



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

(11) PI 0815971-8 B1

(22) Data do Depósito: 29/08/2008

(45) Data de Concessão: 24/10/2017



(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 07115460.3

(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): JOCHEM HENKELMANN; ROMAN PROCHAZKA; OLIVER BEY; STEPHAN MAURER; JOCHEN STEINER; HEIKO URTEL; GERHARD THEIS; PETER WAHL; PETRA MAIER; GEORG MEHRL

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE 1,2-PROPANODIOL”

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

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 biogênicas 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.

5 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
10 um excesso considerável. De um modo específico para a hidrogenação de glicerina, catalisadores de cobalto ou cobre ativados por Cr são usados.

A DE-PS-541 362 descreve um processo para a hidrogenação de compostos polióxí. Por exemplo a glicerina, na presença de catalisadores em temperaturas elevadas, acima de 150°C, e sob pressão elevada. De um
15 modo específico, a hidrogenação de glicerina com um catalisador de níquel, 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
20 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
25 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
5 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 contendo glicerina a partir da produção de biodiesel e as medidas para o
10 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-etanodiol, na presença de um catalisador de Cu/ Zn , em uma temperatura de pelo menos
15 200°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 contendo
20 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
25 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 descreve um processo para a preparação de 1,2- propanodiol, no qual uma corrente contendo 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.

Constitui um objeto da presente invenção prover um processo aperfeiçoado para a preparação de 1,2-propanodiol. Por exemplo, os processos conhecidos apresentam ainda a necessidade de aperfeiçoamento com relação à hidrogenação substancialmente completa da glicerina, tendo ao mesmo tempo, uma boa seletividade, com base no 1,2- propanodiol desejado. Em adição, muitos processos conhecidos na arte anterior podem requerer quantidades relativamente grandes de catalisador ou possuir um rendimento de espaço- tempo muito baixo. O processo de acordo com a invenção deve, de um modo mais particular, ser também adequados para o processamento adicional de correntes de glicerina obtidas em escala industrial, tal como obtido na transesterificação de triglicerídeos de ácido graxo, de um modo a preparar os ésteres alquílicos de ácidos graxos superiores.

A invenção refere-se, portanto, a um processo para preparar

1,2- propanodiol, no qual:

a) uma corrente contendo glicerina é provida, e

b) a corrente contendo glicerina é submetida a uma hidrogenação contínua em dois reatores de hidrogenação, conectados em série, na presença de um catalisador de cobre heterogêneo, a conversão no primeiro reator sendo de pelo menos 80%, com base no conteúdo de glicerina.

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

De acordo com a invenção, a hidrogenação é efetuada, de um modo contínuo, em n reatores de hidrogenação, conectados em série. Cada reator pode ter 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, por dispositivos internos.

Reatores com taxa de pressão adequada para a hidrogenação são conhecidos daqueles versados na arte. Estes incluem, os reatores geralmente convencionais para reações de gás -líquido, por exemplo, reatores tubulares, reatores de feixe de tubo, reatores de circulação de gás, colunas de borbulhamento, reatores de circuito fechado, tanques agitados (que podem ser também configurados como cascatas de tanque agitado), reatores de elevação de ar, etc.

O processo de acordo com a invenção usando catalisadores heterogêneos pode ser executado em um leito fixo ou em um modo de suspensão. O método de leito fixo pode ser executado, por exemplo, no modo de fase líquida ou no modo de gotejamento. Os catalisadores são dispostos, de um modo preferido, como corpos moldados como abaixo 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, extrusados alveolares, etc.

No modo de suspensão, são usados igualmente catalisadores heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos são usados, de um modo usual, em um estado finamente distribuídos e estão presentes, de um modo
5 finamente suspenso, no meio de reação.

Catalisadores heterogêneos adequados e processos para a sua preparação são descritos, em detalhe, abaixo.

