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

(11) PI 0815784-7 B1

(22) Data do Depósito: 29/08/2008

(45) Data de Concessão: 16/05/2017

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE 1,2-PROPANODIOL

(51) Int.Cl.: C07C 29/60; C07C 31/20; B01J 23/72

(30) Prioridade Unionista: 31/08/2007 EP 07115463.7

(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): JOCHEM HENKELMANN; ROMAN PROCHAZKA; OLIVER BEY; STEPHAN MAURER; JOCHEN STEINER; HEIKO URTEL; GERHARD THEIS; PETER WAHL; MICHAEL BECKER

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE 1,2-PROPANODIOL"

Descrição

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de 1,2- propanodiol, no qual uma corrente contenda glicerina, em especial uma corrente obtida em escala industrial na produção de biodiesel, é submetida a uma hidrogenação em baixa pressão.

A diminuição das reservas de óleo mineral e a elevação dos preços de combustível estão conduzindo a um interesse crescente na substituição de combustíveis produzidos em uma base de óleo mineral com alternativas baratas, que não prejudiquem o meio ambiente. Processos para a produção de combustíveis a partir de misturas de partida contendo gordura ou óleo biogênicos e, por exemplo, óleos e gorduras animais usados, obtidos em restaurantes, já são conhecidos há algum tempo e, de um modo predominante, o óleo de colza está sendo correntemente usado como um material de partida na produção de combustíveis biogênicos na Europa Central. Os óleos e as gorduras biogênicos em si mesmos são menos adequados como um combustível para motor, pois eles precisam ser purificados anteriormente através de processos usualmente complicados. Estes incluem a remoção de lecitinas, carboidratos e proteínas, a remoção da assim denominada lama do óleo, e a remoção dos ácidos graxos livres, presentes em quantidades relativamente grandes, por exemplo, no óleo de colza. Os óleos vegetais deste modo reprocessados, contudo, se desviam das propriedades técnicas dos combustíveis diesel convencionais em vários aspectos. Por exemplo, eles possuem, de um modo geral, uma densidade mais alta do que o combustível diesel, o número cetano do óleo de colza sendo mais baixo do que aquele do combustível diesel, e a viscosidade sendo várias vezes mais alta, comparada àquela do combustível diesel. Isto conduz a uma deterioração inaceitável nas propriedades do combustível, tal que o desempenho operacional não-homogêneo do motor, a uma emissão de ruído significativamente reduzida e,

como um resultado da viscosidade mais alta, uma atomização e combustão mais fracas na câmara de combustão. O uso de óleos vegetais puros conduz, portanto, à carbonização em motores convencionais, associada com uma emissão de partículas elevada. De um modo a solucionar estes problemas, é conhecido que os glicerídeos presentes no óleo biogênico e nas misturas de partida graxas (ésteres de ácido graxo de glicerina) podem ser convertidos a ésteres monoalquílicos de ácido graxo, de um modo especial a ésteres etílicos ou metílicos. Estes ésteres, que são também conhecidos como "biodiesel", podem, de um modo geral, ser usados em motores a diesel sem grandes modificações e a emissão de hidrocarbonetos não queimados e de partículas de fuligem pode, em muitos casos, ser até mesmo reduzida, comparada ao combustível diesel normal. Na transesterificação dos triglicerídeos para a produção de biodiesel, a glicerina é também obtido ($\approx$ 10%), o qual deve ser enviado para uma utilização, tanto devido a razões de viabilidade econômica, como também de sustentabilidade. Existe, portanto, uma necessidade quanto a processos efetivos e economicamente viáveis, que podem também permitir a utilização da glicerina obtido na produção de biodiesel. Estes processos devem, de um modo mais particular, ser também adequados para a utilização de outras correntes de glicerina disponíveis em escala industrial.

A US 2.360.844 descreve um processo para a produção de sabões, no qual um glicerídeo bruto é transesterificado com alcanóis C_{1-4} e a glicerina liberado é removido a partir dos ésteres monoalquílicos. A utilização da glicerina obtido não é descrita.

A 5.354.878 descreve um processo para a preparação de ésteres alquílicos inferiores ou de ácidos graxos superiores com um baixo conteúdo de glicerina residual através da transesterificação de triglicerídeos de ácido graxo, e o uso destes ésteres como combustível diesel.

A DE 102 43 700 A1 descreve um processo em pressão ambiente para a preparação de ésteres alquílicos de ácidos graxos superiores,

de um modo especial o biodiesel, a partir de misturas de partida de triglicerídeo de ácido graxo, que compreende ácidos graxos livres com uma combinação de esterificação ácida e de transesterificação básica. A glicerina obtido na transesterificação é usado parcialmente como um agente azeotrópico na esterificação de ácidos graxos livres.

É conhecido que os álcoois polifuncionais podem ser convertidos a álcoois de baixa funcionalidade através de hidrogenação catalítica. Por exemplo, a DE -C-524 101 descreve um tal processo, no qual substâncias, tais que a glicerina, são submetidas a uma hidrogenação em fase gasosa, na presença de um catalisador de hidrogenação com hidrogênio em um excesso considerável. De um modo específico para a hidrogenação de glicerina, catalisadores de cobalto ou cobre ativados por Cr são usados.

A DE-C-541 362 descreve um processo para a hidrogenação de compostos polióxi. Por exemplo a glicerina, na presença de catalisadores em temperaturas elevadas, acima de 150°C, e sob pressão elevada. De um modo específico, a hidrogenação de glicerina com um catalisador de nível, em uma temperatura de a partir de 200 a 240°C e sob uma pressão de hidrogênio de 100 atmosferas é descrita.

R. Connor e H. Adkins descrevem, em J. Am. Chem. Soc., 54, 1932, págs. 4678 – 4690, a hidrogenólise de compostos orgânicos contendo oxigênio, incluindo aquela de 98% de glicerina para 1,2- propanodiol, na presença de um catalisador de óxido de bário- cromo- cobre.

C. Montassier et al. descrevem, no Bulletin de la Société Chimique de France, 1989, N° 2, págs. 148- 155, estudos do mecanismo de reação da hidrogenação catalítica de polióis na presença de vários catalisadores metálicos, por exemplo de glicerina na presença de cobre de Raney.

J. Chaminand et al. descrevem, em Green Chem. 6, 2004, págs. 359- 361, a hidrogenação de soluções de glicerina aquosas a 180°C e a

80 bar de pressão de hidrogênio, na presença de catalisadores metálicos suportados, baseados em Cu, Pd e Rh.

A DE 43 002 464 A1 descreve um processo para a preparação de 1,2- propanodiol através da hidrogenação de glicerina, na presença de um catalisador heterogêneo, em pressões de a partir de 20 a 300 bar, em especial em de 100 a 250 bar, e em temperaturas de 150°C a 320°C, em que a glicerina é passado sobre um leito de catalisador em forma líquida ou vaporosa. Os catalisadores mencionados incluem cromita de cobre, óxido de zinco e cobre, óxido de alumínio e cobre, e dióxido de silício e cobre. O uso de correntes contenda glicerina a partir da produção de biodiesel e as medidas para o tratamento prévio destas correntes antes de seu uso para a hidrogenação não são descritos neste documento.

A EP 0 523 015 descreve um processo para a hidrogenação catalítica de glicerina, para preparar 1,2-propanodiol e 1,2-etano diol, na presença de um catalisador de Cu/ Zn, em uma temperatura de pelo menos 200°C . Neste processo, a glicerina é usado com o uma solução aquosa tendo um conteúdo de glicerina de a partir de 20 a 60%, em peso; o conteúdo de glicerina máximo nos exemplos operacionais é de 40%, em peso.

A WO 2005/ 095536 descreve um processo em baixa pressão para converter a glicerina a propileno glicol, no qual uma corrente contenda glicerina, tendo um conteúdo de água de, no máximo, 50%, em peso, é submetida a uma hidrogenação catalítica em uma temperatura na faixa de a partir de 150 a 250°C e sob uma pressão em uma faixa de 1 a 25 bar.

M. A. Dasari et al. descrevem, em Appl. Catalysis A: General 281, 2005, páginas 225- 231, um processo para a hidrogenação em baixa pressão de glicerina para propileno glicol, em uma temperatura de 200°C e sob uma pressão de hidrogênio de 200 psi (13,79 bar), na presença de um catalisador de níquel, paládio, platina, cobre ou cromita de cobre. Diferentes parâmetros de reação foram testados, incluindo o conteúdo de água da

glicerina usado. Embora a conversão tenha aumentado com a diminuição do conteúdo de água, a seletividade mais alta foi alcançada, neste processo em baixa pressão, em um conteúdo de água de 20%, em peso.

A US 5. 616. 817 descreve um processo para a preparação de 1,2-propanodiol através da hidrogenação catalítica de glicerina em temperatura elevada e sob pressão elevada, no qual glicerina tendo um conteúdo de água de, no máximo, 20%, em peso, é convertido na presença de um catalisador, que compreende de 40% a 70%, em peso, de cobalto, se apropriado manganês e/ ou molibdênio e um pequeno conteúdo de cobre de a partir de 10 a 20%, em peso. A temperatura está dentro de uma faixa de a partir de cerca de 180 a 270°C e a pressão está dentro de uma faixa de a partir de 100 a 700 bar, de um modo preferido de 200 a 325 bar.

O PCT/ EP 2007/ 051983 não publicado descreve um processo para a preparação de 1,2- propanodiol, no qual uma corrente contenda glicerina é submetida a uma hidrogenação, na presença de um catalisador de cobre, em uma temperatura de a partir de 100 a 320°C e sob uma pressão de a partir de 100 a 325 bar.

Foi agora verificado que, de um modo surpreendente, as correntes contenda glicerina, tendo uma alta concentração de glicerina (isto é, um baixo conteúdo de água) podem ser também submetidas à hidrogenação em baixa pressão, de um modo a fornecer 1,2-propanodiol com altos rendimentos e alta seletividade.

A invenção refere-se, portanto, a um processo para preparar 1,2- propanodiol, no qual:

a) uma corrente contenda glicerina tendo um conteúdo de água inferior a 20%, em peso, é provida, e

b) a corrente contenda glicerina é submetida a uma hidrogenação, na presença de um catalisador de cobre heterogêneo, em uma pressão de menos do que 100 bar.

O produto de hidrogenação obtido no estágio b) pode, se apropriado, ser submetido a pelo menos um estágio de processamento (estágio c)).

É preferido um processo, no qual uma corrente contenda glicerina é submetida no estágio b) a uma hidrogenação em uma pressão de 30 a 99 bar, de um modo mais preferido em uma pressão de a partir de 60 a 96 bar.

As correntes contenda glicerina para o uso no processo de acordo com a invenção são, em princípio, todas as correntes contenda glicerina, até mesmo aquelas a partir de processos praticados industrialmente, e com níveis de pureza que ocorrem nas mesmas. Estas incluem, de um modo especial, as correntes contenda glicerina a partir do processamento de materiais de partida contendo óleo e/ ou gordura, por exemplo a partir da produção de sabão produzido a partir de ácido graxo e de éter de ácido graxo, etc. A corrente contenda glicerina provida no estágio a) é, de um modo preferido, uma corrente contenda glicerina que é obtida na preparação de ésteres alquílicos de ácidos graxos superiores através da transesterificação de triglicerídeos de ácido graxo, conforme obtidos na produção de biodiesel. Esta modalidade do processo de acordo com a invenção é descrita, em detalhes, a seguir.

