

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

(21) **PI0709730-1 A2**

(22) Data de Depósito: 05/04/2007
(43) Data da Publicação: 26/07/2011
(RPI 2116)



★ B R P I 0 7 0 9 7 3 0 A 2 ★

(51) *Int.Cl.:*
C07C 27/10 2006.01
C07C 29/10 2006.01
C07C 35/00 2006.01

(54) Título: **MÉTODOS PARA REMOVER COMPOSTOS DE ENXOFRE DE UMA CORRENTE DE ÁLCOOL**

(30) Prioridade Unionista: 05/04/2006 US 60/789.470,
27/10/2006 US 60/855.017

(73) Titular(es): Archer-Daniels-Midland Company

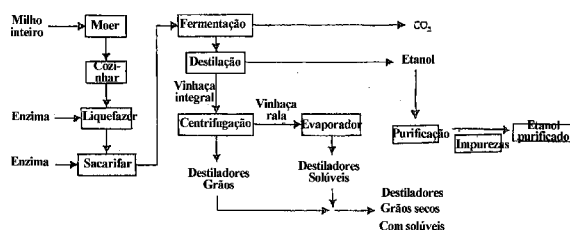
(72) Inventor(es): Ahmad K. Hilaly, Brad Lee Zenthoefer, John G. Soper, Joseph R. Beggin, Lawrence P. Karcher, Leif P. Solheim, Thomas P. Binder

(74) Procurador(es): Alexandre Ferreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007008338 de 05/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/117481 de 18/10/2007

(57) Resumo: MÉTODOS PARA REMOVER COMPOSTOS DE ENXOFRE DE UMA CORRENTE DE ÁLCOOL São apresentados neste documento processos, aparelho, e sistemas para purificar correntes de álcoois por redução da concentração de compostos de enxofre nestas correntes de álcoois. A invenção é exemplificada por redução de dióxido de enxofre, ion sulfato, e ion sulfito em uma corrente de etanol, porém é aplicável para a remoção de outros compostos de enxofre de outras correntes de álcoois.





"MÉTODOS PARA REMOVER COMPOSTOS DE ENXOFRE DE UMA CORRENTE DE ÁLCOOL"

Referência Cruzada a Pedidos Relacionados

Este Pedido reivindica o benefício de prioridade ao Pedido de Patente Provisório dos Estados Unidos pendente Nº de Série 60/789.470, depositado em 5 de abril de 2006, e ao Pedido de Patente Provisório dos Estados Unidos pendente Nº de Série 60/855.017, depositado em 27 de outubro de 2006, intitulado "Method for Removing Sulfur Compounds from an Alcohol Stream" e tendo os mesmos inventores mencionados. Os Pedidos de Patentes Provisórios dos Estados Unidos Nºs de Série 60/789.470 e 60/855.017 são incorporados por referência neste Pedido como se inteiramente escritos neste documento.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. Campo da Invenção

O etanol é amplamente usado na indústria como um solvente na síntese de tintas, substâncias farmacêuticas e intermediários, cosméticos, perfumes, e outros produtos. O etanol anidro (ou seja, o etanol com água removida) é também um componente importante nos combustíveis alternativos. Os combustíveis alternativos podem ser criados através da combinação de etanol com, por exemplo, gasolina e outros componentes de destilados de combustíveis fósseis. Estes combustíveis alternativos podem incluir, por exemplo, o E10 gasool ou o E85 gasool (tendo 10% e 85% de etanol anidro, respectivamente), embora, obviamente, a porcentagem de etanol possa variar para adequar-se a uma aplicação desejada. O etanol anidro pode também ser usado como um aditivo oxigênico importante na gasolina sem chumbo.

Por causa da complexidade das aplicações modernas de etanol, metanol, e outras correntes de álcoois, é desejável proporcionar tais correntes em uma pureza tão alta quanto possível. Uma impureza comum nas correntes de álcoois é o enxofre. Este enxofre pode estar presente, por exemplo, como ânions e compostos de sulfato, ânions e compostos de sulfito, ou dióxido de enxofre. Aqueles versados na técnica reconhecerão que outros compostos de enxofre podem estar presentes nas correntes de álcoois.

Os compostos de enxofre podem estar presentes nas correntes de etanol por uma variedade de razões. Por exemplo, eles podem estar presentes devido à sua presença inicial nas matérias-primas usadas para criar as correntes de etanol e/ou devido à introdução de compostos de enxofre durante o processamento para obter o etanol. As correntes de etanol produzidas a partir do milho por um processo de moagem a úmido podem incluir, por exemplo, pelo menos cerca de 8 ppm (ou seja, cerca de 8 mg/litro) de enxofre como dióxido de enxofre. As correntes de etanol produzidas a partir do milho por um processo de moagem a seco incluem, por exemplo, pelo menos cerca de 2 ppm de enxofre como dióxido de enxofre.

Seria desejável proporcionar um método, um aparelho, e um sistema para a redução de compostos de enxofre em correntes de etanol, metanol, e outras correntes de álcoois.

BREVE RESUMO DA INVENÇÃO

São descritos neste documento os novos processos, aparelhos, e sistemas para purificar as correntes de álcoois, por redução da concentração de compostos de enxofre nestas correntes de álcoois. A invenção é exemplificada por redução de dióxido de enxofre, íon sulfato, e/ou íon sulfito em uma corrente de etanol, porém é aplicável para a remoção de outros compostos de enxofre de outras correntes de álcoois. Em uma modalidade, as correntes de álcoois de cadeias curtas são purificadas.

Uma modalidade inclui um método de remover pelo menos um composto de enxofre de um álcool. Este método pode incluir contatar uma quantidade de álcool incluindo pelo menos um composto de enxofre com pelo menos um material selecionado a partir de uma resina de troca iônica aniônica, uma argila de silicato de alumínio, silicato de alumina (alumina), carbono ativado, argila esmectita, sal de bário e misturas destas coisas, aguardar por um tempo suficiente para permitir que o material reduza a quantidade de composto de enxofre até uma quantidade predeterminada, e recuperar o álcool incluindo pelo menos um composto de enxofre em uma quantidade não maior do que a quantidade predeterminada.

Em uma outra modalidade, a invenção inclui um sistema para produzir etanol com enxofre reduzido. Tal sistema pode incluir uma instalação de processamento de grão configurada para adicionar um composto contendo enxofre a uma corrente de alimentação de grão, e/ou formar uma corrente de alimentação de grão inerentemente contendo pelo menos um composto contendo enxofre; uma instalação de fermentação de grão configurada para fermentar o etanol a partir de uma corrente de alimentação contendo enxofre, para formar um caldo de fermentação; uma instalação de enriquecimento configurada para obter uma fração de etanol enriquecido a partir de um caldo de fermentação, onde a fração de etanol enriquecido contém pelo menos 4 ppm de compostos contendo enxofre; e uma instalação de remoção de enxofre configurada para remover pelo menos uma parte do composto contendo enxofre da fração de etanol enriquecido, onde a instalação de remoção de enxofre é configurada com um aparelho para remover pelo menos uma parte do composto contendo enxofre do etanol enriquecido. A remoção pode ser efetuada por outros métodos divulgados neste pedido.

