



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

(11) PI 0817663-9 B1

(22) Data do Depósito: 03/10/2008

(45) Data de Concessão: 29/05/2018



(54) Título: PROCESSO PARA A CO-PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS GRAXOS MOSTRANDO DIFERENTES COMPRIMENTOS DE CADEIA DE CARBONO

(51) Int.Cl.: C07C 29/149; C07C 31/125

(30) Prioridade Unionista: 03/10/2007 GB 0719251.1

(73) Titular(es): DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED

(72) Inventor(es): DONALD HUGH MCKINLEY; RICHARD JOHN HENSMAN; ANDREW GEORGE HILES; RIKARD UMBERTO ANDERSSON

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: "**PROCESSO PARA A CO-PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS GRAXOS MOSTRANDO DIFERENTES COMPRIMENTOS DE CADEIA DE CARBONO**".

A presente invenção refere-se a um processo para a
5 produção de álcoois graxos. Mais particularmente, ela refere-se a um processo para a co-produção de uma corrente de um álcool graxo tendo comprimentos primários de cadeia de carbono e uma corrente de um álcool graxo tendo comprimentos secundários de cadeia de carbono, em que os
10 comprimentos secundários de cadeia de carbono são mais longos do que os comprimentos primários de cadeia de carbono. Em uma modalidade, a presente invenção refere-se à co-produção de uma corrente de um álcool graxo C_8/C_{10} e uma corrente de um álcool graxo C_{12}/C_{14} . Em uma segunda
15 modalidade preferida, a presente invenção refere-se à co-produção de um álcool graxo C_{12}/C_{14} e uma corrente de um álcool graxo C_{16}/C_{18} .

Álcoois graxos tendo mais de 12 átomos de carbono, os quais são algumas vezes conhecidos como álcoois superiores,
20 são álcoois alifáticos monoídricos. Esses podem ser derivados de fontes naturais ou eles podem ser sintetizados tal como a partir de matérias-primas de petróleo. Uma vez que álcoois possuindo cerca de 11 a cerca de 20 átomos de carbono são frequentemente usados na produção de

detergentes sintéticos, eles podem ser referidos como álcoois detergentes ou álcoois de faixa detergente.

Álcoois de faixa detergente são tipicamente produzidos através de hidrogenação de alquila inferior, tal como metil
5 ou etil ésteres dos ácidos carboxílicos correspondentes. Esses ésteres podem ser produzidos através de qualquer meio adequado, mas podem ser produzidos através de transesterificação de triglicerídeos naturais ou através de esterificação dos ácidos carboxílicos obtidos por meio de
10 hidrólise dos triglicerídeos. Exemplos de triglicerídeos os quais podem ser usados como matérias-primas incluem óleos naturais, tais como óleo de coco, óleo de colza e óleos de palma e gorduras animais, tais como banha, sebo e óleo de peixe. Uma vez que essas matérias-primas naturais
15 usualmente contêm misturas de triglicerídeos, os produtos de álcool obtidos a partir da hidrogenação são misturas de n-álcoois de diferentes pesos moleculares. Embora para alguns usos finais não seja requerida separação das misturas de álcool, para muitos é desejável que os álcoois
20 presentes na corrente de produto tenham uma faixa tão limitada de comprimentos de cadeia de carbono quanto possível. Em geral, a corrente de produto desejada compreenderá álcoois tendo comprimentos de cadeia diferindo apenas por três átomos de carbono. Exemplos de misturas de

álcool adequadas são aquelas tendo álcoois graxos de C₁₂ a C₁₄ ou álcoois graxos de C₁₆ a C₁₈.

Os ésteres usualmente utilizados como matérias-primas para a produção de álcoois de faixa detergente são os metil ésteres. Contudo, um problema surge no refino das misturas de álcool resultantes porque o ponto de ebulição de um ou mais dos metil ésteres presentes na mistura de éster inicial usualmente estará próximo daquele dos álcoois resultantes desejados. Conseqüentemente, é difícil separar quaisquer metil ésteres não convertidos da mistura de álcool resultante através de destilação.

Além dos problemas associados à separação de produtos uns dos outros e dos materiais de iniciação não reagidos e subprodutos, também são encontrados problemas onde uma faixa de comprimentos de cadeia está presente durante o processo de hidrogenação. Em particular, os álcoois com cadeia mais longa, isto é, aqueles tendo 16 ou mais átomos de carbono, tendem a ser retidos na zona de reação de hidrogenação durante um período de tempo significativo. Sem desejar estar preso a qualquer teoria, acredita-se que os álcoois são absorvidos pelo catalisador. Embora essa retenção na zona de reação tenda, em geral, a resultar em maior conversão de éster, geralmente ela também será acompanhada por maior produção de subprodutos indesejáveis,

tais como alcanos.

