



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

(21) **PI0708525-7 A2**

(22) Data de Depósito: 02/03/2007
(43) Data da Publicação: 31/05/2011
(RPI 2108)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 29/60 2006.01
C07C 31/20 2006.01

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

(30) Prioridade Unionista: 03/03/2006 EP 06004414.6,
03/03/2006 US 60/778371

(73) Titular(es): Basf Se

(72) Inventor(es): Gerhard Theis, Jochem Henkelamann, Jochen
Bürkler, Michael Becker, Peter Wahl, Stephan Maurer(86) Pedido
Internacional: PCT EP2007051983 de 02/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO2007/099161de
07/09/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE 1,2-PROPANODIOL. A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de 1,2-propanodiol, em que uma corrente contendo glicerol, em particular uma corrente obtida em uma escala industrial na produção de biodiesel, é submetida a uma hidrogenação.

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

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de 1,2-propanodiol, em que uma corrente contendo glicerol, em particular uma corrente obtida em uma escala industrial na preparação de biodiesel, é submetida a uma hidrogenação.

A diminuição das reservas de óleo mineral e aumento dos preços do combustível estão resultando em um interesse crescente na substituição de combustíveis produzidos com base no óleo mineral por alternativas econômicas e ambientalmente convenientes. Os processos para a produção de combustíveis de misturas de partida contendo gordura ou óleo biogênicos e óleos usados, obtidos, por exemplo, em restaurantes e gorduras animais, são há muito tempo conhecidos, o óleo de colza atualmente sendo predominantemente usado na Europa Central como um material de partida na produção de combustíveis biogênicos. Os próprios óleos biogênicos e gorduras são menos adequados como combustível de motor, uma vez que têm que ser purificados antecipadamente por métodos geralmente complicados. Estes incluem a remoção das lecitinas, carboidratos e proteínas, a remoção da chamada lama de óleo e a remoção dos ácidos graxos livres, presentes em quantidades relativamente grandes, por exemplo, no óleo de colza. Os óleos vegetais tratadas desta maneira contudo diferem das propriedades técnicas dos combustível diesel convencionais em diversos aspectos. Assim, eles têm como regra uma densidade mais elevada do que a do combustível diesel, o número cetânico do óleo de colza é mais baixo do que o do combustível diesel e a viscosidade é diversas vezes mais elevada, em comparação com aquela do combustível diesel. Isto resulta em uma deterioração inaceitável das propriedades combustíveis, tais como comportamento de escoamento não uniforme do motor, emissão de ruído substancialmente aumentada e, devido à mais elevada viscosidade, a mais pobre atomização e combustão na câmara de combustão. Em motores convencionais, o uso de óleos vegetais puros,

portanto, resulta em coqueificação, associada com aumentada emissão de partículas. É sabido que estes problemas podem ser resolvidos convertendo-se os triglicerídeos (ésteres de ácido graxo de glicerol) presentes nas misturas de partida de óleo biogênico e gordura em ésteres de monoalquila de ácidos graxos, em particular metil ou etil ésteres. Estes ésteres, também referidos como “biodiesel”, podem, como regra, ser usados em motores diesel sem maiores retroajustes, com frequência sendo possível reduzir a emissão de hidrocarbonetos com queimados e partículas de fuligem, em comparação com o combustível diesel normal. A transesterificação dos triglicerídeos para produção de biodiesel também resulta em glicerol ($\approx 10\%$), que, por razões de tanto eficiência de custo como sustentabilidade, deve ser utilizado. Há, portanto, necessidade de processos eficazes e econômicos, que permitam também utilização do glicerol obtido na produção de biodiesel. Estes processos devem, em particular, também ser adequados para a utilização de outras correntes de glicerol em uma escala industrial.

A US 2.360.844 descreve um processo para a preparação de sabões, em que um glicerídeo bruto é transesterificado com C_1 - C_4 alcanóis e o glicerol liberado é separado dos monoalquil ésteres. A utilização do glicerol obtido não é descrita.

A US 5.354.878 descreve um processo para a preparação de ésteres de alquila inferior de ácidos graxos mais elevados, tendo um baixo teor de glicerol residual, por transesterificação de triglicerídeos de ácido graxo e o uso destes ésteres como combustível diesel.

A DE 102 43 700 A1 descreve um processo sem pressurização, para a preparação de alquil ésteres de ácidos graxos mais superiores, em particular biodiesel, de misturas de partida de triglicerídeo de ácido graxo, compreendendo ácidos graxos livres, por uma combinação de esterificação ácida e transesterificação básica. O glicerol obtido na transesterificação é parcialmente usado como um agente de arraste na

esterificação dos ácidos graxos livres.

Sabe-se que os álcoois tendo uma hidricidade relativamente elevada podem ser convertidos em álcoois tendo uma mais baixa hidricidade por hidrogenação catalítica. Assim, a Patente Alemã 524 101 descreve tal processo em que, entre outras coisas, o glicerol é submetido a uma hidrogenação de fase, na presença de um catalisador de hidrogenação, com hidrogênio em considerável excesso. Especificamente, catalisadores de cobre o cobalto ativados com Cr são usados para a hidrogenação de glicerol.

A patente alemã 541 362 descreve um processo para a hidrogenação de compostos polióxi, tais como, por exemplo, glicerol, na presença de catalisadores em elevadas temperaturas acima de 150°C e sob pressão superatmosférica. Especificamente, é descrita a hidrogenação do glicerol, empregando-se um catalisador de níquel em uma temperatura de 200 a 240°C e uma pressão de hidrogênio de 100 atm.

R. Connor e H. Adkins, em J. Am. Chem. Soc. 54, 1932, páginas 4678-4690, descreve a hidrogenólise de compostos orgânicos contendo oxigênio, entre outros de glicerol com a concentração de 98%, em 1,2-propanodiol, na presença de um catalisador de óxido de cobre-cromobário.

C. Montassier et al., no Bulletin de la Société Chimique de France 1989, No. 2, páginas 148-155, descrevem investigações do mecanismo de reação da hidrogenação catalítica de polióis, na presença de vários catalisadores metálicos, tais como, por exemplo, de glicerol na presença de cobre de Raney.

J. Chaminand et al., em Green Chem. 6, 2004, páginas 359-361, descrevem a hidrogenação de soluções de glicerol aquosas a 180°C e pressão de hidrogênio de 80 bar, na presença de catalisadores de metal suportados, baseados em Cu, Pd e Rh.

A DE 43 02 464 A1 descreve um processo para a preparação

de 1,2-propanodiol por hidrogenação de glicerol, na presença de um catalisador heterogêneo, em pressões de 20 a 300 bar, em particular de 100 a 250 bar, e temperaturas de 150 a 320°C, glicerol em forma de vapor ou líquido sendo passado através de um leito catalisador. Entre outros, cromita de cobre, óxido de cobre zinco, óxido de cobre alumínio e bióxido de cobre silício são mencionados como catalisadores. O uso de correntes contendo glicerol de produção de biodiesel e medidas para o pré-tratamento de tais correntes antes de seu uso para a hidrogenação não são descritos neste documento.

10 A EP 0 523 015 descreve um processo para a hidrogenação catalítica de glicerol para a preparação de 1,2-propanodiol e 1,2-etanodiol, na presença de um catalisador de Cu/Zn, em uma temperatura de pelo menos 200°C. Neste processo, o glicerol é usado como uma solução aquosa, tendo um teor de glicerol de 20 a 60% em peso, o teor de glicerol máximo nos
15 exemplos de trabalho sendo de 40% em peso.

O WO 2005/095563 descreve um processo de baixa pressão para converter glicerol em propileno glicol, em que uma corrente contendo glicerol, tendo um teor de água de não mais do que 50% em peso, é submetida a uma hidrogenação catalítica em uma temperatura na faixa de 150 a 250°C e
20 uma pressão na faixa de 1 a 25 bar.

M. A. Dasari e al., em Appl. Chem. A: General 281, 2005, páginas 225-231, descrevem um processo para a hidrogenação de baixa pressão de glicerol em propileno glicol em uma temperatura de 200°C e uma pressão de hidrogênio de 200 psi (13,79 bar), na presença de um catalisador
25 de níquel, paládio, platina, cobre ou cromita de cobre. Diferentes parâmetros de reação foram testados, tais como, entre outros, o teor de água do glicerol usado. Foi constatado que, embora a conversão aumentada com a diminuição do teor de água, a mais elevada seletividade foi conseguida neste processo de baixa pressão em um teor de água de 20% em peso.

A US 5.616.817 descreve um processo para a preparação de 1,2-propanodiol por hidrogenação catalítica de glicerol em elevada temperatura e pressão superatmosférica, em que o glicerol tendo um teor de água de não mais do que 20% em peso é reagido na presença de um catalisador que compreende de 40 a 70% em peso de cobalto, se apropriado, manganês e/ou molibdênio e um baixo teor de cobre de 10 a 20% em peso. A temperatura é na faixa de cerca de 180 a 270°C e a pressão em uma faixa de 100 a 700 bar, preferivelmente de 200 a 325 bar.

É um objetivo da presente invenção fornecer um processo para a preparação de 1,2-propanodiol, que permite a hidrogenação de correntes contendo glicerol com alta seletividade e/ou baixo consumo de energia, como necessário, por exemplo, para separar água. O processo deve ser adequado, em particular, para o processamento adicional de correntes de glicerol obtidas em uma escala industrial, tal como aquelas obtidas na transesterificação de triglicerídeos de ácido graxo, para a preparação de alquil ésteres de ácidos graxos mais elevados.

A invenção, portanto, refere-se a um processo para a preparação de 1,2-propanodiol, em que

a) uma corrente contendo glicerol é fornecida e

b) a corrente contendo glicerol é submetida a uma hidrogenação na presença de um catalisador heterogêneo contendo cobre, em uma temperatura de 100 a 320°C e uma pressão de 100 a 325 bar.

O produto de hidrogenação obtido na etapa b) pode, se apropriado, ser submetido a pelo menos uma etapa de elaboração (etapa c).