Ainda em uma modalidade adicional, um material redutor de composto de enxofre é proporcionado em uma pasta, leito de fluxo contínuo, extrator em contracorrente, leito móvel, leito estacionário, sistema de troca iônica por automação, uma coluna de troca iônica, filtro impregnado, ou sua combinação.

Em uma modalidade adicional, a quantidade de compostos de enxofre em uma corrente de álcool pode ser reduzida até abaixo de 4 ppm, 3 ppm, 2 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm, ou

0,1 ppm. Em uma modalidade ainda adicional da invenção, a corrente de álcool inclui mais do que 4 ppm de compostos de enxofre antes do tratamento. Em uma outra modalidade da invenção, os compostos de enxofre para a remoção são selecionados a partir de dióxido de enxofre, ânion sulfato, ânion sulfito, e suas misturas.

5 Em uma modalidade adicional, um material usado para a remoção do composto de enxofre é uma argila de silicato de alumínio. A argila de silicato de alumínio pode ser, por exemplo, porém não está limitada a, uma argila de montmorilonita, uma argila de bentonita, uma argila de zeólito, ou uma argila similar a zeólito. Uma argila de bentonita pode ser uma argila de bentonita de cálcio.

10 Em uma modalidade adicional, um material usado para a remoção do composto de enxofre é uma resina de troca iônica. Em uma modalidade, uma resina de troca iônica é macroporosa e é um trocador de ânion de base fraca, um trocador de ânion de base forte do tipo 1, ou um trocador de ânion de base forte do tipo 2. Uma resina de troca iônica pode ser, por exemplo, porém não está limitada à, Mitsubishi WA30, Mitsubishi DCA11, Lewatit S4228,
15 Lewatit S4525, Amberlyst A26, Amberlyst A21, Lewatit Mono+ MP500, Dowex 22, Dowex 66, Mitsubishi PA412, e Mitsubishi PA312.

Em uma modalidade adicional, um material usado para a remoção do composto de enxofre é um sal de bário. Um sal de bário pode ser, por exemplo, porém não está limitado ao, hidróxido de bário, carbonato de bário, ou misturas dos dois. Os sais de bário para uso
20 na invenção podem ter maior solubilidade no álcool (por exemplo, em etanol) do que o sulfato de bário tem no etanol.

Os álcoois para a inclusão nos processos de purificação da invenção podem incluir, por exemplo, o etanol, o metanol, ou as suas misturas. Em uma modalidade preferida, o álcool é o etanol.

25 Uma modalidade adicional inclui um etanol compreendendo menos do que cerca de 4 ppm de compostos de enxofre.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 mostra um típico processo de etanol por moagem a seco de milho que inclui a remoção de enxofre, conforme abrangido em uma modalidade da invenção.

30 A Figura 2 mostra um fluxograma típico de um processo de moagem a úmido para a produção de amido. As áreas de introdução potencial de compostos de enxofre são mostradas.

A Figura 3 mostra um fluxograma de um processo de produção de etanol típico, usando amido a partir de um moinho a úmido. As áreas propostas de possível remoção de
35 enxofre são mostradas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A não ser que de outro modo indicado, os termos neste pedido terão os seus signi-

ficados aceitos na técnica. Em um esforço para auxiliar no entendimento da invenção, diversos termos são definidos abaixo.

Conforme usado neste documento, o termo "argila esmectita" significa uma argila tendo uma estrutura cristalina de três camadas de uma alumina e duas camadas de sílica.

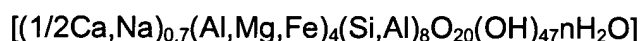
5 As argilas esmectitas são caracterizadas por características de intumescimento por hidratação e coloidais.

Conforme usado neste documento, o termo "argila bentonita" significa uma argila coloidal composta principalmente de montmorilonita, porém também incluindo outras argilas esmectitas. Tanto a bentonita de sódio quanto a bentonita de cálcio existem. A bentonita
10 de sódio tem uma alta capacidade de intumescimento em água, e a bentonita de cálcio não.

Conforme usado neste documento, o termo "zeólito" significa um silicato hidratado de alumínio e sódio ou cálcio, ou ambos, incluindo os silicatos de estrutura com tetraedros entrelaçados de SiO_4 e AlO_4 . Os zeólitos para uso na invenção podem ser naturais ou artificiais. Os zeólitos podem ser os natrólitos, as heulanditas, ou as Chabazitas. Os "materiais
15 similares a zeólitos" incluem os minerais e os compostos com estruturas e/ou propriedades similares às daquelas dos zeólitos. Os materiais similares aos zeólitos incluem os fosfatos e os silicatos. Os fosfatos naturais representativos incluem a queoeíta, a paasapaíta e a tiptopita. Os silicatos naturais representativos incluem a hsiangualita, a lovdarita, a viseíta, a parteíta, a prenita, a roggianita, a apofilita, a girolita, a maricopaíta, a oquenita, a tacaranita e a tobermorita.
20

Os zeólitos são tipicamente silicatos de estrutura incluindo tetraedros entrelaçados de SiO_4 e AlO_4 . Geralmente, a razão $(\text{Si}+\text{Al})/\text{O}$ é igual a $1/2$. A estrutura de alumino-silicato é carregada negativamente e atrai os cátions positivos que residem dentro. Diferente da maior parte dos outros tectossilicatos, os zeólitos têm grandes espaços livres ou gaiolas em
25 suas estruturas, que deixam espaço para os cátions grandes. Estes cátions grandes podem incluir, por exemplo, porém não estão limitados ao, sódio, potássio, bário, e cálcio, bem como moléculas relativamente grandes e grupos de cátions incluindo a água, a amônia, os íons carbonato, e os íons nitrato. Em alguns zeólitos, os espaços estão interconectados e formam amplos canais longos de tamanhos variados (onde o tamanho depende da estrutura
30 do mineral). Estes canais permitem o movimento fácil dos íons e das moléculas residentes para dentro e fora da estrutura. Os zeólitos são tipicamente caracterizados por sua capacidade de perder e absorver água sem dano às suas estruturas de cristais. Os canais grandes são uma explicação para a gravidade específica baixa consistente dos zeólitos.

