

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Dezember 2010 (23.12.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/146117 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 29/60 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/058543

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juni 2010 (17.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09163198.6 19. Juni 2009 (19.06.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PROCHAZKA, Roman** [CZ/DE]; Meerwiesenstr. 54, 68163 Mannheim (DE). **MAURER, Stephan** [DE/DE]; Altbachstr. 15, 67435 Neustadt-Gimmeldingen (DE). **BEY, Oliver** [DE/DE]; Buchenweg 6, 67150 Niederkirchen (DE). **STEINER, Jochen** [DE/DE]; Märkerwaldstr. 28, 64625 Bensheim (DE). **HENKELMANN, Jochem** [DE/DE]; Basser-
mannstr. 25, 68165 Mannheim (DE). **THEIS, Gerhard** [DE/DE]; Staufer Str. 11, 67133 Maxdorf (DE). **WAHL, Peter** [DE/DE]; Steinbachweg 37, 69118 Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: **FÉAUX DE LACROIX, Stefan**; Isenbruck
Bösl Hörschler LLP, Patentanwälte, EASTSITE ONE, Se-
ckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR HYDROGENATING GLYCERIN INTO 1,2-PROPANEDIOL HYDROGENATING DESULFURI-
ZATION IN A SACRIFICIAL BED

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON GLYCERIN ZU 1,2-PROPANDIOL - HYDRIERENDE ENT-
SCHWEFELUNG IM OPFERBETT

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing 1,2-propanediol from glycerin, comprising at least the
steps of: (A) providing a glycerin flow G1, (B) desulfurization of the glycerin flow G1 from step (A) by hydrogenating with hy-
drogen at a pressure of 50 □300 bar in the presence of a catalyst in order to obtain a glycerin flow G2, and (C) hydrogenating the
glycerin flow G2 from step (B) with hydrogen in the presence of a catalyst, in order to obtain 1,2-propanediol.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glycerin, um-
fassend mindestens die Schritte: (A) Bereitstellen eines Glycerinstromes G1, (B) Entschwefelung des Glycerinstromes G1 aus
Schritt (A) durch Hydrierung mit Wasserstoff bei einem Druck von 50 - 300 bar in Gegenwart eines Katalysators, um einen Gly-
cerinstrom G2 zu erhalten, und (C) Hydrierung des Glycerinstromes G2 aus Schritt (B) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Kata-
lysatoren, um 1,2-Propandiol zu erhalten.



WO 2010/146117 A2

Verfahren zur Hydrierung von Glycerin zu 1,2-Propandiol - Hydrierende Entschwefelung im Opferbett

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glycerin, umfassend mindestens die Schritte (A) Bereitstellen eines Glycerinstromes G1, (B) Entschwefelung des Glycerinstromes G1 aus Schritt (A) durch Hydrierung mit Wasserstoff bei einem Druck von 50 - 300 bar in Gegenwart eines Katalysators, um
10 einen Glycerinstrom G2 zu erhalten, und (C) Hydrierung des Glycerinstromes G2 aus Schritt (B) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, um 1,2-Propandiol zu erhalten.

Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol sind aus dem Stand der Technik bereits
15 bekannt.

WO 2007/099161 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glycerin-enthaltenden Strömen durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart eines Kupfer-enthaltenden, heterogenen Katalysators bei einer Temperatur von 100 bis
20 320 °C und einem Druck von 100 bis 325 bar. Das in die Hydrierung eingesetzte Glycerin kann vor der Hydrierung einer katalytischen Entschwefelung unterworfen werden. Dazu wird der Eduktstrom in Gegenwart eines Katalysators mit Wasserstoff hydriert, wobei dies bei einer Temperatur von 40 bis 200 °C und einem Druck von 1 bis 40 bar erfolgt.

25

DE 541 362 offenbart ein Verfahren zur Hydrierung von Polyoxyverbindungen, beispielsweise Glycerin oder Kohlenhydrate, bei einem Druck von 10 bis 60 Atmosphären oder auch höheren Drücken wie z. B. 200 Atmosphären oder 1000 Atmosphären, und einer Temperatur von 200 bis 240 °C. DE 541 362 offenbart kein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glycerin, bei dem das Roh-Glycerin zunächst einer
30 Entschwefelung unterworfen wird.

DE 524 101 offenbart ein Verfahren zur Reduktion von mehrwertigen Alkoholen. So kann in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, beispielsweise Kupfer-, Silber-,
35 Zink- oder Nickelkatalysatoren aus Glycol Ethylalkohol oder aus Glycerin Propylenglycol und n-Propylalkohol bei einer Temperatur von 250 bis 260 °C erhalten werden. DE 524 101 offenbart kein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glycerin, bei dem das Roh-Glycerin zunächst einer Entschwefelung unterworfen wird.

DE 43 02 464 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol durch Hydrierung von Glycerin in Gegenwart eines heterogenen Katalysators bei einem Druck von 20 bis 300 bar und einer Temperatur von 150 bis 320 °C. Die Verwendung von Glycerin enthaltenden Strömen, die aus der Biodiesel-Herstellung stammen und
5 Verfahren zur Vorbehandlung dieser Eduktströme sind in DE 43 02 464 A1 nicht offenbart.

EP 0 523 015 offenbart ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Glycerin zur Herstellung von 1,2-Propandiol und 1,2-Ethandiol in Gegenwart eines Co/Zn-
10 Katalysators. Gemäß diesem Dokument wird als Ausgangsverbindung eine wässrige Lösung von Glycerin mit einem Glyceringehalt von 20 bis 60 Gew.-%, verwendet.

WO 2005/095536 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Propylenglykol aus Glycerin, bei dem Glycerin-enthaltender Strom mit einem Wassergehalt von weniger als
15 50 Gew.-% bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C und einem Druck von 1 bis 25 bar katalytisch hydriert wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glycerin bereitzustellen, welches sich durch eine besonders lange
20 Standzeit des eingesetzten Hydrierungskatalysators auszeichnet. Des Weiteren soll die Aktivität des Katalysators besonders hoch sein. Das erfindungsgemäße Verfahren soll dazu dienen, in dem Eduktstrom vorhandene Katalysatorgifte zu entfernen, um die Standzeit des Katalysators in der Hydrierung von Glycerin zu 1,2-Propandiol zu erhöhen. Des Weiteren soll durch das erfindungsgemäße Verfahren 1,2-Propandiol in hoher
25 Ausbeute und Reinheit zugänglich sein.