Em contraste, os álcoois de cadeia mais curta, isto é, aqueles tendo menos de 16 átomos de carbono, tendem a passar através da zona de reação mais rapidamente. Novamente, sem desejar estar preso a qualquer teoria, acredita-se que esses álcoois mais curtos sejam menos absorvidos pelo catalisador. Embora isso não tenha o benefício de reduzir a produção de subprodutos de alcanos indesejáveis, também tem o efeito de diminuição da taxa de conversão para esses ésteres com comprimento de cadeia menor em álcoois desejados.

Portanto, será entendido que, para uma corrente de alimentação compreendendo uma mistura de comprimentos de cadeia mais longos e mais curtos, o efluente do reator geralmente terá um predomínio de ésteres não reagidos de cadeia mais curta e alcanos de cadeia mais longa do que a mistura desejada de álcoois graxos de cadeia mais curta e mais longa. Embora os alcanos de cadeia mais longa possam ser removidos, a remoção é difícil, uma vez que eles têm pontos de ebulição próximos dos álcoois de cadeia mais curta.

Embora seja possível proporcionar condições de modo que a quantidade de produção de alcano seja reduzida para evitar a destilação difícil, a taxa de conversão ao produto

de álcool desejado também será reduzida. Para mitigar a conversão reduzida, é desejável incluir um reciclo de éster graxo. Contudo, em vista da baixa taxa de conversão, um reciclo substancial de éster graxo será requerido, o qual se somará substancialmente aos custos.

Portanto, deve ser entendido que o processamento eficaz de uma ampla faixa de comprimentos de cadeia na alimentação simultaneamente em uma única etapa de reação é muito difícil e, em alguns casos, impossível. Onde a reação é possível, em geral se descobre que não é econômica.

De forma a superar os problemas detalhados acima, três processos foram sugeridos até o momento. O primeiro é alimentar ácidos distintos a uma planta única sequencialmente, naquilo que é conhecido como uma "operação de campanha". O benefício desse modo de operação é que as condições para processamento de cada ácido podem ser otimizadas. Contudo, esse modo de operação tem a desvantagem de requerer etapas de separação caras e complexas para os ácidos. Além disso, os ácidos separados devem ser submetidos a processos de esterificação distintos, o que aumenta os custos. Uma outra desvantagem desse modo de operação é a capacidade reduzida para o reator de hidrogenação em virtude da natureza sequencial do processo.

O segundo processo proposto é alimentar ésteres distintos a uma única planta sequencialmente em uma "operação de campanha". Assim como a primeira opção, essa sofre da desvantagem da necessidade de separar os ésteres e da capacidade reduzida da planta de hidrogenação.

O terceiro processo proposto é usar duas ou mais plantas paralelas. Embora esse processo supere as limitações de capacidade das operações de campanha do primeiro e segundo processos, esse processo também requer que as etapas de separação sejam realizadas e requer os custos de capital e operacional para duas plantas.

Portanto, será entendido que cada um dos processos propostos não é econômico e há, portanto, uma necessidade de um processo o qual permita que os problemas detalhados acima que estão associados ao tratamento de uma matéria-prima compreendendo alquil ésteres inferiores de uma mistura de ácidos carboxílicos de diferentes comprimentos de cadeia sejam superados. Também é desejável fornecer um processo o qual é econômico de se operar.

Um processo foi agora estabelecido, o qual permite que as frações desejadas de álcoois C_{12}/C_{14} e C_{16}/C_{18} sejam formadas de uma maneira eficiente e econômica. O processo pode também ser operado para permitir a co-produção de uma corrente de um álcool graxo tendo comprimentos primários de

cadeia de carbono, o qual pode ser C_8/C_{10} , e uma corrente de um álcool graxo tendo comprimentos secundários de cadeia de carbono, o qual pode ser C_{12}/C_{14} ou C_{10}/C_{12} .

Para evitar dúvida, os termos álcoois e ácidos
5 " C_{12}/C_{14} " ou seus ésteres significam correntes compreendendo predominantemente álcoois, ácidos ou seus ésteres, respectivamente, tendo de cerca de 12 a cerca de 14 átomos de carbono na cadeia. Similarmente, os termos álcoois e ácidos " C_{16}/C_{18} " ou seus ésteres significam correntes
10 compreendendo predominantemente álcoois, ácidos ou seus ésteres, respectivamente, tendo de cerca de 16 a cerca de 18 átomos de carbono na cadeia. Esses termos, portanto, deverão ser interpretados adequadamente. Deve ser entendido que quantidades mínimas de álcoois, ácidos ou seus ésteres
15 correspondentes tendo comprimentos de cadeia de carbono fora dessas faixas também podem estar presentes nas correntes, assim como outras impurezas.

