

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

(21) **PI 0717712-7 A2**



(22) Data de Depósito: 15/06/2007
(43) Data da Publicação: 05/02/2013
(RPI 2196)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 41/09
C07C 43/04

(54) **Título:** PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER

(30) **Prioridade Unionista:** 01/12/2006 US 60/872,136

(73) **Titular(es):** E.I. DU PONT DE MOURS AND COMPANY

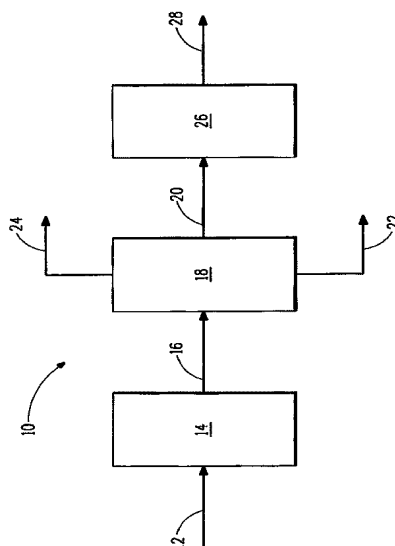
(72) **Inventor(es):** LEO ERNEST MANZER

(74) **Procurador(es):** Alexandre Fukuda Yamashita

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007014203 de 15/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/066580 de 05/06/2008

(57) **Resumo:** PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER. A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de dibutil éteres utilizando seco derivado do caldo de fermentação os dibutil éteres produzidos deste nodo são úteis em combustíveis de transporte.



“PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER”

REFERÊNCIA CRUZADA AO PEDIDO DE PATENTE RELACIONADO

Este pedido de patente reivindica a prioridade pela norma 35
5 U.S.C. § 119 pelo Pedido de Patente Provisório de Série US 60/872.136
(depositado em 1 de dezembro de 2006), a descrição do qual é incorporada
como referência no presente para todos os propósitos ainda que inteiramente
apresentada.

CAMPO DA INVENÇÃO

10 A presente invenção se refere a um processo para a fabricação
dos dibutil éteres utilizando o 2-butanol seco obtido a partir do caldo de
fermentação.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os dibutil éteres são úteis como intensificadores de cetano do
15 combustível a diesel (R. Kotrba, *Ahead of the Curve*, em *Ethanol Producer*
Magazine, Novembro de 2005); um exemplo de uma formulação de
combustível diesel que compreende o dibutil éter é descrito no documento WO
2001/018154. A produção de dibutil éteres a partir do butanol é conhecida
(vide, Karas, L. and Piel, W. J., *Ethers*, em *Kirk-Othmer Encyclopedia of*
20 *Chemical Technology*, 5ª edição, Vol. 10, Seção 5.3, pag. 576) e é geralmente
realizada por meio da desidratação do butanol pelo ácido sulfúrico, ou pela
desidratação catalítica com relação ao cloreto férrico, sulfato de cobre, sílica ou
sílica – alumina em altas temperaturas.

Os esforços direcionados no melhoramento da qualidade do ar e
25 no aumento da produção da energia a partir de fontes renováveis têm resultado
em novos interesses em combustíveis alternativos, tais como o etanol e o
butanol, que podem substituir a gasolina e o combustível diesel. Esforços estão
atualmente em andamento para aumentar a eficiência da produção do 2-

butanol por microorganismos fermentativos utilizando matérias primas renováveis, tais como resíduos de milho e o bagaço da cana de açúcar, como fontes de carbono. Seria desejável ser capaz de utilizar tais correntes de 2-butanol para produzir aditivos de combustíveis, tais como os dibutil éteres.

5

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de pelo menos um dibutil éter que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol;

(b) separar o 2-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação

10 para formar separadamente o 2-butanol seco;

(c) colocar em contato o 2-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente, na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação

15 que compreende, pelo menos, um dibutil éter; e

(d) recuperar pelo menos dito dibutil éter de dito produto da reação para obter pelo menos um dibutil éter recuperado.

A expressão "2-butanol seco", conforme utilizado no presente relatório descritivo e nas reivindicações, denota um material que é

20 predominantemente o 2-butanol, mas pode conter pequenas quantidades de água (abaixo de cerca de 5% em peso com relação ao peso do 2-butanol mais a água), e pode conter pequenas quantidades de outros materiais, contanto que eles não afetem materialmente a reação catalítica previamente descrita quando realizada com reagente de grau 2-butanol.