A corrente contenda glicerina usada no estágio a) possui, de um modo preferido, um conteúdo de água de, no máximo, 18%, em peso, preferivelmente no máximo de 15%, em peso, e de um modo mais particular de, no máximo, 10%, em peso. È preferido, de um modo particular, um conteúdo de água correspondente ao monoidrato de glicerila (conteúdo de água de 16,3%, em peso), ou menos. Em uma modalidade específica, uma corrente contenda glicerina, que é essencialmente anidra, é usada. No contexto da presente invenção, "essencialmente anidro" é entendido como compreendendo um contendo de água de, no máximo, 1 %, em peso. O uso de

correntes contenda glicerina tendo um conteúdo de água em uma faixa de menos do que 20%, em peso, permite a preparação de 1,2- propanodiol com altos rendimentos e com alta seletividade dentro de uma faixa de temperatura e pressão, usada para a hidrogenação.

As correntes contenda glicerina podem, em vez de ou em adição à água, compreender pelo menos um outro solvente orgânico, preferivelmente miscível em glicerina (e portanto geralmente miscível em água). As correntes contenda glicerina, providas no estágio a), possuem, de um modo preferido, um conteúdo de solvente total de, no máximo, 20%, em peso, de um modo mais preferido de, no máximo, 15%, em peso, mais particularmente de, no máximo, 10%, em peso, e de um modo especial de, no máximo, 5%, em peso. Quando misturas de solvente, que compreendem água e pelo menos um solvente orgânico miscível em glicerina e/ ou água são usadas, a proporção do solvente orgânico é, de um modo preferido, de, no máximo, 50%, em peso, mais preferivelmente de, no máximo, 20%, em peso, com base no peso total do solvente. Solventes orgânicos miscíveis em glicerina adequados são alcanóis C_{-1-4}, tais que metanol, etanol, n- propanol, isopropanol, n-butanol, terc- butanol, polióis e éteres mono- e dialquílicos dos mesmos, éteres cíclicos, tais que dioxano e tetraidrofurano, etc. Solventes adequados são também os hidrocarbonetos aromáticos, tais que benzeno, tolueno, ou os xilenos. Os solventes orgânicos preferidos são os alcanóis C_{1-4}, em especial metanol e/ ou etanol, e misturas dos mesmos com água. No entanto, as correntes contenda glicerina usadas no estágio a) não possuem, de um modo preferido, qualquer solvente orgânico.

As correntes contenda glicerina providas no estágio a) podem ser submetidas a pelo menos um estágio de processamento. Este inclui, por exemplo, pelo menos um estágio de purificação para a remoção dos componentes indesejáveis. Este também inclui uma redução no conteúdo de água e/ ou, se presente, de solvente orgânico.

De acordo com a origem, as correntes contenda glicerina podem também compreender sais inorgânicos como um componente indesejável. Estes podem ser removidos a partir da glicerina bruto através de processos de processamento abaixo descritos. Um processo adequado para este propósito é, de um modo especial, um processamento térmico (por exemplo, usando um evaporador Sambay) .

De acordo com a origem, as correntes contenda glicerina podem também compreender venenos de catalisador, isto é componentes que prejudicam a hidrogenação através da desativação do catalisador de hidrogenação. Estes incluem, por exemplo, os compostos de nitrogênio, tais que as aminas, e os compostos de enxofre, tais que o ácido sulfúrico, sulfeto de hidrogênio, tioálcoois, tioéteres, por exemplo, sulfeto de dimetila e dissulfeto de dimetila, sulfeto de óxido de carbono, amino ácidos, por exemplo, amino ácidos que compreendem grupos de enxofre e grupos de nitrogênio adicionais, sais de ácidos graxos e sais dos mesmos, etc. Os venenos de catalisador também incluem os compostos de halogênio, traços de agentes de extração usuais, por exemplo, acetonitrila ou N- metil pirrolidona, etc., e em alguns casos, fósforo orgânico e compostos de arsênico. Um veneno de catalisador frequentemente presente em correntes contenda glicerina a partir do processamento de óleo e gordura é o ácido sulfúrico, que é usado como um catalisador na esterificação ou transesterificação.

Para o processamento das correntes contenda glicerina no estágio a), é possível, por exemplo, usar um processamento térmico, por exemplo, um processo de destilação, de adsorção, de troca iônica, um processo de separação por membrana, de cristalização, de extração ou uma combinação de dois ou mais destes processos. Os processos de separação por membrana usando membranas de tamanhos de poro definidos são adequados, de um modo especial, para reduzir o conteúdo de água e/ ou para a remoção de sal. A cristalização é também entendida como significando o congelamento

parcial das correntes contenda glicerina nas superfícies resfriadas. É também possível remover as impurezas que estão acumuladas na fase sólida.

Em uma primeira modalidade, a corrente contenda glicerina é submetida no estágio a) a uma destilação, de um modo a reduzir o conteúdo de água e/ ou remover os componentes que prejudicam a hidrogenação catalítica. Isto pode, em princípio, ser executado através de processos de destilação usuais, conhecidos daqueles versados na arte. Um aparelho adequado para o processamento destilativo compreende colunas de destilação, tais que as colunas de bandeja, que podem ser equipadas com tampas de borbulhamento, placas de peneira, bandejas de peneira, compactações estruturadas, compactações aleatórias, válvulas, extratores laterais,etc., evaporadores, tais que evaporadores de filme delgado, evaporadores de filme cadente, evaporadores de circulação forçada, evaporadores de Sambay, etc., e combinações dos mesmos. A remoção do ácido sulfúrico é possível simplesmente através de uma destilação simples, de um modo especial uma destilação de trajeto curto.

Processos de separação adequados são descritos nos documentos que se seguem: Sattler, Klaus: Thermische Trennverfahren [Thermal Separation Processes), 3ª Edição, Wiley VCH, 2001; Schlünder E . U., Thurner F. : Destillation, Absortion, Extraktion [Destillation, Absortion, Extraktion], Springer Verlag, 1995; Mersmann, Alfons: Thermische Verfahrenstechnik [Thermal Processs Technology], Springer Verlag, 1980; Grassmann P. Widmer F. : Einführung in die thermische Verfahrenstechnik [Introduction to Thermal Process Technology], de Gruyter, 1997; Weiss S., Militzer K. - E., Gramlich K. : Thermische Verfahrenstechnik, Dt Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993. Faz-se referência neste a estes documentos.

Em uma outra modalidade, a corrente contenda glicerina é submetida no estágio a) a uma dessulfurização catalítica, se apropriado na

presença de hidrogênio, de um modo a reduzir o conteúdo de compostos de enxofre, em especial de compostos de enxofre aromáticos. Agentes de dessulfurização adequados compreendem um componente metálico, o metal sendo selecionado, de um modo preferido, a partir dos metais dos grupos 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 da Tabela Periódica. Os metais são selecionados, de um modo preferido, a partir de Mo, Ni, Cu, Ag, Zn e combinações dos mesmos. Outros componentes adequados dos agentes de dessulfurização são os agentes dopantes. O componente metálico pode ser usado em sua forma de óxido, em sua forma reduzida, ou sob a forma de uma mistura, que compreende componentes oxidados e reduzidos. O componente ativo do agentes de dessulfurização (componente (s) metálico(s)), e, se apropriado, agente(s) dopante(s)) pode(m) ser aplicado(s) a um suporte. Os suportes adequados são, em princípio, os adsorventes e os suportes de catalisador abaixo especificados. O material de suporte é selecionado, de um modo preferido, a partir de carbono ativado, grafita, negro-de-fumo, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, SiC, silicatos, zeólitos, aluminas (por exemplo, bentonitas) e combinações dos mesmos. A aplicação de pelo menos um componente metálico e, se apropriado, de outros componentes a um material de suporte pode ser efetuada através de processos conhecidos, por exemplo, através de (co) - precipitação ou impregnação. Os agentes de dessulfurização podem ser usados sob a forma de corpos moldados, por exemplo, sob a forma de cilindros prensados, comprimidos, pelotas, rodas de trem, anéis, estrelas, ou extrusados, tais que extrusados sólidos, extrusados polilobais, extrusados ocos e alveolares, ou outros corpos geométricos. Os agentes de dessulfurização não- suportados podem ser configurados através de processos usuais, por exemplo, através de extrusão, formação de comprimidos, etc. A forma dos agentes de dessulfurização suportados é determinada pela forma do suporte.

Para a dessulfurização catalítica, é preferido o uso de um agente de dessulfurização, que compreenda cobre e zinco em uma razão

atômica de 1: 0,3 a 1: 10, de um modo preferido de 1:0,5 a 1:3, em especial de 1:0,7 a 1:1,5. É preferido o uso de um agente de dessulfurização, que compreenda de 35 a 45%, em peso, de óxido de cobre, de 35 a 45%, em peso, de óxido de zinco e de 10 a 30%, em peso, de óxido de alumínio. Em uma modalidade específica, o agente de dessulfurização é um componente capaz de ser usado como um catalisador de desidrogenação no estágio b) . A este respeito, faz-se referência à exposição que se segue, no que se refere a catalisadores de hidrogenação da composição antes mencionada e a processos para a sua preparação.

Em uma configuração desta variante de processo, as correntes contenda glicerina são contatadas com o agente de dessulfurização em pelo menos uma zona de dessulfurização e então hidrogenadas em pelo menos uma zona de reação.

É óbvio para a pessoa versada na arte, que a configuração específica e o arranjo da dessulfurização e da (s) zona(s) de reação pode(m) ser efetuados de qualquer modo conhecido. É possível arranjar a dessulfurização e a (s) zona(s) de reação de um modo espacialmente separado uma da outra, isto é, separá-las uma da outra em termos de construção, em virtude do arranjo do aparelho ou ainda realizá-la(s) em uma ou mais zona (s) de dessulfurização/ hidrogenação combinadas.

O agente de dessulfurização de cobre-zinco pode ser obtido, por exemplo, através de um processo de precipitação ou de coprecipitação usual e pode ser usado em uma forma oxidada ou reduzida.

Em uma modalidade particular, o agente de dessulfurização de cobre- zinco compreende pelo menos cobre, zinco e alumínio, em cujo caso, a razão atômica de cobre: zinco: alumínio está em uma faixa de 1:0,3: 0,05 a 1:10:2, de um modo preferido de 1:0,6: 0,3 a 1:3:1, e de um modo especial de 1:0,7: 0,5 a 1:1,5: 0,9.

Para a conversão para a forma reduzida, é possível submeter o

agente de dessulfurização a uma redução de hidrogênio. Isto é efetuado em de cerca de 150 a 350, de um modo preferido em de cerca de 150 a 250°C, na presença de hidrogênio, em cujo caso o hidrogênio é diluído em um gás inerte, por exemplo nitrogênio, argônio, metano, em especial nitrogênio, de um modo tal que o conteúdo de hidrogênio seja de 10%, em volume, ou menos, de um modo preferido de 6% em volume ou menos, e de um modo especial em de 0, 5 a 4%, em volume. O agente de dessulfurização de cobre-zinco deste modo obtido ("forma reduzida") pode ser usado nesta forma na dessulfurização.

Em uma modalidade, a dessulfurização da corrente contenda glicerina é efetuada com o agente de dessulfurização de cobre- zinco em forma oxidada, sem a adição de hidrogênio.