Similarmente, referências a uma corrente compreendendo um alquil éster inferior de ácidos graxos " C_{12}/C_{18} "
20 significa uma corrente compreendendo alquil ésteres inferiores de ácidos carboxílicos sendo uma mistura de comprimentos de cadeia, na cadeia do ácido, de cerca de 12 a cerca de 18 átomos de carbono. Novamente, deve ser entendido que quantidades mínimas de ácidos e seus ésteres

correspondentes tendo comprimentos de cadeia de carbono fora dessas faixas podem estar presentes nas correntes, assim como outras impurezas. Outras frações de comprimento de cadeia deverão ser interpretadas de uma maneira correspondente.

Assim, de acordo com a presente invenção, é fornecido um processo para a co-produção de uma corrente de um álcool graxo tendo comprimentos primários de cadeia de carbono e uma corrente de um álcool graxo tendo comprimentos secundários de cadeia de carbono, o referido comprimento secundário de cadeia de carbono sendo mais longo do que o referido comprimento primário de cadeia de carbono, o referido processo compreendendo as etapas de:

(a) fornecimento de uma corrente compreendendo alquil ésteres inferiores de ácidos graxos tendo comprimentos de cadeia compreendendo os comprimentos primários e secundários de cadeia a uma primeira zona de vaporização e contato da referida corrente com uma quantidade de hidrogênio a qual é suficiente para vaporizar os alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos tendo o comprimento primário de cadeia de carbono no hidrogênio;

(b) fornecimento do hidrogênio e dos alquil ésteres inferiores vaporizados tendo o comprimento primário de cadeia de carbono a uma primeira zona de reação

compreendendo catalisador e operação sob condições de reação para permitir hidrogenação ao álcool desejado tendo um comprimento primário de cadeia de carbono;

(c) recuperação, da primeira zona de reação, de uma
5 corrente de produto de álcool tendo um comprimento primário de cadeia de carbono e hidrogênio;

(d) separação da corrente de álcool graxo tendo o comprimento primário de cadeia de carbono do hidrogênio;

(e) fornecimento dos alquil ésteres inferiores não
10 vaporizados tendo um comprimento secundário de cadeia de carbono restantes da etapa (a) a uma segunda zona de vaporização;

(f) contato dos alquil ésteres inferiores não vaporizados tendo um comprimento secundário de cadeia de
15 carbono na segunda zona de vaporização com hidrogênio recuperado na etapa (d) e uma quantidade adicional de hidrogênio, de modo que a quantidade total de hidrogênio seja suficiente para vaporizar os alquil ésteres tendo ácidos graxos do comprimento secundário de cadeia de
20 carbono no hidrogênio;

(g) fornecimento do hidrogênio e dos alquil ésteres inferiores de ácidos graxos vaporizados tendo um comprimento secundário de cadeia de carbono a uma segunda zona de reação compreendendo catalisador e operação sob

condições de reação para permitir hidrogenação ao álcool desejado tendo um comprimento secundário de cadeia de carbono; e

(h) recuperação, da segunda zona de reação, de uma corrente de produto de álcool tendo um comprimento secundário de cadeia de carbono e hidrogênio.

Em um processo preferido da presente invenção, é fornecido um processo para a co-produção de uma corrente de um álcool graxo C_{12}/C_{14} e uma corrente de um álcool graxo C_{16}/C_{18} compreendendo as etapas de:

(a) fornecimento de uma corrente compreendendo alquil ésteres inferiores de ácidos graxos C_{12}/C_{14} a uma primeira zona de vaporização e contato da referida corrente com uma quantidade de hidrogênio a qual é suficiente para vaporizar os alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{12}/C_{14} no hidrogênio;

(b) fornecimento do hidrogênio e dos alquil ésteres inferiores vaporizados de ácidos graxos C_{12}/C_{14} a uma primeira zona de reação compreendendo catalisador e operação sob condições de reação para permitir hidrogenação ao álcool C_{12}/C_{14} desejado;

(c) recuperação, da primeira zona de reação, de uma corrente de produto de álcool C_{12}/C_{14} e hidrogênio;

(d) separação da corrente de álcool graxo C_{12}/C_{14} do

hidrogênio;

(e) fornecimento dos alquil ésteres inferiores de C_{16}/C_{18} não vaporizados restantes da etapa (a) a uma segunda zona de vaporização;

5 (f) contato dos alquil ésteres inferiores de C_{16}/C_{18} não vaporizados na segunda zona de vaporização com hidrogênio recuperado na etapa (d) e uma quantidade adicional de hidrogênio, de modo que a quantidade total de hidrogênio seja suficiente para vaporizar os alquil ésteres
10 de ácidos graxos C_{16}/C_{18} no hidrogênio;

(g) fornecimento do hidrogênio e dos alquil ésteres inferiores de ácidos graxos C_{16}/C_{18} vaporizados a uma segunda zona de reação compreendendo catalisador e operação sob condições de reação para permitir hidrogenação ao
15 álcool C_{16}/C_{18} desejado; e

(h) recuperação, da segunda zona de reação, de uma corrente de produto de álcool C_{16}/C_{18} e hidrogênio.