25

Pelo menos um dibutil éter recuperado é útil como um aditivo de combustíveis de transporte.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As Figuras consistem em seis figuras.

A Figura 1 ilustra um processo geral útil para a realização da presente invenção.

A Figura 2 ilustra um método para a produção de uma corrente de 2-butanol utilizando a destilação, em que o caldo de fermentação que
5 compreende o 2-butanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

A Figura 3 ilustra um método para a produção da corrente de 2-butanol/ água utilizando a remoção do gás, em que o caldo de fermentação, que compreende o 2-butanol e a água, é utilizado como a corrente de
alimentação.

10 A Figura 4 ilustra um método para a produção de uma corrente de 2-butanol/ água utilizando a extração líquido-líquido, em que o caldo de fermentação, que compreende o 2-butanol e a água, é utilizado como a corrente de alimentação.

A Figura 5 ilustra um método para a produção de uma corrente de
15 2-butanol/ água utilizando a adsorção, em que o caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

A Figura 6 ilustra um método para a produção de uma corrente de 2-butanol/ água utilizando a pervaporação, em que o caldo de fermentação que
compreende o 2-butanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

20 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de pelo menos um dibutil éter a partir do 2-butanol seco derivado do caldo de fermentação. Pelo menos um dibutil éter produzido deste modo é útil como um aditivo em combustíveis de transporte, em que os combustíveis de transporte
25 incluem, mas não estão limitados a, gasolina, combustível diesel e combustível para avião a jato.

Mais especificamente, a presente invenção se refere a um processo para a fabricação de pelo menos um dibutil éter que compreende o

contato do 2-butanol seco com pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter, e a recuperação de pelo menos um dibutil éter a partir de dito produto da reação para obter pelo menos um dibutil éter recuperado. O “pelo menos um dibutil éter” é um dibutil éter, em que um ou ambos os substituintes butila do éter são selecionados a partir do grupo que consiste em 1-butila, 2-butila, *t*-butila e isobutila.

O reagente de 2-butanol seco para o processo da presente invenção é derivado do caldo de fermentação. Uma vantagem para a produção microbiana (fermentativa) do butanol é a capacidade de utilizar as matérias primas derivadas das fontes renováveis, tais como o talo de milho, grãos de milho, espigas de milho, cana de açúcar, beterraba sacarina ou trigo, para o processo de fermentação. Esforços estão atualmente em andamento para manipular (através de meios recombinantes) ou selecionar organismos que produzem butanol com maior eficiência do que é obtida com os microorganismos atuais. Espera-se que tais esforços sejam bem sucedidos, e o processo da presente invenção será aplicável a qualquer processo de fermentação que produz o 2-butanol em níveis atualmente vistos com os microorganismos do tipo selvagem, ou com os microorganismos geneticamente modificados a partir dos quais é obtida uma melhor produção do 2-butanol.

O 2-butanol pode ser fabricado ao produzir fermentativamente o 2,3-butanodiol, seguido pela conversão química do 2,3-butanodiol em 2-butanol, conforme descrito no pedido de patente provisório e de propriedade comum de número do documento CL-3082. De acordo com o documento CL-3082, o 2,3-butanodiol é convertido em 2-butanol por um processo que compreende colocar em contato um reagente que compreende o 2,3-butanodiol seco ou úmido, opcionalmente na presença de pelo menos um solvente inerte, com hidrogênio na presença de um sistema catalisador que pode funcionar

ambos como um catalisador ácido e um catalisador de hidrogenação em uma temperatura entre cerca de 75 e cerca de 300° C e uma pressão de hidrogênio entre cerca de 345 kPa e cerca de 20,7 MPa, para produzir um produto de reação que compreende o 2-butanol; e recuperar o 2-butanol do produto de reação.

Os solventes inertes apropriados para a conversão do 2,3-butanodiol em 2-butanol, conforme descrito no documento CL-3082, inclui os hidrocarbonetos líquidos, compostos aromáticos líquidos, éteres líquidos, 2-butanol e suas combinações. Os solventes preferidos incluem a cadeia linear, ramificada ou cíclica de hidrocarbonetos líquidos de C₅ a C₂₀, compostos aromáticos líquidos de C₆ a C₂₀ e éteres de dialquila líquidos, em que os grupos alquila individuais do dialquil éter são de cadeia linear ou ramificada e, em que o número total de carbonos do dialquil éter é de 4 a 16.