Diese Aufgaben werden gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glycerin, umfassend mindestens die Schritte:

- 30 (A) Bereitstellen eines Glycerinstromes G1,
(B) Entschwefelung des Glycerinstromes G1 aus Schritt (A) durch Hydrierung mit Wasserstoff bei einem Druck von 50 - 300 bar in Gegenwart eines Katalysators, um einen Glycerinstrom G2 zu erhalten, und
(C) Hydrierung des Glycerinstromes G2 aus Schritt (B) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, um 1,2-Propandiol zu erhalten.
35

Die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Folgenden detailliert beschrieben.

Schritt (A):

Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Bereitstellen eines Glycerinstromes G1.

5

Im Allgemeinen können in Schritt (A) erfindungsgemäß alle dem Fachmann bekannten Glycerinströme G1 eingesetzt werden, beispielsweise umfassend die aus industriellen Verfahren zugänglichen. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Glycerinströme G1 sollen dabei Reinheiten aufweisen, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind.

10

Insbesondere werden Glycerinströme G1 aus der Behandlung von Öl- und/oder Fettenthaltenden Ausgangsmaterialien, beispielsweise aus der Seifen-, Fettsäure- und Fettsäureesterproduktion etc., eingesetzt.

15

Im Allgemeinen sind alle Glycerin enthaltenden Ströme, die industriell erhältlich sind und für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Reinheiten aufweisen, einsetzbar. Insbesondere werden entsprechende Glycerin enthaltenden Ströme bei der Verarbeitung von Öl und/oder Fett enthaltenden Ausgangsmaterialien, z. B. bei Herstellung von Seife, oder bei der Herstellung von Fettsäuren und Fettsäureestern etc., erhalten. Der

20

Glycerin enthaltende Strom, der bevorzugt in Schritt (A) bereitgestellt wird, ist vorzugsweise ein Glycerin enthaltender Strom, der bei der Herstellung der Alkylester der höheren Fettsäuren durch Umesterung der Fettsäure-Triglyceride erhalten wird, insbesondere bei der Herstellung von „Biodiesel“. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „Biodiesel“ eine Mischung von Fettsäurealkylestern, die aus biogenen Öl- und/oder Fett-enthaltenden Ausgangsmaterialien erhältlich ist, und als Treibstoff in Dieselmotoren verwendet werden kann.

25

Im Allgemeinen sind alle dem Fachmann bekannten biogenen Öl- und/oder Fett enthaltenden Ausgangsmischungen zur Herstellung des Glycerin enthaltenden Stroms geeignet. Öle und Fette sind im Allgemeinen feste, halbfeste oder flüssige Fettsäure-Triglyceride, insbesondere aus pflanzlichen oder tierischen Quellen, die im chemischen Sinn im Wesentlichen Glycerin-Ester der höheren Fettsäuren umfassen. Geeignete höhere Fettsäuren sind beispielsweise die gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren, die vorzugsweise 8 bis 40, besonders vorzugsweise 12 bis 30,

35

Kohlenstoffatome aufweisen. Diese umfassen beispielsweise n-Nonansäure, n-Decansäure, n-Undecansäure, n-Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Nonadecansäure, Erdnußsäure, Behensäure, Lignozerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Palmitinoleinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Stearinsäure, Elaostearinsäure, etc.

40

Pflanzliche Fette und Öle basieren im Wesentlichen auf Fettsäuren, die eine gerade Anzahl der Kohlenstoffatome haben, während tierische Fette und Öle auch Fettsäuren umfassen können, die eine ungerade Zahl der Kohlenstoffatome haben, in der freien Form oder gebunden als Triglyceridester. Die ungesättigten Fettsäuren, die in den pflanzlichen Fetten und in den Ölen auftreten, liegen in der cis-Konfiguration vor, während tierische, ungesättigte Fettsäuren häufig in der trans-Konfiguration vorliegen.

Im Allgemeinen können bereits verwendete oder unbenutzte, gereinigte oder ungereinigte pflanzliche, tierische oder industrielle Öle oder Fette oder Gemische davon für das Bereitstellen des Glycerin enthaltenden Stroms in Schritt (A) verwendet werden. Diese können Anteile weiterer Bestandteile, z. B. freie Fettsäuren, umfassen. Der Anteil der freien Fettsäuren beträgt im Allgemeinen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%. Freie Fettsäuren können gegebenenfalls vor oder nach der Umesterung der Fettsäure-Triglyceride entfernt werden. Salze dieser Fettsäuren, z. B. die Alkalimetallsalze, können zuvor in die freie Säure durch Umsetzung mit einer starken Säure umgewandelt werden, z. B. mit HCl. Die Isolierung der freien Fettsäuren erfolgt z. B. durch Zentrifugieren. Vorzugsweise werden freie Fettsäuren, die in der Ausgangsmischung der Umesterung vorliegen, ebenfalls in die entsprechenden Alkylester umgewandelt. Dieses kann vor, während oder nach der Umesterung der Fettsäure-Triglyceride erfolgen.

Geeignete Fette und Öle, die für das Bereitstellen des Glycerin enthaltenden Stroms gemäß Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet sind, sind im Allgemeinen fett- und/oder ölhaltige Bestandteile, die, nach ihrer Gewinnung aus den entsprechenden biogenen Ausgangsmaterialien, zunächst für sonstige Zwecke, z. B. für technische Zwecke oder für die Nahrungsmittelherstellung verwendet worden sind, und daher chemisch modifiziert oder unmodifiziert sein können oder zusätzliche Bestandteile enthalten können. Diese können zumindest teilweise entfernt werden.

Noch nicht zuvor verwendete Fette und die Öle, die für das Bereitstellen des Glycerin enthaltenden Stroms in Schritt (A) geeignet sind, sind fett- oder ölhaltige Bestandteile, die, nach ihrer Gewinnung aus den entsprechenden biogenen Ausgangsmaterialien, noch nicht für sonstige Zwecke, z. B. für technische Zwecke oder für die Nahrungsmittelherstellung, verwendet worden sind, und die folglich nur Bestandteile enthalten, die aus den Ausgangsmaterialien stammen oder, die mit der Gewinnung der Ausgangsmaterialien in Verbindung stehen. Andere Bestandteile als Fettsäure-Triglyceride und gegebenenfalls freie Fettsäuren, können gegebenenfalls von den Ausgangsmaterialien durch Umesterung vor Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest teilweise abgetrennt werden.

40

Zur Reinigung und/oder zur Abreicherung können die verwendeten oder nicht verwendeten Fette oder die Öle von unerwünschten Bestandteile wie Lecithine, Kohlenhydrate, Proteine, Öl-Schlamm, Wasser, etc. befreit werden.