Assim, no processo da presente invenção, não há o requisito de separar os ácidos ou seus ésteres. Fornecendo
20 à primeira zona de vaporização apenas hidrogênio suficiente para vaporizar os alquil ésteres inferiores de ácidos graxos C_{12}/C_{14} , mas não os ésteres dos ácidos graxos C_{16}/C_{18} , o hidrogênio serve para extrair os alquil ésteres de ácidos graxos C_{12}/C_{14} dos ésteres dos ácidos graxos C_{16}/C_{18} .

Ainda, uma vez que o hidrogênio usado na primeira zona de vaporização e na primeira zona de reação é separado da corrente de produto e reutilizado na segunda zona de vaporização em combinação com hidrogênio suficiente para ir de encontro ao requisito de hidrogênio na segunda zona de vaporização, o requisito global de gás de ciclo do processo para ambas as frações de processo é minimizado. Isso tem o benefício de reduzir os custos de capital e operação.

Assim, o processo da presente invenção elimina a necessidade de separação difícil e cara dos ésteres ou ácidos C_{12}/C_{14} dos ésteres ou ácidos C_{16}/C_{18} , reduzindo o requisito de gás de ciclo para o sistema, o que reduz os custos de operação e equipamento e permite que o processamento ao álcool graxo C_{12}/C_{14} e álcool graxo C_{16}/C_{18} seja realizado da maneira ótima para cada corrente.

A quantidade de hidrogênio requerida na etapa (a) é suficiente para vaporizar os ésteres de ácido graxo tendo o comprimento primário de cadeia de carbono. Estabelecimento da quantidade de hidrogênio requerida para qualquer alimentação em particular será questão de rotina para aqueles habilitados. Em particular, a quantidade de hidrogênio fornecida ao vaporizador na etapa (a) da modalidade preferida da presente invenção pode ser calculada baseado no fluxo mínimo de hidrogênio apenas para

vaporizar os alquil ésteres inferiores de ácidos graxos C_{12}/C_{14} baseado na pressão de vapor publicada para cada um dos componentes. Um cálculo similar pode ser feito para estabelecer a quantidade de hidrogênio requerida na etapa

5 (f).

Os alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{12}/C_{14} os quais constituem a alimentação ao processo da presente invenção podem ser produzidos através de qualquer meio adequado.

10 Qualquer quantidade adequada de hidrogênio pode ser fornecida à primeira zona de vaporização, contanto que ela seja suficiente para vaporizar os alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{12}/C_{14} . Em uma modalidade, a quantidade de hidrogênio fornecida pode ser a quantidade

15 estequiométrica requerida para a quantidade de alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{12}/C_{14} fornecidos à primeira zona de vaporização.

Quaisquer condições de reação adequadas podem ser usadas. Em uma modalidade, a temperatura pode ser de cerca

20 de 150°C a cerca de 300°C , de preferência de cerca de 175°C a cerca de 250°C , mais preferivelmente cerca de 200°C . A pressão pode ser de cerca de $2,76 \times 10^6$ Pa (400 psig) a cerca de $4,14 \times 10^6$ Pa (600 psig), mais preferivelmente de cerca de $3,45 \times 10^6$ Pa (500 psig) a cerca de $4,14 \times 10^6$ Pa (600 psig). A

taxa de fluxo de reciclo de hidrogênio pode ser de cerca de 300 g/hora a cerca de 500 g/hora.

A corrente que sai da primeira zona de vaporização, portanto, será a corrente de hidrogênio na qual os alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{12}/C_{14} foram vaporizados e, assim, os alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{12}/C_{14} serão transportados para o primeiro reator com o hidrogênio.

As condições de hidrogenação na primeira zona de reação são selecionadas de modo que a hidrogenação dos alquil ésteres inferiores aos álcoois desejados é realizada na fase de vapor. Em geral, as condições serão tais de modo que o material em contato com o catalisador de hidrogenação está acima do ponto de orvalho. Condições de hidrogenação em fase vapor típicas incluem o uso de temperaturas de cerca de 150°C a cerca de 300°C , de preferência de cerca de 175°C a cerca de 250°C , mais preferivelmente cerca de 200°C . Qualquer pressão adequada pode ser usada. Pressões adequadas incluem aquelas na faixa de cerca de 5×10^5 Pa (5 bar) a cerca de 1×10^7 Pa (100 bar). $2,76 \times 10^6$ Pa (400 psig) a cerca de $4,14 \times 10^6$ Pa (600 psig), mais preferivelmente cerca de $3,45 \times 10^6$ Pa (500 psig) a cerca de $4,14 \times 10^6$ Pa (600 psig). A taxa de fluxo de reciclo de hidrogênio pode ser de cerca de 300 g/hora a cerca de 500 g/hora.