Conforme usados aqui, os termos "argila montmorilonita" e "montmorilonita" significam um tipo de argila tendo uma composição aproximada:



Conforme estabelecido no *Condensed Chemical Dictionary* de Hawley (11ª Ed.,

1987) (Sax e Lewis, eds.), incorporado por referência neste documento, a montmorilonita é um componente principal da bentonita.

Conforme usado neste documento, o termo "álcool de cadeia curta" significa um álcool tendo um a seis carbonos em sua cadeia de carbonos mais longa.

5 Os presentes ensinamentos abrangem proporcionar uma corrente de álcool que inclui um ou mais compostos de enxofre. Os compostos de enxofre incluem, por exemplo, porém não estão limitados ao, enxofre elementar, dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio, trióxido de enxofre, e compostos e espécies iônicas contendo sulfato, sulfito, e/ou sulfeto. As correntes de álcoois são preferivelmente as correntes de álcoois de cadeias curtas. As
10 correntes de etanol e as correntes de metanol são particularmente preferidas.

A remoção de enxofre de um álcool, conforme ensinado neste documento, pode ser efetuada antes ou após a remoção de água daquele álcool. A remoção de enxofre após a remoção de água é preferida.

As correntes de álcoois fornecidas contendo enxofre podem ser tratadas para reduzir a quantidade de enxofre que elas incluem pelos métodos descritos neste documento. Em um aspecto, uma corrente de álcool contendo enxofre é contatada com uma resina de troca iônica, durante um período de tempo. Uma resina de troca iônica pode ser, por exemplo, porém não está limitada ao, macroporosa e um trocador de ânion de base fraca, um trocador de ânion de base forte do tipo 1, ou um trocador de ânion de base forte do tipo 2.
15 As resinas do tipo gel são menos preferidas. As resinas ilustrativas para uso na invenção incluem, por exemplo, porém não estão limitadas à, Mitsubishi WA30, Mitsubishi DCA11, Lewatit S4228, Lewatit S4525, Amberlyst A26 (Rohm and Haas), Amberlyst A21 (Rohm and Haas), Lewatit Mono+ MP500, Dowex 22 (Dow Chemical Company), Dowex 66 (Dow Chemical Company), Mitsubishi PA412, e Mitsubishi PA312.
20

25 Aqueles versados na técnica reconhecerão que as resinas de gel tipicamente incluem os glóbulos densos reticulados menores, os quais têm alta capacidade e altos pesos de ruptura. Outros reconhecem as resinas do tipo gel que não têm nenhuma estrutura de poro permanente. Seus poros são geralmente considerados serem bem pequenos, normalmente não maiores do que 30 Angstroms, e são referidos como poros gelulares ou poros moleculares. As estruturas dos poros são determinadas pela distância entre as cadeias de polímeros e as reticulações, que variam com o nível de reticulação do polímero, a polaridade do solvente, e as condições de operação usadas com a resina. As resinas do tipo gel são tipicamente transparentes.
30

Aqueles versados na técnica adicionalmente reconhecerão que as resinas macroporosas são tipicamente menores na capacidade do que as resinas de gel, porém têm uma maior resistência à incrustação e são mais resistentes ao atrito de choque osmótico. As resinas macroporosas são feitas de duas fases contínuas, uma fase de poro contínua e uma
35

fase polimérica de gel contínua. A fase polimérica é típica e estruturalmente composta de pequenas partículas de microgéis esféricas, aglomeradas conjuntamente para formar aglomerados. Os aglomerados são, por sua vez, unidos conjuntamente nas interfaces, formando poros de interconexão. A área de superfície aumentada origina-se da superfície exposta do microgel, colada conjuntamente nos aglomerados. As resinas de troca iônica macrorreticulares podem ser feitas com diferentes áreas de superfície. Estas áreas de superfície podem variar, por exemplo, entre 7 a cerca de 1500 m²/g, com os diâmetros de poro médios variando de cerca de 50 a cerca de 1.000.000 Angstroms.

Uma vez esgotada, a resina usada no modo descrito neste documento pode ser regenerada. Por exemplo, a regeneração pode ser efetuada por uma lavagem com hidróxido de sódio e álcool. Embora a resina possa ser incluída em qualquer de uma variedade de construções, conforme descrito neste documento, a operação em uma pluralidade de colunas de troca iônica é preferida.

A purificação por resina de troca iônica pode ser conduzida, por exemplo, na "temperatura ambiente" (i.e., cerca de 21-23 °C), embora aqueles versados na técnica apreciem que a troca iônica pode ser conduzida em uma ampla faixa de temperatura e pressão. Aqueles de habilidade na técnica também apreciarão o fato que a troca iônica pode ser implementada em diversos estágios dentro do processo de etanol. Tais estágios incluiriam: imediatamente após a destilação (~90-95% de etanol), imediatamente após a desidratação (99+% de etanol), ou após a remoção de nitrogênio, ou outra etapa de purificação suplementar. Os valores possíveis do pH para as operações de troca iônica, como ensinado neste documento, variam de cerca de 1 a cerca de 10. A faixa preferida de pH para as operações de troca iônica, conforme descrito neste documento, é entre cerca de 8 e 9, embora os valores de pH menores do que 8 sejam efetivos.

Em um aspecto adicional, a remoção de enxofre é efetuada por mistura de uma corrente de álcool contendo enxofre com o óxido de alumínio (alumina), o óxido de alumínio sílica, a argila esmectita, a montmorilonita, a bentonita, um zeólito, um material similar a zeólito, o carbono ativado, ou as suas misturas. Em um aspecto, uma corrente de álcool contendo compostos de enxofre é misturada com um dos materiais precedentes, por um período de tempo, em uma pasta, então filtrada.

Embora os requerentes não desejem estar ligados por teoria, acredita-se que os compostos de enxofre na corrente de álcool sejam adsorvidos ao material ou capturados pela troca iônica. Após um tempo suficiente para reduzir a quantidade de compostos de enxofre até um nível desejado, a mistura é filtrada e o filtro de álcool mais puro é removido.

Aqueles versados na técnica reconhecerão, com o benefício desta divulgação, que a temperatura não é provável de ser crítica para esta reação, desde que a temperatura não seja extrema, porém que uma temperatura maior do que a temperatura ambiente é preferida.

A quantidade de resina adequada para remover uma quantidade desejada de sulfato (ou outro composto de enxofre) de uma corrente de álcool pode ser determinada. Por exemplo, os equivalentes/litro de sulfato em uma dada corrente de etanol podem ser determinados com base nas partes por litro de sulfato na corrente. A quantidade de álcool tratado por um dado volume de resina pode ser determinada pela fórmula:

$$\text{Volume}_{\text{Resina}} \bullet \text{Capacidade de Troca de Operação}_{\text{Resina}} / (\text{Equivalentes de Ânion Enxofre} / \text{Volume de Álcool})$$

A capacidade de troca iônica total de uma resina é normalmente determinada e anunciada pelo fabricante. A capacidade de operação é a quantidade de íons que uma resina ligará na qual o produto do tratamento com resina é aceitável. A capacidade de operação é normalmente determinada experimentalmente pelo usuário para a aplicação pretendida. Aqueles versados na técnica podem determinar a capacidade de operação e reconhecer que o projeto do sistema e as condições operacionais afetam a capacidade de operação. A capacidade de troca iônica total frequentemente não é igual à capacidade de operação, entretanto a capacidade total pode ser usada para estimar a quantidade de material que uma resina pode processar.