O 2,3-butanodiol (BDO) para o processo descrito no documento CL-3082 pode ser obtido pela fermentação; a fermentação microbiana para a produção do BDO foi revisada com detalhes por Syu, M. J. (*Appl. Microbiol. Biotechnol* (2001) 55: 10 – 18). As linhagens de bactéria úteis para a produção de BDO incluem a *Klebsiella pneumoniae* e a *Bacillus polymyxa*, bem como as linhagens recombinantes de *Escherichia coli*. As fontes de carbono e energia, o meio de cultura e as condições de crescimento (tais como pH, temperatura, aeração e inóculo) são dependentes da linhagem microbiana utilizada, e são descritas por Ledingham, G. A. and Neish, A. C. (*Fermentative production of 2,3-butanediol*, em Underkofler, L.A. e Hickey, R. J., *Industrial Fermentations*, Volume II, Chemical Publishing Co., Inc., Nova Iorque, 1954, págs 27 – 93), Garg, S. K. and Jain, A. (*Bioresource Technology* (1995) 51: 103 – 109), e Syu (acima). Estas referências também descrevem a utilização da biomassa como a fonte de carbono (isto é, açúcar), bem como os bioreatores e o equipamento de fermentação adicional e as condições requeridas para a fermentação. Um

exemplo em que a *K. pneumonia* foi utilizada para produzir BDO foi fornecido por Graver, B. S., et al., (*World J. Microbiol*, e *Biotech.* (1990) 6: 328 – 332). Graver, B. S., et al., descreveu a produção de BDO utilizando *K. pneumoniae* NRRL B-199 cultivada em açúcares de redução no hidrolisado de madeira. As
5 condições ótimas para uma fermentação de 48 horas eram de pH 6,0, uma temperatura de 30° C e 50 gramas de açúcares de redução por litro de meio.

O BDO pode ser recuperado a partir do caldo de fermentação por uma série de técnicas bem conhecidas pelos técnicos no assunto, incluindo a destilação, destilação de membrana a vácuo utilizando uma membrana de
10 politetrafluoroetileno microporoso e extração de solvente utilizando os solventes, tais como o acetato de etila, dietil éter e *n*-butanol conforme revisado por Syu (acima).

O sistema catalisador heterogêneo útil para a conversão de 2,3-butanodiol em 2-butanol conforme descrito no documento CL-3082 é um
15 sistema catalisador que pode funcionar ambos como um catalisador ácido e como um catalisador de hidrogenação. O sistema de catalisador heterogêneo pode compreender os catalisadores independentes, isto é, pelo menos um catalisador ácido sólido mais pelo menos um catalisador de hidrogenação sólido. Alternativamente, o sistema catalisador heterogêneo pode compreender
20 um catalisador de função dupla. Um catalisador de função dupla é definido no documento CL-3082 como um catalisador em que pelo menos um catalisador ácido sólido e pelo menos um catalisador de hidrogenação sólida são combinados em um material catalítico.

Os catalisadores ácidos apropriados são catalisadores ácidos
25 heterogêneos (ou sólidos). Pelo menos um catalisador ácido sólido pode ser sustentado em pelo menos um suporte de catalisador (referido no presente como um suporte de catalisador ácido). Os catalisadores ácidos sólidos incluem, mas não estão limitados a, (1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs)

e seus sais, (2) minerais de argila natural, tais como aqueles contendo alumina ou sílica (incluindo os zeólitos), (3) resinas de troca de cátion, (4) óxidos metálicos, (5) óxidos metálicos misturados, (6) sais metálicos, tais como os sulfetos metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstatos metálicos, boratos metálicos, e (7) as combinações dos grupos de 1 a 6. Quando presente, os componentes metálicos dos grupos 4 a 6 podem ser selecionados a partir dos elementos dos Grupos I, IIa, IIIa, VIIa, VIIIa, Ib e IIb da Tabela Periódica dos Elementos, bem como alumínio, cromo, estanho, titânio e zircônio.

Os catalisadores ácidos sólidos preferidos incluem as resinas de troca de cátion, tais como a Amberlyst® 15 (Rohm and Haas, Philadelphia, PA), Amberlite® 120 (Rohm and Haas), Nafion®, e os materiais de argila naturais, incluindo os zeólitos, tais como a mordenita.