Qualquer catalisador de hidrogenação adequado pode ser usado, contanto que ele catalise a hidrogenação em fase vapor do éster ao álcool desejado. Em geral, um catalisador heterogêneo será usado. Catalisadores de hidrogenação adequados incluem catalisadores de hidrogenação conhecidos, tais como catalisadores de óxido de zinco-óxido de cobre reduzido, cromita de cobre e cromita de cobre suportados. Detalhes dos catalisadores de óxido de zinco-óxido de cobre reduzidos podem ser encontrados nos documentos GB 2116552 e 10 WO 82/03854, os quais são incorporados aqui como referência.

A corrente de hidrogênio, tendo sido separada dos álcoois desejados, quaisquer ésteres não reagidos e quaisquer subprodutos é, então, fornecida à segunda zona de vaporização. O hidrogênio é combinado com o hidrogênio adicional o qual é requerido para vaporizar os alquil ésteres inferiores dos ácidos carboxílicos C_{16}/C_{18} . A corrente de hidrogênio da primeira zona de reação pode ser combinada com o hidrogênio adicional na segunda zona de vaporização ou eles podem ser combinados antes da segunda 20 zona de vaporização, de modo que uma única corrente de hidrogênio seja fornecida à segunda zona de vaporização.

Qualquer quantidade adequada de hidrogênio pode ser fornecida à segunda zona de vaporização, contanto que ela

seja suficiente para vaporizar os alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{16}/C_{18} . Em uma modalidade, a quantidade de hidrogênio fornecida pode ser a quantidade estequiométrica requerida para a quantidade de alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{16}/C_{18} fornecida à segunda zona de vaporização.

A corrente que sai do segundo vaporizador, portanto, será a corrente de hidrogênio na qual os alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{16}/C_{18} foram vaporizados e, assim, os alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{16}/C_{18} serão transportados para o segundo reator com o hidrogênio.

As condições de hidrogenação na segunda zona de reação são selecionadas de modo que a hidrogenação dos alquil ésteres inferiores aos álcoois desejados seja realizada na fase vapor. Em geral, as condições serão tais que o material em contato com o catalisador de hidrogenação está acima do ponto de orvalho. Condições de hidrogenação em fase vapor típicas incluem aquelas detalhadas acima.

O catalisador usado na segunda zona de reação pode ser o mesmo ou diferente daquele usado na primeira zona de reação. Em geral, um catalisador heterogêneo será usado. Catalisadores de hidrogenação adequados incluem catalisadores de hidrogenação conhecidos, tais como

catalisadores de óxido de zinco-óxido de cobre reduzido, cromita de cobre e cromita de cobre suportados. Detalhes dos catalisadores de óxido de zinco-óxido de cobre reduzidos podem ser encontrados nos documentos GB 2116552 e
5 WO 82/03854, os quais são incorporados aqui como referência.

O produto álcool C_{16}/C_{18} desejado pode, então, ser recuperado da segunda zona de reação. O hidrogênio pode, então, ser reciclado para uso no processo. Hidrogênio de
10 composição pode ser adicionado conforme requerido para manter a quantidade total de hidrogênio no sistema e, se apropriado, uma purga pode ser feita para impedir o desenvolvimento de material indesejável no sistema.

As primeira e segunda zonas de vaporização podem ser
15 zonas distintas no mesmo vaporizador ou podem ser vaporizadores distintos. Similarmente, as primeira e segunda zonas de reação podem ser zonas distintas no mesmo reator ou podem ser reatores distintos.

A presente invenção será agora descrita, à guisa de
20 exemplo, com referência aos desenhos em anexo, nos quais:

- a Figura 1 é uma representação esquemática simplificada do processo da presente invenção; e
- a Figura 2 é uma representação esquemática de uma modalidade da presente invenção.

Deve ser entendido que os desenhos são diagramáticos e que outros itens de equipamento, tais como tambores de refluxo, bombas, bombas a vácuo, sensores de temperatura, sensores de pressão, válvulas de alívio de pressão, controladores de fluxo, controladores de nível, tanques de contenção, tanques de armazenamento e semelhantes, podem ser requeridos em uma planta comercial. O fornecimento de tais itens de equipamento acessórios não forma parte da presente invenção e está de acordo com a prática convencional em engenharia química.