Por exemplo, uma corrente de etanol com 11,8 ppm de sulfato tem 0,00025 eq/L de sulfato. (Este cálculo assume que o sulfato é o único ânion enxofre presente. Se estiver presente enxofre adicional, o eq/L será maior.) A resina de troca de ânion de base fraca Lewatit S4228 tem uma capacidade determinada de 1,8 a 1,9 eq/L, o que significa que 1 litro de resina poderia tratar até 7600 L de etanol. A resina de troca de ânion de base forte do tipo 2 Dowex 22 tem uma capacidade determinada de 1,2 eq/L, para uma quantidade de tratamento de 4800 L de etanol. A resina de troca de ânion de base forte do tipo 1 PA316, da Itochu, tem uma capacidade determinada de 1,3 eq/L, resultando em uma quantidade de tratamento potencial de 5200 L de etanol. Podem ser calculados valores mais exatos se a capacidade de operação de cada resina for conhecida.

Os procedimentos com resina de troca iônica normalmente incluem pelo menos dois modos de operação, o ciclo de carga (serviço) e o ciclo de regeneração. O ciclo de serviço, conforme diz respeito à presente invenção, refere-se ao tempo que a coluna está processando o etanol de carga e removendo os compostos de enxofre dele. Este aspecto será suficientemente coberto alhures neste documento.

Após o ciclo de serviço, a resina está esgotada e deve ser regenerada para reutilização. A regeneração pode ser efetuada, por exemplo, através de hidróxido de sódio aquoso, carbonato de sódio, hidróxido de potássio, ou outros compostos.

Quando utilizando resinas em matrizes de álcoois ou óleos, entretanto, é preferido que não se introduza água no sistema. A regeneração nestes casos pode ser conduzida usando concentrações variadas de hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, e outros com-

postos em misturas de etanol/água tendo razões de etanol para água de, por exemplo, 0:100, 50:50, 90:10, 99+:1. As composições regenerativas preferidas podem ter, por exemplo, uma solução de hidróxido de sódio a 5% (em volume) em uma mistura de etanol/água tendo uma razão de etanol para água de 0,5 para 99,5.

5 O emprego de um esquema de regeneração aquosa, conforme ensinado neste documento, pode incluir quatro etapas, embora aqueles versados na técnica de troca iônica reconheçam que etapas podem ser adicionadas, modificadas, ou removidas: 1) a evacuação do etanol produto (com água), conhecida, na indústria de adoçantes de milho, como a etapa de "sweeten off" ("adoçamento diminuído"), 2) a etapa de regeneração real, 3) a etapa de
10 enxágüe de regeneração, e 4) a evacuação da água de enxágüe (com o etanol de alimentação), conhecida como a etapa de "sweeten on" ("adoçamento aumentado").

A etapa de "sweeten off" pode usar, por exemplo, entre cerca de 1 a 3 volumes de leite (BV) de água para evacuar o etanol produto, embora possa ser usada mais água ou menos, se desejado. Em uma modalidade, cerca de 2 BV de água são usados para obter o
15 efluente da coluna a partir de cerca de 99% de etanol até menos do que cerca de 5% de etanol. A taxa de circulação da água pode também variar, com as taxas de circulação mais longas geralmente resultando na remoção de mais efluente da coluna. Em uma modalidade, a taxa de circulação é entre cerca de 1 a cerca de 5 BV/hora, com cerca de 3 a cerca de 4 BV/hora sendo preferidos. Aqueles versados na técnica reconhecerão, por exemplo, que a
20 porcentagem de água mais baixa na etapa de "sweeten off" resulta em uma eficiência de regeneração mais baixa. Por exemplo, uma solução que é cerca de 90% de água pode resultar em cerca de 70% de eficiência.

A quantidade de material de regeneração aquosa a ser usado na etapa de regeneração pode também variar. Por exemplo, entre cerca de 2 BV a cerca de 7 BV podem ser
25 usados, com 5 BV preferidos. Em uma modalidade, o material de regeneração aquosa é uma solução de hidróxido de sódio a 5%. Aqueles versados na técnica reconhecerão que a vazão pode ser variada. Uma vazão de entre cerca de 3 a cerca de 6 BV/hora é preferida, com cerca de 5 BV/hora sendo particularmente preferidos. Outras bases, em solventes aquosos ou orgânicos, poderiam também ser usadas.

30 A etapa de enxágüe de regeneração é preferivelmente conduzida com fluxo suficiente para remover o reagente de regeneração do leito; este fluxo varia dependendo do reagente. A etapa de "sweeten on" pode usar, por exemplo, entre cerca de 1 BV e cerca de 6 BV de etanol de alimentação, onde o etanol de alimentação tem uma razão de etanol para água de entre cerca de 90:10 a cerca de 99,5:0,5. A vazão pode variar entre cerca de 3
35 BV/hora a cerca de 6 BV/hora. As quantidades preferidas incluem 2,7 BV de etanol de alimentação (99+%) para obter o efluente da coluna a partir de 0% de etanol até 99+% de etanol, a 3,6 BV/H. A resina é então colocada de volta no serviço e é usada novamente. Aque-

les de habilidade comum podem apreciar o fato que estas condições são não pretendidas, de modo algum, para limitar o escopo das modalidades aqui contidas. Outras condições podem ser usadas por aqueles versados na técnica.

Em um aspecto adicional da invenção, a remoção dos compostos de enxofre de uma corrente de álcool é efetuada por precipitação dos compostos de enxofre como sulfato de bário. Isto pode ser efetuada por tratamento de uma corrente de álcool contendo enxofre com um composto de bário. Os compostos de bário adequados incluem, por exemplo, porém não estão limitados ao, hidróxido de bário e carbonato de bário. A precipitação pode ser efetuada com compostos que incluam outros elementos do Grupo II que resultem na formação de compostos de enxofre com pouca ou nenhuma solubilidade em álcool, particularmente o etanol. Os compostos adequados que incluem os elementos do Grupo II podem incluir o estrôncio ou o rádio. Por exemplo, os hidróxidos e os carbonatos de rádio ou estrôncio podem ser úteis na invenção.