Em ainda uma outra modalidade, a dessulfurização da corrente contenda glicerina é efetuada com o agente de dessulfurização em forma oxidada, na presença de hidrogênio.

Em ainda uma outra modalidade, a dessulfurização da corrente contenda glicerina é efetuada com o agente de dessulfurização em forma reduzida, sem a adição de hidrogênio.

Em ainda uma outra modalidade, a dessulfurização da corrente contenda glicerina é efetuada com o agente de dessulfurização de cobre - zinco, em forma reduzida, na presença de hidrogênio.

De um modo típico, a dessulfurização é efetuada dentro de uma faixa de temperatura de 40 a 200°C, em particular em de 50 a 180°C, e de um modo especial em de 60 a 160°C, de um modo preferido em de 70 a 120°C, em uma pressão de a partir de 1 a 40 bar, particularmente em de 1 a 32 bar, preferivelmente em de 1,5 a 5bar, e em especial de 2,0 a 4,5 bar. A dessulfurização pode ser executada na presença de gases inertes, por exemplo, nitrogênio, argônio ou metano. De um modo geral, no entanto, a dessulfurização é efetuada sem a adição de gases inertes.

De um modo típico - se desejado- o hidrogênio é suado com uma pureza de ≥ 99, 8%, em volume, em especial de ≥ 99,9%, em volume, e de um modo preferido de ≥ 99,95%, em volume. Estas purezas aplicam-se, de um modo análogo, ao hidrogênio que é usado nas ativações de catalisadores executadas de um modo opcional.

De um modo típico, a razão, em peso, da corrente contenda glicerina para o hidrogênio está em uma faixa de 40.000:1 a 1000 :1, de um modo particular em uma faixa de 38 000:1 a 5000:1, de um modo mais particular em uma faixa de 37000: 1 a 15000:1, de um modo preferido em uma faixa de 36000: 1 a 25000: 1, em especial em uma faixa de 35000:1 a 30000: 1.

A corrente contenda glicerina deste modo dessulfurizada possui, de um modo geral, um conteúdo de impurezas de enxofre, de um modo especial de compostos de enxofre aromáticos de, no máximo, 70 pbb, preferivelmente de, no máximo, 50 ppm, e o conteúdo de enxofre total perfaz um total de ≤ 200 pbb, de um modo preferido ≤ 150 ppb, e de um modo especial ≤ 100 pbb.

Os agentes de dessulfurização acima descritos também permitem a redução no nível de ou a remoção de cloro, arsênico e/ ou fósforo ou dos compostos de cloro, arsênico e/ ou fósforo correspondentes a partir do hidrocarboneto aromático ou mistura de hidrocarbonetos aromáticos.

Em uma outra modalidade, a corrente contenda glicerina é contatada no estágio a) com pelo menos um adsorvente para remover os componentes que prejudicam a hidrogenação catalítica.

Os adsorventes possuem, de um modo preferido, uma área superficial específica, determinada de acordo com o BET, em uma faixa de 10 a 2000 m^2/g, de um modo mais preferido em uma faixa de 10 a 1500 m^2/g, mais particularmente em uma faixa de 10 a 400 m^2/g, em especial em uma faixa de 60 a 250 m^2/g.

Adsorventes adequados, por exemplo, óxidos de alumínio ativos. Eles são preparados, por exemplo, procedendo a partir de hidróxido de alumínio, que é obtenível através de processos de precipitação usuais a partir de soluções de sal de alumínio. Óxidos de alumínio ativos, adequados para o processo de acordo com a invenção, são também obteníveis procedendo a partir de géis de hidróxido de alumínio. De um modo a preparar tais géis, é possível, por exemplo, ativar o hidróxido de alumínio precipitado através de estágios de processamento usuais, tais que a filtração, a lavagem e a secagem e então, se apropriado, moê-los ou aglomerá-los. Se desejado, o óxido de alumínio resultante pode ser então submetido a um processo de moldagem, tal que extrusão, granulação, formação de comprimidos, etc. Adsorventes adequados são, de um modo preferido, os tipos Selexsorb TM, de Alcoa.

Adsorventes adequados são também os sólidos contendo óxido de alumínio. Estes incluem, por exemplo, as aluminas, que compreendem igualmente óxidos de alumínio como o constituinte principal.

De um modo adicional, adsorventes adequados são fosfatos de alumínio.

Outros adsorventes adequados são dióxidos de silício, que são obteníveis, por exemplo, através da desidratação e ativação de sílica géis. Um outro processo para a preparação de dióxido de silício é a hidrólise com chama de tetracloreto de silício, no qual variações adequadas dos parâmetros de reação, por exemplo da composição estequiométrica da mistura de reagente e da temperatura, permitem com que as propriedades superficiais desejadas do dióxido de silício resultante sejam variadas dentro de amplas faixas.

Outros adsorventes adequados são kieselguhrs, que possuem igualmente dióxidos de silício como o constituinte principal. Estes incluem, por exemplo, as terras diatomáceas obtidas a partir de sedimentos de sílica.

Outros adsorventes adequados são dióxidos de titânio e

dióxidos de zircônio, como descrito, por exemplo, em Römpp, Chemie-Lexikon, 9ª Edição (brochura), vol. 6, pág. 4629 e seguintes, e pág. 5156 e seguintes e a literatura aqui citada. Este é incorporado a este, em sua totalidade, a título referencial.

Outros adsorventes adequados são os fosfatos, em especial os fosfatos condensados, por exemplo, fosfatos fundidos ou calcinados, que possuem uma grande área superficialmente ativa. Fosfatos adequados são, descritos, por exemplo, em Römpp, Chemie - Lexikon, 9ª Ed. (brochura), vol. 4, pág. 3376 e seguintes, e a literatura citada neste. Este é incorporado a este, em sua totalidade, a título referencial.

Adsorventes adequados adicionais são adsorventes contendo carbono, de um modo preferido carvão ativado. O carvão ativado é aqui entendido, de um modo geral, como compreendendo carbono com uma estrutura porosa e alta área superficial interna. De um modo a preparar o carvão ativado, matérias primas contendo carbono vegetal, animal e/ ou mineral são aquecidas, por exemplo, com agentes de desidratação, tais que cloreto de zinco ou ácido fosfórico, ou carbonizados através de destilação a seco e então ativados de um modo oxidativo. Para este propósito, o material carbonizado pode, por exemplo, ser tratado com vapor, dióxido de carbono, e/ ou misturas dos mesmos em temperaturas elevadas, de a partir de cerca de 700 a 1000°C.

É também possível usar trocadores de calor e/ ou resinas absorvedoras.

Os adsorventes são, de um modo preferido, selecionados a partir de dióxidos de titânio, dióxidos de zircônio, dióxidos de silício, kieselguhr, óxidos de alumínio, sólidos contendo óxido de alumínio, fosfato de alumínio, silicatos de alumínio naturais e sintéticos, fosfatos, adsorventes contendo carbono e misturas dos mesmos.

Os adsorventes possuem, de um modo geral, uma área

superficial específica, determinada de acordo com BET, em uma faixa de cerca de 10 a 2000 m^2/ g, de um modo mais particular em uma faixa de 10 a 1500 m^2/ g, e de um modo especial em uma faixa de 20 a 600m ^{2}/ g.

Para a remoção adsortiva de componentes indesejáveis, mais particularmente de componentes que conferem a hidrogenação catalítica, a corrente contenda glicerina é contatada no estágio a) com pelo menos um adsorvente em uma zona de adsorção.

Em uma modalidade específica, um adsorvente que compreende pelo menos um componente, também capaz de ser usado como um catalisador de hidrogenação no estágio b), é usado. Faz-se referência, em sua totalidade, a catalisadores de hidrogenação descritos em detalhe abaixo. Também adequadas para o uso como adsorventes são combinações de dois ou mais do que dois adsorventes. É possível usar exclusivamente componentes capazes como catalisadores de hidrogenação, exclusivamente adsorventes não adequados como catalisadores de hidrogenação, e combinações dos mesmos.

Em uma modalidade preferida, o adsorvente e o catalisador de hidrogenação usados são o mesmo componente. Se apropriado, um ou mais outros adsorventes convencionais, outros que o catalisador de hidrogenação, tal como acima descrito, são adicionalmente aqui usados.

Em uma configuração do processo, as correntes contenda glicerina são contatadas com o adsorvente em pelo menos uma zona de adsorção e então hidrogenadas sem pelo menos uma zona de reação.

É óbvio para a pessoa versada na arte que a configuração específica e o arranjo da adsorção e da(s) zona(s) de reação pode(m) ser efetuado(s) de qualquer modo conhecido. É preferido arranjar a adsorção e a(s) zona(s) de reação, de um modo espacialmente separado uma da outra, isto é, separando uma da outra em termos de construção, em virtude da configuração do aparelho.

Quando diferentes adsorventes são usados, é possível, por

exemplo, prover uma primeira zona de adsorção em um primeiro reator, que compreende um primeiro adsorvente, e separadamente, isto é, separadamente a partir do mesmo em termos de aparelho, por exemplo em um segundo reator, prover uma segunda zona de adsorção, que compreende um segundo adsorvente. Neste caso, o primeiro e/ ou o segundo adsorvente podem(m) compreender pelo menos um componente, capaz de ser usado como um catalisador de hidrogenação.

Em uma modalidade adicional, um adsorvente convencional é usado junto com um adsorvente capaz de hidrogenação em uma zona de adsorção única, por exemplo em uma forma de camadas, uma sobre o topo da outra, misturas sob a forma de uma distribuição aleatória ou sob a forma de um leito gradiente. O uso em forma mista permite, em alguns casos, controlar melhor a temperatura. No caso de um leito gradiente, é também possível usar gradientes lineares e não- lineares. Pode ser vantajoso aqui, empreender a distribuição no interior do leito, de um modo tal que a corrente contenda glicerina a ser hidrogenada seja contatada primeiramente com o adsorvente convencional, antes que ela seja contatada com o adsorvente capaz de hidrogenação.

De um modo vantajoso, pelo menos duas zonas de adsorção serão dispostas de um modo tal, que a corrente contenda glicerina a ser hidrogenada seja colocada em contato com um adsorvente convencional na primeira zona de adsorção, e seja colocada em contato com um adsorvente, que compreende pelo menos um componente capaz de ser usado como um catalisador de hidrogenação na segunda zona de adsorção.

As correntes contenda glicerina providas no estágio a) do processo de acordo com a invenção, são originadas, de um modo preferido, a partir da produção de biodiesel. No contexto da presente invenção, "biodiesel" é entendido como compreendendo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácido graxo, que podem ser obtidos através de misturas de

partida contendo óleo e/ ou gordura biogênicos, e podem ser usadas como combustível em motores diesel.

Misturas de partida adequadas para prover a corrente contenda glicerina são, em princípio, todas as misturas de partida contendo óleo e/ ou gordura biogênicas. Os óleos e gorduras são, de um modo geral, triglicerídeos de ácido graxo sólidos semi-sólidos ou líquidos, em especial a partir de fontes vegetais e animais, os quais, em termos químicos, consistem essencialmente de ésteres de glicerila de ácido graxos superiores. Ácidos graxos superiores adequados são ácidos graxos mono- ou poliinsaturados tendo, de um modo preferido, de 8 a 40, de um modo mais preferido de 12 a 30, átomos de carbono. Estes incluem, por exemplo, o ácido n- nonanóico, n-decanóico, n-undecanóico, n- tridecanóico, ácido mirístico, ácido pentadecanóico, ácido aplmítico, ácido margárico, ácido nonadecanóico, ácido araquídico, ácido beênico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melítico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido esteárico, ácido eleoesteárico, etc.