- 5 Pflanzliche Öle und Fette sind solche, die im Allgemeinen aus pflanzlichen Ausgangsmaterialien, wie Saatgütern, Wurzeln, Blättern oder von sonstigen geeigneten Pflanz-
- 10 Teilen stammen. Tierische Fette oder Öle stammen überwiegend von tierischen Ausgangsmaterialien, wie Tierorganen, Gewebe oder sonstigen Körper-Teilen oder Körperflüssigkeiten, wie Milch. Industrielle Öle und Fette sind die, die insbesondere aus
- 15 tierischen oder pflanzlichen Ausgangsmaterialien und für technische Zwecke erhalten wurden. Die verwendeten oder nicht verwendeten, ungereinigten oder gereinigten Öle und/oder Fette stammen insbesondere von Seifengrundstoff, braunem Fett, gelbem Fett, industriellem Talg, industriellem Schweinefett, Bratenöl, tierischem Fett, essbarem Talg, ungereinigten Pflanzenölen, ungereinigten tierischen Ölen oder Mischungen da-

20 Unter „Seifengrundstoff“ werden erfindungsgemäß Nebenprodukte verstanden, die bei der Verarbeitung von Pflanzenölen, insbesondere in Speiseöl-Raffinerien, erhalten werden, beispielsweise auf Basis von Sojabohnen-, Raps- oder Sonnenblumenöl. „Seifengrundstoff“ hat einen Anteil von ungefähr 50 bis 80 Gew.-% freien Fettsäuren. „Braunes Fett“ wird erfindungsgemäß als tierisches Fett enthaltendes Abfallprodukt verstanden, das einen Anteil an freien Fettsäuren 15 bis 40 Gew.-% aufweist. „Gelbes Fett“ umfasst ungefähr 5 bis 15 Gew.-% freie Fettsäuren.

- 25 „Industrieller Talg“ und „industrielles Schweinefett“ werden erfindungsgemäß als tierische Fette verstanden, die für industrielle Zwecke hergestellt werden und nach dem Trocknen oder dem nassen Schmelz-Verfahren erhalten werden, z. B. aus Schlachthaus-Abfällen. Industrieller Talg wird entsprechend der Säurezahl, d. h. dem Gehalt an freien Fettsäuren, bewertet, der z. B. 1 bis 20 Gew.-% beträgt.

- 30 Die „tierischen Fette“ umfassen insbesondere die Fett enthaltenden Abfallprodukte, die in der Verwendung von Geflügel, Vieh, Schweinen, Fische und von marinen Säugetieren, als fester Rückstand erhalten werden.

- 35 Bevorzugt wird der in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellte Glycerin enthaltende Strom aus ungereinigten Pflanzenölen als Ausgangsmaterial erhalten. Dabei kann von flüssigen oder von den festen Zusammensetzungen ausgegangen werden, die von pflanzlichen Ausgangsmaterialien erhalten werden, z. B. indem man diese dem Absetzen, Zentrifugieren oder Filtrieren unterwirft, in denen nur
- 40 mechanischen Kräfte, wie Schwerkraft, Zentrifugalkraft oder Druck, für das Trennen

des Öls von den festen Bestandteilen verantwortlich sind. Solche ungereinigten Pflanzenöle können auch Pflanzenöle sein, die durch Extraktion erhalten werden. Der Anteil der freien Fettsäuren in den ungereinigten pflanzlichen Fetten und Ölen und ist z. B. 0 bis 20 Gew.-%.

5

Bevor die Pflanzenöle der Umesterung zugeführt werden, können die Pflanzenöle einem oder mehreren Behandlungsschritten unterworfen werden. So können gereinigte Pflanzenöle, z. B. Raffinate oder Semiraffinate der oben erwähnten Pflanzenöle als Ausgangsmaterialien verwendet werden.

10

Besonders bevorzugt wird erfindungsgemäß ein Pflanzenöl oder ein Fett verwendet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Rapsöl, Palmöl, Sojabohnenöl, Sonnenblumenöl, Maisöl, Baumwollsamensamenöl, Palmkernöl, Kokosnussfett und Mischungen davon, besonders bevorzugt sind Rapsöl oder ein Gemisch, das Rapsöl enthält. bevorzugte tierische Öle oder Fette sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Milchfett, Wollfett, Rindfleisch-Talg, Schweinefleischfett, Fischölen, Tran, etc. und Mischungen davon.

15

Besonders bevorzugt umfasst die Herstellung des Glycerin enthaltenden Stroms für Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens die folgenden Schritte:

20

a1) Bereitstellen einer Startmischung enthaltend biogene Fette und/oder Öle,

25

a2) Umesterung der in der Startmischung enthaltenden Fettsäure-Triglyceride mit mindestens einem C₁-C₉-Monoalcohol und gegebenenfalls Veresterung der in der Mischung vorliegenden freien Fettsäuren unter Ausbildung eines Veresterungsgemisches,

30

a3) Auftrennung des Veresterungsgemisches, um wenigstens eine mit Biodiesel angereicherte Fraktion und wenigstens eine mit Glycerin angereicherte Fraktion zu erhalten,

35

a4) gegebenenfalls Aufarbeitung der wenigstens einen mit Glycerin angereicherten Fraktion.

Schritt a1):

40

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst Bereitstellen einer Startmischung enthaltend biogene Fette und/oder Öle gemäß Schritt a1) mindestens einen Reinigungsschritt. Für die Reinigung kann die fett- und/oder ölhaltige Startmischung mindestens

einem für Fette und Öle geeignete Reinigungsverfahren unterworfen werden, wie Klärung, Filtration, Aufbereitung mit Bleicherden oder Aufarbeitung mit Säuren oder Basen, zur Abtrennung von Verunreinigungen wie Proteine, Phosphatide und Schlämme. Möglich ist auch eine Kombination der genannten Verfahren.

5

Schritt a2):

Mindestens ein C₁-C₉-Monoalkohol, insbesondere mindestens ein C₁-C₄-Monoalkohol wird für die Umesterung der Fettsäure-Triglyceride vorzugsweise verwendet. Die Verwendung von Methanol oder Ethanol ist besonders bevorzugt. Die Umesterung des Fettsäure-Triglyceride kann durch säurehaltige oder vorzugsweise basische Katalyse erfolgen. Geeignete Säuren sind z. B. Mineralsäuren, wie HCl, H₂SO₄ oder H₃PO₄. Bevorzugt wird mindestens eine Base als Katalysator verwendet. Bevorzugte Basen sind Alkalimetallhydroxide wie NaOH, KOH, Erdalkalimetallhydroxide wie Ca(OH)₂, Alkali- und Erdalkalimetall-C₁-C₆-alkoholate wie NaOCH₃, KOCH₃, Na(OCH₂CH₂) und Ca(OCH₂CH₂)₂ und Gemische davon. NaOH, KOH oder NaOCH₃ werden besonders bevorzugt verwendet.