Em princípio, todas as correntes contendo glicerol, incluindo aquelas dos processos realizados industrialmente e tendo as purezas resultantes ali, são adequadas para uso no processo de acordo com a presente invenção. Estas incluem em particular correntes contendo glicerol do processamento de materiais de partida contendo óleo e/ou gordura, por

exemplo, de produção de sabão, produção de ácido graxo e éster de ácido graxo etc. A corrente contendo glicerol fornecida na etapa a) é preferivelmente uma corrente contendo glicerol obtido na preparação de alquil ésteres de ácidos graxos superiores, por transesterificação de triglicerídeos de ácido graxo, como obtido em particular na produção de “biodiesel”. Esta forma de realização do processo de acordo com a presente invenção é descrita mais detalhadamente abaixo.

A corrente contendo glicerol usada na etapa a) preferivelmente tem um teor de água de não mais do que 30% em peso, preferivelmente de não mais do que 20% em peso. Um teor de água correspondendo a monohidrato de glicerol (teor de água 16,3% em peso) ou menos é particularmente preferido. Em uma forma especial, uma corrente contendo glicerol, que é substancialmente anidra, é usada. No contexto da presente invenção, “substancialmente anidra” é entendida como significando um teor de água de não mais do que 3% em peso, particularmente preferível de não mais do que 1% em peso. O uso de correntes contendo glicerol, tendo um teor de água na faixa de até 30% em peso, em particular até 20% em peso, permite a preparação de 1,2-propanodiol em produções elevadas e com alta seletividade na faixa de temperatura e pressão usada para a hidrogenação. A hidrogenação de correntes contendo glicerol, que não sejam substancialmente anidras e em particular de correntes que tenham um mais elevado teor de água do que monohidrato de glicerila é igualmente possível em altas produções e com elevadas seletividades, porém, devido à reduzida produção de espaço-tempo, é menos econômica. Contudo, um teor de água na faixa de 3 a 30% em peso pode ser vantajoso para as propriedades reológicas durante a hidrogenação. Uma forma de realização especial do processo de acordo com a presente invenção, portanto, refere-se ao uso de correntes contendo glicerol, tendo um teor de água na faixa de 3 a 30% em peso, preferivelmente de 5 a 20% em peso, para reduzir a viscosidade durante a hidrogenação.

As correntes contendo glicerol podem ter pelo menos um outro solvente orgânico preferivelmente miscível em glicerol (e em consequência como regra miscível em água) em vez de ou em adição à água. As correntes contendo glicerol providas na etapa a) preferivelmente têm um teor total de solvente de não mais do que 20% em peso, particularmente preferível de não mais do que 15% em peso, em particular não mais do que 10% em peso e especialmente não mais do que 5% em peso. Se misturas de solventes, que compreendem água e pelo menos um solvente orgânico miscível em glicerol ou água, forem usadas, a proporção do solvente orgânico é preferivelmente de não mais do que 50% em peso, particularmente preferível de não mais do que 20% em peso, com base no peso total do solvente. Solventes orgânicos miscíveis em glicerol adequados são C₁-C₄ alcanóis, tais como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, terc-butanol, polióis e seus mono e dialquil éteres, éteres cíclicos tais como dioxano e tetraidrofurano etc. Outros solventes adequados são hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno, tolueno ou xilenos. Solventes orgânicos preferidos são C₁-C₄ alcanóis, em particular metanol e/ou etanol e misturas deles com água. Entretanto, as correntes contendo glicerol usadas na etapa a) preferivelmente não têm solventes orgânicos.

As correntes contendo glicerol providas na etapa a) pode ser submetidas a pelo menos uma etapa de elaboração. Esta inclui, por exemplo, pelo menos uma etapa de purificação para remover componentes indesejados. Esta além disso inclui uma redução do teor de água e/ou, se presente, solventes orgânicos.

Dependendo da origem, as correntes contendo glicerol podem também compreender sais inorgânicos como componentes indesejados. Estes podem ser removidos do glicerol bruto pelos processos de elaboração descritos abaixo. A elaboração térmica (por exemplo com o uso de um evaporador Sambay) é particularmente adequada para esta finalidade.

Dependendo da origem, as correntes contendo glicerol podem também compreender venenos de catalisador, isto é, componentes que adversamente afetam a hidrogenação pela desativação do catalisador de hidrogenação. Estes podem incluir, por exemplo, compostos contendo nitrogênio, tais como aminas e compostos contendo enxofre, tais como ácido sulfúrico, sulfeto de hidrogênio, tioálcoois, tioéteres, p. ex., dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto, sulfeto de óxido de carbono, aminoácidos, p. ex., aminoácidos compreendendo enxofre e grupos nitrogênio adicionais, ácidos graxos e seus sais etc. Os venenos de catalisador além disso incluem compostos de halogênio, traços de agentes de extração convencionais, p. ex., acetonitrila ou N-metilpirrolidona etc. e, se apropriado, compostos de fósforo orgânico e arsênico. Um veneno de catalisador freqüentemente presente nas correntes contendo glicerol de refinação de óleo e gordura é ácido sulfúrico, que é usado como um catalisador na esterificação ou transesterificação.

Por exemplo, a elaboração térmica, preferivelmente destilação, adsorção, troca de íons, um método de separação de membrana, cristalização ou extração ou uma combinação de dois ou mais destes métodos pode ser usada para elaborar as correntes contendo glicerol da etapa a). Os métodos de separação de membrana com o uso de membranas de definidos tamanhos de poro são especialmente adequados para reduzir o teor de água e/ou para remoção de sal. A cristalização é também entendida como significando o congelamento parcial das correntes contendo glicerol em superfícies esfriadas. Assim, é possível remover impurezas que se acumulam na fase sólida.

Em uma primeira forma de realização, a corrente contendo glicerol da etapa a) é submetida a uma destilação para reduzir o teor de água e/ou para remover componentes que adversamente afetam a hidrogenação catalítica. Isto pode, em princípio, ser realizado por métodos de destilação convencionais conhecidos da pessoa hábil na arte. Aparelhos adequados para

a elaboração destilativa compreendem colunas de destilação, tais como colunas de bandeja, que podem ser equipadas com coberturas, placas perfuradas, bandejas perfuradas, guarnecimentos empilhados, guarnecimentos despejados, válvulas, retiradas laterais etc., evaporadores, tais como

5 evaporadores de película fina, evaporadores de película cadente, evaporadores de circulação forçada, evaporadores Sambay etc. e suas combinações. A remoção de ácido sulfúrico ocorre mesmo como resultado de uma simples destilação, em particular uma destilação de trajeto curto.

Processos de separação adequados são descritos nos seguintes

10 documentos: Sattler, Klaus: Thermische Trennverfahren, 3^a edição, Wiley VCH, 2001; Schlünder E. U., Thurner F.: Destination, Absorption, Extraktion, Springer Verlag, 1995; Mersmann, Alfons: Thermische Verfahrenstechnik, Springer Verlag, 1980; Grassmann P., Widmer F.: Einführung in die thermische Verfahrenstechnik, de Gruyter, 1997; Weiß S.,

15 Militzer K.-E., Gramlich K.: Thermische Verfahrenstechnik, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993. Referência é feita aqui a estes documentos.

Em uma outra forma de realização, a corrente contendo glicerol da etapa a) é submetida a dessulfurização catalítica, se apropriado na

20 presença de hidrogênio, para reduzir o teor de compostos contendo enxofre, especialmente compostos aromáticos contendo enxofre. Agentes de dessulfurização adequados compreendem um componente metálico, em que os metais são preferivelmente selecionados de metais dos grupos 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 da tabela periódica dos elementos. Os metais são selecionados em

25 particular de Mo, Ni, Cu, Ag, Zn e suas combinações. Outros componentes adequados dos agentes de dessulfurização são agentes dopantes. O componente metálico pode ser empregado em forma oxidada, forma reduzida e em forma de uma mistura que compreende constituintes oxidados e reduzidos. Os componentes ativos dos agentes de dessulfurização

(componente(s) metálico(s)) e, opcionalmente, agente(s) dopante(s)) podem ser aplicados em um material de suporte. Suportes adequados são, em princípio, os adsorventes e os suportes de catalisador mencionados a seguir. Preferivelmente, o material de suporte é selecionado de carbonos ativos, grafites, negro de fumo, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SiC , silicatos, zeólitos, terra argilosa (p. ex., bentonita) e suas combinações. A aplicação de pelo menos um componente metálico e, opcionalmente, outros componentes a um material de suporte pode ser realizada pelo métodos conhecidos de uma pessoa hábil na arte, p. ex., por co-precipitação ou impregnação. Os agentes de dessulfurização podem estar presentes na forma de um corpo geométrico, p. ex., na forma de esferas, anéis, cilindros, cubos, cubóides ou outros corpos geométricos. Os agentes de dessulfurização não suportados podem ser conformados por processos de conformação costumeiros, p. ex., por extrusão, tabletagem etc. A forma dos agentes de dessulfurização suportados é determinada pelo formato do suporte. Os agentes de dessulfurização podem ser empregados, p. ex., na forma de cilindros, tabletes, pastilhas, rodas de vagão, anéis, estrelas ou extrusados comprimidos, tais como extrusados sólidos, extrusados polilobais (p. ex., trilobal), extrusados ocos e corpos em colméia. Um agente de dessulfurização preferido, que compreende cobre e zinco em uma relação atômica de 1:0,3 a 1:10, preferivelmente de 1:0,5 a 1:3, em particular de 1:0,7 a 1:1,5, é preferivelmente usado para a dessulfurização catalítica. Um agente de dessulfurização, que compreende 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 alumina, é preferivelmente usado. Em uma forma de realização preferida, o agente de dessulfurização é um componente capaz de uso como um catalisador de hidrogenação na etapa b). A este respeito, é feita referência à seguinte descrição de catalisadores de hidrogenação da composição acima mencionada e a processos para sua preparação.

Em uma configuração desta variante de processo, as correntes

contendo glicerol são trazidas em contato em pelo menos uma zona de dessulfurização com o agente de dessulfurização e então hidrogenadas em pelo menos uma zona de reação.