Óleos e gorduras vegetais são baseados essencialmente em ácidos graxos com um número de átomos de carbono par, enquanto que as gorduras e óleos animais podem também compreender ácidos graxos tendo um número de átomo de carbono ímpar, em forma livre ou em forma ligada como ésteres de triglicerídeo. Os ácidos graxos insaturados, que ocorrem em óleos e gorduras vegetais estão presentes em forma cis, enquanto que em ácidos graxos animais eles possuem frequentemente uma configuração trans.

De um modo a prover a corrente contenda glicerina no estágio a), é possível, em princípio, empregar óleos ou gorduras usados ou não usados, purificados ou não purificados, vegetais animais ou industriais, ou misturas dos mesmos. Estes podem compreender porções de ingredientes adicionais, por exemplo,de ácidos graxos livres. A proporção de ácidos graxos livres é, de um modo geral, de 0% a 50%, por exemplo de 0,1 a 20%,

da mistura de partida suada para a transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo. Os ácidos graxos livres podem, se desejado, ser removidos antes ou após a transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo. Sais destes ácidos graxos (por exemplo, os sais de metal alcalino) podem ser anteriormente convertidos ao ácido livre, através de acidificação com um ácido forte, por exemplo HCl. Os ácidos graxos livres são removidos, por exemplo, através de centrifugação. Os ácidos graxos livres, presentes na mistura de partida, são, de um modo preferido, igualmente convertidos nos ésteres alquílicos. Isto pode ser executado antes, durante, ou após a transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo.

Gorduras e óleos adequados para prover a corrente contenda glicerina no estágio a) são os componentes contendo gordura e/ ou óleo que, após terem sido obtidos a partir de materiais de partida biogênicos apropriados, foram primeiramente usados para outros propósitos, por exemplo para propósitos industriais ou para propósitos de preparação de alimentos, e que, devido ao seu uso, são quimicamente modificados ou não modificados ou podem ter constituintes adicionais, que são especialmente conectados a este uso. Estes podem, se desejado, ser removidos, pelo menos parcialmente, através de transesterificação antes do uso, de um modo a prover a corrente contenda glicerina. Os óleos e gorduras não usados,adequados para prover a corrente contenda glicerina no estágio a) são os componentes contendo gordura ou óleo que, após terem sido obtidos a partir de materiais de partida vegetais ou animais apropriados, não foram ainda ajustados a nenhum outro uso e que, portanto, possuem apenas constituintes que são originários a partir dos materiais de partida, ou que estão conectados para a recuperação a partir dos materiais de partida. É também possível que outros constituintes, que não os triglicerídeos de ácido graxo (e, se apropriado, os ácidos graxos livres), se desejado, possam ser removidos, de um modo pelo menos parcial, a partir destes materiais de partida através de transesterificação, antes do uso para

prover a corrente contenda glicerina.

Para a purificação e/ ou o enriquecimento, as gorduras ou óleos usados ou não usados podem ser submetidos a uma remoção de constituintes indesejáveis, tais que lecitinas, carboidratos, proteínas, lama, de óleo, água, etc.

Os óleos vegetais e gorduras são aqueles, que são originários predominantemente a partir de materiais de partida vegetais, tais que sementes, raízes, folhas ou de outras partes de planta adequadas. As gorduras ou óleos animais são originários predominantemente a partir de materiais de partida animais, tais que órgão animais, tecidos, ou outra partes do corpo ou de fluidos corpóreos, tais que o leite. As gorduras e óleos industriais são aqueles, que são obtidos, especialmente a partir de materiais de partida animais ou vegetais, e que são processados para propósitos industriais. Os óleos e/ ou gorduras usados ou não usados, purificados ou não purificados, usados de acordo com a invenção, são selecionados, de um modo especial, a partir do grupo que consiste de material de sabão, graxa marrom, gordura amarela, sebo industrial, banha industrial, óleos de fritura de gordura profunda, sebo comestível, óleos brutos vegetais, óleos ou gorduras brutos animais ou misturas dos mesmos.

"Material de sabão" é entendido como compreendendo um subproduto obtido no processamento de óleos vegetais, em especial um subproduto a partir de refinarias de óleo de cozinha, baseados em óleo de soja, óleo de colza ou óleo de girassol. O material de sabão possui uma proporção de ácidos graxos livres de a partir de cerca de 50% a 80%.

"Graxa marrom" é entendido como compreendendo um produto de rejeito contendo gordura animal, que possui uma proporção de ácidos graxos livres de mais do que 15% a 40%. "Gordura amarela "compreende de cerca de 5% a cerca de 15% de ácidos graxos livres.

"Sebo industrial" e "banha industrial" são entendidos como

compreendendo gorduras animais, que são produzidas para propósitos industriais e que são obtidas através de processos de fusão a seco ou a úmido, por exemplo, a partir de rejeito de abatedouro. Os sebos industriais são classificados e comercializados de acordo com o seu número ácido, o conteúdo de ácidos graxos livres, de acordo com a sua origem, estando, por exemplo, entre 1 e 15 a 20%, em peso, e em alguns casos, ainda mais altos.

As "gorduras animais" incluem, de um modo especial, produtos de rejeito contendo gordura, que ocorrem na utilização de aves, gado, porcos, peixes e corpos de mamíferos marinhos, por exemplo, estearina solar, um resíduo sólido que permanece após a prensagem extrativa de óleo de banha e partir de banha de porco.

A corrente contenda glicerina é provida no estágio a), de um modo preferido a partir de óleos brutos vegetais como o material de partida. É possível proceder a partir de óleos brutos vegetais não purificados, isto é, a partir de composições líquidas ou sólidas, que são obtidas a partir de materiais de partida vegetais, por exemplo, através de prensagem, e que não experimentaram qualquer outro tratamento que a sedimentação dentro de períodos geralmente usuais e centrifugação ou filtragem, nos quais apenas forças mecânicas, tais que a gravidade, a força centrífuga ou a força mecânica são usadas para separar o óleo a partir de constituintes sólidos. Tais óleos brutos vegetais não purificados podem ser também óleos vegetais obtidos através de extração quando as suas propriedades diferem de um modo apenas insignificante, se não de modo algum, a partir dos óleos vegetais correspondentes, obtidos através de prensagem. A proporção de ácidos graxos em gorduras e óleo vegetais não- purificados é diferente e é, por exemplo, de cerca de 0 a 20%, por exemplo, em uma faixa de 0,1 a 15%, em peso. No entanto, o conteúdo de ácidos graxos livres pode ser também superior a 20%, em peso.

Será apreciado que os óleos vegetais, antes de serem usados

para a transesterificação, podem ser submetidos a um ou mais estágios de processamento, tal como descrito em maior detalhe abaixo. Por exemplo, é também possível o uso de óleos vegetais, por exemplo de refinados ou semi-refinados, dos óleos vegetais acima mencionados como materiais de partida.

Para a provisão da corrente contenda glicerina no estágio a) é preferido o uso de um óleo ou gordura vegetal, que é preferivelmente selecionado a partir de óleo de colza, óleo de palma, óleo de colza, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de caroço de milho, óleo de semente de algodão, gordura de caroço e de coco, e misturas dos mesmos. É em particular preferido o uso de óleo de semente de colza ou de uma mistura contendo óleo de semente de colza.

Também adequados para prover a corrente contenda glicerina no estágio a) é o óleo ou gordura animal, que seja selecionado, de um modo preferido, a partir de gordura de leite, gordura de lã, sebo bovino, banha de porco, óleos de peixe, óleo de trem, e misturas dos mesmos. Estes óleos ou gorduras animais também podem, antes que eles sejam usados para a transesterificação, ser submetidos a um ou mais estágios de processamento, tal como descrito de um modo mais detalhado abaixo:

A provisão de uma corrente contenda glicerina no estágio a) compreende, de um modo preferido, os estágios que se seguem:

a1) prover uma mistura de partida contendo gordura e/ ou óleo biogênico,

a2) transesterificar os triglicerídeos de ácido graxo, presentes na mistura de partida com pelo menos um monoálcool C_{1-9} e, se apropriado, esterificar os ácidos graxos livres, presentes na mistura de partida, de um modo a formar uma mistura de esterificação,

a3) separar a mistura de esterificação, de um modo a que seja obtida pelo menos uma fração enriquecida em biodiesel e pelo menos uma fração enriquecida em glicerina, liberada na transesterificação,

a4) se apropriado, purificar a fração enriquecida com glicerina.

Estágio a1)

Em uma modalidade preferida, a provisão de uma mistura de partida contendo gordura e/ ou óleo biogênico no estágio a1) compreende pelo menos um estágio de purificação. Para a purificação, a mistura de partida contendo gordura e/ ou óleo pode ser submetida a pelo menos um processo de purificação convencionalmente usado para gorduras e óleos, tal que a clarificação, filtração, tratamentos com terras alvejantes ou tratamentos com ácidos ou álcali, de um modo a remover impurezas indesejáveis, tais que proteínas, fosfatídeos e lamas, e uma combinação de pelo menos dois destes estágios de purificação.

Estágio a2)

Para a transesterificação dos glicerídeos de ácido graxo, é preferido o uso de pelo menos um monoálcool C_{1-4}. É preferido o uso de metanol ou etanol.

Os triglicerídeos de ácido graxo podem ser transesterificados sob catalisadores ácidos ou preferivelmente básicos. Ácidos adequados são, por exemplo, os ácidos minerais, tais que HCl, H_2SO_4 ou H_3PO_4.

O catalisador usado é, de um modo preferido, pelo menos uma base. Esta é selecionada, de um modo preferido, a partir de hidróxidos de metal alcalino, tais que NaOH e KOH, hidróxidos de metal alcalino terrosos, tais que $Ca(OH)_2$, alcóxidos C_{1-6} de metal alcalino e de metal alcalino terroso, tais que $NaOCH_3$, $KOCH_3$, $Na(OCH_2CH_2)$ e $Ca(OCH_2CH_2)_2$ e misturas dos mesmos. É particularmente preferido o uso de NaOH, KOH, ou $NaOCH_3$, de um modo muito particularmente preferido $NaOCH_3$.

A quantidade da base usada está, de um modo típico, dentro de uma faixa de 0,1 a 10%, em peso, em especial de 0,2 a 5%, em peso, com base na quantidade de triglicerídeos de ácido graxo.

A base é preferivelmente usada sob a forma de uma solução

aquosa ou alcoólico, de um modo mais preferido alcoólica. De um modo vantajoso, o solvente usado para a base é o solvente usado para a alcoólise dos triglicerídeos. É preferido o uso de uma solução de $NaOCH_3$ em metanol para a transesterificação.

A transesterificação é efetuada, de um modo preferido, em uma temperatura de cerca de 20 a 150°C, em especial de 30 a 95°C.