10

15

20

Die Menge der verwendeten Base liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, basierend auf der Menge der verwendeten Fettsäure-Triglyceride.

25

Die Base wird vorzugsweise in Form einer wässrigen oder einer alkoholischen, besonders bevorzugt einer alkoholischen, Lösung verwendet. Eine Lösung von NaOCH₃ in Methanol wird für die Umesterung vorzugsweise verwendet.

30

35

Die Umesterung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 150 °C, besonders bevorzugt 30 bis 95 °C.

Die Umesterung erfolgt in dem Fachmann bekannten üblichen Vorrichtungen, bevorzugt kontinuierlich, besonders bevorzugt in einer Kolonne. Bevorzugt wird dabei im Allgemeinen eine hoch siedende Phase, angereichert mit dem basischen Katalysator, mit nicht umgesetzten Monoalkohol und Glycerin, das in der Umesterung gebildet wird, und eine niedrig siedende Phase, die mit dem Umesterungsprodukt angereichert ist, erhalten. Wenn das Umesterungsprodukt noch Triglyceride enthält, die nicht umgeestert worden sind, können diese abgetrennt oder einer weiteren Umesterungs-Stufe unterworfen werden.

40

Das aus der Umesterung erhaltene Gemisch wird dann bevorzugt einer Trocknungseinheit zugeführt, um Restmengen an Wasser zu entfernen. Nach dem Trocknen liegt

das bevorzugt gewünschte Endprodukt „Biodiesel“ in gereinigter Form vor, und kann direkt verwendet werden.

Die gegebenenfalls vorliegenden freien Fettsäuren werden vorzugsweise mit dem gleichen C₁-C₉-Monoalcohol verestert, der für die Umesterung der Fettsäure-Triglyceride verwendet wird. Die Veresterung der freien Fettsäuren kann vor, während oder nach der Umesterung der Fettsäure-Triglyceride erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Veresterung der freien Fettsäuren vor der Umesterung der Fettsäure-Triglyceride. Die Veresterung der freien Fettsäuren kann durch basische oder vorzugsweise saure Katalyse erfolgen. Geeignete Säuren sind die oben erwähnten Mineralsäuren, wie HCl, H₂SO₄ oder H₃PO₄, para-Toluol-sulfonsäure, etc. Die Veresterung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 95 °C, insbesondere 40 bis 80 °C. Die Veresterung erfolgt in üblichen und dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, beispielsweise einer Kolonne.

15

Schritt a3):

Während oder nach der Umesterung und/oder der Veresterung wird das Verestergemisch aufgetrennt, um wenigstens eine mit Biodiesel angereicherte Fraktion und wenigstens eine mit Glycerin angereicherte Fraktion zu erhalten. Diese Auftrennung erfolgt vorzugsweise durch die herkömmlichen Destillations-Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind. Geeignete Destillations-Vorrichtungen sind die oben erwähnten.

20

Schritt a4):

Die wenigstens eine mit Glycerin angereicherte Fraktion, die in Schritt a3) erhalten wird, kann gegebenenfalls mindestens einem Aufarbeitungs-Schritt unterworfen werden. Dieser umfasst z. B. die Entfernung von unerwünschten Bestandteilen wie Salze und von Bestandteilen, die nachteilig die katalytische Hydrierung oder die Entfernung von Wasser oder, wenn vorliegend, des organischen Lösungsmittels, beeinflussen. Bezüglich der möglichen Verfahren in Schritt a4) wird auf das oben Gesagte verwiesen.

25

In dem Glycerinstrom G1, welcher in Schritt (A) eingesetzt wird, ist gegebenenfalls Wasser enthalten. Bevorzugt weist der Glycerinstrom G1 einen Wassergehalt von weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, beispielsweise 8 bis 12 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-%, auf. Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise Karl Fischer Titration.

30

40

Die Verwendung eines Glycerinstromes G1 mit einem Wassergehalt im Bereich von weniger als 30 Gew.-%, bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, erlaubt die Herstellung von 1,2-Propandiol mit hohen Ausbeuten und einer hohen Selektivität in dem Temperatur- und Druckbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens (Schritt (C)). Die Hydrierung von Glycerinströmen G1, welche im Wesentlichen nicht wasserfrei sind, insbesondere von Strömen, welche einen höheren Wassergehalt als Glycerin-Monohydrat aufweisen, ist jedoch erfindungsgemäß ebenfalls mit hohen Ausbeuten und einer hohen Selektivität möglich. Die Verwendung von Glycerinströmen G1, die mehr Wasser enthalten als beschrieben, beispielsweise mehr als 20 Gew.-%, ist jedoch aufgrund der verringerten Raum-Zeit-Ausbeute wirtschaftlich weniger bevorzugt. Davon abgesehen kann ein Wassergehalt im Bereich von 3 bis 30 Gew.-% vorteilhaft für die rheologischen Eigenschaften während der Hydrierung sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher ein Glycerinstrom G1 in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt, welcher einen Wassergehalt von 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% aufweist, jeweils bezogen auf den gesamten Strom G1, beispielsweise um die Viskosität der Reaktionsmischung während der Hydrierung zu senken.

Der Glycerinstrom G1 kann im Allgemeinen wenigstens ein weiteres, bevorzugt ein Glycerin-mischbares, und daher auch Wasser-mischbares, organisches Lösungsmittel anstelle von oder in Kombination mit Wasser enthalten. Der Glycerinstrom G1, welcher in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird, hat im Allgemeinen einen Gesamtlösungsmittelgehalt von weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Glycerinstrom G1.

Werden erfindungsgemäß Lösungsmittelmischungen, welche Wasser und wenigstens ein weiteres Glycerin- oder Wasser-mischbares organisches Lösungsmittel enthalten, verwendet, so ist der Anteil des organischen Lösungsmittels bevorzugt kleiner als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Lösungsmittel.

Geeignete Glycerin-mischbare organische Lösungsmittel sind C₁-C₄-Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, tert-Butanol, Polyole, sowie Mono- und Dialkylether davon, cyclische Ether, beispielsweise Dioxan und Tetrahydrofuran etc. Andere geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzol, Toluol oder die Xylole. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind C₁-C₄-Alkohole, bevorzugt Methanol und/oder Ethanol, und Mischungen davon mit Wasser.

Ein besonders bevorzugter Glycerinstrom G1, welcher in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird, enthält keine organischen Lösungsmittel, d. h. in dem erfindungsgemäß eingesetzten Glycerinstrom G1 beträgt der Gehalt an organischen Lösungsmitteln besonders bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%. Analytische Methoden zur Bestimmung des Gehaltes an organischen Lösungsmitteln sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise Gaschromatographie GC oder High Performance Liquid Chromatography HPLC.