Na hidrogenação em um leito fixo, é usado pelo menos um reator, em cujo interior está disposto um leito fixo, através do qual o meio de
10 reação flui. O leito fixo pode ser formado a partir de um leito único ou de uma pluralidade de leitos. Cada leito pode ter uma ou mais zonas, pelo menos uma das zonas compreendendo um material ativo como um catalisador de hidrogenação. Cada zona pode possuir um ou mais materiais cataliticamente ativos diferentes e/ ou um ou mais materiais inertes. Diferentes zonas podem
15 ter, cada qual, composições idênticas ou diferentes. É também possível prover uma pluralidade de zonas cataliticamente ativas, que são separadas uma da outra, por exemplo, através de leitos inertes. As zonas individuais podem também possuir atividades catalíticas diferentes. Para este fim, materiais cataliticamente ativos diferentes podem ser usados e/ ou um material inerte
20 pode ser adicionado a pelo menos uma das zonas. O meio de reação, que flui através do leito fixo, de acordo com a invenção, compreende pelo menos uma fase líquida. O meio da reação pode também adicionalmente compreender uma fase gasosa.

Os reatores usados na hidrogenação em suspensão são, de um
25 modo especial, aparelhos de circuito fechados, tais que circuitos fechados de jato ou circuitos fechados de propulsor, tanques agitados, que podem ser também configurados como cascatas de tanque agitado, colunas de borbulhamento ou reatores de elevação de ar.

É preferido efetuar a hidrogenação contínua no estágio b), em

pelo menos três reatores de leito fixo, conectados em série. Os reatores são, de um modo preferido, operados em um fluxo paralelo. As correntes de alimentação podem ser alimentadas ou a partir do topo ou a partir do fundo.

5 Na hidrogenação, a glicerina e o 1,2- propanodiol resultante estão preferivelmente presentes na fase líquido.

A temperatura na hidrogenação no estágio b) em todos os reatores é, de um modo geral, de cerca de 150 a 250°C, em especial de 170 a 230°C.

10 Se desejado, uma temperatura diferente pode ser estabelecida no segundo reator daquela do primeiro reator. Em uma modalidade específica, o segundo reator é operado com uma temperatura mais elevada do que a do primeiro reator. Em adição, o primeiro e/ ou segundo reator pode ter duas ou mais zonas de reação com temperaturas diferentes. Por exemplo, uma temperatura diferente, preferivelmente uma temperatura mais alta, pode ser
15 estabelecida na segunda zona de reação daquela da primeira zona de reação, ou uma temperatura mais alta do que na zona de reação a montante pode ser estabelecida em cada zona de reação a jusante, de um modo a que seja alcançada uma conversão substancialmente completa na hidrogenação.

20 A pressão da reação no estágio b) é preferivelmente, em todos os reatores, de um modo geral de cerca de 30 a cerca de 300 bar, de um modo mais preferido de 60 a 250 bar, e de um modo especial de 140 a 250 bar.

Se desejado, uma pressão diferente pode ser estabelecida no segundo reator, daquela do primeiro reator. Em uma modalidade específica, o segundo reator é operado com uma pressão mais alta do que o primeiro reator.

25 O hidrogênio requerido para a hidrogenação pode ser alimentado ao interior do primeiro e, se apropriado, adicionalmente ao segundo reator. É preferido alimentar o hidrogênio apenas ao interior do primeiro reator. A quantidade de hidrogênio alimentada ao reator decorre da quantidade de hidrogênio consumida na reação de hidrogenação e de qualquer

quantidade de hidrogênio descarregada com o gás de saída. A razão molar de hidrogênio para glicerina é, de um modo preferido, de 1:1 a 500:1, de um modo especial de 1,1: 1 a 100:1. O hidrogênio é usado, de um modo preferido, em um excesso estequiométrico de a partir de cerca de 2 a 25 mol %
5 %, de um modo mais preferido de 5 a 15 mol %, com base na glicerina.

A velocidade espacial horária do catalisador em um modo contínuo é, de um modo preferido, de 0,05 a 1 kg, de um modo mais preferido de 0,1 a 0,5 kg, e de um modo especial de 0,1 a 0,3 kg de glicerina para ser hidrogenado por kg (catalisador) por hora.