A transesterificação é efetuada em um aparelho, que é conhecido daqueles versados na arte e que é usual para a mesma. Em uma modalidade adequada, a transesterificação é efetuada de um modo contínuo. É preferido efetuar a transesterificação em pelo menos uma coluna, em cujo caso a mistura de transesterificação resultante é simultaneamente submetida a uma separação. De um modo geral, uma fase de ebulição relativamente alta, enriquecida no catalisador básico, em monoálcool não convertido e em glicerina formado na transesterificação, e uma fase de ebulição relativamente baixa, enriquecida no produto de transesterificação, são obtidas. Quando o produto de transesterificação ainda compreende triglicerídeos ainda não esterificados, eles podem ser igualmente removidos e submetidos a uma outra transesterificação no primeiro ou em um estágio de transesterificação adicional.

Subsequentemente, a última mistura de transesterificação é transferida a uma unidade de secagem, que mais uma vez remove as quantidade residuais de água. Após a secagem no aparelho de secagem, o produto final de biodiesel desejado está presente em forma purificada e pode ser usado diretamente como um combustível.

Quando a mistura de partida contendo óleo e /ou gordura é usada para prover a corrente contenda glicerina no estágio a) compreende ácidos graxos livre, eles podem, de um modo preferido, ser submetidos a uma esterificação para a conversão a ésteres, adequados para o biodiesel.

Os ácidos graxos livres são, de um modo preferido,

transesterificados com o mesmo monoálcool C_{1-9}, que foi usado para a transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo. Os ácidos graxos livres podem ser esterificados antes, durante ou após a transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo. Em uma modalidade preferida, os ácidos graxos livres são esterificados antes da transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo.

Os ácidos graxos livres podem ser esterificados sob catálise básica ou preferivelmente ácida. Ácidos adequados são os ácidos minerais antes mencionados, tais que HCl, H_2SO_4 OU H_3PO_4, ácido p-toluenossulfônico,etc. A esterificação é efetuada, de um modo preferido, em uma temperatura de 20 a 95°C, de um modo especial em de 40 a 80°C.

A esterificação é efetuada em um aparelho, que é conhecido daqueles versados na arte e é usual para isto. Estes inclui os tanques agitados e/ou colunas que, se desejado, estão conectados para formar cascatas. É preferido a esterificação dos ácidos graxos livres em pelo menos uma unidade de esterificação designada como uma coluna, em cujo caso, a mistura de esterificação resultante é simultaneamente submetida a uma separação. Em uma modalidade adequada, a esterificação é efetuada na presença de um agente de arraste para facilitar a separação.

Estágio a3)

Durante ou após a transesterificação e/ou esterificação, a mistura de esterificação é submetida a uma separação, de um modo a obter pelo menos uma fração enriquecida em ésteres monoalquílicos C_{1-9} e pelo menos uma fração enriquecida em glicerina, liberada no curso da transesterificação. A separação é efetuada, de um modo preferido, através de destilação através de processos usuais, conhecidos daqueles versados na arte. O aparelho de destilação adequado é aquele mencionado acima.

Estágio a4)

A fração enriquecida com glicerina, obtida após a separação da

mistura de esterificação no estágio a3) pode, se apropriado, ser submetida a pelo menos um estágio de processamento. Isto inclui, por exemplo, a remoção de componentes indesejáveis, tais que sais, e de componentes que prejudicam a hidrogenação catalítica ou a remoção de água e, se presente, solvente orgânico. É efetuada referência total às observações acima, no que se refere a estes estágios de processamento.

Os catalisadores usados no processo de acordo com a invenção podem ser catalisadores não suportados ou catalisadores suportados. Eles podem ser usados sob a forma de catalisadores de composição homogênea, catalisadores impregnados, catalisadores revestidos e catalisadores precipitados.

Em princípio, uma multiplicidade de catalisadores de cobre são adequados, que podem compreender, de um modo adicional, pelo menos um elemento adicional do grupo principal I, II, III, IV ou V, ou do grupo de transição I, II, IV, V, VI, VII ou VIII e dos lantanídeos (IUPAC: Grupos 1 a 15 e dos lantanídeos), em especial Ca, Mg, Al, La, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Mn, Ni, Co, Zn e combinações dos mesmos.

Uma modalidade específica de catalisadores, que são adequados de um modo particularmente vantajoso para o uso no processo de acordo com a invenção é aquela de catalisadores de esponja metálicos ou esqueléticos, que são referidos como Catalisadores de Raney. Estes incluem, de um modo especial, cobre de Raney e ligas metálicas contendo cobre sob a forma de um catalisador de Raney. São preferidos os catalisadores de Raney, cujo componente metálico consiste de cobre em uma extensão de pelo menos 95%, de um modo especial em uma extensão de pelo menos 99%. Os processos para a preparação de catalisadores de Raney são conhecidos daqueles versados na arte e são descritos, por exemplo, na DE-A- 43 35 360, DE-A- 43 45 265, DE-A- 44 46 907 e EP-A- 842 699. O cobre de Raney pode ser preparado de um modo em si conhecido, através do tratamento de ligas de

cobre -alumínio com hidróxidos de metal alcalino. Um catalisador de Raney, adequado para o uso no processo de acordo com a invenção é, por exemplo, obtenível através da preparação de uma mistura de pelo menos uma liga de catalisador contendo cobre e de pelo menos um aglutinante, a referida liga de catalisador compreendendo cobre e, se apropriado, pelo menos um outro metal catalisador cataliticamente ativo e um componente de liga que pode ser lixiviado, se apropriado com a adição de agente de umectação e/ ou aditivos, tais que auxiliares de deformação, lubrificantes, plastificantes ou formadores de poro, homogeneização desta mistura e sua conformação aos corpos moldados desejados, calcinação do corpo moldado e ativação do precursor catalítico assim obtido através de lixiviação parcial ou completa do componente de liga que pode ser lixiviado e, se apropriado, finalmente pela lavagem do catalisador acabado.

Uma outra modalidade específica de catalisadores, que são adequados, de um modo particularmente vantajoso, para o uso no processo de acordo com a invenção é aquele de catalisadores, que compreendem cobre em forma de óxido e, se apropriado, adicionalmente em uma forma elementar. O catalisador de hidrogenação usado no estágio b) compreende então, de um modo preferido, pelo menos 23%, em peso, de um modo preferido pelo menos 35%, em peso, de cobre em forma de óxido e/ou em forma elementar, com base no peso total do catalisador.

Um processo frequentemente empregado para a preparação de tais catalisadores consiste na impregnação de materiais de suporte com soluções dos componentes de catalisador, que são subsequentemente convertidos ao estado cataliticamente a ativo através de tratamento térmico, decomposição ou redução.

Um outro processo adequado para a preparação de catalisadores compreende a precipitação de um componente de catalisador ou a coprecipitação de dois ou mais do que dois componentes de catalisador. Por

exemplo, um corpo de catalisador moldado pode ser preparado através da precipitação de um composto de cobre, se apropriado pelo menos um outro composto metálico e/ ou um aditivo, e então submetendo-o à secagem, calcinação e moldagem. A precipitação pode ser executada na presença de um material de suporte. Materiais de partida a adequados para a precipitação são os sais metálicos e os complexos metálicos. Os compostos de cobre usados para a precipitação podem ser, em princípio, todos os sais de Cu(I) e/ ou Cu(II) conhecidos, que são solúveis nos solventes usados para a aplicação ao suporte. Estes incluem, por exemplo, nitratos, carbonatos, acetatos, oxalatos ou complexos de amônio. Em uma modalidade preferida, é usado o nitrato de cobre. O componente cataliticamente ativo do catalisador pode, à parte de um composto de cobre, compreender outros elementos que os aditivos, por exemplo, metais não- metais e compostos dos mesmos. Estes são, de um modo preferido, metais dos grupos 4 a 15 e os lantanídeos. Metais particularmente preferidos são La, Ti, Zr, Cu, Mo, W, Mn, Re, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Pb, As, Sb e Bi. É preferido o uso de um meio aquoso para a precipitação.

Meios aquosos adequados são substâncias ou misturas, que estão líquidas sob as condições do processo e que compreendem pelo menos 10%, em peso, de um modo mais preferido pelo menos 30%, em peso, e de um modo especial pelo menos 50%, em peso, de água. A proporção de outro que a água é preferivelmente selecionada a partir de compostos orgânicos ou inorgânicos, que são pelo menos parcialmente solúveis em água ou pelo menos parcialmente miscíveis com água. Por exemplo, os compostos, outros que a água, são selecionados a partir de solventes orgânicos, tais que alcanóis C_{1-20}, em especial metanol, etanol, n- propanol, isopropanol, n- butanol, sec-butanol, terc- butanol, pentanóis e hexanóis, éteres cicloalquílicos C_{4-8} e tetraidrofuranos, piranos, dioxanos e trioxanos, éteres dialquílicos C_{1-12}, tais que o éter dimetílico, éter dibutílico, e éter metil butílico. O meio aquoso

compreende, de um modo preferido, menos do que 40%, em peso, de um modo mais preferido menos do que 30%, em peso, e de um modo especial menos do que 20%, em peso, de solvente orgânico. Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, o meio aquoso está essencialmente isento de solventes orgânicos.

A precipitação pode ser induzida através de processos conhecidos, por exemplo, o resfriamento de uma solução saturada, a adição de um agente de precipitação, etc. Agentes de precipitação adequados são, por exemplo, ácidos, bases, agentes de redução, etc.

A precipitação pode ser induzida através da adição de um ácido ou uma base ao meio aquoso, que compreende o composto de cobre e, se apropriado, outros compostos. Os ácidos adequados são os ácidos minerais, tais que HCl, H_2SO_4 e H_3PO_4. A base é selecionada, de um modo preferido, a partir de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, em especial hidróxidos de metal alcalino, tais que hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, carbonatos metálicos, em especial carbonatos de metal alcalino e metal alcalino terroso, tais que carbonato de lítio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de magnésio, e carbonato de cálcio, bases de nitrogênio, em especial amônia e aminas primárias, secundárias e terciárias.

Exemplos de agentes de redução adequados são ácidos carboxílicos, tais que o ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico, e em especial os sais de ácidos carboxílicos, de um modo preferido os sais de metal alcalino, metal alcalino terroso, amônio e alquil amônio C_{1-10}, ácido fosforoso ou hipofosforoso, os sais do ácido fosforoso ou hipofosforoso, e em especial os sais de metal alcalino ou de metal alcalino terroso, alcanóis C_{1-10}, tais que metanol, etanol e isopropanol, açúcares, tais que aldoses e cetoses sob a forma de monossacarídeos, dissacarídeos e oligossacarídeos, em especial glicose, frutose e lactose, aldeídos, tais que formaldeído, compostos de boro- hidrogênio, tais que hidretos de boro, boranos, boranatos metálicos e

complexos de borano, tais que diborano, boroidreto de sódio e aminoboranos, em especial trimetilamino borano, hidrazina e alquil hidrazinas, tais que metil hidrazina, hidrogeno ditionitas e ditionitas, em especial hidrogeno ditionita de sódio e potássio, ditionitas de sódio, potássio e zinco, hidrogeno sulfetos e sulfetos, em especial hidrogeno sulfetos de sódio e potássio, sulfetos de sódio, potássio e cálcio, hidroxil amina e uréia e misturas dos mesmos.