10

Der in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellte Glycerinstrom G1 weist im Allgemeinen einen Schwefelgehalt von 0,1 bis 20 ppm, bevorzugt 0,1 bis 5 ppm, auf. In dem Glycerinstrom G1 liegt die genannte Menge an Schwefel bevorzugt in Schwefel enthaltenden Verbindungen vor, beispielsweise als organische Schwefel enthaltende Verbindungen, beispielsweise Schwefel enthaltende Aminosäuren wie Cystein und/oder Methionin, oder als anorganische Schwefel enthaltende Verbindungen, beispielsweise Sulfate oder Sulfide.

Der in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellte Glycerinstrom G1 kann neben Schwefel gegebenenfalls weitere Stoffe als Verunreinigung enthalten, beispielsweise anorganische Salze, beispielsweise NaCl, KCl. Diese liegen beispielsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Strom G1, vor.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Glycerinstrom G1, bevor dieser in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellt wird, zunächst wenigstens einem Aufarbeitungsschritt zugeführt. Diese(r) Vorbehandlungsschritt(e) umfasst/umfassen beispielsweise wenigstens einen Reinigungsschritt zur Entfernung ungewünschter Komponenten. Des Weiteren umfasst/umfassen diese(r) Vorbehandlungsschritt(e) auch die Senkung des Gehalts an Wasser und/oder, falls vorhanden, an organischen Lösungsmitteln, beispielsweise um die oben angegebenen bevorzugten Gehalte zu erreichen. Abhängig vom Ursprung des Glycerinstromes G1, kann dieser neben den Schwefel enthaltenden Verbindungen anorganische Salze als ungewünschte Komponenten enthalten. Diese können von dem Glycerinstrom G1 beispielsweise durch entsprechende Aufarbeitungsschritte, beispielsweise thermische Aufarbeitung, beispielsweise mit einem Sambah-Verdampfer, entfernt werden.

Bevorzugt wird der Strom G1 destillativ behandelt, um einen Strom G1 zu erhalten, der im Wesentlichen keine anorganischen Salze enthält.

Weitere Vorbehandlungsschritte, denen der Glycerinstrom G1 unterworfen werden kann, sind beispielsweise Destillation, Adsorption, Ionenaustausch, Membran-Trennungungsverfahren, Kristallisation oder Extraktion oder eine Kombination von zwei oder mehr dieser Methoden, um einen Glycerinstrom G1 zu erhalten, der den Anforderungen des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht. Diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 2007/099161 A1 beschrieben.

Der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Glycerinstrom G1 kann auch saure Verbindungen enthalten. Ein Maß für den Gehalt an sauren Verbindungen ist die Verseifungszahl, die nach dem Fachmann bekannten Verfahren bestimmt werden kann. Im Allgemeinen weist der in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Glycerinstrom G1 eine Verseifungszahl von 0,1 bis 10 mg KOH/g, bevorzugt 0,1 bis 5 mg KOH/g, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 mg KOH/g, auf.

15 Schritt (B):

Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Entschwefelung des Glycerinstroms G1 aus Schritt (A) durch Hydrierung mit Wasserstoff bei einem Druck von 50 bis 300 bar in Gegenwart eines Katalysators, um einen Glycerinstrom G2 zu erhalten.

20

Die Entschwefelung gemäß Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens dient dazu, den Gehalt an Schwefel enthaltenden Verbindungen zu senken. Die Senkung des Schwefelgehalts ist von Vorteil, da der in der Hydrierung zu 1,2-Propandiol eingesetzte Katalysator durch die Gegenwart von Schwefel geschädigt wird, und somit eine eingeschränkte Aktivität aufweist. Die Abtrennung von Schwefel aus dem Eduktstrom trägt somit dazu bei, dass die Aktivität und die Standzeit des Hydrierungskatalysators erhöht werden.

Geeignete Katalysatoren, welche in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, umfassen im Allgemeinen dem Fachmann bekannte Metallkomponenten, die beispielsweise ausgewählt sind aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10, 11 und 12 des Periodensystems der Elemente (neue IUPAC-Nomanklatur).

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform das erfindungsgemäße Verfahren, wobei in Schritt (B) ein Katalysator eingesetzt wird, umfassend wenigstens eine Metallkomponente, ausgewählt aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10, 11 und/oder 12 des Periodensystems der Elemente (neue IUPAC-Nomanklatur).

35

Insbesondere sind die in dem in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Katalysator vorliegenden Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mo, Ni, Cu, Ag, Zn und Mischungen davon.

- 5 Der Katalysator in Schritt (B) kann in oxidiertem Form, reduziertem Form oder in Form einer Mischung umfassend oxidierte und reduzierte Anteile, eingesetzt werden. Das aktive Element des Katalysators gemäß Schritt (B) kann auf einem Trägermaterial oder ungeträgert eingesetzt werden.
- 10 Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aktivkohle, Graphit, Ruß, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SiC, Silikate, Zeolithe, tonartige Erde, z. B. Bentonit, und Mischungen davon.

- Das Aufbringen der wenigstens einen Metallkomponente und gegebenenfalls weiteren
- 15 Komponenten auf das Trägermaterial kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise durch Co-Ausfällen oder Imprägnierung, erfolgen.

- Der in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Katalysator kann im Allgemeinen in jeder dem Fachmann bekannten Form eingesetzt werden, beispielsweise als Kugeln, Ringe, Zylinder, Quader und/oder andere geometrische Körper.
- 20 Nicht geträgerte Katalysatoren können durch dem Fachmann bekannte Formgebungsprozesse geformt werden, z. B. Extrudierung, Tablettierung, etc. Die Form der geträgerten Katalysatoren gemäß Schritt (B) wird im Allgemeinen durch die Form des Trägermaterials vorgegeben.

- 25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Kupfer-enthaltender Katalysator eingesetzt. Dieser kann geträgert oder nicht geträgert sein. Der Katalysator kann in Form einer einheitlichen Zusammensetzung, als imprägnierter Katalysator, beschichteter Katalysator oder gefällter
- 30 Katalysator verwendet werden.

- Allgemein ist eine große Anzahl von Kupfer-enthaltenden Katalysatoren, welche zusätzlich wenigstens ein weiteres Element aus den Gruppen 1 bis 15 des Periodensystems und Lanthanide (neue IUPAC-Nomenklatur) enthalten können, für Schritt (B) des
- 35 erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet. Besonders bevorzugte weitere Elemente sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ca, Mg, Al, La, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Mn, Ni, Co, Zn und Mischungen davon.