É auto-evidente para a pessoa hábil na arte que a configuração e arranjo específicos da(s) zona(s) de dessulfurização e reação podem ser realizados de qualquer maneira conhecida. É possível arranjar a(s) zona(s) de dessulfurização e reação espacialmente separadas entre si, isto é, separá-las estruturalmente entre si pela configuração do aparelho ou realizá-las em uma ou mais zona(s) de dessulfurização/hidrogenação comum(uns).

O agente de dessulfurização de cobre-zinco pode ser obtido, por exemplo, por um método de precipitação ou co-precipitação convencionais e usado em forma oxidada, bem como reduzida.

Em uma forma de realização particular, o agente de dessulfurização de cobre-zinco compreende pelo menos cobre, zinco e alumínio, a relação atômica de cobre:zinco:alumínio sendo na faixa de 1:0,3:0,05 a 1:10:2, preferivelmente de 1:0,6:0,3 a 1:3:1 e, em particular, de 1:0,7:0,5 a 1:1,5:0,9.

Para conversão na forma reduzida, é possível submeter-se o agente de dessulfurização a uma redução de hidrogenação. Isto é realizado a de cerca de 150 a 350°C, preferivelmente de cerca de 150 a 250°C, na presença de hidrogênio, o hidrogênio sendo diluído por um gás inerte, tal como, por exemplo, nitrogênio, argônio ou metano, em particular nitrogênio, de modo que o teor de hidrogênio seja de 10% em volume ou menos, preferivelmente 6% em volume ou menos, em particular de 0,5 a 4% em volume. O agente de dessulfurização de cobre-zinco assim obtido (“forma reduzida”) pode ser usado desta forma na dessulfurização.

Em uma forma de realização, a dessulfurização da corrente contendo glicerol é realizada através do agente de dessulfurização de cobre-zinco em forma oxidada, sem adição de hidrogênio.

Em uma forma de realização, a dessulfurização da corrente contendo glicerol é realizada através do agente de dessulfurização de cobre-zinco em forma oxidada, na presença de hidrogênio.

5 Em uma outra forma de realização, a dessulfurização da corrente contendo glicerol é realizada através do agente de dessulfurização de cobre-zinco em forma reduzida, sem adição de hidrogênio.

Em uma outra forma de realização, a dessulfurização da corrente contendo glicerol é realizada através do agente de dessulfurização de cobre-zinco em forma reduzida, na presença de hidrogênio.

10 Usualmente, a dessulfurização é realizada em uma faixa de temperatura de 40 a 200°C, em particular de 50 a 180°C, especialmente de 60 a 160°C, preferivelmente de 70 a 120°C, em uma pressão de 1 a 40 bar, em particular de 1 a 32 bar, preferivelmente a de 1,5 a 5 bar, especialmente a de 2,0 a 4,5 bar. A dessulfurização pode ser realizada na presença de gases
15 inertes, tais como, por exemplo, nitrogênio, argônio ou metano. Como regra, entretanto, a dessulfurização é realizada sem adição de gases inertes.

Usualmente – se desejado – hidrogênio tendo uma pureza de $\geq 99,9\%$ em volume, preferivelmente de $\geq 99,5\%$ em volume, é usado aqui. Estas purezas aplicam-se analogamente ao hidrogênio que é usado nas
20 ativações de catalisador realizada se apropriado.

Usualmente, a relação em peso da corrente contendo glicerol para hidrogênio é na faixa de 40.000:1 a 1000:1, particularmente na faixa de 38.000:1 a 5000:1, em particular na faixa de 37.000:1 a 15.000:1, preferivelmente na faixa de 36.000:1 a 25.000:1, especialmente na faixa de
25 35.000:1 a 30.000:1.

A corrente contendo glicerol assim dessulfurizada geralmente tem um teor de impurezas contendo enxofre, especialmente de compostos de enxofre aromáticos, de não mais do que 70 ppb, preferivelmente de não mais do que 50 ppb e o teor de enxofre total é de < 200 ppb, preferivelmente < 150

ppb, em particular < 100 ppb ao todo.

Os agentes de dessulfurização descritos acima também tornam possível reduzir ou remover cloro, arsênico e/ou fósforo ou os correspondentes compostos contendo cloro, arsênico e/ou fósforo do hidrocarboneto aromático ou da mistura de hidrocarbonetos aromáticos.

Em uma outra forma de realização, a corrente contendo glicerol da etapa a) é trazida em contato com pelo menos um adsorvente pra remover componentes que adversamente afetem a hidrogenação catalítica.

Os adsorventes geralmente têm uma área de superfície específica, determinada de acordo com BET, na faixa de cerca de 10 a 2000 m²/g, preferivelmente na faixa de 10 a 1500 m²/g, mais preferivelmente na faixa de 10 a 400 m²/g, especialmente na faixa de 60 a 250 m²/g.

Adsorventes adequados são, por exemplo, aluminas ativas. Elas são preparadas, por exemplo, partindo-se de hidróxido de alumínio, que é obtenível de soluções de sal de alumínio por métodos de precipitação convencionais. As aluminas ativas para o processo de acordo com a presente invenção são também obteníveis partindo-se de géis de hidróxido de alumínio. Para a preparação de tais géis, por exemplo, hidróxido de alumínio precipitado pode ser ativado por etapas de elaboração convencionais, tais como filtragem, lavagem e secagem e então, se apropriado, moído ou aglomerado. Se desejado, a alumina resultante pode então também ser submetida a um método de conformação, tal como extrusão, granulação, tabletagem etc. Adsorventes adequados são preferivelmente os tipos Selexsorb TM da Alcoa.

Adsorventes adequados são além disso sólidos contendo alumina. Estes incluem, por exemplo, as chamadas argilas, que igualmente têm aluminas como o constituinte principal.

Outros adsorventes adequados são fosfatos de alumínio.

Outros adsorventes adequados são sílicas, que são obteníveis,

por exemplo, por desidratação e ativação de géis de sílica. Um outro processo para a preparação de sílica é a hidrólise de chama de tetracloreto de silício, sendo possível variar as propriedades de superfície desejadas da sílica resultante em largas faixas por variações adequadas dos parâmetros de reação, tais como, por exemplo, da composição estequiométrica da mistura de partida e da temperatura.

Outros adsorventes adequados são kieselguhrs, que igualmente têm sílicas como o constituinte principal. Estes incluem, por exemplo, a terra diatomácea obtida de sedimentos silícicos.

Outros adsorventes adequados são bióxidos de titânio e bióxidos de zircônio, como descrito, por exemplo, em Rompp, Chemie-Lexikon, 9^a edição (livro brochado), vol. 6, página 4629 e seguintes e página 5156 e seguintes e na literatura citada ali. Referência é feita aqui a estes em sua totalidade.

Outros adsorventes adequados são fosfatos, em particular fosfatos condensados, tais como, por exemplo, fosfatos fundidos ou calcinados, que têm uma grande área de superfície ativa. Fosfatos adequados são descritos, por exemplo, em Rompp, Chemie-Lexikon, 9^a edição (livro brochado) vol. 4, página 3376 e seguintes e na literatura citada ali. Referência é feita aqui a este em sua totalidade.

Outros adsorventes adequados são adsorventes contendo carvão, preferivelmente carvão ativo. Carvão ativo é entendido aqui em geral como significando carvão tendo uma estrutura porosa e grande área de superfície interna. Para a preparação do carvão ativo, matérias primas contendo carvão vegetal, animal e/ou mineral são aquecidas, por exemplo, com agentes desidratantes, tais como cloreto de zinco ou ácido fosfórico ou são carbonizados por destilação seca e então oxidativamente ativados. Para esta finalidade, por exemplo, o material carbonizado pode ser tratado em temperaturas elevadas de 700 a 1000°C com vapor, bióxido de carbono e/ou

suas misturas.

Uso de trocadores de íon e/ou resinas adsorvedoras é também possível.

Os adsorventes são preferivelmente selecionados de bióxidos de titânio, bióxidos de zircônio, sílicas, kieselguhr, aluminas, sólidos contendo alumina, fosfatos de alumínio, silicatos de alumínio naturais e sintéticos, fosfatos, adsorventes contendo carbono e suas misturas.

Os adsorventes geralmente têm uma área de superfície específica determinada de acordo com BET, na faixa de cerca de 10 a 2000 m²/g, em particular na faixa de 10 a 1500 m²/g e especialmente na faixa de 20 a 600 m²/g.

Para a remoção adsortiva de componentes indesejados, em particular de componentes que adversamente afetem a hidrogenação catalítica, a corrente contendo glicerol da etapa a) é trazida em contato com pelo menos um adsorvente em uma zona de adsorção.

Em uma forma de realização especial, um adsorvente que compreenda pelo menos um componente também capaz de uso como um catalisador de hidrogenação na etapa b) é usado. Os catalisadores de hidrogenação descritos em mais detalhes abaixo são referidos aqui em sua totalidade. Combinações de dois ou mais do que dois adsorventes são também adequadas para uso como adsorventes. É possível utilizarem-se exclusivamente componentes também capazes de serem catalisadores de hidrogenação, exclusivamente adsorventes não adequados como catalisadores de hidrogenação ou suas combinações.

Em uma forma de realização preferida, o mesmo componente é usado como adsorvente e como catalisador de hidrogenação. Se apropriado, um ou mais de outros adsorventes convencionais, como descrito acima, diferindo do catalisador de hidrogenação, são adicionalmente usados aqui.

Em uma configuração do processo, correntes contendo glicerol

são trazidas em contato em pelo menos uma zona de adsorção com o adsorvente e então hidrogenadas em pelo menos uma zona de reação.

É auto-evidente para uma pessoa hábil na arte que a configuração e arranjo específicos da(s) zona(s) de adsorção e reação podem ser realizados de qualquer maneira conhecida. É preferivelmente para dispor a adsorção e zona(s) de reação espacialmente separadas entre si, isto é, para separá-las estruturalmente entre si pela configuração dos aparelho.