Catalisadores adequados para a hidrogenação são, por exemplo, aqueles que compreendem, sobre um suporte composto de sílica, níquel e cobre, assim como outros metais como constituintes ativos. Tais catalisadores são descritos, por exemplo, na DE- A 26 28 987. A composição ativa destes catalisadores compreende, de um modo especial, de 40 a 80%, em peso, de níquel, de 10 a 50%, em peso, de cobre, e de 2 a 10%, em peso, de manganês.

A EP- A- 0 434 062 descreve catalisadores de hidrogenação, que são obteníveis através da redução de um precursor composto de óxidos de cobre, de alumínio e de pelo menos um outro metal selecionado a partir de magnésio, zinco, titânio, zircônio, estanho, níquel e cobalto.

Catalisadores de hidrogenação adequados são também aqueles descritos na DE 102 18 849, que compreendem de 0,1 a 10%, em peso, de cromo, calculado como Cr_2O_3, de 0,1 a 10%, em peso, de cálcio, calculado como CaO_x e de 5 a 20%, em peso de cobre, calculado como CuO, depositado sobre um material de suporte de dióxido de silício e baseado, em cada caso, no peso total do catalisador calcinado.

A DE-A- 40 21 230 expõe catalisadores de óxido de zircônio e cobre, em que a razão de átomos de cobre para átomos de zircônio, expressa como a razão em peso, é de 1:9 a 9: 1.

A DE-A- 4 028 295 descreve catalisadores de hidrogenação de cobre-manganês.

A EP-A- 55463 descreve, em uma primeira modalidade, os

catalisadores de hidrogenação, para os quais a forma óxida corresponde essencialmente à composição $Cu_aAl_bZr_cMn_dO_x$, em que aplicam-se as seguintes relações : a> 0; b> 0; c ≥ 0; d > 0; a > b/ 2; b> a/ 4; a> c; a > d; e x denota o número de íons de oxigênio requeridos por unidade de fórmula, de um modo a assegurar a neutralidade elétrica. Em ainda uma outra modalidade, o catalisador de acordo com a invenção compreende uma proporção menor de óxido de alumínio. O catalisador nesta modalidade corresponde essencialmente à composição $Cu_aAl_bZr_cMn_dO_x$, em que aplicam-se as seguintes relações: a> 0; a/ 40 ≤ b ≤ a/4; c ≥ 0; d> 0; a > c; 0,05 d ≤ a ≤ 0, 95 d e x denota o número de íons de oxigênio requeridos por unidade de fórmula, de um modo a assegurar a neutralidade elétrica.

A WO 2006/ 005505 descreve corpos de catalisador moldados, que são em particular adequados para o uso no processo de acordo com a invenção. Estes podem ser preparados através de um processo, no qual:

(i) um material óxido, que compreende óxido de cobre, óxido de alumínio e pelo menos um dos óxidos de lantânio, tungstênio, molibdênio, titânio ou zircônio, sendo preferidos os óxidos de lantânio e/ou tungstênio, é tornado disponível,

(ii) cobre metálico pulverulento, flocos de cobre, cimento pulverulento ou misturas dos mesmos ou uma mistura dos mesmos com grafita podem ser adicionados ao material óxido, e

(iii) a mistura resultante a partir de (ii) é configurada de um modo a formar uma pelota de catalisador ou um extrusado de catalisador tendo um diâmetro de/ ou uma altura h de < 6,0 mm, esferas de catalisador tendo um diâmetro d de < 6,0 mm, ou alvéolos de catalisador tendo um diâmetro celular r_z < 6,0 mm.

Dentre os óxidos de lantânio, tungstênio, molibdênio, titânio ou zircônio, o óxido de lantânio é preferido. A composição do material óxido é, de um modo geral, tal que a proporção de óxido de cobre está em uma faixa

de 40 a 90%, em peso, a proporção de óxidos de lantânio, tungstênio, molibdênio, titânio ou zircônio estando em uma faixa de 0 a 50%, em peso, e a proporção de óxido de alumínio sendo de até 50%, em peso, em cada caso, com base no peso total da soma dos constituintes óxidos acima mencionados, estes três óxidos juntos constituindo pelo menos 80%, em peso, do material óxido após calcinação e o cimento não sendo incluído como uma parte do material óxido no sentido acima.

Em uma modalidade preferida, o material óxido compreende:

(a) óxido de cobre em uma proporção em uma faixa de $50 \leq x \leq 80\%$, em peso, de um modo preferido de $55 \leq x \leq 75\%$, em peso,

(b) óxido de alumínio em uma proporção em uma faixa de $15 \leq y \leq 35\%$, em peso, de um modo preferido de $20 \leq y \leq 30\%$, em peso, e

(c) pelo menos um dos óxidos de lantânio, tungstênio, molibdênio, titânio ou zircônio, de um modo preferido de lantânio e/ ou tungstênio, em uma proporção em uma faixa de $2 \leq z \leq 20\%$, em peso, de um modo preferido de $3 \leq z \leq 15\%$, em peso,

em cada caso, com base no peso total do material óxido após a calcinação, em que $80 \leq x + y + z \leq 100$, em particular $95 \leq x + y + z \leq 100$.

Os catalisadores preferidos compreendem os metais que se seguem em forma óxida, em forma reduzida (forma elementar) ou uma combinação dos mesmos. Os metais que são estáveis em mais do que um estado de oxidação podem ser usados, de um modo completo, em um dos estados de oxidação ou em diferentes estados de oxidação:

Cu

Cu, Ti

Cu, Zr

Cu, Mn

Cu, Al

Cu, Ni, Mn

Cu, Al, pelo menos um metal adicional selecionado a partir de La, W, Mo, Mn, Zn, Ti, Zr, Sn, Ni, Co,

Cu, Zn, Zr

Cu, Cr, Ca

Cu, Cr, C

Cu, Al, Mn, se apropriado Zr.

Catalisadores particularmente preferidos compreendem os metais que se seguem:

Cu

Cu, Ti

Cu, Al

Cu, Al, La

Cu, Al, Zn

Cu, Zn, Zr

Cu, Al, Mn

Cu, Cr, C.

O material de suporte inerte, usado para os catalisadores de acordo com a invenção, pode ser virtualmente quaisquer materiais de suporte da arte antecedente, tais que aqueles que encontram uso, de um modo vantajoso, na preparação de catalisadores suportados, por exemplo, SiO_2 (quartzo), porcelana, óxido de magnésio, dióxido de estanho, carbureto de silício, TiO_2 (rutilo, anatásio), Al_2O_3 (alumina), silicato de alumínio, esteatita (silicato de magnésio), silicato de zircônio, silicato de cério, ou misturas destes materiais de suporte. Os materiais de suporte preferidos são o óxido de alumínio e o dióxido de silício. O material de suporte de dióxido de silício, usado para a preparação do catalisador, pode ser constituído pelos materiais de dióxido de silício de diferente origem e preparação, por exemplo, sílica fumigadas, ou sílicas preparadas através de meios químicos úmidos, tais que sílica géis, aerogéis, ou sílicas precipitadas (para a preparação dos materiais

de partida de SiO_2 diferentes, vide : W. Buchner; R. Schliebs; G. Winter ; K. H. Buchel; Industrielle Anorganische Chemie [Industrial Inorganic Chemistry]; 2ª Ed., págs. 532- 533, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986) .

Os catalisadores podem ser usados como corpos moldados, por exemplo sob a forma de esferas, anéis, cilindros cubos, cubóides, ou outras formas geométricas. Os catalisadores não suportados podem ser moldados através de processos usuais, por exemplo, através de extrusão, formação de comprimidos, etc. A forma dos catalisadores suportados é determinada pela forma do suporte. De um modo alternativo, o suporte pode ser submetido a um processo de moldagem, antes ou após a aplicação do(s) componente (s) cataliticamente ativo (s) . Os catalisadores podem, por exemplo, ser usados sob a forma de cilindros prensados, comprimidos, pelotas, rodas de trem, anéis, estrelas ou extrusados, tais que extrusados sólidos, extrusados polilobais, extrusados ocos e alvéolos ou outros corpos geométricos.

As partículas de catalisador possuem, de um modo geral, uma média de diâmetro (maior) de a partir de 0,5 a 20 mm, de um modo preferido de 1 a 10 mm. Isto inclui, por exemplo, os catalisadores sob a forma de comprimidos, por exemplo com um diâmetro de a partir de 1 a 7 mm, de um modo preferido de 2 a 6 mm, e com uma altura de 3 a 5 mm, dos anéis com, por exemplo, um diâmetro externo de 4 a 7 mm, de um modo preferido de 5 a 7 mm, altura de 2 a 5 mm e um diâmetro oco de 2 a 3 mm, ou extrusados de comprimento de diâmetro diferentes de, por exemplo, de 1,0 a 5 mm. Tais formas podem ser obtidas, de um modo em si conhecido, através da formação de comprimidos ou extrusão. Para este fim, auxiliares usuais, tais que, por exemplo, lubrificantes, tais que grafita, óxido de polietileno, celulose ou ácidos graxos (tais que o ácido esteárico), e/ ou auxiliares de moldagem e agentes reforçadores, tais que fibras de vidro, amianto ou carbureto de silício, podem ser adicionados à composição do catalisador.

Uma modalidade específica de catalisadores suportados é aquela de catalisadores revestidos. Os catalisadores revestidos são também, de um modo preferido, adequados para o processo de acordo com a invenção. Os catalisadores revestidos compreendem uma composição catalítica, aplicada em uma forma de revestimento a um suporte. Eles podem estar presentes sob a forma de esferas, anéis, cilindros, cubos, cubóides, ou de outras formas geométricas. Independentemente do tipo e da composição do material cataliticamente ativo, as partículas de catalisador revestido podem, em princípio, ser providas através do contato do suporte com um aglutinante líquido e a composição cataliticamente revestida, aplicação de uma camada da composição ao suporte, e então, se apropriado, remoção parcial do aglutinante. De um modo a que sejam providas as partículas de catalisador, o material cataliticamente ativo é aplicado, de um modo efetivo, em sua forma cataliticamente ativa acabada, por exemplo como um óxido misto calcinado. Processos adequados para a preparação de catalisadores revestidos são descritos, por exemplo, na DE- A- 2909 671 e na EP- A- 714 700. De acordo com o último processo, o suporte é primeiramente umedecido com o aglutinante líquido e então uma camada da composição de catalisador ativa é aderida sobre a superfície do corpo do suporte umectada através do contato com uma composição de catalisador ativa, finamente dividida, seca, e então o aglutinante líquido é parcialmente removido, se apropriado. Em uma modalidade específica, os estágios de umectação do suporte, de contactação com a composição de catalisador e de remoção do aglutinante líquido são repetidos uma vez, ou mais de uma vez, até que a espessura de camada desejada do catalisador revestido tenha sido alcançada.

Uma outra modalidade específica dos catalisadores suportados é aquela de catalisadores preparados através de processos de impregnação. Para este fim, os componentes de catalisador cataliticamente ativos ou os compostos precursores dos mesmos, podem ser aplicados ao material de

suporte. De um modo geral, o material de suporte é impregnado através da aplicação de soluções salinas aquosas dos componentes, por exemplo, soluções aquosas de seus halogenetos, sulfatos, nitratos, etc. O componente de cobre pode, por exemplo, ser também aplicado ao material de suporte sob a forma de uma solução aquosa de seus sais do complexo de amina, por exemplo como uma solução de $[Cu(NH_3)_4SO_4$ ou como uma solução de $[Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$, se apropriado, na presença de carbonato de sódio. Será apreciado que é também possível usar complexos de cobre-amina, outros que aqueles mencionados, a título de exemplo, para a preparação de catalisador com o mesmo sucesso.