10 A conversão no primeiro reator, com base na glicerina presente na corrente contendo glicerina é, de um modo preferido, de pelo menos 85%, de um modo mais preferido de pelo menos 90%, e de um modo especialmente preferido de pelo menos 92%. O conteúdo de glicerina convertido no primeiro reator pode ser controlado, por exemplo, através do
15 volume do reator e/ ou do período de tempo de residência no primeiro reator. A conversão de glicerina total no estágio b) , com base na glicerina presente na corrente contendo glicerina, é preferivelmente de pelo menos 97%, mais preferivelmente de pelo menos 98%, e de um modo especial de pelo menos 99%.

20 De um modo a remover o calor da reação que é gerado na hidrogenação exotérmica, é possível prover um ou mais dos reatores com pelo menos um aparelho de resfriamento. O calor da reação pode ser removido através do resfriamento de uma corrente de circulação externa ou através do resfriamento interno de pelo menos um dos reatores. Para o resfriamento
25 interno, é também possível usar o aparelho usual para isto, de um modo geral módulos ociosos, tais que tubos de Field, bobinas de tubo, placas de trocador de calor, etc. De um modo alternativo, a reação pode ser também efetuada em um reator de feixe de tubos resfriado.

Uma cascata de reator de dois estágios é usada, de um modo

preferido, para a hidrogenação no estágio b), em que o primeiro reator de hidrogenação possui uma corrente a partir da zona de reação conduzida em um sistema de circulação externo (corrente de circulação externa, sistema de circulação líquido).

5 Quando a mistura da reação hidrogenada no segundo reator possui apenas tais baixas proporções de glicerina hidrogenado, que a exotermicidade que ocorre na reação seja insuficiente para manter a temperatura desejada no reator, o aquecimento do reator (ou das zonas de reação individuais do segundo reator) pode ser também requerido. Isto pode
10 ser efetuado de um modo análogo à remoção de calor da reação acima descrita, através do aquecimento de uma corrente de circulação externa ou através de aquecimento interno. Em uma modalidade adequada, um reator pode ser controlado por temperatura, através do uso do calor da reação a partir do primeiro reator.

15 Em adição, o calor da reação extraído a partir da mistura da reação pode ser usado para aquecer os reagentes. Por exemplo, a corrente de alimentação de glicerina ao interior do primeiro reator pode ser misturada, pelo menos parcialmente, com uma corrente de circulação externa deste reator e as correntes combinadas podem ser então conduzidas ao interior do primeiro
20 reator. Em adição, a corrente de alimentação de glicerina pode ser aquecida com o auxílio de pelo menos um trocador de calor, que é operado com o calor da hidrogenação extraído a partir de um dos dois reatores.

Em uma modalidade específica do processo, uma cascata de reator, composta de dois reatores conectados em série, é usada, em cujo caso a
25 reação é executada, de um modo adiabático, no segundo reator. No contexto da presente invenção, este termo é usado no sentido técnico e não no sentido físico químico. Deste modo, a mistura da reação experimental, de um modo geral, um aumento de temperatura à medida que flui através do segundo 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 não é empregado nenhum resfriamento pelo aparelho de resfriamento. O calor da reação é assim 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 térmica. O segundo reator é, de um modo preferido, operado em um passo constante.

Em uma modalidade, a mistura adicional pode ser efetuada em pelo menos um dos reatores usados. A mistura adicional é especialmente vantajosa quando a hidrogenação é efetuada em tempos de residência elevados da mistura da reação. Para a mistura, é possível, por exemplo, usar as correntes introduzidas ao interior dos reatores, introduzindo-as em reatores particulares através de aparelhos de mistura adequados, tais que bocais. Para a mistura, é também possível usar correntes para o reator particular, conduzidas em um sistema de circulação externo.