O sistema catalisador heterogêneo útil para a conversão do 2,3-butanodiol em 2-butanol também deve compreender pelo menos um catalisador de hidrogenação sólido. Pelo menos um catalisador de hidrogenação sólido pode ser suportado em pelo menos um suporte de catalisador (referido no presente como um catalisador de hidrogenação suportado).

O catalisador de hidrogenação pode ser um metal selecionado a partir do grupo que consiste em níquel, cobre, cromo, cobalto, ródio, rutênio, rênio, ósmio, irídio, platina, paládio, pelo menos um metal Raney®, platina negra; seus compostos; e suas combinações. Um promotor, tal como, sem limitação, o estanho, zinco, cobre, ouro, prata e suas combinações podem ser utilizados para afetar a reação, por exemplo, ao aumentar a atividade e a duração do catalisador.

Os catalisadores de hidrogenação preferidos incluem o rutênio,

irídio, paládio; seus compostos; e suas combinações.

Um catalisador de função dupla apropriado pode ser, mas não está limitado a, um catalisador de hidrogenação que compreende um metal selecionado a partir do grupo que consiste em níquel, cobre, cromo, cobalto, 5 ródio, rutênio, rênio, ósmio, irídio, platina, paládio, seus compostos; e suas combinações; depositado por quaisquer meios comumente conhecidos pelos técnicos no assunto em um catalisador ácido, selecionado a partir do grupo que consiste em (1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs) e seus sais, (2) minerais de argila natural, tais como aqueles contendo alumina ou sílica (incluindo os 10 zeólitos), (3) resinas de troca de cátion, (4) óxidos metálicos, (5) óxidos metálicos misturados, (6) sais metálicos, tais como os sulfetos metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstatos metálicos, boratos metálicos, e (7) as combinações dos grupos de 1 a 6.

15 O produto da reação compreende o 2-butanol, bem como a água e pode compreender o BDO não reagido e/ou a metil etil cetona. O 2-butanol seco pode ser recuperado conforme descrito abaixo por um processo de refinamento que inclui pelo menos uma etapa de destilação (Doherty, M. F. and M. F. Malone, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill, New 20 York, 2001) ou a utilização das peneiras moleculares. Conforme é conhecido pelo técnico no assunto, as peneiras moleculares são materiais adsorventes que possuem uma afinidade mais forte por um tipo de átomos ou molécula em uma corrente do que por outros tipos na corrente. Um uso comum de peneiras moleculares é a desidratação do etanol conforme descrito, por exemplo, em R. 25 L. B. Swain (*Molecular sieve dehydrators, how they became the industry standard and how they work*, em Jacques, K. A. et al., (eds) em *The Alcohol Textbook*, 3ª edição, capítulo 19, 1999, Nottingham University Press, Reino Unido).

O 2-butanol para a utilização na presente invenção também pode ser produzido fermentativamente por microorganismos recombinantes conforme descrito no pedido de patente provisório e de propriedade comum US 60/796.816, pág. 4, linha 7 até pág. 42, linha 26, incluindo a listagem de
5 sequência. Em uma realização, a presente invenção descrita no documento US 60/796.816 apresenta uma célula hospedeira microbiana recombinante que compreende pelo menos uma molécula de DNA que codifica um polipeptídeo que catalisa um substrato para a conversão do produto selecionado a partir do grupo que consiste em:

- 10 (i) piruvato a alfa-acetolactato,
- (ii) alfa-acetolactato a acetoína,
- (iii) acetoína a 2,3-butanodiol,
- (iv) 2,3-butanodiol a 2-butanona,
- (v) 2-butanona a 2-butanol,

15 - em que pelo menos uma molécula de DNA é heteróloga para dita célula hospedeira microbiana e em que dita célula hospedeira microbiana produz o 2-butanol. Os métodos para a geração dos microorganismos recombinantes, incluindo o isolamento dos genes, construção de vetores, transformação de hospedeiros e a análise da expressão dos genes da via
20 biossintética são descritos com detalhes por Donaldson, et al., no documento US 60/796.816.

A metodologia de fermentação é bem conhecida no estado da técnica e pode ser realizada no modo em batelada, contínuo ou semi-contínuo. Conforme é bem conhecido pelo técnico no assunto, a concentração de 2-
25 butanol no caldo de fermentação produzido por qualquer processo irá depender da cepa microbiana e das condições, tais como temperatura, meio de crescimento, mistura e substrato, em que o microorganismo é cultivado.