Conforme ilustrado na Figura 1, uma corrente de alimentação é alimentada, através da tubulação 1, a uma primeira zona de vaporização 2. A corrente de alimentação compreende um alquil éster inferior, de preferência um metil éster inferior, de ácidos carboxílicos $C_{12}/C_{14}/C_{16}/C_{18}$. Os ésteres podem ter sido formados através de qualquer meio adequado. Exemplos de um processo de esterificação adequado são descritos no documento EP0454719, o qual é incorporado aqui como referência. A primeira zona de vaporização 2 é suprida com hidrogênio através da tubulação 3. A quantidade de hidrogênio fornecida será suficiente para vaporizar a porção C_{12}/C_{14} da corrente, mas não a porção C_{16}/C_{18} da corrente. É uma questão de rotina para aqueles habilitados avaliar a quantidade de hidrogênio requerida para obter

isso. A corrente de hidrogênio a qual agora compreende o C_{12}/C_{14} vaporizado é passada, através da tubulação 4, para a primeira zona de reação 5, onde ela é submetida à hidrogenação. A corrente de produto é passada, através da tubulação 6, para um primeiro separador 7. O C_{12}/C_{14} desejado é recuperado através da tubulação 8 e o álcool alquílico inferior é removido através da tubulação 9. O hidrogênio é recuperado através da tubulação 10.

O hidrogênio recuperado através da tubulação 10 é, então, passado para a segunda zona de vaporização 11 onde, em combinação com hidrogênio extra adicionado através da tubulação 13, ele contata a porção C_{16}/C_{18} da alimentação a qual passou da primeira zona de vaporização 2 para a segunda zona de vaporização 11 através da tubulação 12. A quantidade total de hidrogênio, compreendendo o hidrogênio recuperado fornecido através da tubulação 10 e o hidrogênio extra fornecido através da tubulação 13 será suficiente para vaporizar a porção C_{16}/C_{18} da alimentação. É uma questão de rotina para aqueles habilitados avaliar a quantidade de hidrogênio requerida para obter isso. A corrente de hidrogênio, a qual agora também compreende o C_{12}/C_{14} vaporizado, é passada, através da tubulação 14, para a segunda zona de reação 15, onde ela é submetida à hidrogenação. A corrente de produto é passada, através da

tubulação 16, para um segundo separador 17. O C_{16}/C_{18} desejado é recuperado através da tubulação 18 e o álcool alquílico inferior é removido através da tubulação 19. O hidrogênio é recuperado do segundo separador 17 e retornado
5 através da tubulação 20, onde ele pode substituir ou ser adicionado à alimentação de hidrogênio à primeira zona de vaporização 2 para reação adicional.

Uma modalidade preferida e mais detalhada da presente invenção é ilustrada na Figura 2. Novamente, a corrente de
10 alimentação compreende um alquil éster inferior, de preferência um metil éster inferior de ácidos carboxílicos $C_{12}/C_{14}/C_{16}/C_{18}$. Os ésteres podem ter sido formados através de qualquer meio adequado. Exemplos de um processo de esterificação adequado são descritos no documento
15 EP0454719, o qual é incorporado aqui como referência. A primeira zona de vaporização 23 é suprida com hidrogênio através da tubulação 45. Hidrogênio fresco é fornecido ao sistema através da tubulação 50. Ele está misturado com o hidrogênio reciclado recuperado do terceiro separador 40
20 após o compressor 42. A corrente combinada de corrente de hidrogênio novo e reciclado é, então, fornecida, através da tubulação 43, ao trocador de calor 38. A corrente de hidrogênio aquecida é, então, dividida com a quantidade de hidrogênio requerida para a primeira zona de vaporização

23, sendo adicionalmente aquecida no trocador de calor 44 antes de ser fornecida, através da tubulação 45, à primeira zona de vaporização 23. A quantidade de hidrogênio fornecida será suficiente para vaporizar a porção C_{12}/C_{14} da corrente, mas não a porção C_{16}/C_{18} da corrente. É uma questão de rotina para aqueles habilitados avaliar a quantidade de hidrogênio requerida para obter isso.

A corrente de alimentação de alquil éster inferior, de preferência um metil éster inferior, de ácidos carboxílicos $C_{12}/C_{14}/C_{16}/C_{18}$ é alimentada à primeira zona de vaporização 23 através da tubulação 21 tendo sido primeiro submetida a um pré-aquecimento no trocador de calor 22. O alquil éster inferior, de preferência um metil éster inferior, de ácidos carboxílicos C_{12}/C_{14} é, então, vaporizado e removido através da tubulação 25. Um *loop* de refluxo 24 pode ser fornecido para auxiliar na separação.

A corrente de hidrogênio, a qual agora também compreende o C_{12}/C_{14} vaporizado, é passada, através da tubulação 25, para a primeira zona de reação 26, onde ela é submetida à hidrogenação na presença de um catalisador adequado. A corrente de produto é passada para o primeiro separador 27 via trocador de calor 44, onde ela é esfriada, em um trocador de calor em contra-corrente, à corrente de hidrogênio 44.

