversão do glicerol e a seletividade em função do tempo. Neste teste catalítico, foi utilizado o vanadosilicato preparado com o agente direcionador de estrutura orgânico 3.

[61] Tendo em vista as altas taxas de conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico, o processo ora

proposto utilizado o vanadosilicato como catalisador tem um grande potencial para ser aplicado em processos industriais para a conversão do glicerol.

[62] O ácido acrílico obtido é um importante intermediário químico utilizado como solvente orgânico e conservante de alimentos, além de ser empregado na produção de herbicidas. Ainda, o mesmo pode ser usado como matéria prima na fabricação de polímeros absorventes, tintas e adesivos, dentre outros.

[63] Ainda, ressalta-se que o processo descrito nesta invenção não se limita às aplicações aqui mencionadas. Assim, é óbvio para aqueles versados na técnica que alterações e modificações podem ser implementadas visando o aprimoramento do projeto, sem que tais alterações não estejam cobertas pelo escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol **caracterizado** por ser em único leito catalítico e compreender as etapas de:

- (i) adição do catalisador heterogêneo no reator;
- (ii) alimentação do glicerol no reator;
- (iii) ajuste dos parâmetros de reação;
- (iv) injeção do gás de arraste do glicerol;
- (v) condensação do produto de reação; e
- (vi) recolhimento do produto de reação.

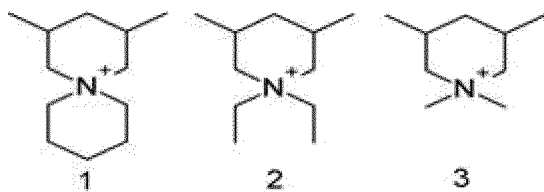
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de ser executado em um reator tubular com bomba de passo, envolvido por um forno de aquecimento com controle de temperatura e uma linha de gases com controladores de fluxo mássico e, em sua parte inferior, um condensador encamisado com banho termostático.

3. Processo, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de, na etapa (i), o catalisador ser espalhado no interior do reator, tendo como suporte uma camada de lã de vidro.

4. Processo, de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, **caracterizado** pelo fato de os catalisadores serem do tipo vanadosilicatos microporosos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de os tipos de vanadosilicatos microporosos diferirem um do outro pelo agente direcionador de estrutura orgânico utilizado em sua síntese sol-gel.

6. Processo, de acordo com as reivindicações 4 e 5, **caracterizado** pelo fato de as estruturas químicas dos direcionadores de estrutura orgânicos empregados serem:



7. Processo, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de, na etapa (ii), a matéria-prima é alimentada no reator.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de a matéria-prima ser o glicerol em solução aquosa e concentração de 10% em massa.

9. Processo, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de, na etapa (iii), a reação ser realizada em temperatura entre 300 °C e 360 °C, em pressão atmosférica e processo contínuo, com vazão de glicerol de até 6 mL/h para 150 mg de catalisador.

10. Processo, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de, na etapa (iv), os gases serem alimentados a uma vazão de 60 mL/min, nas proporções de:

- 20% O₂ e 80% N₂; ou
- 100% de O₂; ou
- 100% de N₂.

11. Processo, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de, nas etapas (v) e (vi), o ácido acrílico formado ser condensado e recolhido.

12. Uso de vanadosilicatos microporosos **caracterizado** por ser na desidratação do glicerol e oxidação da acroleína formada até ácido acrílico em um único leito catalítico.