Se diferentes adsorventes forem usados, por exemplo, uma primeira zona de adsorção, que compreenda um primeiro adsorvente, pode ser provida em uma primeira zona de adsorção de um primeiro reator e separadamente, isto é, estruturalmente separada dele, por exemplo, em um segundo reator, uma segunda zona de reação que compreenda um segundo adsorvente. Aqui, os primeiro e/ou segundo adsorventes podem compreender pelo menos um componente capaz de uso de um catalisador de hidrogenação.

Em uma outra forma de realização, um adsorvente convencional é usado junto com um adsorvente capaz de hidrogenação em uma única zona de adsorção, por exemplo, em forma estratificada, misturado na forma de uma distribuição aleatória ou na forma de um leito de gradiente. O uso na forma misturada permite, se apropriado, melhor controle da temperatura. No caso de um leito de gradiente, podem ser usados gradientes lineares e não-lineares. Pode ser vantajoso aqui implementar a distribuição dentro do leito de tal maneira que a corrente contendo glicerol a ser hidrogenada é primeiro trazida em contato com o adsorvente convencional antes de ser trazida em contato com o adsorvente capaz de hidrogenação.

Vantajosamente, pelo menos duas zonas de adsorção serão dispostas de tal maneira que a corrente contendo glicerol a ser hidrogenada é trazida em contato com uma adsorvente convencional na primeira zona de adsorção e é trazida em contato, na segunda zona de adsorção, com um adsorvente que compreenda pelo menos um componente capaz de uso como

um catalisador de hidrogenação.

As correntes contendo glicerol providas na etapa a) do processo de acordo com a presente invenção preferivelmente originam-se da produção de biodiesel. No contexto da presente invenção, “biodiesel” é
5 entendido como significando uma mistura de monoalquil ésteres de ácido graxo, que pode ser obtida de misturas de partida contendo óleo biogênico e/ou gordura e pode ser usada como combustível em motores diesel.

Em princípio, todas as misturas de partida contendo óleo biogênico e/ou gordura são adequadas para prover a corrente contendo
10 glicerol. Os óleos e gorduras são geralmente triglicerídeos de ácido graxo sólidos, semi-sólidos ou líquidos, em particular de fontes vegetais e animais, que quimicamente compreendem substancialmente gliceril ésteres de ácidos graxos superiores. Ácidos graxos superiores adequados são ácidos graxos saturados ou mono ou poliinsaturados, tendo preferivelmente 8 a 40,
15 particularmente preferível 12 a 30 átomos de carbono. Estes incluem, por exemplo, ácido n-nonanóico, ácido n-decanóico, ácido n-undecanóico, ácido n-tridecanóico, ácido mirístico, ácido pentadecanóico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido nonadecanóico, ácido araquídico, ácido beênico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melíssico, ácido palmitoleico, ácido
20 linoleico, ácido linolênico, ácido esteárico, ácido elaoesteárico etc.

Gorduras e óleos vegetais são substancialmente baseados em ácidos graxos tendo um número par de átomos de carbono, enquanto que as gorduras e óleos animais podem também compreender ácidos graxos tendo um número ímpar de átomos de carbono, em forma livre ou ligada como
25 ésteres de triglicerídeo. Os ácidos graxos insaturados, ocorrendo em gorduras e óleos vegetais, estão presentes na forma cis, enquanto ácidos graxos animais freqüentemente têm uma configuração trans.

Em princípio, óleos ou gorduras vegetais, animais ou industriais, usadas ou não usadas, não-purificadas ou purificadas ou suas

misturas, podem ser usados para fornecer a corrente contendo glicerol da etapa a). Estes podem compreender proporções de outros ingredientes, por exemplo, ácidos graxos livres. A proporção dos ácidos graxos livres é em geral de 0% a 50%, p. ex., de 0,1 a 20% da mistura de partida usada 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. Os sais destes ácidos graxos (por exemplo, os sais de metal alcalino) podem ser convertidos no ácido livre antecipadamente por acidificação com um ácido forte, p. ex., HCl. O isolamento dos ácidos graxos livres é realizado, por exemplo, por centrifugação. Preferivelmente, os ácidos graxos livres, presentes na mistura de partida, são igualmente convertidos nos alquil ésteres. Isto pode ser realizado antes, durante ou após a transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo.

Gorduras e óleos usados, adequados para prover a corrente contendo glicerol da etapa a), são componentes contendo gordura e/ou óleo que, após sua recuperação de apropriados materiais de partida biogênicos, foram primeiro usados para outras finalidades, por exemplo, para fins técnicos ou fins de produção de alimentos, e podem ser quimicamente modificados ou não-modificados como resultado deste uso ou podem ter ingredientes adicionais que, em particular, são associados com este uso. Estes podem, se desejado, ser pelo menos parcialmente removidos por transesterificação antes do uso para fornecer a corrente contendo glicerol. Gorduras e óleos não usados, para fornecer a corrente contendo glicerol da etapa a), são componentes contendo gordura ou óleo, que ainda não foram usados pra qualquer outra finalidade após sua recuperação dos apropriados materiais de partida vegetais ou animais e que, portanto, têm somente ingredientes que originam-se dos materiais de partida ou são associados com a recuperação dos materiais de partida. Outros ingredientes que não triglicerídeos de ácido graxo (e, se apropriado, ácidos graxos livres) podem ser, se desejado, também pelo

menos parcialmente removidos destes materiais de partida por transesterificação antes do uso, para fornecer a corrente contendo glicerol.

Para a purificação e/ou enriquecimento, as gorduras ou óleos não usados ou usados podem ser submetidas a remoção de ingredientes indesejados, tais como lecitinas, carboidratos, proteínas, lama de óleo, água etc.

Óleos e gorduras vegetais são aqueles que se originam predominantemente de materiais de partida vegetais, tais como sementes, raízes, folhas ou outras partes de planta adequadas. Gorduras ou óleos animais originam-se predominantemente de materiais de partida animais, tais com órgãos, tecidos ou outras partes corporais ou fluidos corporais de animais, tais como leite. Óleos e gorduras industriais são aqueles que foram obtidos em particular de materiais de partida animais ou vegetais e tratados para fins técnicos. Os óleos e/ou gorduras usados ou não-usados, não purificados ou purificados e/ou gorduras usadas de acordo com a invenção são selecionados em particular do grupo consistindo de carga de sabão, graxa marrom, sebo industrial, banha de porco industrial, óleos de fritar, gordura animal, sebo comestível, óleos vegetais brutos, óleos ou gorduras animais brutos ou suas misturas.

“Carga de sabão” é entendido como significando um subproduto obtido no processamento de óleos vegetais, em particular um subproduto de refinarias de óleo comestível, que é baseado em óleo de soja, colza ou girassol. A carga de sabão tem uma proporção de cerca de 50% a 80% de ácidos graxos livres.

“Graxa marrom” é entendida como significando um produto residual contendo gordura animal, que tem uma proporção de mais do que 15% a 40% de ácidos graxos livres. “Graxa amarela” compreende de cerca de 5% a 15% de ácidos graxos livres.

“Sebo industrial” e “banha industrial” são entendidos como

significando gorduras animais que são produzidas para fins industriais e são obtidas após a secagem ou processo de derretimento úmido, por exemplo, de resíduos de matança de animais. Os sebos industriais são classificados e manipulados de acordo com seu número ácido, o teor de ácidos graxos livres sendo, por exemplo, entre 1 e 15 a 20% em peso e em alguns casos mesmo mais elevados, dependendo da origem.

As “gorduras animais” incluem, em particular, produtos residuais contendo gordura, obtidos na utilização de corpos de gado vacuum, porco, peixe e mamíferos marinhos, por exemplo, estearina solar, um resíduo sólido que permanece após o óleo de banha ter sido forçado para fora da banha de porco.

A corrente contendo glicerol da etapa a) é preferivelmente provida de óleos vegetais brutos como material de partida. É possível começar de óleos vegetais brutos não purificados, isto é, de composições líquidas ou sólidas, que são obtidas de materiais de partida vegetais, por exemplo, por compressão, estes não tendo sofrido outro tratamento do que sedimentação em períodos geralmente costumeiros e centrifugação ou filtragem, em que somente forças mecânicas, tais como força gravitacional, força centrífuga ou pressão, são usadas para separar o óleo dos constituintes sólidos. Tais óleos vegetais brutos não purificados podem também ser óleos vegetais obtidos por extração, se suas propriedades não diferirem ou diferirem somente insignificativamente dos óleos vegetais correspondentes, obtidos por meio de compressão. A proporção de ácidos graxos em gorduras e óleo vegetais não purificados difere e é, por exemplo, de cerca de 0 a 20%, tal como, por exemplo, de 0,1 a 15%.

Antes de serem usados para a transesterificação, os óleos vegetais podem, naturalmente ser submetidos a uma ou mais etapas de elaboração, como descrito mais detalhadamente abaixo. Assim, os óleos vegetais purificados, por exemplo, refinados ou semi-refinados, dos óleos vegetais acima

mencionados, podem também ser usados como materiais de partida.

Um óleo ou gordura vegetal que é preferivelmente selecionado de óleo de semente de colza, óleo de palma, óleo de colza, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de semente de algodão, semente de palma e gordura de coco e suas misturas é preferivelmente usado para fornecer a corrente contendo glicerol da etapa a). Particularmente preferivelmente usado é óleo de semente de colza ou uma mistura contendo óleo de semente de colza.

Óleo ou gordura animal é preferivelmente selecionado de gordura de leite, gordura de lã, sebo de carne de vaca, banha de porco, óleos de peixe, gordura de baleia etc. e suas misturas são também adequadas para prover a corrente contendo glicerol da etapa a). Antes de serem usados para a transesterificação, estas gorduras e óleos animais podem também ser submetidos a uma ou mais etapas de elaboração, como descrito mais detalhadamente abaixo.

Preferivelmente, a provisão da corrente contendo glicerol da etapa a) compreende as seguintes etapas:

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

a2) transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo presentes na mistura de partida com pelo menos um C_1 - C_9 monoálcool e, se apropriado, esterificação dos ácidos graxos livres presentes na mistura de partida com formação de uma mistura de esterificação,

a3) separação da mistura de esterificação para obter-se pelo menos uma fração enriquecida com biodiesel e pelo menos uma fração enriquecida com glicerol liberado na esterificação,

a4) se apropriado, purificação da fração enriquecida com glicerol.