Os compostos de enxofre podem ser removidos de uma corrente de álcool, por exemplo, por mistura da corrente de álcool com o hidróxido de bário, em uma pasta, por um período de tempo. Porque o sulfato de bário é insolúvel ou muito moderadamente solúvel em água, o sulfato de bário precipitar-se-á da mistura. A mistura pode ser filtrada, e o filtrado de álcool purificado pode ser coletado. Em um aspecto, a mistura e o filtrado são realizados simultaneamente por utilização de um filtro contínuo, ou por utilização de um filtro impregnado com um composto de bário.

Em um aspecto adicional da invenção, a remoção dos compostos de enxofre de uma corrente de álcool é efetuada por contato de uma corrente de álcool que contém um ou mais compostos de enxofre com um ou mais metais. Uma superfície do metal pode remover tanto o sulfato quanto os outros compostos de enxofre que podem ser oxidados até sulfato. Os metais que podem ser usados incluem, porém não estão limitados ao, ferro, cobre, ou zinco. O contato entre o metal e a corrente de álcool pode ser efetuada pela adição de metais puros, ligas de metais, ou suas combinações a uma corrente de álcool. O metal é então separado do álcool por filtração, evaporação, ou um outro método conhecido para aqueles versados na técnica. Em uma modalidade adicional, uma corrente de álcool é passada através de um leito de partículas de metais ou lã metálica.

Como as outras modalidades da invenção, esta modalidade pode ser usada, por exemplo, para atender uma especificação máxima de sulfato no álcool combustível. Ela pode também ser usada para atender uma especificação que limita os compostos de enxofre que podem ser convertidos em sulfato por oxidação; isto pode ocorrer, por exemplo, durante um teste de sulfato por conversão com peróxido.

A remoção dos compostos de enxofre de uma corrente de álcool usando o contato com metal pode ser usada em conjunção (simultânea ou sucessivamente) com os outros

métodos descritos neste documento. Por exemplo, o contato com o metal pode ser usado em conjunção com uma resina de troca iônica usada para reduzir os sulfatos. Para a eventualidade de que os íons metálicos lixiviem durante este processo, eles podem ser removidos usando qualquer método conhecido para aqueles de habilidade na técnica. Por exemplo, o metal lixiviado pode ser removido com uma resina de troca catiônica ou uma resina quelante.

Em uma modalidade adicional da invenção, os metais usados para remover os compostos de enxofre estão unidos a substratos, incluindo, porém não limitados aos substratos não metálicos ou resinas de troca iônica. Aqueles versados na técnica reconhecerão, com os ensinamentos contidos aqui, que este método pode ser usado com uma variedade de metais e em uma variedade de correntes de álcoois.

Com o benefício desta divulgação, o período de tempo necessário para atingir a redução desejada de enxofre, nos métodos ensinados neste documento, pode ser prontamente determinado. Geralmente, os tempos de tratamento mais longos resultam na maior remoção de compostos de enxofre, embora um ponto de diminuição do retorno para o tempo envolvido, em algum momento, será atingido.

Embora os métodos ensinados neste documento possam ser úteis no tratamento de correntes de álcoois contendo qualquer carga de enxofre inicial, em uma modalidade preferida da invenção, a corrente de álcool a ser tratada inclui pelo menos 1 ppm de compostos de enxofre, pelo menos 2 ppm de compostos de enxofre, 3 ppm de compostos de enxofre, pelo menos 4 ppm de compostos de enxofre, pelo menos 5 ppm de compostos de enxofre, pelo menos 6 ppm de compostos de enxofre, pelo menos 7 ppm de compostos de enxofre, pelo menos 8 ppm de compostos de enxofre, pelo menos 9 ppm de compostos de enxofre, pelo menos 10 ppm de compostos de enxofre, pelo menos 11 ppm de compostos de enxofre, e pelo menos 12 ppm de compostos de enxofre.

Os métodos ensinados neste documento podem reduzir a quantidade de compostos de enxofre em uma corrente de álcool para, ou abaixo de, um nível desejado. Nas diversas modalidades da invenção, por exemplo, a quantidade de compostos de enxofre é reduzida até não mais do que 4 ppm, não mais do que 3 ppm, não mais do que 2 ppm, não mais do que 1 ppm, e não mais do que 0,5 ppm.

Os compostos de enxofre podem ser incluídos em uma corrente de álcool por uma variedade de razões, e o mecanismo específico pelo qual um composto de enxofre foi introduzido em uma corrente de álcool pode não ser relevante para a determinação do modo no qual ele é removido. Os compostos de enxofre podem ser introduzidos em uma corrente de etanol, por exemplo, durante a produção de uma corrente de etanol a partir de produtos de milho, em uma usina de moagem a úmido ou em uma usina de moagem a seco. Os processos de moagem que podem introduzir o enxofre em uma corrente de etanol são mostra-

dos na Fig. 1 e na Fig. 2.

Aqueles versados na técnica reconhecerão que existem diversos métodos para medir a concentração de enxofre em uma corrente de álcool. Por exemplo, pode-se medir a concentração de enxofre usando uma coluna de cromatografia iônica com um detector de condutividade. A fase móvel na coluna tipicamente é uma solução de água, metanol, e hidróxido de sódio. Os outros métodos de medir os compostos de enxofre em uma corrente de álcool incluem os métodos ASTM D2622-03 ("Wavelength Dispersible X-Ray Fluorescence Spectrometer") ("Espectrômetro de Fluorescência de Raios X Dispersável de Comprimento de Ondas") e D5453-03a ("Sulfur Analyzer") ("Analisador de Enxofre").

Os métodos ensinados neste documento podem ser usados sozinhos ou em combinação. Quando usados em combinação, os métodos de remoção podem ser simultâneos (ocorrendo em um vaso de reação individual ou em paralelo) ou em série. As etapas de remoção podem ser repetidas ou variadas, conforme desejado, para aumentar a eficácia.

Aqueles versados na técnica, com o benefício desta divulgação, reconhecerão que existe uma variedade de modos nos quais uma corrente de álcool pode ser colocada em contato com as composições de remoção de enxofre descritas neste documento. Por exemplo, uma corrente pode ser misturada com uma composição de remoção de enxofre em uma pasta, tanque de mistura, coluna de troca iônica, dispositivo de troca iônica de leito móvel, dispositivo de troca iônica em contracorrente, filtro contínuo, ou filtro impregnado com a composição. A produção pode ser contínua ou em um processo em batelada. Onde necessário, o material de remoção de enxofre gasto pode ser removido, por exemplo, através de filtração, centrifugação ou sedimentação auxiliada pela gravidade.

Exemplos

Os exemplos a seguir demonstram os aspectos da invenção em maior detalhe. Os exemplos não são pretendidos para limitar o escopo dos diversos aspectos da invenção.

Exemplo 1 - Remoção do Enxofre do Etanol usando Resina de Troca Aniônica.