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein skelettartiger Katalysator oder ein Metallschwamm-Katalysator eingesetzt,
- 40

beispielsweise bekannt als „Raney-Katalysatoren“. Bevorzugte Raney-Katalysatoren umfassen insbesondere Raney-Kupfer und Kupfer-enthaltende Metall-Legierungen in Form eines Raney-Katalysators.

- 5 Raney-Katalysatoren, die als Metallkomponente wenigstens 95 %, besonders bevorzugt wenigstens 99 %, Kupfer enthalten, sind bevorzugt. Verfahren zur Herstellung von Raney-Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in DE-A-43 35 360, DE-A-43 45 265, DE-A-44 46 907 und EP-A-842-699.
- 10 Bevorzugte Katalysatoren, die in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, umfassen die folgenden Metalle bzw. Kombinationen von Metallen in oxidischer Form, reduzierter Form (elementarer Form) oder einer Kombination davon. Metalle, welche in mehr als einer Oxidationsstufe stabil sind, können als Ganzes in einer Oxidationsstufe eingesetzt werden oder in einer Kombination von unterschiedlichen Oxidationsstufen.
 1. Cu
 2. Cu, Ti
 3. Cu, Zr
 - 20 4. Cu, Mn
 5. Cu, Al
 6. Cu, Ni, Mn
 7. Cu, Al, wenigstens ein weiteres Metall ausgewählt aus La, W, Mo, Mn, Zn, Ti, Zr, Sn, Ni, Co
 - 25 8. Cu, Zn, Zr
 9. Cu, Zr, Ca
 10. Cu, Cr, C
 11. Cu, Al, Mn, gegebenenfalls Zr.
- 30 Im Allgemeinen können alle Trägermaterialien, die dem Fachmann bekannt sind, eingesetzt werden, beispielsweise Siliciumdioxid (Quarz), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinnoxid, Siliciumcarbid, TiO_2 (Rutil und/oder Anatas), ZrO_2 , Al_2O_3 , Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen davon. Besonders bevorzugte Trägermaterialien sind Alumina und Silica. Silica-Materialien mit unterschiedlichem Ursprung bzw. Herstellungsverfahren, beispielsweise pyrogen oder
35 nass-chemisch hergestelltes Silica, wie Silica-Gele, Aero-Gele oder gefälltes Silica, können als Silica-Trägermaterial für den in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Katalysator verwendet werden.

- Als weitere besonders bevorzugte Ausführungsform kann in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Katalysator eingesetzt werden, der Kupfer in oxidischer Form und gegebenenfalls zusätzlich in elementarer Form, aufweist. In dieser Ausführungsform enthält der in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Katalysator bevorzugt wenigstens 23 Gew.-%, insbesondere bevorzugt wenigstens 35 Gew.-%, Kupfer in oxidischer und/oder elementarer Form, basierend auf dem Gesamtgewicht des Katalysators.
- Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt, insbesondere Imprägnierung des Trägermaterials mit Lösungen der Katalysator-Komponenten, welche dann in die katalytisch aktive Form durch thermische Behandlung, Zersetzung und/oder Reduktion überführt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren sind beispielsweise in WO 2007/099161 offenbart.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Katalysator eingesetzt, enthaltend neben Kupfer bevorzugt ein weiteres Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, La, W, Mo, Ti, Zr und Mischungen davon, besonders bevorzugt in oxidischer Form.
- Die Zusammensetzung des Katalysators gemäß Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist im Allgemeinen so, dass der Anteil an Kupferoxid im Bereich von 40 bis 90 Gew.-%, der Gehalt der Oxide von La, W, Mo, Ti und/oder oder Zr im Bereich von 0 bis 50 Gew.-% und der Gehalt an Aluminiumoxid bis zu 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt. Die Gesamtmasse der genannten Metalloxide beträgt dabei wenigstens 80 Gew.-% des Katalysators, wobei die fehlenden Gew.-% Materialien ausmachen, die nicht unter die oben genannten oxidischen Verbindungen fallen, beispielsweise elementares Kupfer in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Katalysator eingesetzt umfassend ein oxidisches Material, enthaltend
- (a) Kupferoxid in einer Menge von $50 \leq x \leq 80$ Gew.-%, bevorzugt $55 \leq x \leq 75$ Gew.-%,
- (b) Aluminiumoxid in einer Menge von $15 \leq y \leq 35$ Gew.-%, bevorzugt $20 \leq y \leq 30$ Gew.-%, und

- (c) wenigstens eines der Oxide von La, W, Mo, Ti oder Zr, bevorzugt von La und/oder W, in einer Menge von $3 \leq z \leq 20$ Gew.-%, bevorzugt $3 \leq z \leq 15$ Gew.-%, in jedem Fall bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach Calcinierung, wobei $80 \leq x + y + z \leq 100$ Gew.-%, bevorzugt $95 \leq x + y + z \leq 100$ Gew.-% gilt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (B) ein Katalysator eingesetzt, der der folgenden allgemeinen Formel $\text{CuO}_m(\text{Al}_2\text{O}_3)_n(\text{La}_2\text{O}_3)_o$ entspricht, wobei

- m 0,55 bis 0,85, bevorzugt 0,60 bis 0,75, besonders bevorzugt 0,60 bis 0,70,
n 0,15 bis 0,30, bevorzugt 0,18 bis 0,28, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,25 und
o 0,01 bis 0,10, bevorzugt 0,02 bis 0,08, besonders bevorzugt 0,03 bis 0,06

bedeuten, wobei die Summe von m, n und o jeweils 1 ist.

Vor Beginn der Entschwefelung gemäß Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der eingesetzte Katalysator bevorzugt durch Behandlung mit Wasserstoff in situ reduziert. Dies geschieht bevorzugt unter den Bedingungen, die auch in Schritt (B) vorliegen.

Der Katalysator, der in Schritt (B) bevorzugt eingesetzt wird, kann im Allgemeinen in dem Fachmann an sich bekannter Weise in dem Reaktor angeordnet werden, beispielsweise als Festbett.

Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann im Allgemeinen in jedem dem Fachmann für die Durchführung derartiger Reaktion als geeignet bekannten Reaktor erfolgen, beispielsweise ein Schachtreaktor, der in Riesel- oder Sumpffahrweise betrieben werden kann.

Die Entschwefelung gemäß Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei einem Druck von 50 bis 200 bar, bevorzugt 100 bis 250 bar, insbesondere bevorzugt 150 bis 220 bar, durchgeführt. Durch diesen im Vergleich zum Stand der Technik hohen Druck, gelingt es, den Glycerinstrom G1 in kurzer Zeit nahezu vollständig von Schwefel enthaltenden Verbindungen zu befreien.