Etapa a1)

Em uma forma de realização, a provisão da mistura de partida

contendo gordura e/ou óleo biogênicos na etapa a1) compreende pelo menos uma etapa de purificação. Para a purificação, a mistura de partida contendo gordura e/ou óleo pode ser submetida a pelo menos um processo de purificação usualmente usado para gorduras e óleos, tais como clarificação, filtragem, tratamento com terras descorantes ou tratamento com ácidos ou álcalis para separação de impurezas problemáticas, tais como proteínas, fosfatídeos e lodos e uma combinação de pelo menos duas destas etapas de purificação.

Etapa a2)

Pelo menos um C_1 - C_9 monoálcool, em particular pelo menos um C_1 - C_4 monoálcool é preferivelmente usado para a transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo. O uso de metanol ou etanol é preferido.

A transesterificação do triglicerídeos de ácido graxo pode ser realizada por catálise ácida ou preferivelmente básica. Ácidos adequados são, por exemplo, ácidos minerais, tais como HCl , H_2SO_4 ou H_3PO_4 .

Pelo menos uma base é preferivelmente usada como o catalisador. Dita base é preferivelmente selecionada de hidróxidos de metal alcalino, tais como $NaOH$ e KOH , hidróxidos de metal alcalino terroso, tais como $Ca(OH)_2$, C_1 - C_6 alcanolatos de metal alcalino e alcalino terroso, tais como $NaOCH_3$, $KOCH_3$, $Na(OCH_2CH_2)$ e $Ca(OCH_2CH_2)_2$ e suas misturas. $NaOH$, KOH ou $NaOCH_3$ particularmente preferivelmente usado, muito particularmente preferivelmente $NaOCH_3$.

A quantidade da base usada é usualmente na faixa de 0,1 a 10% em peso, em particular de 0,2 a 5% em peso, com base na quantidade de triglicerídeos de ácido graxo usados.

A base é preferivelmente usada na forma de uma solução aquosa ou alcoólica, em particular, preferivelmente alcoólica. O solvente já usado para a alcoólise dos triglicerídeos é vantajosamente usado como um solvente para a base. A solução de $NaOCH_3$ em metanol é preferivelmente

usada para a transesterificação.

A transesterificação é preferivelmente realizada em uma temperatura de cerca de 20 a 150°C, em particular de 30 a 95 °C.

A transesterificação é realizada em aparelhos costumeiros para esta finalidade e conhecidos da pessoa hábil na arte. Em uma forma de realização adequada, a transesterificação é efetuada continuamente. A transesterificação é preferivelmente realizada em pelo menos uma coluna, a mistura de transesterificação obtida simultaneamente sendo submetida a uma separação. Em geral, uma fase de ebulição mais elevada que enriquecida com o catalisador básico, com monoálcool não convertido e com glicerol formado na transesterificação, é obtida e uma fase de ebulição mais baixa, que é enriquecida com o produto da transesterificação, é obtida. Se o produto da transesterificação ainda contiver triglicerídeos que não sofreram transesterificação, estes podem também ser separados e submetidos a mais uma transesterificação no primeiro ou um outro estágio de transesterificação.

A última mistura de transesterificação é então transferida para uma unidade de secagem, quantidades residuais de água novamente sendo removidas. Após a secagem no aparelho de secagem, o biodiesel produto final desejado está presente em forma purificada e pode ser usado diretamente como combustível.

Se a mistura de partida contendo gordura e/ou óleo usada para fornecer a corrente contendo glicerol na etapa a) compreender ácidos graxos livres, estes podem preferivelmente ser submetidos a uma esterificação para conversão em ésteres adequados para biodiesel.

Os ácidos graxos livres são preferivelmente transesterificados com o mesmo C₁-C₉ monoálcool que foi usado para a transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo. A esterificação dos ácidos graxos livres pode ser realizada antes, durante ou após a transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo. Em uma forma de realização preferida, a esterificação dos ácidos

graxos livres é efetuada antes da transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo.

5 A esterificação dos ácidos graxos livres pode ser realizada por catálise básica ou preferivelmente ácida. Ácidos adequados são os ácidos minerais acima mencionados, tais como HCl, H₂SO₄ ou H₃PO₄, ácido p-tolueno sulfônico etc. A esterificação é preferivelmente realizada em uma temperatura de cerca de 20 a 95 °C, em particular de 40 a 80°C.

10 A esterificação é realizada em aparelhos costumeiros para esta finalidade e conhecidos da pessoa hábil na arte. Estes incluem vasos agitados e/ou colunas que, se desejado, são conectadas para formar cascatas. A esterificação dos ácidos graxos livres é preferivelmente efetuada em pelo menos um aparelho de esterificação projetado como uma coluna, a mistura de esterificação obtida simultaneamente sendo submetida a uma separação. Em uma forma de realização adequada, a esterificação é realizada na presença de
15 um agente de arrasto para facilitar a separação.

Etapas a3)

Durante ou após a transesterificação e/ou esterificação, a mistura de esterificação é submetida a uma separação para obter-se pelo menos uma fração enriquecida com ésteres de C₁-C₉ monoálcool e pelo
20 menos uma fração enriquecida com glicerol liberado na transesterificação. A separação é preferivelmente realizada por métodos de destilação convencionais conhecidos da pessoa hábil na arte. Aparelhos de destilação adequados são aqueles mencionados acima.

Etapas a4)

25 A fração obtida após separação da mistura de esterificação da etapa a3) e enriquecida com glicerol pode, se apropriado, ser submetida a pelo menos uma etapa de elaboração. Esta inclui, por exemplo, a remoção de componentes indesejados, tais como sais, e de componentes que adversamente afetam a hidrogenação catalítica ou a remoção de água e, se

presente, o solvente orgânico. Referência é feita às declarações acima sobre estas etapas de elaboração, em sua totalidade.

Os catalisadores usados no processo de acordo com a presente invenção podem ser catalisadores não suportados ou catalisadores suportados.

- 5 Eles podem ser usados na forma de catalisadores de composição uniforme, catalisadores impregnados, catalisadores revestidos e catalisadores precipitados.

Em princípio, um grande número de catalisadores contendo cobre, que pode adicionalmente compreender pelo menos um outro elemento
10 do grupo principal I, II ou III, IV, V, ou subgrupo I, II, IV, V, VI, VII ou VIII e dos lantanídeos (IUPAC: grupos 1 a 15 e dos lantanídeos) são adequados, em particular Ca, Mg, Al, La, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Mn, Ni, Co, Zn e suas combinações.

Uma forma de realização especial de catalisadores que são
15 particularmente vantajosos para uso no processo de acordo com a presente invenção, compreende catalisadores esqueléticos ou de esponja metálica, tais como aqueles referidos como “catalisadores de Raney”. Estes incluem, em particular, ligas metálicas de cobre Raney e contendo cobre, na forma de um catalisador de Raney. Os catalisadores de Raney, cujo componente metálico
20 compreende pelo menos 95%, em particular pelo menos 99% de cobre, são preferidos. Processos para a preparação de catalisadores de Raney são conhecidos da pessoa hábil na arte e são descritos, por exemplo, em 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 uma maneira por si conhecida, tratando-se as
25 ligas de cobre-alumínio com hidróxidos de metal alcalino. Um catalisador de Raney adequado para uso no processo de acordo com a presente invenção é obtenível, por exemplo, por preparação de uma mistura de pelo menos uma liga de catalisador contendo cobre e pelo menos um aglutinante, a liga de catalisador compreendendo cobre e, se apropriado, pelo menos um outro

metal de catalisador cataliticamente ativo e uma componente de liga lixiviável, se apropriado com adição de agentes e/ou aditivos umectantes, tais como assistentes de moldagem, lubrificantes, plastificantes e/ou formadores de poros, homogeneização desta mistura e moldagem para fornecer a desejada moldagem, calcinação da moldagem e ativação do precursor de catalisador assim obtido, por parcial ou completa lixiviação do componente de liga lixiviável e, se apropriado, lavagem final do catalisador preparado.

Uma outra forma de realização especial de catalisadores que são particularmente vantajosamente usados no processo de acordo com a presente invenção compreende catalisadores que consistem de cobre em forma oxidável e, se apropriado, adicionalmente em forma elementar. O catalisador de hidrogenação usado na etapa b) então preferivelmente compreende pelo menos 23% em peso, particularmente preferivelmente pelo menos 35% em peso de cobre em forma oxidável e/ou elementar, com base no peso total do catalisador.

Um processo freqüentemente usado para a preparação de tais catalisadores compreende a impregnação de materiais de suporte com soluções dos componentes catalisadores, que são então convertidos no estado cataliticamente ativo por tratamento térmico, decomposição ou redução.

Um outro processo adequado para a preparação de catalisadores compreende a precipitação de um componente catalisador ou a co-precipitação de dois ou mais componentes catalisadores. Assim, um composto de cobre, opcionalmente pelo menos um outro composto de metal e/ou um aditivo, são precipitados e submetidos a subsequente secagem, calcinação e conformação, para produzir um corpo de catalisador conformado. A precipitação pode ser realizada na presença de um material de suporte. Materiais de partida adequados para a precipitação são sais metálicos e complexos metálicos. Como composto de cobre para a precipitação é em princípio conhecido o uso de todos os sais de Cu(I) e/ou Cu(II) que são

solúveis nos solventes usados para aplicação ao suporte, por exemplo, nitratos, carbonatos, acetatos, oxalatos ou complexos de amônio. Preferência particular é dada à utilização de nitrato de cobre. O componente cataliticamente ativo do catalisador pode ainda compreender, além de um composto de cobre, outros elementos como componentes aditivos, p. ex., metais, não-metais e seus compostos. Estes preferivelmente incluem um metal dos grupos 4 a 15 e os lantanídeos. Estes preferivelmente incluem metais como La, Ti, Zr, Cu, Mo, W, Mn, Re, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Pb, As, Sb e Bi. Preferivelmente, um meio aquoso é usado para a precipitação.