Foram completados diversos testes, nos quais uma amostra de 0,1 L de etanol incluindo cerca de 12 ppm de sulfato foi colocada em um béquer com 0,005 L de resina de troca aniônica e agitada na temperatura ambiente. Após cerca de uma hora, cada amostra de etanol foi testada quanto ao nível de sulfato. Um nível de sulfato de menos do que 1 ppm (medido por cromatografia iônica) foi obtido nos testes com as resinas macroporosas, incluindo nos testes com as resinas aniônicas de base fraca (por exemplo, Dowex 66, disponível da Dow Chemical Company) e nos testes com as resinas aniônicas de bases fortes (por exemplo, Amberlyst A26, disponível da Rohm and Haas Company, e Dowex 22, disponível da Dow Chemical Company). Um teste com a Amberlyst A24, uma resina do tipo gel, não reduziu o nível de sulfato abaixo de 1 ppm

Exemplo 2 - Remoção do Enxofre do Etanol usando Argila Bentonita e Outros Ad-

sorventes

Foram completados diversos testes, nos quais uma amostra de 100 ml de etanol de prova 200 contendo cerca de 11,7 ppm de sulfato (e cerca de 0 ppm de sulfito) foi combinada com 5,0 g de um adsorvente, em um frasco de tampa de rosca Pyrex de 250 ml. A solução foi colocada em um banho de água aquecido e deixada correr durante a noite (pelo menos 8 horas) em torno de 50 °C, com agitação. A solução foi removida do banho e corrida através de um papel de filtro de 1 micron; o filtrado de álcool etílico resultante foi submetido à análise por cromatografia iônica do teor de sulfito e sulfato. Os adsorventes usados e as quantidades resultantes de sulfito e sulfato são mostrados na Tabela 1.

TABELA 1

Adsorvente	Teor de Sulfito (ppm)	Teor de Sulfato (ppm)
Makall Esférica (Sílica Gel, 0,5 - 1,5 mm de diâmetro)	Não Detectado	4,6
Carbano Ativado (Pittsburgh)	Não Detectado	1,2
Sílica U.S. F-55	Não Detectado	10,5
Óxido de Alumina Ativado de malha 28x50	Não Detectado	0,2
Oil Dri Agsorb Ultra Clear 16/30 (Argila Bentonita)	0,2	0,6

Exemplo 3 - Remoção do Enxofre do Etanol usando Sais de Bário

Cerca de 0,085 g de hidróxido de bário foi adicionado a 0,250 L de etanol e agitou-se por cerca de uma hora. A mistura foi filtrada usando papel de filtro de 0,2 micron. O filtrado foi analisado com cromatografia iônica. O filtrado continha cerca de 1,9 mg/l de sulfato.

Exemplo 4 - Regeneração da Coluna de Troca Iônica

Efetua-se a regeneração de uma unidade de troca iônica, usada para a remoção de enxofre de uma corrente de etanol. Cerca de 2,1 volumes de leite (BV) de água foram circulados a 3,6 BV/hora, reduzindo o efluente da coluna de 99+% de etanol para menos do que 0,5% de etanol. Cerca de 5 BV de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 5% foram circulados em torno de 5 BV/hora, para a regeneração. A etapa de enxágüe de regeneração foi conduzida usando 5 BV de Água deionizada, em uma taxa de cerca de 5 BV/hora. A etapa de "sweeten on" foi conduzida com 2,7 BV de etanol de alimentação (99+% de etanol) para levar o efluente da coluna de 0% de etanol para 99+% de etanol, a 3,6 BV/H. A resina foi então colocada de volta no serviço e é usada novamente.

Exemplo 5 - Purificação por Eletrodialise e Eletrodeionização

No método de eletrodialise e eletrodeionização, uma força impulsora elétrica (voltagem) é usada para transportar os íons através das membranas de troca iônica. As soluções de etanol contendo > 10 ppm de íons sulfato são circuladas através de uma pilha da eletro-

diálise. A pilha consiste em uma série de células que se alternam, feitas de membranas de troca catiônica e de troca aniônica, em um arranjo em paralelo, para formar compartimentos. Uma voltagem de CD adequada (30-40 volts) é aplicada através da pilha. Os íons sulfato permeiam através da membrana de troca aniônica na direção do anodo, resultando em uma

5 parte do retentado que está essencialmente livre ($< 0,5$ ppm) de íon sulfato. O espaço entre a membrana aniônica e a membrana catiônica é preenchido com as resinas de troca iônica ou a folha de troca iônica porosa, para facilitar o transporte dos íons sulfato em uma concentração muito baixa.

Exemplo 6 - Purificação por Contato com Metal

10 Foi completado um experimento no qual as amostras de etanol foram contatadas com um dos materiais listados na Tabela 2. As amostras foram agitadas por cerca de uma hora e deixadas sedimentar. Uma parte do líquido de cada amostra foi decantada para análise. Os materiais testados eram o pó de ferro, o pó de cobre, a lâ de aço, a lâ de bronze. A dosagem foi dois gramas de metal por 70 mililitros de etanol. A análise consistia em testar o

15 sulfato e o sulfito por cromatografia iônica antes e depois da oxidação com peróxido de hidrogênio. A oxidação com o peróxido de hidrogênio foi feita para converter todos os compostos de enxofre em sulfato.

Tabela 2

ID	Descrição	Análise como está				Análise oxidado	
		Teor de Acetato	Teor de Formato	Teor de Sulfito	Teor de Sulfato	Teor de Sulfito	Teor de Sulfato
4808-005-1	Alimentação	4,6	0,4	2,1	1,0	0,7	8,4
4806-005-A	Pó de ferro elementar	8,9	0,4	2,5	0,7	0,6	6,4
4806-005-B	Pó de Cobre Elementar	10,4	0,5	0,2	0,5	0,4	2,3
4806-005-C	Lã de Aço gr 0000 da Rhodes America	9,5	0,7	1,1	0,3	0,5	4,3
4806-005-D	Lã de Bronze da Homax	11,1	0,5	ND	0,3	0,2	1,0
4806-005-E	Controle	9,2	0,4	2,2	1,0	0,5	8,1
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L

Estes resultados demonstram uma redução na concentração de sulfato não oxidado de 1 mg/L para 0,3 mg/L e uma redução no sulfato oxidado de 8,4 mg/L para 1,0 mg/L.