De um modo a completar a hidrogenação, uma descarga, que irá ainda compreender glicerina hidrogenável, é extraída, em cada caso, a partir do primeiro reator. Em uma modalidade específica, a descarga removida a partir do primeiro reator é separada em uma primeira e uma segunda subcorrentes, em cada caso a primeira corrente sendo realimentada como uma corrente de circulação ao reator, a partir do qual ela foi extraída, e a segunda subcorrente sendo alimentada ao segundo reator. A descarga pode compreender frações dissolvidas ou gasosas de hidrogênio. Em uma modalidade específica, a descarga a partir do primeiro é alimentada a um vaso de separação de gases e separada em uma fase líquida e uma fase gasosa, a fase líquida sendo separada na primeira e na segunda subcorrentes e a fase gasosa sendo alimentada, pelo menos parcialmente, ao reator a jusante. Em uma modalidade alternativa, a descarga a partir do primeiro reator é

alimentada a um vaso de separação de fase e separada em uma primeira corrente depletiva de hidrogênio líquido e uma segunda subcorrente enriquecida com hidrogênio. A primeira subcorrente é então alimentada de volta como a corrente de circulação para o primeiro reator, e a segunda corrente é alimentada ao segundo reator (como uma alimentação contendo glicerina e hidrogênio). Em uma outra modalidade alternativa, o segundo reator é carregado com hidrogênio, não através de uma alimentação hidrogenosa extraída a partir do reator a jusante, mas preferivelmente com hidrogênio fresco a partir de uma linha de alimentação separada.

10 É preferida uma modalidade do estágio de processo b), na qual:

 b1) uma alimentação contendo glicerina e hidrogênio é alimentada ao interior do primeiro reator de um sistema de reação, que consiste de um reator, com uma corrente conduzida em um sistema de circulação externo (reator de circulação) e um reator a jusante é operado em um passo constante(reator de tubo de fluxo adiabático), e convertido a uma conversão parcial, na presença de um catalisador de cobre heterogêneo.

 b2) uma descarga, que compreende hidrogênio, glicerina e 1,2-propanodiol, é extraída a partir do primeiro reator,

20 b3) a descarga é separada em uma primeira subcorrente depletiva em hidrogênio líquida e em uma segunda subcorrente enriquecida com hidrogênio,

 b4) a primeira subcorrente, após a extração de algum do calor contido, é reciclada ao interior do reator,

25 b5) a segunda subcorrente é alimentada ao interior do segundo reator e adicionalmente convertida na presença de um catalisador de cobre heterogêneo.

 A variante do processo acima descrito é adequada, de um modo particularmente vantajoso, para controlar a temperatura da reação e a

transferência de calor entre o meio de reação, delimitando as paredes do aparelho e o meio ambiente. Um outro meio para controlar o equilíbrio térmico consiste em regular a temperatura de admissão da alimentação contendo glicerina. Por exemplo, uma temperatura mais baixa da alimentação que é introduzida, conduz, de um modo geral, a uma remoção aperfeiçoada do calor de hidrogenação. Quando a atividade do catalisador declina, a temperatura de admissão pode ser selecionada em um nível mais alto, de um modo a que seja alcançada uma taxa de reação mais alta e a que, deste modo, seja compensada a atividade de catalisador declinante. De um modo vantajoso, o período de vida útil do catalisador usado pode, de um modo geral, ser prolongado deste modo.

A primeira subcorrente é, de um modo geral, reciclada quimicamente inalterada ao interior do sistema de reação. Se desejado, a temperatura e/ ou a pressão antes do reciclo podem ser ajustadas a valores desejados. A primeira subcorrente pode ser alimentada ao interior do primeiro reator, junto com a corrente contendo glicerina, ou separadamente a partir desta. A razão, em peso, da primeira subcorrente alimentada ao interior de um reator para a corrente contendo glicerina está, de um modo preferido, em uma faixa de a partir de 1:1 a 50:1, e de um modo mais preferido de 2:1 a 30:1.