O produto desejado é separado no primeiro separador 27 e, então, removido através da tubulação 47. O hidrogênio é removido pela parte superior do primeiro separador 27 e, tendo sido combinado com hidrogênio extra fornecido através da tubulação 46, é aquecido no trocador de calor 29 antes de ser passado para o segundo vaporizador 30.

O éster não vaporizado do ácido carboxílico C_{16}/C_{18} é removido do primeiro vaporizador 23 e, então, bombeado, usando a bomba 33, para o primeiro vaporizador, onde ele é vaporizado pelo hidrogênio e para o hidrogênio.

Quaisquer impurezas pesadas são removidas através da tubulação 31.

A corrente de hidrogênio compreendendo o ácido carboxílico C_{16}/C_{18} vaporizado será removida como *overhead* do segundo vaporizador 30 através da tubulação 34 e, então, passada para o segundo reator 35, onde ela é submetida à hidrogenação na presença de um catalisador adequado. A corrente de produto é removida e, então, esfriada no trocador de calor 29 contra a corrente de hidrogênio para o segundo vaporizador antes de ser passada para o segundo separador 36. O produto desejado é, então, removido do separador através da tubulação 48. O hidrogênio é removido através da tubulação 37, esfriado no trocador de calor 38 e, então, passado, através da tubulação 39, para um

terceiro separador 40. O álcool inferior produzido pela reação de hidrogenação do alquil éster inferior é removido através da tubulação 49.

O hidrogênio é, então, removido através da tubulação 5 41 e passado através do compressor 42 antes de ser reciclado ao sistema.

Exemplos

O objetivo do experimento foi dividir a alimentação, de modo que os metil ésteres de ácidos graxos C_{12}/C_{14} fossem 10 tomados como *overhead* e os metil ésteres de ácidos graxos C_{16}/C_{18} fossem removidos do vaporizador como líquido, com a fração sendo tão limpa quanto possível. As temperaturas do catalisador no reator 26 eram de 218°C no início e aumentadas para 235°C no final da vida útil. O catalisador 15 no reator 35 estaria a 225°C e 235°C , cada reator tinha um volume diferente de catalisador contido no mesmo. Menos catalisador foi requerido no reator 35, uma vez que maiores temperaturas de reação são usadas e a taxa de reação dos compostos de carbono superiores foi notada. Isso permite 20 que altas conversões e boa seletividade sejam obtidas com as correntes de alimentação divididas sobre os catalisadores de hidrogenação. A composição de alimentação é apresentada na Tabela 1 e as condições de operação estão na Tabela 2.

Tabela 1

Éster de ácido graxo	Alimentação (% em peso)
C10 e abaixo	0,5
C12	50,7
C14	16,6
C16	9,2
C18:0	2,6
C18:1	16,8
C18:2	3,3
Superior	0,3

Tabela 2

Exemplo No.	Taxa de alimentação (g/h)	Pressão Rx (Pa)	Fundo Vap. (°C)	Saída Vap. (°C)	Fluxo de reciclo de H ₂ (h/h)
1	250	3,96x10 ⁶	254	225	300
2	250	3,94x10 ⁶	251	125	400
3	250	3,90x10 ⁶	260	192	475
4	250	3,90x10 ⁶	263	217	450
5	250	3,90x10 ⁶	271	156	450
6	250	3,90x10 ⁶	275	167	449
7	250	3,90x10 ⁶	277	181	450
8	250	3,90x10 ⁶	277	181	551

A amostra na saída do vaporizador foi condensada, sem contato com o catalisador de hidrogenação, para permitir 5 facilidade de análise e equilíbrio de massa, isto é, sem alteração de peso em virtude da reação. A alimentação tinha

aproximadamente 30% de metanol adicionado para permitir que a alimentação fosse rapidamente bombeada no sistema. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise de Produto em Percentual em Peso (com base no metanol livre)

Exemplo		gramas	C10	C12	C14	C16	C18
1	peso Btm	26	0,68	1,51	5,54	24,84	67,43
	peso Ohs	132	0,42	71,02	19,08	6,77	2,71
2	peso Btm	137	0,17	56,16	20,07	14,81	8,79
	peso Ohs	246	1,84	90,58	6,38	0,96	0,24
3	peso Btm	113	0,09	1,04	10,81	32,2	55,86
	peso Ohs	309	0,71	79,08	19,66	0,14	0,41
4	peso Btm	29	0,24	0,71	5,32	20,49	73,25
	peso Ohs	634	0,58	57,39	19,49	11,53	11,01
5	peso Btm	109	0,06	29,08	24,23	17,97	28,65
	peso Ohs	235	0,84	96,93	0,67	0,64	0,91
6	peso Btm	65,6	0,04	4,95	28,32	25,53	41,17
	peso Ohs	196,1	0,54	97,54	0,96	0,28	0,67
7	peso Btm	57,9	0,04	0,21	0,91	31,34	67,5
	peso Ohs	329,3	0,44	77,44	20,19	1,74	0,19
8	peso Btm	36,5	0,04	0,18	0,84	31,75	67,19
	peso Ohs	171,6	0,44	76,69	20,39	2,2	0,29