Meios aquosos adequados são substâncias ou misturas que são líquidas sob as condições do processo e contêm pelo menos 10% em peso, preferivelmente pelo menos 30% em peso e em particular pelo menos 50% em peso de água. A parte que não água é preferivelmente selecionada entre substâncias inorgânicas ou orgânicas, que são pelo menos parcialmente solúveis em água ou pelo menos parcialmente miscíveis com água. Por exemplo, as substâncias que não água são selecionadas dentre solventes orgânicos, C₁-C₂₂ alcanóis, em particular metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanóis e hexanóis, C₄-C₈ cicloalquil éteres, tais como tetraidrofuranos, piranos, dioxanos e trioxanos, C₁-C₁₂ dialquil éteres, tais como dimetil éter, dibutil éter e metil butil éter. O meio aquoso preferivelmente contém menos do que 40%, em particular menos do que 30% e particularmente preferível menos do que 20% de solvente orgânico. Em formas de realização preferidas do processo da presente invenção, o meio aquoso é essencialmente livre de solventes orgânicos.

A precipitação pode ser induzida por métodos conhecidos, p. ex., esfriamento de uma solução saturada, adicionando-se um agente de precipitação etc. Agentes de precipitação adequados são, p. ex., ácidos, bases, agentes redutores etc.

A precipitação pode ser induzida pela adição de um ácido ou uma base ao meio aquoso contendo o composto de cobre e, opcionalmente, outros compostos. Ácidos adequados são ácidos minerais, como HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄. A base é preferivelmente selecionada dentre óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, em particular hidróxidos de metal alcalino, tais como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, carbonatos metálicos, em particular carbonatos de metal alcalino e metal alcalino terroso, p. ex., carbonato de lítio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de magnésio e carbonato de cálcio, bases de nitrogênio, em particular amônia, aminas primárias, secundárias e terciárias.

Exemplos de agentes de redução são ácidos carboxílicos, tais como ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico e, em particular, os sais de ácidos carboxílicos, preferivelmente, o metal alcalino, metal alcalino terroso, sais de amônio e C₁-C₁₀ alquilamônio, ácido de fósforo ou hipofósforo, os sais de ácido de fósforo ou hipofósforo, em particular os sais de metal alcalino ou metal alcalino terroso, C₁-C₁₀ alcanóis, tais como metanol, etanol e isopropanol, açúcares, tais como aldoses e cetoses na forma de monossacarídeos, dissacarídeos e oligossacarídeos, em particular glicose, frutose e lactose, aldeídos, tais como formaldeído, compostos de boro-hidrogênio, tais como hidretos de boro, boranos, boranatos de metal e complexos de borano, p. ex., diborano, boroidreto de sódio e aminoboranos, em particular trimetilaminoborano, hidrazina e aminoboranos, em particular trimetilaminoborano, hidrazina e alquilhidrazinas, tais como metilhidrazina, hidrogenditionitas e ditionitas, em particular hidrogenditionitas de sódio e potássio, ditionitas de sódio, potássio e zinco, hidrogenosulfitos e sulfitos, em particular hidrogenosulfitos de sódio e potássio, sulfitos de sódio, potássio e cálcio, hidroxilamina e uréia e também suas misturas.

Por exemplo, catalisadores que compreendem níquel e cobre, além de outros metais, como constituintes ativos sobre um suporte de sílica,

são adequados para a hidrogenação. Tais catalisadores são descritos, por exemplo, em DE-A 26 28 987. O material ativo destes catalisadores compreende em particular 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 O EP-A-0 434 062 descreve catalisadores de hidrogenação que são obteníveis por redução de um precursor compreendendo óxidos de cobre, de alumínio e pelo menos um de outro metal selecionado de magnésio, zinco, titânio, zircônio, estanho, níquel e cobalto.

Os catalisadores de hidrogenação, que são descritos no DE 102
10 18 849 e compreendem de 0,1 a 10% em peso de cromo, calculados como Cr_2O_3 , de 0,1 a 10% em peso de cálcio, calculados como CaO_x e de 5 a 20% em peso de cobre, calculado como CuO , depositados sobre um material de suporte de sílica e baseados em cada caso no peso total do catalisador calcinado, são também adequados.

15 O DE-A-40 21 230 descreve catalisadores de óxido de cobre/zircônio, a relação de átomos de cobre para átomos de zircônio, expressa como uma relação em peso, sendo de 1:9 para 9:1.

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

20 O EP-A-552463 descreve catalisadores de hidrogenação em uma primeira forma de realização, a forma oxídica substancialmente correspondendo à composição $\text{Cu}_a\text{Al}_b\text{Zr}_c\text{Mn}_d\text{O}_x$, as seguintes relações sendo aplicáveis: $a > 0$; $b > 0$; $c \geq 0$; $d > 0$; $a > b/2$; $b > a/4$; $a > c$; $a > d$; e x é o número de íons oxigênio que é requerido para preservar a eletroneutralidade
25 por unidade de fórmula. De acordo com uma outra forma de realização, o catalisador de acordo com a presente invenção compreende uma menor proporção de alumina. O catalisador de acordo com esta forma de realização substancialmente corresponde à composição $\text{Cu}_a\text{Al}_b\text{Zr}_c\text{Mn}_d\text{O}_x$, as seguintes relações sendo aplicáveis: $a > 0$; $b = a/40$ a $a/4$; $c \geq 0$; $d > 0$; $a > c$; $a = 0,5d$

a 0,95d e x é o número de íons oxigênio que é requerido para preservar a eletroneutralidade por unidade de fórmula.

O WO 2006/005505 descreve corpos catalisadores moldados, que são particularmente vantajosos para uso no processo de acordo com a presente invenção. Esses catalisadores podem ser produzidos por um processo em que

(i) um material oxídico, compreendendo óxido de cobre, óxido de alumínio e pelo menos um dos óxidos de lantânio, tungstênio, molibdênio, titânio ou zircônio, com preferência sendo dada aos óxidos de lantânio e/ou tungstênio, é tornado disponível.

(ii) cobre metálico pulverulento, flocos de cobre, cimento pulverulento ou uma mistura deles com grafite podem ser adicionados ao material oxídico e

(iii) a mistura resultante de (ii) é conformada para formar uma pelota de catalisador ou um extrusado de catalisador, tendo um diâmetro d e/ou uma altura h de $< 2,5$ mm, esferas de catalisador tendo um diâmetro d de $< 2,5$ mm ou catalisador em colméia tendo um diâmetro Γz de $< 2,5$ mm.

Entre os óxidos de lantânio, tungstênio, molibdênio, titânio ou zircônio, o óxido de lantânio é preferido. A composição do material oxídico é geralmente de modo que a proporção do óxido de cobre é na faixa de 40 a 90% em peso, a proporção de óxidos de lantânio, tungstênio, molibdênio, titânio ou zircônio é na faixa de 0 a 50% em peso e a proporção de óxido de alumínio é até 50% em peso, em cada caso com base no peso total dos constituintes oxídicos acima mencionados, com estes três óxidos juntos compondo pelo menos 80% em peso do material oxídico após calcinação e cimento não sendo incluído como parte do material oxídico no sentido acima.

Em uma forma de realização preferida, o material oxídico compreende

(a) óxido de cobre em uma proporção na faixa de $50 \leq x \leq 80\%$

em peso, preferivelmente $55 \geq x \geq 75\%$ em peso,

(b) óxido de alumínio em uma proporção na faixa de $15 \leq y \leq 35\%$ em peso, preferivelmente $20 \geq 30\%$ em peso, e

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

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

10 Catalisadores preferidos compreendem os seguintes metais em forma oxídica, forma reduzida (forma elementar) ou uma combinação deles. Metais que são estáveis em mais do que um estado de oxidação podem ser empregados inteiramente em um dos estados de oxidação ou uma combinação de diferentes estados de oxidação:

15 Cu

Cu, Ti

Cu, Zr

Cu, Mn

Cu, Al

20 Cu, Ni, Mn

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

Cu, Zn, Zr

Cu, Cr, Ca

25 Cu, Cr, C

Cu, Al, Mn, opcionalmente Zr

Catalisadores especialmente preferidos compreendem os seguintes metais:

Cu

Cu, Ti

Cu, Al

Cu, Al, La

Cu, Al, Zn

5 Cu, Zn, Zr

Cu, Al, Mn

Cu, Cr, C

Virtualmente todos os materiais de suporte da arte anterior, como vantajosamente usados na preparação dos catalisadores suportados, por exemplo, SiO_2 (quartzo), porcelana, óxido de magnésio, bióxido de titânio, carbeto de silício, TiO_2 (rutilo, anatásio), ZrO_2 , Al_2O_3 (alumina), silicato de alumínio, esteatita (silicato de magnésio), silicato de zircônio, silicato de cério ou misturas destes materiais, podem ser usados como material de suporte inerte para os catalisadores de acordo com a presente invenção. Materiais de suporte preferidos são alumina e sílica. Materiais de sílica de diferente origem e preparação, por exemplo, sílicas pirogenicamente produzidas ou sílicas produzidas por um método químico, tal como géis de sílica, aero-géis ou sílicas precipitadas, podem ser usados como material de suporte de sílica para a preparação do catalisador (para a preparação de vários materiais de partida de SiO_2 cf.: W. Büchner; R. Schliebs; G. Winter; K. H. Büchel: Industrielle Anorganische Chemie; 2ª edição, páginas 532 - 533, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986).

Os catalisadores podem estar presentes na forma de um corpo geométrico, p. ex., em forma de esferas, anéis, cilindros, cubos, cubóides ou outros corpos geométricos. Os catalisadores não suportados podem ser conformados por processos costumeiros, p. ex., extrusão, tabletagem etc. A forma dos catalisadores suportados é usualmente determinada pelo formato do suporte. Em uma alternativa, o suporte pode ser submetido a um processo de conformação antes da ou após a aplicação do(s) composto(s) cataliticamente

ativo(s) ou um seu precursor. Os catalisadores podem ser empregados, p. ex., na forma de cilindros, tabletes, pastilhas, rodas de vagão, anéis, estrelas ou extrusados, tais como extrusados sólidos, extrusados polilobais (p. ex., trilobal), extrusados ocos e corpos em colméia.