Die Entschwefelung gemäß Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei einer Temperatur von 100 bis 300 °C, bevorzugt 120 bis 250 °C, insbesondere bevorzugt 160 bis 220 °C, durchgeführt.

Die Entschwefelung durch Hydrierung gemäß Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Gegenwart von Wasserstoff als Reduktionsmittel durchgeführt.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Wasserstoff hat im Allgemeinen eine Reinheit von
5 $\geq 99,8$ Vol.-%, bevorzugt $99,9$ Vol.-%, insbesondere bevorzugt $\geq 99,95$ Vol.-%.

Im Allgemeinen beträgt das Gewichtsverhältnis von Glycerinstrom G1 zu Wasserstoff in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens $40.000 : 1$ bis $1.000 : 1$, bevorzugt $38.000 : 1$ bis $5.000 : 1$, besonders bevorzugt $37.000 : 1$ bis $15.000 : 1$, ganz besonders bevorzugt $36.000 : 1$ bis $25.000 : 1$, insbesondere bevorzugt $35.000 : 1$ bis $30.000 : 1$.
10

Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich, durchgeführt werden.
15

Nach Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Glycerinstrom G2 erhalten, der sich von Glycerinstrom G1 durch einen verringerten Schwefelgehalt unterscheidet.

Erfindungsgemäß werden in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Schwefel enthaltenden Verbindungen bevorzugt aus dem Strom G1 entfernt, indem sie durch reduktive Chemisorption an den eingesetzten Katalysator gebunden werden.
20

In Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das in Glycerinstrom G1 enthaltene Glycerin zumindest teilweise zu 1,2-Propandiol reduziert.
25

Der in Schritt (B) erhaltene Glycerinstrom G2 wird in einer bevorzugten Ausführungsform direkt in Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens überführt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Schritte (B) und (C) in einem Reaktor durchgeführt, so dass der in Schritt (B) erhaltene Strom direkt in Schritt (C) überführt wird.
30

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Schritte (B) und (C) in mindestens zwei voneinander räumlich getrennten Reaktoren durchgeführt.
35

Schritt (C):

Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Hydrierung des Glycerinstromes G2 aus Schritt (B) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, um 1,2-Propandiol zu erhalten.
40

Verfahren zur Hydrierung von Glycerin enthaltenden Strömen sind dem Fachmann an sich bekannt. Dadurch, dass dem Hydrierschritt (C) erfindungsgemäß ein Entschwefelungsschritt (B) vorgeschaltet ist, gelingt es, Schwefel enthaltende Verbindungen, die in Schritt (C) als die als Katalysatorgifte fungieren würde, abzutrennen, so dass der in Schritt (C) eingesetzte Katalysator eine längere Standzeit und eine höhere Aktivität aufweist.

In Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens können im Allgemeinen alle Katalysatoren eingesetzt werden, die bezüglich Schritt (B) genannt worden sind. Daher gilt das bezüglich des in Schritt (B) eingesetzten Katalysators Gesagte auch entsprechend bezüglich Schritt (C).

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt (C) der gleiche Katalysator wie in Schritt (B) eingesetzt. Somit wird in einer bevorzugten Ausführungsform in Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Katalysator eingesetzt umfassend ein oxidisches Material, enthaltend

(a) Kupferoxid in einer Menge von $50 \leq x \leq 80$ Gew.-%, bevorzugt $55 \leq x \leq 75$ Gew.-%,

(b) Aluminiumoxid in einer Menge von $15 \leq y \leq 35$ Gew.-%, bevorzugt $20 \leq y \leq 30$ Gew.-%, und

(c) wenigstens eines der Oxide von La, W, Mo, Ti oder Zr, bevorzugt von La und/oder W, in einer Menge von $3 \leq z \leq 20$ Gew.-%, bevorzugt $3 \leq z \leq 15$ Gew.-%, in jedem Fall bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach Calcinierung, wobei $80 \leq x + y + z \leq 100$ Gew.-%, bevorzugt $95 \leq x + y + z \leq 100$ Gew.-% gilt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (C) ein Katalysator eingesetzt, der der folgenden allgemeinen Formel $\text{CuO}_m(\text{Al}_2\text{O}_3)_n(\text{La}_2\text{O}_3)_o$ entspricht, wobei

m 0,55 bis 0,85, bevorzugt 0,60 bis 0,75, besonders bevorzugt 0,60 bis 0,70,
 n 0,15 bis 0,30, bevorzugt 0,18 bis 0,28, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,25 und
 o 0,01 bis 0,10, bevorzugt 0,02 bis 0,08, besonders bevorzugt 0,03 bis 0,06

bedeuten, wobei die Summe von m, n und o jeweils 1 ist.

- Die in Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Katalysatoren können z. B. in einem fixierten Bett oder als Suspension verwendet werden. Die Hydrierung kann z. B. im Rieselbett, in Sumpffahrweise oder in der Flüssigphase durchgeführt werden. Für die Flüssigphasenhydrierung werden die Katalysatoren bevorzugt in
- 5 fein geteilter Form, z. B. als Pulver, verwendet. Bei der Hydrierung im Tröpfelbett-Verfahren werden die Katalysatoren bevorzugt als Formteile verwendet, z. B. in Form von gepressten Zylindern, Tabletten, Pastillen, Strängen, Ringen, Sternen oder Extrudaten, beispielsweise feste Extrudate, polylobale Extrudate, hohle Extrudate und Wabenkörper.
- 10 Überschüssiger Wasserstoff wird vorzugsweise recycelt, so dass es bevorzugt möglich ist, einen Teils des Wasserstoffs abzutrennen, um so inerte Materialien auszuscheiden.
- 15 Es ist möglich, in Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Reaktor oder eine Mehrzahl an Reaktoren, die in der Reihe oder parallel angeordnet sind, zu verwenden.
- Die Temperatur in der Hydrierung in Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens
- 20 beträgt im Allgemeinen 100 bis 325 °C, bevorzugt 150 bis 300 °C, besonders bevorzugt 175 bis 250 °C.
- Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Allgemeinen bei einem Druck
- 25 von 100 bis 325 bar, bevorzugt 140 bis 250 bar, durchgeführt.
- Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch das erfindungsgemäße Verfahren, wobei die Hydrierung in Schritt (C) bei einer Temperatur von 100 bis 325 °C und einem Druck von 100 bis 325 bar erfolgt.
- 30 Das Molverhältnis von Wasserstoffen zum Glycerin ist in Schritt (C) bevorzugt 2:1 bis 500:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 100:1.
- Die Katalysator-Raumgeschwindigkeit in der kontinuierlichen Fahrweise beträgt bevorzugt 0,1 bis 1, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6 und ganz besonders bevorzugt 0,3 bis
- 35 0,6, kg zu hydrierendes Glycerin pro kg Katalysator pro Stunde.
- Die Hydrierung gemäß Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Allgemeinen bis zu einem Umsatz bezüglich Glycerin von mindestens 90 %, bevorzugt mindestens 95 %, durchgeführt. Die Selektivität bezüglich 1,2-Propanediol beträgt erfin-

dungsgemäß bevorzugt mindestens 85 %, besonders bevorzugt mindestens 90 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 %.