20

Podem ser testados outros metais em diferentes combinações. O carregamento das partículas de metal ou da lã metálica para uma coluna e a passagem do álcool através dela demonstrarão a redução adicional de sulfato. A quantidade de um metal que é requerido para reduzir o nível de composto contendo enxofre suficientemente seria determinada experimentalmente. Os tratamentos físicos e químicos pretendidos para regenerar um adsorvente saturado podem também ser usados, como poderá o tratamento físico e químico das superfícies dos metais para aumentar as propriedades catalíticas ou de absorção. Estas condições incluem, porém não estão limitadas à, limpeza, abrasão, reforma, tratamento térmico, oxidação ou redução, tratamento com ácido ou base, ou outros métodos. Podem também ser usados diversos metais unidos a substratos não metálicos ou íons de metais ligados a resinas de troca iônica.

Considerando que as modalidades particulares da presente invenção foram descritas para propósitos de ilustração, será evidente para aquelas pessoas versadas na técnica que diversas variações podem ser feitas sem sair da presente invenção, como definida nas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de remover pelo menos um composto de enxofre de um álcool, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

- 5 a. contatar uma primeira quantidade de álcool compreendendo pelo menos um composto de enxofre com pelo menos um material selecionado a partir do grupo que consiste em uma resina de troca iônica aniônica, uma argila de silicato de alumínio, silicato de alumina, alumina, carbono ativado, argila esmectita, zinco, cobre, latão, ferro, um metal, um metal ligado a um substrato, um metal ligado a uma resina de troca iônica, sal de bário e suas misturas;
- 10 b. aguardar por um tempo suficiente para permitir que o dito material reduza a quantidade do dito composto de enxofre até uma quantidade predeterminada do dito composto de enxofre; e
- 15 c. recuperar uma segunda quantidade de álcool compreendendo o dito pelo menos um composto de enxofre em uma quantidade não maior do que a dita quantidade predeterminada.

2. Sistema para produzir etanol com enxofre reduzido, **CARACTERIZADO** por compreender:

- a. uma instalação de processamento de grão configurada para adicionar um composto contendo enxofre a uma corrente de alimentação de grão, e/ou formar uma corrente
- 20 de alimentação de grão inerentemente contendo pelo menos um composto contendo enxofre;
- b. uma instalação de fermentação de grão configurada para fermentar o etanol a partir da dita corrente de alimentação contendo enxofre, para formar um caldo de fermentação;
- 25 c. uma instalação de enriquecimento configurada para obter uma fração de etanol enriquecido a partir do dito caldo de fermentação, onde a dita fração de etanol enriquecido contém pelo menos 4 ppm de compostos contendo enxofre; e
- d. uma instalação de remoção de enxofre configurada para remover pelo menos uma parte do composto contendo enxofre da dita fração de etanol enriquecido, onde a dita
- 30 instalação de remoção de enxofre é configurada com um aparelho para remover a dita parte do composto contendo enxofre da dita fração de etanol enriquecido pelo método da reivindicação 1.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, ou sistema, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita quantidade predeterminada do dito

35 composto de enxofre é selecionada a partir do grupo que consiste em 4 ppm, 3 ppm, 2 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm, e 0,1 ppm.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, ou sistema, de acordo com a reivindi-

cação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita primeira quantidade de etanol compreende mais do que 4 ppm do dito composto de enxofre.

5 5. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito composto de enxofre é selecionado a partir do grupo que consiste em dióxido de enxofre, ânion sulfato, e ânion sulfito.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, ou sistema, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita argila de silicato de alumínio compreende uma argila selecionada a partir do grupo que consiste em uma argila de montmorilonita, uma argila de zeólito, uma argila similar a zeólito, e suas combinações.

10 7. Método, de acordo com a reivindicação 1, ou sistema, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita argila de silicato de alumínio compreende uma argila de bentonita.

15 8. Método, de acordo com a reivindicação 1, ou sistema, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita argila de silicato de alumínio compreende uma argila de bentonita de cálcio.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, ou sistema, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito meio de troca iônica é uma resina macroporosa que compreende pelo menos um de um trocador de ânion de base fraca, um trocador de ânion de base forte do tipo 1, ou um trocador de ânion de base forte do tipo 2.

20 10. Método, de acordo com a reivindicação 1, ou sistema, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita resina de troca iônica é selecionada a partir do grupo que consiste em Mitsubishi WA30, Mitsubishi DCA11, Lewatit S4228, Lewatit S4525, Amberlyst A26, Amberlyst A21, Lewatit Mono+ MP500, Dowex 22, Dowex 66, Mitsubishi PA412, e Mitsubishi PA312.

25 11. Método, de acordo com a reivindicação 1, ou sistema, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito sal de bário é selecionado a partir de pelo menos um membro do grupo que consiste em hidróxido de bário e carbonato de bário.

30 12. Método, de acordo com a reivindicação 1, ou sistema, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito sal de bário tem maior solubilidade em etanol do que o sulfato de bário tem em etanol.

13. Etanol, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende menos do que cerca de 4 ppm de compostos de enxofre.

35 14. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito álcool é selecionado a partir do grupo que consiste em etanol, metanol, e suas misturas.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, ou sistema, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito pelo menos um material é proporcionado

do em pelo menos um membro do grupo que consiste em uma pasta, leito de fluxo contínuo, extrator em contracorrente, leito móvel, leito estacionário, sistema de troca iônica por automação, uma coluna de troca iônica, e um filtro impregnado.