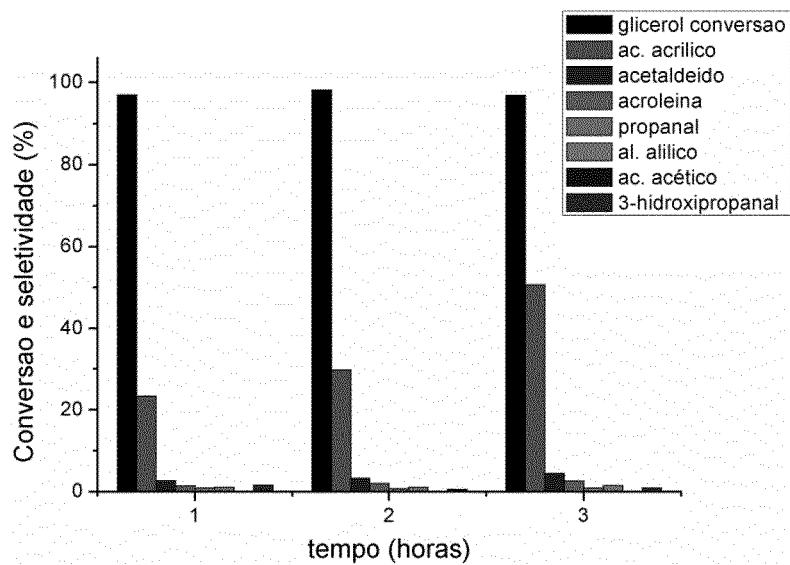


FIGURA 1

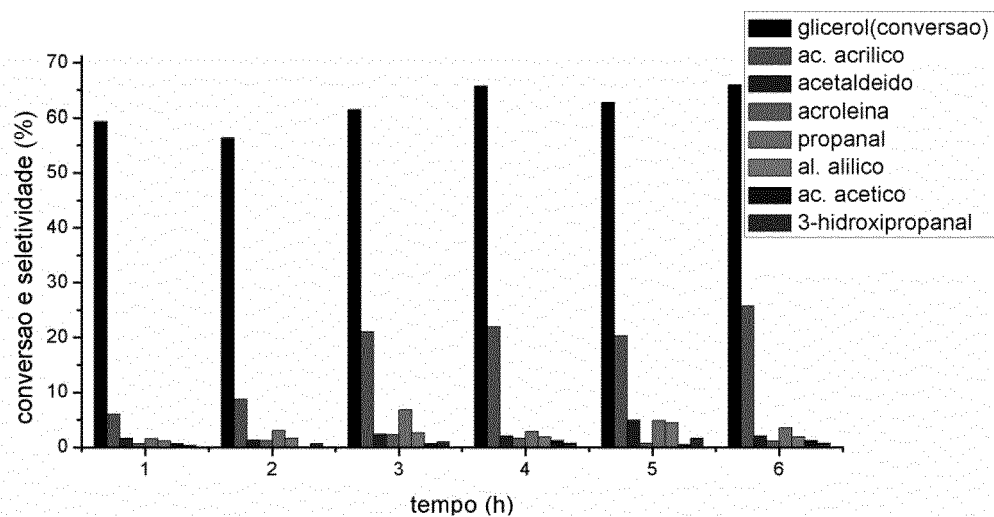


FIGURA 2

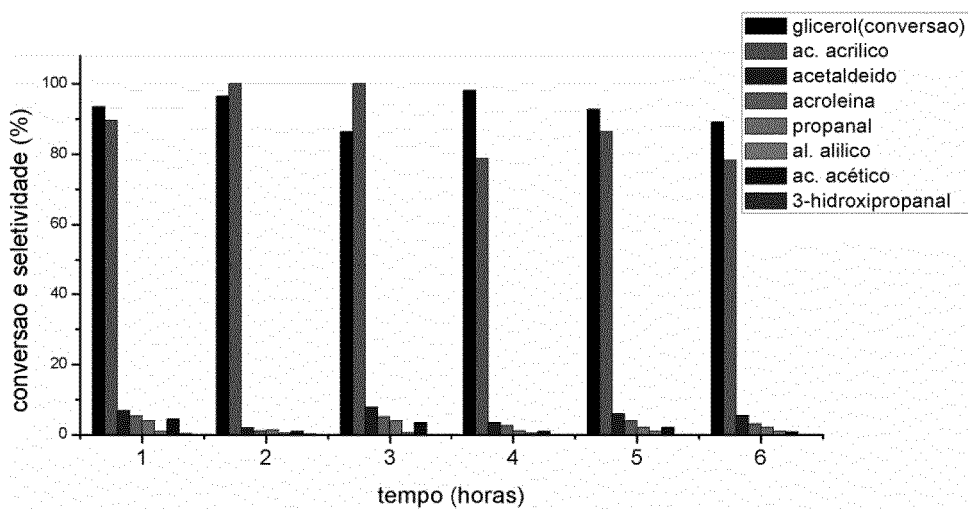


FIGURA 3

Resumo**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL E USO DE VANADOSILICATOS MICROPOROSOS NO REFERIDO PROCESSO**

A tecnologia descrita na presente invenção se refere ao processo de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol, utilizando vanadosilicatos microporosos como catalisadores de maior seletividade, estabilidade frente à deposição de coque e alta conversão de glicerol em ácido acrílico. Ainda, menciona-se a utilização de catalisadores bifuncionais no referido processo, sendo estes capazes de desidratar o glicerol e oxidar a acroleína formada até ácido acrílico em um único leito catalítico.