5 Die Hydrierung wird bevorzugt kontinuierlich durchgeführt. Das nach Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Produkt enthält im Wesentlichen 1,2-Propandiol. Weitere Bestandteile sind gegebenenfalls unter anderem Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, 1,3-Propanediol, Glycerin, Ethylenglykol und/oder Wasser.

10 Das nach der Hydrierung gemäß Schritt (C) erhaltene Produkt kann durch dem Fachmann bekannte Verfahren aufgearbeitet werden, beispielsweise thermische Behandlung, vorzugsweise Destillation, Adsorption, Ionenaustausch, Membran-Trennverfahren, Kristallisation oder Extraktion oder eine Kombination von zwei oder mehr dieser Verfahren, wobei eine destillative Aufarbeitung bevorzugt ist. Erfindungsgemäß können dem Fachmann bekannte Destillationsverfahren eingesetzt werden. Geeignete Vorrichtungen für die destillative Aufarbeitung sind dem Fachmann ebenfalls bekannt.

20 Das bei der Aufarbeitung des Produktes aus Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens abgetrennte Glycerin kann in einer bevorzugten Ausführungsform in die Hydrier-Stufe zurück geführt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

25 Beispiele

Als Einsatzstoff für die folgenden Versuche wird Glycerin der Qualitäten Pharmaglycerin und Rein-Glycerin der Firma JCM Biodiesel Neckermann GmbH eingesetzt. Tabelle 1 zeigt die Analysedaten des eingesetzten Glycerins.

30

Tabelle 1: Analytik des Pharmaglycerins

	Wasser [%]	Chlorid [ppm]	Schwefel [ppm]	Glyceringehalt [korr. Fl.-%]	Verseifungszahl [mg KOH/g]
JCM Biodiesel Neckermann	0,09	< 1	1	99,8	1,4

Details zur GC-Analytik zur Hydrierung von Glycerin

35 Die Analytik des Einsatzstoffes Glycerin sowie des Reaktionsaustrags erfolgt durch Gaschromatographie GC, die dem Fachmann bekannt ist.

	Gerät:	HP 5890-2 mit Probensamplern
	Range:	2
	Säule:	30 mDBWax; Filmdicke: 0,25 µm
5	Probenvolumen:	1 µl
	Trägergas:	Helium
	Flussrate:	100 ml/min
	Injektortemperatur:	240 °C
	Detektor:	FID
10	Detektortemperatur:	250 °C
	Temperaturprogramm:	5 min bei 40 °C, 10 °C/min bis 240 °C/15 min, Gesamtlaufzeit 45 min.

Beispiel Entschwefelung

15

Für die Glycerin-Hydrierung wird ein Reaktor mit Flüssigkeitsumlauf verwendet. In den ersten Reaktor werden 1000 ml eines Katalysators enthaltend Cu, La und Al in oxidischer Form eingefüllt. Der Katalysator wird in situ mit Wasserstoff reduziert. Eine Glycerin-Wasser-Mischung mit einem Wassergehalt von 10 Gew.-% und Wasserstoff werden in den ersten Reaktor eingeführt und bei einer Temperatur von 175 bis 215 °C und einem Druck von 200 bar mit dem Katalysator in Kontakt gebracht.

20

Dem Reaktor wird ein zweiter Reaktor (Kontrollreaktor) nachgeschaltet, der unter identischen Betriebsbedingungen mit dem gleichen Katalysator gefüllt ist. Dieser Reaktor entspricht bei tatsächlicher Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dem Reaktor, in dem gemäß Schritt (C) der Glycerinstrom G2 zu 1,2-Propandiol reduziert wird.

25

Der in dem zweiten Reaktor befindliche Katalysator wird ebenfalls nach 8000 Stunden auf Schwefelspuren untersucht, um die Wirksamkeit des ersten Reaktors zu bestimmen. Der Reaktorausstrag wird gesammelt und analysiert. Nach 8000 Betriebsstunden wird der Katalysator portionsweise ausgebaut und bezüglich des Schwefelgehaltes analysiert. Anhand von den gemessenen Daten wird ein Schwefelprofil über die Katalysatorschüttung erstellt.

30

35

Die Bezeichnung der Proben entspricht der Position im Reaktor (Probe 1 = Eingang und Probe 4 = Ausgang, Probe 5 = Eingang nach Reaktor).

Tabelle 2

Probe 1	0,066 g S/100 g Katalysator
Probe 2	0,059 g S/100 g Katalysator
Probe 3	0,042 g S/100 g Katalysator
Probe 4	0,023 g S/100 g Katalysator
Probe 5	0,002 g S/100 g Katalysator

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Propandiol aus Glycerin, umfassend mindestens die Schritte:
- 5
- (A) Bereitstellen eines Glycerinstromes G1,
(B) Entschwefelung des Glycerinstromes G1 aus Schritt (A) durch Hydrierung mit Wasserstoff bei einem Druck von 50 - 300 bar in Gegenwart eines Katalysators, um einen Glycerinstrom G2 zu erhalten, und
- 10 (C) Hydrierung des Glycerinstromes G2 aus Schritt (B) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, um 1,2-Propandiol zu erhalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte (B) und (C) in mindestens zwei von einander getrennten Reaktoren durchgeführt werden.
- 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Schritten (B) und (C) der gleiche Katalysator eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt (A) bereitgestellte Glycerinstrom G1 einen Schwefelgehalt von 0,1 bis 5 ppm aufweist.
- 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Schritt (C) bei einer Temperatur von 100 bis 325 °C und einem Druck von 100 bis 325 bar erfolgt.
- 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt (A) bereit gestellte Glycerinstrom G1 einen Wassergehalt von höchstens 30 Gew.-% aufweist.
- 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Glycerinstrom G1 eingesetzt wird, der bei der Herstellung von Alkylestern von höheren Fettsäuren durch Umesterung der entsprechenden Fettsäuretriglyceriden erhalten wird.
- 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (B) ein Katalysator eingesetzt wird, umfassend wenigstens eine Metallkomponente, ausgewählt aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10, 11 und/oder 12 des Periodensystems der Elemente (neue IUPAC-Nomanklatur).
- 40