O material de suporte pode, em princípio, ser impregnado com os compostos precursores dos componentes cataliticamente ativos, em um estágio ou em uma pluralidade de estágios. A impregnação pode ser efetuada em um aparelho de impregnação convencional, por exemplo, em tambores de impregnação. Após a secagem e/ ou a calcinação, o catalisador acabado é então obtido. Os corpos de catalisador moldados impregnados podem ser secados de um modo contínuo ou em batelada, por exemplo em um forno de correia ou de bandeja. A secagem pode ser efetuada sob pressão atmosférica ou sob pressão reduzida. Em adição, a secagem pode ser efetuada em uma corrente gasosa, por exemplo, em uma corrente de ar ou em uma corrente de nitrogênio. De acordo com a pressão empregada, a secada é efetuada, de um modo geral, em temperatura de a partir de 50 a 200°C, de um modo preferido de 80 a 150°C. O catalisador, que pode ser sido anteriormente secado, é calcinado, de um modo geral, em temperaturas de a partir de 200 a 800°C, de um modo preferido de 500 a 700°C . A calcinação pode, tal como a secagem, ser efetuada em um modo contínuo ou em batelada, por exemplo em um forno de correia ou de bandeja. A calcinação pode ser efetuada sob pressão atmosférica ou sob pressão reduzida e/ ou em uma corrente de gás, por exemplo em uma corrente de ar ou em uma corrente de hidrogênio. Um

tratamento prévio com hidrogênio ou com gases compreendendo hidrogênio, de um modo geral sob condições que correspondem às condições de hidrogenação, serve para pré- reduzir / ativar o catalisador de hidrogenação. O catalisador pode, no entanto, ser também reduzido *in situ* ou sob as condições estabelecidas na hidrogenação, de um modo preferido sob pressão (por exemplo, em uma pressão de hidrogênio de cerca de 100 a cerca de 325 bar).

Na hidrogenação, a glicerina e o 1,2- propanodiol resultantes estão presentes, de um modo preferido, em fase líquida.

Os catalisadores podem, por exemplo, estar dispostos em um leito fixo ou ser usados sob a forma de uma suspensão. hidrogenação pode, deste modo, ser executada, por exemplo, em um modo de gotejamento ou em um modo de fase líquida. Para a hidrogenação em fase líquida, os catalisadores são usados, de um modo preferido, em uma forma finamente dividida, por exemplo, como um pó, em suspensão. No caso de hidrogenação da fase de gotejamento, os catalisadores são dispostos, de um modo preferido, sob a forma de corpos moldados como acima descrito, por exemplo, sob a forma de cilindros prensados, comprimidos, pelotas, rodas de trem, anéis, estrelas ou extrusados, tais que extrusados sólidos, extrusados polilobais, extrusados ocos e alvéolos. O hidrogênio em excesso é preferivelmente circulado, em cujo caso uma pequena porção pode ser descarregada como um gás de descarga, de um modo a que as substâncias inertes sejam removidas. Neste caso, é possível usar um reator ou uma pluralidade de reatores, que podem ser conectados em séries ou em paralelo, um com o outro.

A temperatura na hidrogenação no estágio b) é, de um modo preferido, de 100 a 320°C, mais preferivelmente de 150 a 300°C, e de um modo especial de 175 a 250°C.

A razão molar de hidrogênio para glicerina é, de um modo preferido, de 1: 1 a 500:1, mais preferivelmente de 1,1:1 a 100:1.

A velocidade espacial horária em um modo contínuo é, de um

modo preferido, de 0,1 a 1 kg, mais preferivelmente de 0,2 a 0,6 kg, de um modo especial de 0,3 a 0,6 kg de glicerina a ser hidrogenado por kg (catalisador) por hora.

A conversão, com base na glicerina, é, de um modo preferido, de pelo menos 80%, em especial de pelo menos 85%. A seletividade baseada em 1,2- propanodiol no processo de acordo com a invenção é, de um modo preferido, de pelo menos 85%, mais preferivelmente de pelo menos 90%. Em muitos casos, seletividades ainda mais altas, de até 95% e mais altas podem ser alcançadas.

A hidrogenação é efetuada apropriadamente, de um modo contínuo. Em uma modalidade específica do processo de acordo com a invenção, a corrente contenda glicerina é submetida no estágio b) a uma hidrogenação contínua em pelo menos dois reatores de hidrogenação (por exemplo, 2, 3 ou mais do que 3), conectados em série. Isto permite uma remoção particularmente vantajosa do calor de hidrogenação, que é gerado. Isto também possibilita uma hidrogenação substancialmente completa da glicerina simultaneamente com boa seletividade, baseada no 1,2 - propanodiol desejado. Em adição, uma quantidade menor de catalisador, comparada a processos conhecidos a partir da arte anterior e/ou um rendimento de espaço-tempo superior são, deste modo, proporcionados.

Quando a hidrogenação é efetuada, de um modo contínuo, em pelo menos dois reatores de hidrogenação conectados em série, cada reator pode possuir uma ou mais zonas de reação no interior do reator. Os reatores podem ser reatores idênticos ou diferentes. Estes podem, por exemplo, em cada caso, possui características de mistura idênticas ou diferentes e/ ou ser divididos, uma vez ou mais do que uma vez, por dispositivos internos. Os reatores com taxa de pressão adequados para a hidrogenação são conhecidos daqueles versados na arte. Estes incluem, de um modo geral, os reatores usuais para as reações de gás-líquido, por exemplo, reatores tubulares,

reatores de feixe de tubo, reatores de circulação de gás, reatores de borbulhamento, reatores de circuito fechado, tanques agitados (que podem ser também configurados como cascatas de tanque agitado), reatores de elevação de ar,etc.

Os diferentes reatores podem ser operados em um modo de leito fixo ou em um modo de suspensão. O modo de leito fixo é preferido.

Quando a hidrogenação é executada em pelo menos dois reatores de hidrogenação conectados em série, o primeiro reator de hidrogenação possui, de um modo preferido, uma corrente conduzida em um circuito externo (corrente de circulação externa, circulação de líquido) . Quando uma cascata de reator composta de mais do que dois (por exemplo, de 3 ou mais do que 3) reatores conectados em série é usada para a hidrogenação no estágio b), preferivelmente todos os reatores conectados em série, exceto no último, possuem uma corrente conduzida em um circuito externo. A reação no último dos reatores conectados em série é efetuada, preferivelmente de um modo adiabático. No contexto da presente invenção, este termo é usado em um sentido técnico, e não em um sentido físico químico. Deste modo, a mistura da reação experimenta, de um modo geral, um aumento de temperatura à medida que ela flui através do último reator, devido à reação de hidrogenação exotérmica. Uma reação adiabática é entendida como compreendendo um procedimento, no qual a quantidade de calor liberada na hidrogenação é absorvida pela mistura da reação no reator e nenhum resfriamento pelo aparelho de resfriamento é empregado. O calor da reação é deste modo removido a partir do segundo reator com a mistura da reação, à parte de um conteúdo residual, que é liberado a partir do reator para o meio ambiente como um resultado da condução térmica natural e da emissão de calor. O último reator é operado, de um modo preferido, em um passo constante.

Em uma modalidade preferida, para a hidrogenação o estágio

b), dois reatores de leito fixo, conectados em série, são usados. O primeiro reator de hidrogenação possui, de um modo preferido, uma corrente conduzida em um sistema de circulação externo. Além disso, a reação é preferivelmente executada de um modo adiabático no segundo reator. O segundo reator é, de um modo preferido, operado em um passo constante.

A descarga da hidrogenação consiste essencialmente de 1,2-propanodiol. Outros constituintes incluem metanol, etanol, n- propano, isopropanol, 1,3-propanodiol, glicerina, etileno glicol e água. A descarga de hidrogenação pode subsequentemente ser processada através de processos usuais, conhecidos daqueles versados na arte. Exemplos adequados são os processos térmicos, de um modo preferido os processos de destilação, adsorção, troca iônica, processos de separação por membrana, cristalização, extração ou uma combinação de dois ou mais destes processos. A descarga de hidrogenação é, de um modo preferido, processada através de destilação. Para este propósito, os processos de destilação adequados são os processos de destilação usuais, conhecidos daqueles versados na arte. Aparelhos adequados para o processamento destilativo compreendem as colunas de destilação, tais que as colunas de bandeja, que podem ser providas com tampas de borbulhamento, placas de peneira, bandejas de peneira, compactações estruturadas, dispositivos internos, válvulas, extratores laterais, etc. Especialmente adequadas são as colunas de parede divisórias, que podem ser providas com extratores laterais, linhas de reciclo,etc. Para a destilação, é possível suar uma combinação de duas ou mais do que duas colunas de destilação. São também adequados evaporadores, tais que evaporadores de filme delgado, evaporadores de filme cadente, evaporadores Sambay, etc., e combinações dos mesmos. A glicerina ainda presente na descarga de hidrogenação pode, se apropriado após a remoção destilativa, ser reciclado ao estágio de hidrogenação.

A invenção é ilustrada em detalhes, com referência aos

exemplos não- restritivos que se seguem.

Exemplos

A carga de alimentação usada para os testes de varredura de catalisador foi a glicerina das classes de glicerina puro e glicerina farmacêutico de JCN Biodiesel Neckermann GmbH. A Tabela 1 apresenta dos dados de análise da glicerina farmacêutico usado.

A carga de glicerina e a descarga da reação são analisados através de cromatografia gasosa (dados em área % de CG) .

Instrumento:	Autocoletor HP 5890-2
Faixa :	2
Coluna :	ZB5 30 m; espessura de filme 0,2 mm
Volume da amostra :	0,2 µl
Gás veículo:	hélio
Vazão :	100 ml/ minuto
Temperatura do injetor :	290 °C
Detector :	FID
Temperatura do detector:	300°C
Programa de temperatura:	150- 280°C a 15°C/ minuto; tempo de corrida total, 10 minutos

Tabela 1: Análise do glicerina farmacêutica

Água	Cloreto	Enxofre	Conteúdo de Glicerina	Número de Hidrólise
[%]	[ppm]	[ppm]	[% área corr.]	[mg KOH/g]
0,09	< 1	< 0,1	99,8	1,4

Catalisadores de cobre de várias composições foram testados (vide Tabela 2)

Tabela 2: Revisão dos catalisadores testados

Designação	Composição
A	67% CuO; 5% La_2O_3; Al_2O_3 (ad 100%) + 15% Cu
B	43% CuO; 18% MgO; 0.8% Cr_2O_3; 1% ZnO; 35% SiO_2
C	40% CuO; 40% ZnO; 20% Al_2O_3
D*	40% CuO; 40% ZnO; 20% Al_2O_3
E	61% CuO; 39% Al_2O_3
F	70% CuO; 24.5% ZnO; 5.5% Al_2O_3
G	13% CuO; 7% CaO; 80% SiO_2
H	55% CuO/Al_2O_3
I	55% CuO/Al_2O_3 (parecido com H, mas reduzido)
K	25% CuO/SiO_2
L	16% CuO/Al_2O_3/ZnO
M	13% CuO/28% CoO/28% NiO/31% ZrO_2
N	70% CuO/24.5% ZnO/5.5% Al_2O_3
O	100% Cu (Raney-Cu)**
P	40% Cu/TiO_2

*análogo ao catalisador C; mas temperatura de calcinação mais alta
** de Aldrich

Exemplos 1 e 2: hidrogenação contínua em uma pressão do reator de 60 bar

O sistema usado para a hidrogenação consiste de um reator de leito fixo de 100 ml, que foi provido com um sistema de circulação líquido e que está concentrado em série a um segundo reator de leito fixo, que é operado em passos contínuos. Se requerido, o sistema de circulação de líquido do primeiro reator pode ser ligado. Todas as plantas são produzidas de metal e designadas para uma pressão operacional de até 250 bar. Sob o controle de balança, a solução de glicerina (aquosa, 90%) é dosada, de um modo contínuo, ao interior do reator e é reagida com hidrogênio, de um modo a fornecer o objetivado sob as condições definidas (pressão, temperatura, velocidade espacial horária). O hidrogênio é suprido a partir de garrafas de aço inoxidável de 50 l, e é comprimido à pressão requerida, com um compressor operado a ar comprimido. A pressão de reação desejada é ajustada com a corrente de gás de descarga, através de um regulador de pressão, e a quantidade de hidrogênio requerida é alimentada ao interior do reator, sob o controle de fluxo, por meio de um medidor de fluxo de massa. A descarga do reator líquida é descarregada através de uma bomba de HPLC, sob controle de

nível, e coletada e analisada em um vaso de descarga. Em todos os testes, o catalisador manteve-se estável, e não houve perda de catalisador como um resultado do lixiviamento ocorrido.