Em uma modalidade específica, o calor é também extraído a partir da segunda subcorrente antes da entrada ao interior do segundo reator. Para este fim, um trocador de calor usual pode ser usado, o qual possibilita a reutilização da quantidade de energia obtida em um outro ponto do processo, por exemplo na separação da descarga da reação a partir do segundo reator.

A Figura 1 apresenta o diagrama de uma cascata de reator em três estágios, adequada para a execução do processo de hidrogenação, omitindo a reprodução de detalhes que não são relevantes para a ilustração da invenção, devido a razões de clareza. A planta compreende um primeiro reator de hidrogenação (1), e um segundo reator de hidrogenação (8). O reator

de hidrogenação (1) é designado como um reator de circulação, e o reator de hidrogenação (8) como um reator de tubo de fluxo adiabático. O gás de hidrogênio é introduzido, sob pressão, ao interior do reator (1), através da tubulação (2). Uma corrente contendo glicerina é introduzida ao interior do reator (1) através da tubulação (3). Uma descarga é extraída a partir do reator (1) através da tubulação (4) e da bomba (5), alimentada ao vaso de separação de fase (10). A fase líquida obtida no vaso de separação (10) é resfriada no trocador de calor (6) e, como a corrente de circulação (7), alimentada de volta ao reator (1). O vaso de separação de fase (10) pode, conforme mostrado, ser designado separadamente ou alternativamente integrado ao interior do reator (1). No vaso de separação de fase (1), uma corrente adicional (11), que compreende frações gasosas e líquidas, é removida e alimentada através da linha separada (11) ao reator (8). Em uma outra modalidade alternativa, o reator (8) é carregado com hidrogênio, não através de uma alimentação extraída a partir do reator (1), mas preferivelmente com hidrogênio fresco, através de uma linha de alimentação separa. O produto de hidrogenação deixa o reator (8) através da tubulação (9).

As correntes contendo glicerina adequadas para o uso no processo de acordo com a invenção são, em princípio, todas as correntes contendo glicerina, mesmo aquelas a partir de processos praticados industrialmente e com níveis de pureza que ocorrem nestes. Estas incluem, de um modo especial, correntes contendo glicerina a partir do processamento de materiais de partida contendo óleo e gordura, por exemplo, a partir da produção de sabão, produção de ácido graxo e de éster de ácido graxo, etc.. A corrente contendo glicerina provida no estágio a) é, de um modo preferido, uma corrente contendo glicerina, que é obtida na preparação de ésteres alquílicos de álcoois graxos superiores através de transesterificação de triglicerídeos de ácido graxo, tal como obtidas, de um modo especial, na produção de biodiesel. Esta modalidade do processo de acordo com a

invenção é descrita, de um modo detalhado, a seguir.

A corrente contendo glicerina, usada no estágio a), possui, de um modo preferido, um conteúdo de água de, no máximo, 30%, em peso, de um modo preferido de, no máximo, 20%, em peso. É preferido, de um modo particular, um conteúdo de água que corresponda a um monoidrato de glicerila (conteúdo de água de 16, 3%, em peso) ou menos. Em uma modalidade específica, uma corrente contendo glicerina, que é essencialmente anidra, é usada. No contexto da presente invenção, “essencialmente anidra” é compreendendo como significando um conteúdo de água de, no máximo, 3 %, em peso, de um modo mais preferido de, no máximo, 1 %, em peso. O uso de correntes contendo glicerina tendo um conteúdo de água em uma faixa de até 30%, em peso, de um modo especial de até 20%, em peso, possibilita a preparação de 1,2- propanodiol em altos rendimentos e com uma alta seletividade, dentro da faixa de temperatura e pressão usada para a hidrogenação. A hidrogenação de correntes contendo glicerina, que não são essencialmente anidras e, de um modo especial, de correntes que possuem um conteúdo de água mais alto do que o monoidrato de glicerila, é igualmente possível, apresentando altos rendimentos e seletividades, mas menos viável a partir de um ponto de vista econômico, devido aos rendimentos de espaço-tempo reduzidos. Contudo, um conteúdo de água em uma faixa de 3 a 30%, em peso, pode ser vantajoso para as propriedades reológicas durante a hidrogenação. Uma modalidade específica do processo de acordo com a invenção refere-se, portanto, ao uso de correntes contendo glicerina, tendo um conteúdo de água de 3 a 30%, em peso, de um modo preferido de 5 a 20%, em peso, para reduzir a viscosidade na hidrogenação.