Os exemplos 7 e 8 forneceram a separação ótima. O Exemplo 1 indica a dificuldade de separação.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a co-produção de uma corrente de um álcool graxo C_{12}/C_{14} e uma corrente de um álcool graxo C_{16}/C_{18} **caracterizado pelo** fato de compreender as etapas de:

5 (a) fornecimento de uma corrente compreendendo alquil ésteres inferiores de ácidos graxos C_{12}/C_{14} e C_{16}/C_{18} a uma primeira zona de vaporização (2) e contato da referida corrente com uma quantidade de hidrogênio a qual é suficiente para vaporizar os alquil ésteres inferiores dos
10 ácidos graxos C_{12}/C_{14} no hidrogênio;

(b) fornecimento do hidrogênio e dos alquil ésteres inferiores vaporizados de ácidos graxos C_{12}/C_{14} a uma primeira zona de reação (5) compreendendo catalisador selecionado a partir de catalisadores de óxido de zinco-
15 óxido de cobre reduzido, cromita de cobre e cromita de cobre suportados e operando a primeira zona de reação (5) em uma pressão de 5×10^5 Pa (5 bar) a 1×10^7 Pa (100 bar) e em uma temperatura de 150 a 300 °C para permitir hidrogenação ao álcool C_{12}/C_{14} desejado;

20 (c) recuperação, a partir da primeira zona de reação (5) uma corrente de produto de álcool C_{12}/C_{14} e hidrogênio;

(d) separação da corrente de álcool graxo C_{12}/C_{14} do hidrogênio;

(e) fornecimento dos alquil ésteres inferiores não

vaporizados de C_{16}/C_{18} remanescentes da etapa (a) a uma segunda zona de vaporização (11);

(f) contato dos alquil ésteres inferiores não vaporizados de C_{16}/C_{18} na segunda zona de vaporização (11) com hidrogênio recuperado na etapa (d) e uma quantidade adicional de hidrogênio, de modo que a quantidade total de hidrogênio seja suficiente para vaporizar os alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{16}/C_{18} no hidrogênio;

(g) fornecimento do hidrogênio e dos alquil ésteres inferiores vaporizados de ácidos graxos C_{16}/C_{18} a uma segunda zona de reação (15) compreendendo catalisador selecionado a partir de catalisadores de óxido de zinco-óxido de cobre reduzido, cromita de cobre e cromita de cobre suportados e operando a segunda zona de reação (15) em uma pressão de 5×10^5 Pa (5 bar) a 1×10^7 Pa (100 bar) e em uma temperatura de 150 a 300 °C para permitir hidrogenação ao álcool C_{16}/C_{18} desejado; e

(h) recuperação, a partir da segunda zona de reação (15) de uma corrente de produto de álcool C_{16}/C_{18} e hidrogênio.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a quantidade de hidrogênio fornecida à primeira zona de vaporização (2) é uma quantidade estequiométrica requerida para a quantidade de

alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos C_{12}/C_{14} fornecidos à primeira zona de vaporização (2).

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo** fato de que a corrente de hidrogênio da primeira zona de reação (5) é combinada com o hidrogênio adicional na segunda zona de vaporização (11).

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo** fato de que a corrente de hidrogênio da primeira zona de reação (5) é combinada com o hidrogênio adicional antes da segunda zona de vaporização (11), de modo que uma única corrente de hidrogênio é fornecida à segunda zona de vaporização (11).

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado pelo** fato de que a quantidade de hidrogênio fornecida pode ser a quantidade estequiométrica requerida para a quantidade de alquil ésteres inferiores dos ácidos graxos fornecida à segunda zona de vaporização (11).

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que o hidrogênio recuperado na etapa (h) é reciclado para uso no processo.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo** fato de que o hidrogênio de *make-up* é

adicionado conforme requerido a fim de manter a quantidade total de hidrogênio no sistema.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo** fato de que uma purga é feita para
5 impedir a formação de material indesejável no sistema.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que a primeira e a segunda zona de vaporização (2, 11) são zonas distintas no mesmo vaporizador.

10 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que a primeira e a segunda zona de vaporização (2, 11) são vaporizadores distintos.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações de 1 a 10, **caracterizado pelo** fato de que a primeira e a segunda zona de reação (5, 15) são zonas distintas no mesmo reator.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado pelo** fato de que a
20 primeira e a segunda zona de reação (5, 15) estão em reatores distintos.

Fig.2.