5 As partículas catalisadoras geralmente têm um valor médio do diâmetro (mais largo) de 0,5 a 20 mm, preferivelmente de 1 a 10 mm. Estes incluem, por exemplo, catalisadores na forma de tabletes, por exemplo, tendo um diâmetro de 1 a 7 mm, preferivelmente de 2 a 6 mm e uma altura de 3 a 5 mm, anéis tendo, por exemplo, um diâmetro externo de 4 a 7 mm,
10 preferivelmente 5 a 7 mm, uma altura de 4 a 7 mm, preferivelmente 2 a 5 mm e um diâmetro de furo de 2 a 3 mm, ou filamentos de diferentes comprimentos, tendo um diâmetro de, por exemplo, 1,0 a 5 mm. Tais formatos podem ser obtidos de uma maneira por si conhecida, por tabletagem, moldagem por extrusão ou extrusão. Para esta finalidade, adjuvantes
15 convencionais, por exemplo, lubrificantes, tais como grafite, óxido de polietileno, celulose ou ácidos graxos (tais como ácido esteárico) e/ou auxiliares de moldagem e agentes de reforço, tais como fibras de vidro, asbestos ou carbetos de silício podem ser adicionados ao material catalisador.

 Uma forma de realização especial de catalisadores suportados
20 compreende catalisadores revestidos. Os catalisadores revestidos são também preferivelmente adequados para o processo de acordo com a presente invenção. Os catalisadores revestidos compreendem um material catalítico aplicado na forma de um revestimento em um suporte. Eles podem estar presentes na forma de esferas, anéis, cilindros, cubos, cubóides ou outros
25 corpos geométricos. Independente do tipo e composição do material cataliticamente ativo, as partículas catalisadoras revestidas podem ser providas em princípio trazendo-se o suporte em contato com um aglutinante líquido e o material cataliticamente ativo, aplicando-se uma camada do material ao suporte e então, se apropriado, parcialmente removendo-se o

aglutinante. A fim de fornecer as partículas catalisadoras, o material cataliticamente ativo é aplicado já em sua forma cataliticamente ativa preparada, por exemplo, como óxido misto calcinado. Processos adequados para a preparação de catalisadores revestidos são descritos, por exemplo, em 5 DE-A-29 09 671 e em EP-A-714 700. De acordo com o processo mencionado por último, o suporte é primeiro umedecido com o aglutinante líquido, uma camada de material catalisador ativo é então unida à superfície do corpo de suporte umedecido trazendo-o em contato com material catalisador ativo, seco, finamente dividido e, se apropriado, o aglutinante líquido é então 10 parcialmente removido. Em uma forma de realização especial, as etapas de umedecimento do suporte, trazendo-o em contato com o material catalisador, e remoção do aglutinante líquido são repetidas uma vez ou diversas vezes até a desejada espessura de camada do catalisador revestido ser alcançada.

Uma outra forma de realização especial de catalisadores 15 suportados compreende catalisadores preparados por métodos de impregnação. Para esta finalidade, os catalisadores suportados compreende catalisadores preparados por métodos de impregnação. Para esta finalidade, os componentes catalisadores cataliticamente ativos ou seus compostos precursores podem ser aplicados ao material de suporte. Em geral, soluções 20 de sal aquosas dos componentes, por exemplo, soluções aquosas de seus haletos, sulfatos, nitratos etc. são aplicadas para impregnar o material de suporte. O componente de cobre também pode ser aplicado, por exemplo, na forma de uma solução aquosa de seus sais de complexo de amina, por exemplo, como solução $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ou como $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, se 25 apropriado na presença de carbonato de sódio, no material de suporte. Naturalmente, complexos de cobre amina que não aqueles mencionados por meio de exemplo, podem também ser usados com o mesmo sucesso para a preparação do catalisador.

A impregnação do material de suporte com os compostos

precursores dos componentes cataliticamente ativos pode ser realizada, em princípio, em um estágio ou em uma pluralidade de estágios. A impregnação pode ser realizada em aparelhos de impregnação convencionais, por exemplo, tambores de impregnação. Após secagem e/ou calcinação, o catalisador
5 preparado é então obtido. A secagem das moldagens do catalisador impregnado pode se realizada continuamente ou em bateladas, por exemplo, em fornos de correia ou bandeja. A secagem pode ser realizada em uma corrente de gás, por exemplo, em uma corrente de gás ou uma corrente de nitrogênio. Dependendo da pressão aplicada é geralmente realizada em
10 temperaturas de 50 a 200°C, preferivelmente de 80 a 150°C. A calcinação do catalisador, secado antecipadamente, se apropriado, é realizada em geral em temperaturas de 200 a 800°C, preferivelmente de 500 a 700°C. A calcinação, como a secagem, pode ser realizada continuamente ou em bateladas, por exemplo, em fornos de correia ou bandeja. A calcinação pode ser realizada
15 em pressão atmosférica ou pressão reduzida e/ou em uma corrente de gás, por exemplo, em uma corrente de ar ou corrente de hidrogênio. Um pré-tratamento com hidrogênio ou gases compreendendo hidrogênio, em geral sob condições que correspondam às condições de hidrogenação, serve para redução/ativação preliminar do catalisador de hidrogenação. Entretanto, o
20 catalisador pode também ser reduzido in situ sob as condições especificadas no caso da hidrogenação, preferivelmente sob pressão (por exemplo, em uma pressão de hidrogênio de cerca de 100 a 325 bar).

Na hidrogenação, o glicerol e o 1,2-propanodiol resultante estão preferivelmente presentes na fase líquida.

25 Os catalisadores podem ser dispostos, por exemplo, em um leito fixo ou podem ser usados como uma suspensão. A hidrogenação pode, portanto, ser realizada, por exemplo, pelo procedimento de leito lento ou o procedimento de fase líquida. Para a hidrogenação de fase líquida, os catalisadores são preferivelmente usados em forma finamente dividida, por

exemplo, como pó, em suspensão. Na hidrogenação na fase lenta, os catalisadores são usados como moldagens, como descrito acima, por exemplo na forma de cilindros, tabletes, pastilhas, rodas de vagão, anéis, estrelas ou extrusados comprimidos, tais como extrusados sólidos, extrusados polilobais, extrusados ocos e corpos em colméia. Hidrogênio em excesso é preferivelmente circulado, sendo possível que uma pequena parte seja descarregada como gás residual para remover materiais inertes. É possível utilizar-se um reator ou uma pluralidade de reatores que possam ser conectados em série ou em paralelo entre si.

10 A temperatura da hidrogenação da etapa b) é preferivelmente de 150 a 300°C, em particular de 175 a 250°C.

A pressão de reação na etapa b) é preferivelmente de 140 bar a 250 bar.

15 A relação molar do hidrogênio para glicerol é preferivelmente de 2:1 a 500:1, preferivelmente de 3:1 a 100:1.

A velocidade espacial do catalisador no procedimento contínuo é preferivelmente de 0,1 a 1, mais preferivelmente de 0,2 a 0,6 e, em particular, de 0,3 a 0,6 kg de glicerol a ser hidrogenado por kg (catalisador) por h.

20 A conversão, baseada em glicerol, é preferivelmente de pelo menos 90%, em particular pelo menos 95%. A seletividade, baseada em 1,2-propanodiol, é preferivelmente de pelo menos 85%, particularmente preferível pelo menos 90%, no processo de acordo com a presente invenção. Com frequência, mesmo seletividades mais elevadas de até 95% ou mais podem ser conseguidas.

25 A hidrogenação é convenientemente realizada continuamente. A descarga de hidrogenação substancialmente compreende 1,2-propanodiol. Outros constituintes são, entre outros, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1,3-propanodiol, glicerol, etileno glicol e água. A descarga de hidrogenação pode então ser elaborada por métodos convencionais conhecidos da pessoa hábil na arte. Por exemplo, pode ser usada elaboração

térmica, preferivelmente destilação, adsorção, troca de íons, um método de separação de membrana, cristalização ou extração ou uma combinação de dois ou mais destes métodos. Preferida é uma elaboração por destilação. Esta pode, em princípio, ser realizada por métodos de destilação convencionais conhecidos da pessoa hábil na arte. Aparelhos adequados para a elaboração destilativa compreende colunas de destilação, tais como colunas de bandeja, que podem ser equipadas com tampas, placas perfuradas, bandejas perfuradas, guarnecimentos empilhados, guarnecimentos despejados, válvulas, retiradas laterais etc. evaporadores, tais como evaporadores de película fina, evaporadores de película cadente, evaporadores de circulação forçada, evaporadores Sambay etc. e suas combinações. Glicerol ainda presente na descarga de hidrogenação pode ser reciclado para o estágio de hidrogenação, se apropriado, após ser separado pela destilação.

A invenção é explicada mais detalhadamente com referência aos seguintes exemplos não limitativos.

Exemplos

Glicerol das qualidades de glicerol farmacêutico e glicerol puro da Biodiesel Schwarzheide GmbH foi usado como carga de alimentação para os experimentos de avaliação do catalisador. A Tabela 1 mostra os dados analíticos do glicerol usado.

Tabela 1

Qualidade de glicerol	Água [%]	pH [pH]	Cloreto [ppm]	Teor de glicerol [%]
Puro	0,1	7	2	97-98
Farmacêutico	0,141	7	1,4	99,8

A análise do glicerol do carga de alimentação e da descarga de reação é realizada por cromatografia gasosa (dados em %GC por área).