As correntes contendo 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 contendo 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 contendo glicerina usadas no estágio a) não possuem, de um modo preferido, qualquer solvente orgânico.

As correntes contendo 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 contendo glicerina podem também compreender sais inorgânicos como um componente indesejável. Estas podem ser removidas 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 contendo 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 e um agente de processamento graxo é o ácido sulfúrico, que é usado como um catalisador na esterificação ou na transesterificação.

Para o processamento das correntes contendo 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 contendo glicerina nas superfícies resfriadas. É também possível remover as impurezas que estão acumuladas na fase sólida.

Em uma primeira modalidade, a corrente contendo 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. Aparelhos adequados para o processamento destilativo compreendem 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
 5 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.

Processo de separação adequados são descritos nos documentos que se seguem: Sattler, Klaus: Thermische Trennverfahren
 10 [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
 15 [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 contendo glicerina é
 20 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,
 25 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 contendo 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.

5 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
10 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.

15 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.

20 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
25 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 contendo glicerina é efetuada com o agente de dessulfurização de cobre- zinco em forma oxidada, sem a adição de hidrogênio.

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

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

10 Em ainda uma outra modalidade, a dessulfurização da corrente contendo 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
15 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
20 dessulfurização é efetuada sem a adição de gases inertes.

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

De um modo típico, a razão, em peso, da corrente contendo glicerina para o hidrogênio está em uma faixa de 40000:1 a 1000 :1, de um modo particular em uma faixa de 38000:1 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 contendo 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 pbb, 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 modalidade, a corrente contendo glicerina é tratada 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 m²/g, de um modo mais preferido em uma faixa de 10 a 1500 m²/ g, mais particularmente em uma faixa de 10 a 400 m²/ g, em especial em uma faixa de 60 a 250 m²/ 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.

5 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.

10 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
15 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.

20 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.

25 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
5 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
10 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.

15 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.

20 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 m²/ g, de um modo mais particular em uma faixa de 10 a 1500 m²/ g, e de um modo especial em uma faixa de 20 a 600m²/ g.

25 Para a remoção adsortiva de componentes indesejáveis, mais particularmente de componentes que conferem a hidrogenação catalítica, a corrente contendo 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
5 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,
10 tal como acima descrito, são adicionalmente aqui usados.

Em uma configuração do processo, as correntes contendo 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.
15

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
20 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

5 gradientes lineares e não- lineares. Pode ser vantajoso aqui, empreender a distribuição no interior do leito, de um modo tal que a corrente contendo glicerina a ser hidrogenada seja contatada primeiramente com o adsorvente convencional, antes que ela seja contatada com o adsorvente capaz de hidrogenação.

10 De um modo vantajoso, pelo menos duas zonas de adsorção serão dispostas de um modo tal, que a corrente contendo 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

15 catalisador de hidrogenação na segunda zona de adsorção.

As correntes contendo 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

20 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 contendo glicerina são, em princípio, todas as misturas de partida contendo óleo e/ ou

25 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 palmítico, 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 contendo 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 contendo 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 contendo glicerina. Os óleos e gorduras não usados, adequados para prover a corrente contendo 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 contendo 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
5 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
10 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
15 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.

20 “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
25 conteúdo de ácidos graxos livres, de acordo com a sua origem, estando, por exemplo, entre 1 e 20%, em peso, tal que em uma faixa de 1 a 15%, em peso. Contudo, o conteúdo de ácidos graxos livres pode ser até de mais do que 20%, em peso.