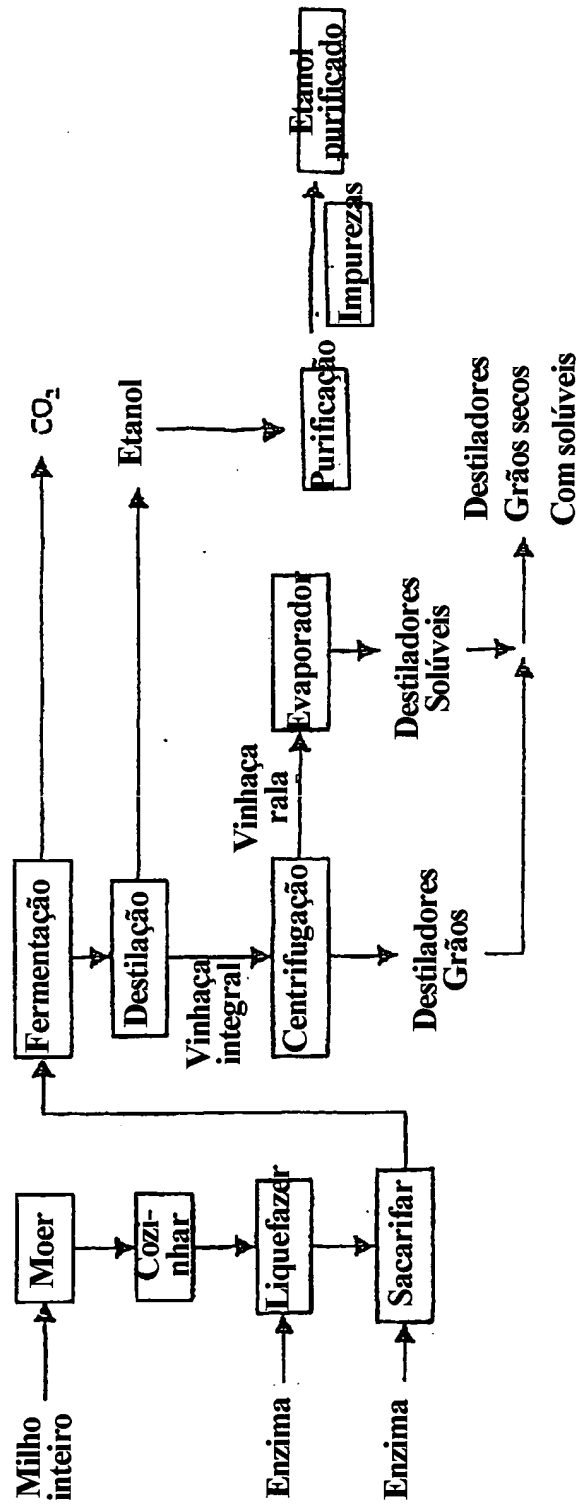
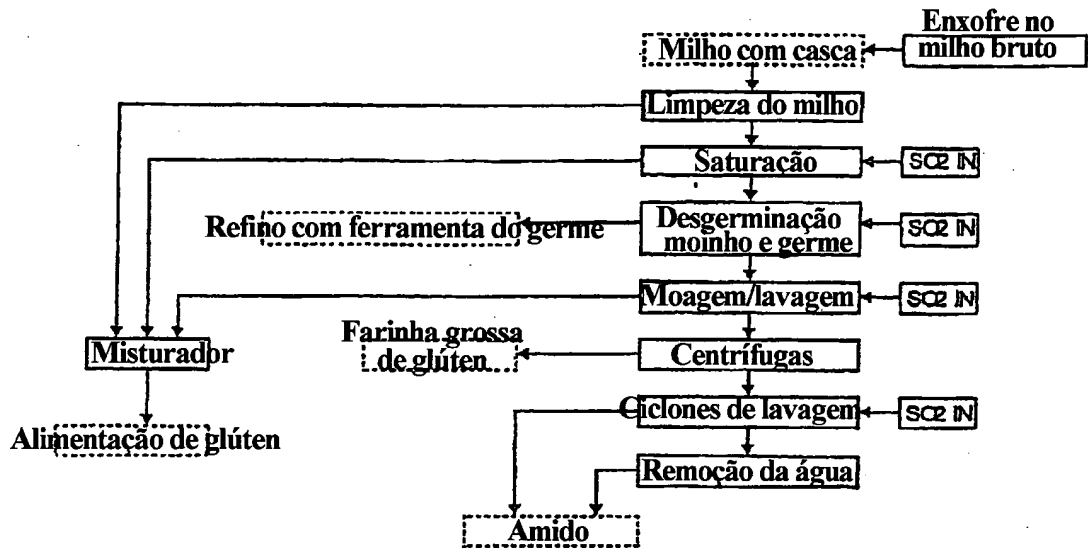


FIGURA 1

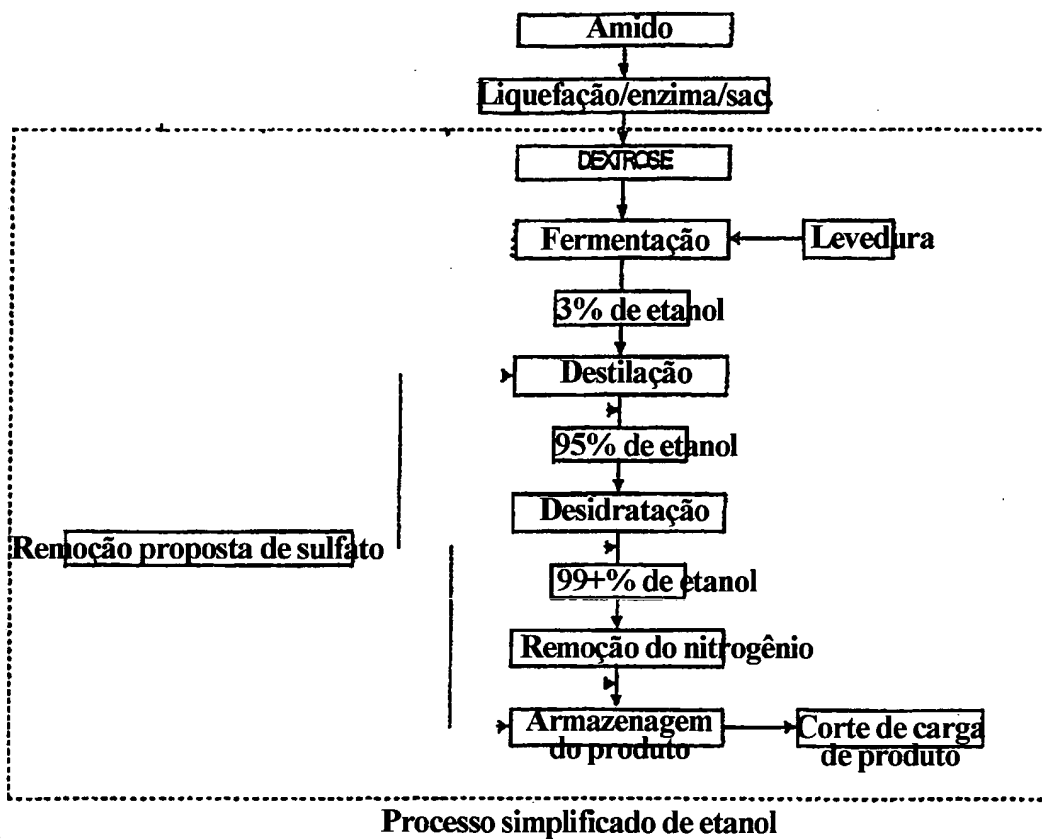
FIGURA 2 Fluxograma de moinho a úmido



Processo de moagem a úmido para milho

FIGURA 3

Fluxograma do Processo do Etanol com Pontos de
remoção do sulfato propostos
A partir do moinho a úmido



RESUMO**"MÉTODOS PARA REMOVER COMPOSTOS DE ENXOFRE DE UMA CORRENTE DE ÁLCOOL"**

- 5 São apresentados neste documento processos, aparelho, e sistemas para purificar correntes de álcoois por redução da concentração de compostos de enxofre nestas correntes de álcoois. A invenção é exemplificada por redução de dióxido de enxofre, íon sulfato, e íon sulfito em uma corrente de etanol, porém é aplicável para a remoção de outros compostos de enxofre de outras correntes de álcoois.