Aparelho HP 5890-2 com amostrador

25 Faixa: 2

Coluna: 30 m DBWax; espessura película: 0,25 µm

Volume da amostra: 1 µl
 Gás carreador: Hélio
 Taxa de fluido 100 ml/min
 temperatura injetor: 240°C
 5 Detector: FID (detector de ionização de chama)
 Temperatura Detector: 250°C
 Programa temperatura: 5 min a 40°C, 10°C/min a 240°C 15 min a 240°C
 Tempo de funcionamento total 45 min

10 Catalisadores contendo cobre de diferentes composições foram testados (cf. tabela 2).

Tabela 2: Resumo dos catalisadores testados

Catalisador	Composição
A	67% CuO; 5% La ₂ O ₃ ; Al ₂ O ₃ (ad 100%) + 15% Cu
B	40% CuO; 40% ZnO; 20% Al ₂ O ₃
C*	40% CuO; 40% ZnO; 20% Al ₂ O ₃
D	61% CuO; 39% Al ₂ O ₃
E	70% CuO; 24.5% ZnO; 5.5% Al ₂ O ₃
F	55% CuO / Al ₂ O ₃
G	16% CuO / 64% Al ₂ O ₃ / 20% ZnO
H	100% Cu (Raney-Cu**)
I	40% Cu/TiO ₂
J	70% CuO / 20% ZnO / 10% ZrO ₂
K	60% CuO / 30% Al ₂ O ₃ / 10% MnO ₃
L	66-77% CuO / 21-32% Cu-Cromita / 2% grafita

* quanto a B, porém temperatura de calcinação mais elevada (de 400 a 500°C)

15 ** da Aldrich

Os catalisadores foram ativados por 10 h em temperatura de 200°C e uma pressão de hidrogênio de 50 bar antes da reação.

Método geral para realizar os testes de catalisador em batelada

20 Glicerol farmacêutico tendo um teor de água de 20% foi usado. O catalisador foi inicialmente colocado em um mini autoclave de 0,3 l e o autoclave foi fechado e foi testado quanto a vazamentos com 200 bar N₂ em temperatura ambiente. Os extrusados de catalisador foram usados na

forma de moldagens e os extrusados foram cominuídos antecipadamente para a preparação das suspensões de catalisador.

Em seguida, o autoclave foi despressurizado e a ativação do catalisador realizada. Para esta finalidade, 50 bar H_2 foram forçados em temperatura ambiente, o aquecimento foi então realizado em uma temperatura interna de 200°C e a temperatura foi mantida por cerca de 10 h sem agitação. Após esfriar a 30°C e subsequente inertização com N_2 , o autoclave foi evacuado e a solução de reação foi aspirada.

Para a reação do glicerol, 50 bar H_2 foram forçados em temperatura ambiente e a mistura de reação foi aquecida a 215 °C com agitação (velocidade de 700 a 1000 rpm). A pressão resultante no autoclave foi suplementada com H_2 à pressão final desejada de 200 bar. O hidrogênio consumido na reação foi reabastecido. O tempo de realização dos experimentos foi de 10 horas. Após o fim do tempo de realização do experimento, o autoclave foi esfriado à temperatura ambiente e despressurizado. A análise das amostras e descargas foi realizada por meio de cromatografia gasosa por integração das áreas dos picos (% por área). Os resultados são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Comparação do catalisador do leito fixo e procedimentos de suspensão

Ex. No.	Catalisador	Forma de catalisador	Quant. de catalisador (g)	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
1	A	Suspensão	20,0	97,6	95,3	93,0
2	B	Extrusados 5x3	10,0	91,5	91,2	83,5
3	C	Extrusados 5x3	18,3	100,0	87,8	87,8
4	D	Suspensão	20,0	97,2	93,6	91,0
5	E	Extrusados 5x5	10,0	99,1	88,8	88,0
6	F	Suspensão	20,0	96,8	94,4	91,3
7	G	Suspensão	10,0	92,3	92,5	85,4
8	H	Suspensão	10,0	99,6	96,1	95,8
9	J	tabletes	18,0	92,7	96,6	89,6
10	K	tabletes	18,0	79,6	94,5	75,2
11	L	tabletes	18,0	74,5	96,8	72,1

Método geral para a hidrogenação contínua empregando-se catalisadores de leito fixo

5 Foi usado glicerol farmacêutico, tendo um teor de água de 10%. Os experimentos foram realizados em um aparelho de laboratório operado continuamente a 200 a 240 bar. As séries experimentais 9 a 11 foram operadas para simular o reator principal com circulação de líquido no procedimento de fase líquida. Em cada caso 70 ml dos catalisadores foram usados.

10 A estrutura da unidade e a descrição do processo são descritas abaixo:

A unidade consiste de um reator tubular de 75 ml R1 ($\varnothing$ interno = 12 mm, L = 800 mm), tendo três zonas de aquecimento aquecidas por líquido, que é operado pelo procedimento de fase líquida. Se necessário, uma circulação de líquido, que é operada com controle de fluxo (Danfoss) via 15 uma bomba HPLC, pode ser conectada. Todas as partes da unidade são feitas de metal e projetadas para uma pressão operacional de até 250 bar.

A solução de glicerol (aquosa, concentração 90%) é medida continuamente, regulada por uma balança, dentro do reator R1 e é reagida sob condições definidas (pressão, temperatura, velocidade espacial do catalisador) 20 com hidrogênio para fornecer o produto desejado. O hidrogênio é suprido por cilindros de aço de 50 l, que são comprimidos à pressão requerida por meio de um compressor operado por ar comprimido. A pressão de reação desejada é estabelecida via controle de pressão (P2) na corrente de gás residual e a quantidade requerida de hidrogênio é alimentada dentro do reator R1 com 25 controle de fluxo, via um medidor de fluxo de massa (Hi-Tec). A descarga do reator líquida é feita com controle de nível (recipiente B2) via uma bomba HPLC e coletada no recipiente de descarga (B5). A descarga do reator gasoso é passada via um vaso tampão (B4) e despressurizada por meio de uma válvula Recco controlada por pressão (P2).

Na série experimental 15, as reações foram continuadas em uma unidade modificada (reator principal com circulação de líquido no procedimento de leito lento, a jusante do reator sem circulação de líquido no procedimento de fase líquida). Em todos os experimentos, o catalisador era estável, nenhuma perda de catalisador ocorreu como resultado da chamada “lixiviação”.

Tabela 4: Resultados dos experimentos contínuos (melhor ajuste de cada série experimental)

Exp. No.	Catalisador	Tempo de realiz. [h]	Temp. [°C]	Pressão [bar]	Aliment. [g/h]	Vel. Esp. Cat. [kg/l-h]	LR g/h	pH Descarga	Conv. de glicerol	Rend.	Seletividade
12	I	230	217	200	31,1	0,4	155	5,5	81	81	99
13	I	153	220	240	31,1	0,4	0	6	96	94	98
14	A	287	200	200	23,3	0,3	300	6	88	82	92
15	B	253	170-190	200	44,4	0,4	1800	6-7	100	98,5	98,5

LR = reciclagem de líquido (circulação) da saída do reator para a entrada do reator

REIVINDICAÇÕES

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

a) uma corrente contendo glicerol ser provida e

5 b) a corrente contendo glicerol ser submetida a uma hidrogenação na presença de um catalisador heterogêneo contendo cobre, em uma temperatura de 100 a 320°C e uma pressão de 100 a 325 bar.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de, na etapa a), ser provida uma corrente contendo glicerol obtida na
10 preparação dos alquil ésteres de ácidos graxos superiores, por transesterificação de triglicerídeos de ácido graxo.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo glicerol tendo um teor de água de não mais do que 30% em peso, preferivelmente de não mais do que
15 20% em peso.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de a corrente contendo glicerol ser substancialmente anidra.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações
20 das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de, na etapa a), a corrente contendo glicerol ser submetida a elaboração por pelo menos um processo de elaboração, que é selecionado de elaboração térmica, adsorção, troca de íons, separação de membrana, cristalização, extração ou uma combinação de dois ou mais destes processos.

25 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de, na etapa a) a corrente contendo glicerol ser submetida a uma destilação para reduzir o teor de água e/ou para remover componentes que adversamente afetem a hidrogenação catalítica.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, caracterizado pelo fato de, na etapa a), a corrente contendo glicerol ser submetida a uma dessulfurização catalítica, se apropriado, na presença de hidrogênio, para reduzir o teor de compostos contendo enxofre, especialmente compostos aromáticos contendo enxofre.

5 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de, na etapa a), a corrente contendo glicerol ser trazida em contato com pelo menos um adsorvente para remoção de componentes que adversamente afetam a hidrogenação catalítica.

10 9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o adsorvente compreender pelo menos um componente capaz de uso como um catalisador de hidrogenação na etapa b).

10 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de a provisão da corrente contendo glicerol da etapa a) compreender as seguintes etapas:

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

20 a2) transesterificação dos triglicerídeos de ácido graxo presentes na mistura de partida com pelo menos um C_1 - C_9 monoálcool e, se apropriado, esterificação dos ácidos graxos livres presentes na mistura de partida com formação de uma mistura de esterificação,

 a3) separação da mistura de esterificação para obter-se pelo menos uma fração enriquecida com C_1 - C_9 monoalquil ésteres e pelo menos uma fração enriquecida com glicerol liberado na transesterificação,

25 a4) se apropriado, purificação da fração enriquecida com glicerol.

 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de o catalisador de hidrogenação usado na etapa b) ser catalisador de Raney.

 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 10, caracterizado pelo fato de o catalisador de hidrogenação usado na etapa b) compreender pelo menos 23% em peso, preferivelmente pelo menos 35% em peso de cobre, em forma oxídica e/ou elementar, com base no peso total do catalisador.

5 13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de o catalisador de hidrogenação usado na etapa b) compreender os seguintes metais, cada um em forma oxídica ou em forma elementar ou em uma combinação destas:

- | | |
|----|---|
| | Cu, |
| 10 | Cu, Ti |
| | Cu, Zr |
| | Cu, Mn |
| | Cu, Al |
| | Cu, Ni, Mn |
| 15 | Cu, Al, pelo menos um outro metal selecionado de La, W, Mo, Mn, Zn, Ti, Zr, Sn, Ni, |
| | Co Cu, Zn, Zr |
| | Cu, Cr, Ca |
| | Cu, Cr, C |
| 20 | Cu, Al, Mn, opcionalmente Zr |

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

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de 1,2-propanodiol, em que uma corrente contendo glicerol, em particular
5 uma corrente obtida em uma escala industrial na produção de biodiesel, é submetida a uma hidrogenação.