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.

5 A corrente contendo 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
10 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
15 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, a partir de 0,1 a 15%.

20 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.

25 Para a provisão da corrente contendo 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 contendo 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 contendo 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 suado 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 alcoólica, 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 $150^{\circ}C$, em especial de 30 a $95^{\circ}C$.

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 contendo 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. Este 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 a “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, obténível 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.

5 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
10 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
15 soluções dos componentes de catalisador, que são subsequentemente convertidos ao estado cataliticamente 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
20 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
25 material de suporte. Materiais de partida 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.

5 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.

10 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.

15 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.

20 A EP-A- 55463 descreve, em uma primeira modalidade, os catalisadores de hidrogenação, para os quais a forma óxida corresponde essencialmente à composição $\text{Cu}_a\text{Al}_b\text{Zr}_c\text{Mn}_d\text{O}_x$, em que aplicam-se as seguintes relações: $a > 0$; $b > 0$; $c \geq 0$; $d > 0$; $a > b/2$; $b > a/4$; $a > c$; $a > d$; e x denota o número de íons de oxigênio requeridos por unidade de fórmula, de
25 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 $\text{Cu}_a\text{Al}_b\text{Zr}_c\text{Mn}_d\text{O}_x$, em que aplicam-se as seguintes relações: $a > 0$; $a/40 \leq b \leq a/4$; $c \geq 0$; $d > 0$; $a > c$; $0,05 d \leq a \leq 0,95$

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

5 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]; 2^a Ed., págs. 532- 533, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986).

25 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 contatação 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 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ ou como uma solução de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$, 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 secagem 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).

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 usar 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 Figura 1 mostra o diagrama de uma cascata de reator em dois estágios, usada para executar o processo de hidrogenação de acordo com o Exemplo 1, omitindo aqueles detalhes que não são relevantes para a explanação da invenção, devido a razões de clareza.

Exemplo 1:

O reator (1) usado é um reator de eixo, tendo um volume de

catalisador de 540 l. Este compreende, instalado como um catalisador, um material óxido, que compreende:

$\text{CuO}_{0,6-0,85}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,1-0,34}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0,01-0,2}$ e que, com base no peso

total do material óxido, pode compreender até 20% de auxiliares. O catalisador é reduzido na corrente de hidrogênio, antes da reação de hidrogenação. O pós- reator (8), formado sem uma corrente de circulação, possui um volume de catalisador de 120 l, e compreende o mesmo catalisador que o reator principal (1).

Como a corrente de alimentação (3), glicerina puro é misturado com água, em uma razão em massa de glicerina para água de 9: 1. A corrente de alimentação (3) (aproximadamente 110 kg/ h) é conduzida à pressão de reação com uma bomba (não mostrada), e junto com a corrente de reciclo (7) conduzida ao reator em uma temperatura de 175°C.

A reação para fornecer 1,2- propanodiol é efetuada em um reator (1), em uma pressão de 200 bar. Para este propósito, sob o controle de pressão, hidrogênio é alimentado através da linha (2) ao reator (1). A quantidade de hidrogênio, que é adicionada ao reator, é calculada a partir do consumo na reação e a quantidade de gás de saída (excesso estequiométrico de hidrogênio de 10 mol% a 25 mol%). O reator (1) é atravessado por um fluxo, a partir do topo para jusante, em contracorrente. A conversão no reator principal é de aproximadamente, 93 a 94%. A descarga do reator bifásico (4) é separada no separador (10) em uma fase rica em gás e uma fase rica em líquido. A fase líquida é primeiramente alimentada ao trocador de calor (6) para o resfriamento através de uma bomba (5) como a corrente de circulação. A temperatura da corrente de reciclo no trocador de calor (6) é ajustada de um modo tal que a temperatura de admissão de 175°C seja alcançada no topo do reator com a mistura da corrente de alimentação (3). A razão de reciclo (corrente de reciclo (7) para a corrente de alimentação (3)) é de aproximadamente 13. O reator (1) é resfriado suficientemente pela corrente de

ciclo e a alimentação contendo glicerina fria (3) é suprida. A segunda subcorrente, extraída a partir do separador (10) é resfriada à temperatura de admissão do pós- reator de aproximadamente 175°C em um resfriador adicional (não mostrado). A corrente bifásica resfriada é alimentada ao topo do pós-reator (8). No reator (8) a hidrogenação é continuada até uma conversão total de aproximadamente 99%.