Tabela 3: Parâmetros de Reação:

Exemplo N°	1	2
Temperatura [°C]	198	198
Pressão [bar]	60	60
Catalisador	A	A
Tempo de Corrida [h]	72	96
CHSV [kg/l*h]	0,24	0,16
Alimentação [g/h]	26,7	17,8
LR [g/h]	1300	1300

CHSV = velocidade espacial horária
LR = reciclo de líquido (circulação)

Tabela 4: Análise de CG

Produto do Exemplo [área%]	1	2
metanol	0,26	0,3
2-propanol	0,13	0,18
1-propanol	1,28	1,71
etileno glicol	1,95	2,25
1,2-propanodiol	83,68	86,4
glicerina	12,52	8,87
conversão	87,48	91,13

Exemplos 3 a 7:

(Exemplos comparativos com glicerina tendo um conteúdo de água de 50% em peso)

Para a reação, um aparelho composto de 16 reatores operados independentemente "Slurry Phase" de AMTEC é usado, o qual permite um desempenho paralelo de vários testes de hidrogenação. Cada reator possui um volume de 15 ml, é agitado magneticamente, e é designado para uma temperatura máxima T_{max} de 250°C e uma pressão máxima P_{max} de 95 bar. Em cada caso, uma suspensão de 0,1 g de catalisador P (40% de Cu/ TiO_2) é usada. Cada reator é carregado com 20 bar de nitrogênio 5 vezes e então descomprimido para 5 bar. O catalisador é então previamente tratado com hidrogênio durante 10 horas, e então 5 ml de uma solução de glicerina aquosa a 50% são adicionados e a mistura é hidrogenada durante 10 horas. Para este

fim, a temperatura é aumentada até que a temperatura final seja alcançada, enquanto sob agitação, e o hidrogênio é adicionado até que seja alcançada uma pressão final de 95 bar. A pressão e a temperatura são mantidas constantes durante a hidrogenação. Quando completada a reação, os reatores são descomprimidos e deixados resfriar à temperatura ambiente. A descarga da reação é analisada através de CG, tal como descrito acima.

Tabela 5:

Ex. No.	Temp. [°C]	% área CG					% de Conversão	% de Seletividade de 1,2-PDO
		EtOH	PrOH	Hidroxiac.	1,2-PDO	Glic.		
3	220	0,74	0,74	0,18	25,67	70,02	29,98	85,62
4	205	0,02	0,01	0,05	7,29	90,40	9,60	76,01
5	190	0,01	0,00	0,00	1,82	94,66	5,34	34,16
6	175	0,01	0,00	0,00	0,76	96,19	3,81	19,84
7	160	0,01	0,00	0,00	0,21	97,29	2,71	7,62

EtOH = etanol
PrOH = propanol
Hidroxiac. = hidroxiacetona
1,2- PDO = 1,2- propanodiol
Glic. = glicerina

Exemplos 8 a 19:

(Exemplos comparativos com glicerina tendo um conteúdo de água de 50% em peso)

Sob as condições especificadas para os exemplos 3 a 7, os testes de hidrogenação compilados na Tabela 6 foram executados, em cada caso, com 0,1 g de diferentes catalisadores.

Tabela 6:

Ex. No.	Cat.	Quantidade de cat. [g]	T[°C]	% área de CG					% de Conversão	Seletividade de 1,2-PDO
				EtOH	PrOH	Hidroxiac.	1,2-PDO	Glic.		
8	P	0,1	220	0,88	0,77	0,03	30,83	59,75	40,25	76,61
9	E	0,1	220	1,23	0,59	0,23	9,48	85,31	14,69	64,50
10	M	0,1	220	0,37	1,07	0,02	31,17	56,17	43,83	71,10
11	H	0,1	220	0,06	0,03	0,13	53,38	45,55	54,45	98,04
12	N	0,1	220	0,09	0,50	0,47	23,65	67,94	32,06	73,77
13	E	0,1	190	0,01	0,00	0,18	2,77	93,53	6,47	42,81
14	M	0,1	190	1,94	0,00	0,01	3,87	87,72	12,28	31,52
15	H	0,1	190	0,01	0,00	0,14	9,37	88,76	11,24	83,35
16	P	0,1	160	0,04	0,00	0,12	1,95	95,78	4,22	46,22
17	E	0,1	160	0,00	0,00	0,12	1,56	96,33	3,67	42,43
18	M	0,1	160	7,08	0,00	0,00	1,42	88,12	11,88	11,92
19	H	0,1	160	0,00	0,00	0,15	2,92	94,15	5,85	49,94

T = temperatura

EtOH = etanol
PrOH = propanol
Hidroxiac. = hidroxiacetona
1,2- PDO = 1,2- PDO
Glic. = glicerina

Exemplos 20 a 22:

(Catalisador de Cu em um reator de leito contínuo com reciclo)

Uma suspensão de 70 ml de catalisador P (40% de Cu/ TiO_2) é inserido no interior do reator. O reator é purgado com nitrogênio e então o catalisador é tratado com hidrogênio. Uma solução de glicerina aquosa a 90%, em uma quantidade de 31,11 g/h, é então adicionada, de um modo contínuo, ao reator. É estabelecido o reciclo desejado (vide Tabela 7) . A carga de catalisador resultante é de 0,4 kg de glicerina/ 1 x h^{-1}. A descarga de catalisador é analisada através de CG, tal como acima descrito.

Tabela 7:

Ex. No.	Tempo [h]	T [°C]	Pressão p [bar]	Reciclo [g/h]	% área de CG						% de Conversão	% de seletividade de 1,2- PDO
					EtOH	PrOH	Hidroxiac.	1,2-PDO	EG	Glic		
20	127	217	40	155	0,13	0,35	0,66	81,14	0,00	15,30	84,70	95,80
21	141	217	40	155	0,51	0,70	0,68	76,14	0,00	18,82	81,18	93,80
22	213	217	100	156	0,66	0,43	0, 30	83,40	0,06	13,94	86,06	96,91

T = temperatura
EtOH = etanol
PrOH = propanol
EG = etilenoglicol
Hidroxiac. = hidroxiacetona
1,2- PDO = 1,2- propanodiol
Glic. = glicerina

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de 1,2-propanodiol, caracterizado pelo fato de que:

a) é provida uma corrente contendo glicerina tendo um conteúdo de água de menos do que 20%, em peso, e

b) a corrente contendo glicerina é submetida a uma hidrogenação, na presença de um catalisador de cobre heterogêneo, em uma pressão de menos do que 100 bar, o catalisador compreendendo os seguintes metais em forma oxida, forma reduzida (forma elementar) ou uma combinação dos mesmos: Cu, Al, pelo menos um outro metal selecionado de La, W, Mo, Ti, Zr.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo glicerina é submetida no estágio b) a uma hidrogenação em uma pressão em uma faixa de 30 a 99 bar, de um modo preferido em uma pressão em uma faixa de 60 a 96 bar.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo glicerina é submetida no estágio b) a uma hidrogenação em uma pressão em uma temperatura de 100 a 320°C .

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que uma corrente contendo glicerina, que é obtida na preparação de ésteres alquílicos de ácido graxos superiores através da transesterificação de triglicerídeos de ácido graxo, é provida no estágio a).

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo glicerina possui um conteúdo de água de, no máximo, 18%, em peso, de um modo preferido de, no máximo, 15%, em peso, em especial de, no máximo, 10%, em peso.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 4, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo glicerina é essencialmente anidra.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo glicerina é submetida no estágio a) a um processamento através de pelo menos um processo de processamento, que é selecionado a partir de processamento térmico, adsorção, troca iônica, separação por membrana, cristalização, extração ou uma combinação de dois ou mais destes processos.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a

corrente contendo glicerina é submetida no estágio a) a uma destilação para reduzir o conteúdo de água e/ ou para remover os componentes que prejudicam a hidrogenação catalítica.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a

corrente contendo glicerina é submetida no estágio a) a uma dessufurização catalítica, de um modo opcional na presença de hidrogênio, de um modo a reduzir o conteúdo de compostos de enxofre, de um modo especial de compostos de enxofre aromáticos.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo glicerina é contatada no estágio a) com pelo menos um adsorvente, de um modo a remover os componentes que prejudicam a hidrogenação catalítica.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o adsorvente compreende pelo menos um componente capaz de ser usado como um catalisador de hidrogenação no estágio b).

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a provisão da corrente contendo glicerina no estágio a) compreende os estágios que se seguem:

a1) prover uma mistura de partida contendo gordura e/ ou óleo,

a2) transesterificar os triglicerídeos de ácido graxo presentes na mistura de partida com pelo menos um monoálcool C_{1-9} e opcionalmente esterificar os ácidos graxos livres, presentes na mistura de partida, de um modo a formar uma mistura de esterificação,

a3) separar a mistura de esterificação, de um modo a obter pelo menos uma fração enriquecida em ésteres monoalquílicos C_{1-9} e pelo menos uma fração enriquecida em glicerina liberado na transesterificação,

a4) opcionalmente purificar a fração enriquecida em glicerina.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador usado no estágio b) compreende os seguintes metais: Cu, Al, La.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrogenação no estágio b) compreende pelo menos 23%, em peso, preferivelmente pelo menos 35%, em peso, de cobre, em uma forma óxida e/ ou elementar, com base no peso total do catalisador.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo glicerina é submetida no estágio b) a uma hidrogenação contínua em pelo menos dois reatores de hidrogenação conectados em série.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que dois leitos de reator fixos, conectados em série, são usados para a hidrogenação no estágio b).

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o primeiro reator de hidrogenação possui uma corrente a partir da zona de reação, conduzida em um circuito externo.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 e 17, caracterizado pelo fato de que a reação no segundo reator é executada

de um modo adiabático.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o segundo reator é operado em um passo contínuo.