REIVINDICAÇÕES

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

a) é provida uma corrente contendo glicerina, e

5 b) a corrente contendo glicerina é submetida a uma hidrogenação contínua em dois reatores de hidrogenação, conectados em série, na presença de um catalisador de cobre heterogêneo, a conversão no primeiro reator sendo de pelo menos 80%, com base no conteúdo de glicerina, e em que a hidrogenação contínua em ambos os reatores de hidrogenação é
10 efetuada em uma pressão em uma faixa de 30 a 300 bar,

em que a conversão de glicerina total no estágio b), com base na glicerina presente na corrente contendo glicerina, é de pelo menos 98%.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a hidrogenação contínua, em ambos os reatores de
15 hidrogenação, é efetuada em uma temperatura em uma faixa de 150 a 250°C.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a hidrogenação contínua em ambos os reatores de hidrogenação é efetuada em uma pressão em uma faixa de 60 a 250 bar.

20 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a conversão de glicerina total no estágio (b), com base na glicerina presente na corrente contendo glicerina, é de pelo menos 99%.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações
25 precedentes, caracterizado pelo fato de que pelo menos dois reatores de leito fixo, conectados em série, são usados para a hidrogenação contínua no estágio b).

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o primeiro reator de hidrogenação

possui uma corrente a partir da zona de hidrogenação conduzida em um sistema de circulação externo.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a reação é executada, de um modo
5 adiabático, no segundo reator.

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

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações
10 precedentes, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio é alimentado apenas ao interior do primeiro reator.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que no processo do estágio b):

b1) uma alimentação contendo glicerina e hidrogênio é
15 alimentada ao interior do primeiro reator de um sistema de reação, que consiste de um reator, com uma corrente conduzida em um sistema de circulação externo (reator de circulação) e o reator a jusante operado em um passo constante (reator de tubo de fluxo adiabático), e convertido a uma conversão parcial, na presença de um catalisador de cobre heterogêneo,

20 b2) uma descarga, que compreende hidrogênio, glicerina e 1,2-propanodiol é extraída a partir do primeiro reator,

b3) a descarga é separada em uma primeira subcorrente depletiva em hidrogênio líquido e em uma segunda subcorrente enriquecida em hidrogênio,

25 b4) a primeira subcorrente, após a extração de algum do calor contido, é reciclada ao interior do primeiro reator, e

b5) a segunda subcorrente é alimentada ao interior do respectivo reator a jusante, e convertida adicionalmente na presença de um catalisador de cobre heterogêneo.

11. 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 ácidos graxos superiores através da transesterificação de triglicerídeos de ácido graxo, é provida no estágio a).

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo glicerina possui um conteúdo de água de, no máximo, 30%, em peso, de um modo preferido de, no máximo, 20%, em peso.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo glicerina é essencialmente anidra.

14. 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.

15. 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, de um modo a reduzir o conteúdo de água e/ ou a remover os componentes que prejudicam a hidrogenação catalítica.

16. 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 dessulfurização catalítica, se apropriado na presença de hidrogênio, de um modo a reduzir o conteúdo de compostos de enxofre, de um modo especial de compostos de enxofre aromáticos.

17. 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.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado
5 pelo fato de que o adsorvente compreende pelo menos um componente, capaz de ser usado como um catalisador de hidrogenação no estágio b).

19. 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:

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

a2) transesterificar os triglicerídeos de ácido graxos 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
15 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) se apropriado, purificar a fração enriquecida com glicerina.

Fig. 1