Seguinte à fermentação, o caldo de fermentação do fermentador

pode ser utilizado para o processo da presente invenção. Em uma realização preferida, o caldo de fermentação é submetido ao processo de refinamento para produzir uma corrente aquosa que compreende uma concentração enriquecida de 2-butanol. Por “processo de refinamento” entende-se um processo que compreende uma unidade de operação ou uma série de unidades de operação que permite a purificação de uma corrente aquosa impura que compreende o 2-butanol para gerar uma corrente que compreende substancialmente o 2-butanol puro.

Tipicamente, os processos de refinamento utilizam uma ou mais unidades de operação e empregam pelo menos uma etapa de destilação como um meio para a recuperação de um produto de fermentação. Entretanto, é esperado que os processos fermentativos produzam o 2-butanol em concentrações muito baixas com relação à concentração de água no caldo de fermentação. Isto pode levar a grandes despesas de capital e energia para recuperar o 2-butanol apenas pela destilação. Como tal, outras técnicas podem ser utilizadas em combinação com a destilação como um meio de concentrar o produto do 2-butanol diluído. Em tais processos em que as técnicas de separação são integradas com a etapa de fermentação, as células podem ser opcionalmente removidas da corrente para serem refinadas por centrifugação ou pelas técnicas de separação em membrana, gerando um caldo de fermentação clarificado. Estas células são então devolvidas para o fermentador para melhorar a produtividade do processo de fermentação do 2-butanol. O caldo de fermentação clarificado pode ser, então, submetido às técnicas, tais como a pervaporação, remoção de gás, extração líquido-líquido, perstração, adsorção ou suas combinações. Dependendo da mistura do produto, estas outras técnicas podem fornecer uma corrente, que compreende a água e o 2-butanol, apropriada para a purificação adicional pela destilação para gerar uma corrente de 2-butanol.

SEPARAÇÃO DO 2-BUTANOL DA ÁGUA

O 1-butanol e o 2-butanol possuem muitas características comuns que permitem os esquemas de separação desenvolvidos para a separação do 1-butanol e da água para ser aplicável ao sistema de 2-butanol e água. Por exemplo, ambos o 1-butanol e o 2-butanol são moléculas hidrofóbicas que possuem os coeficientes de log Kow de 0,88 e 0,61, respectivamente. Kow é definido como o coeficiente de partição de uma espécie em equilíbrio em um sistema de octanol – água. Uma vez que ambos o 1-butanol e o 2-butanol são moléculas hidrofóbicas (Kow = 7,6 e 4,1, respectivamente), poderia se esperar que ambas as moléculas se dividam de modo favorável em uma fase não aquosa separada, tal como o decanol, ou adsorva em diversas fases sólidas hidrofóbicas, tais como silicone ou silicalito. Em relação a isto, a extração líquido – líquido e a adsorção são opções de separação viáveis para o 2-butanol da água.

Em adição, ambos o 1-butanol e o 2-butanol são moléculas relativamente voláteis na concentração diluída e possuem valores K favoráveis ou coeficientes de partição vapor – líquido, relativos ao etanol, quando em solução com água. Outro termo termodinâmico útil é α , ou volatilidade relativa, que é a proporção dos coeficientes de partição, valores K, para um dado sistema binário. Para uma dada concentração e temperatura inferior a 100° C, os valores para K e α são maiores para o 2-butanol *versus* o 1-butanol em seus respectivos sistemas butanol – água, isto é, 5,3 *versus* 4,6, e 43 *versus* 37, respectivamente. Isto indica que nos esquemas de separação evaporativa, tal remoção de gás, pervaporação e destilação, o 2-butanol deve separar mais eficientemente da água do que o 1-butanol da água em uma dada temperatura. A 100° C, os valores de K e α são muito similares entre o 2-butanol e o 1-butanol, 31 *versus* 30, e 31 *versus* 30, respectivamente, indicando que os processos de separação baseados nos meios evaporativos e projetados para a

operação nesta variação de temperatura devem atuar com igual eficiência.

A separação do 1-butanol da água, e a separação do 1-butanol de uma mistura de acetona, etanol, 1-butanol e água pela destilação foi descrita como parte da literatura do processo de fermentação ABE. Em particular, em um sistema do 1-butanol e água, o 1-butanol forma um azeótropo heterogêneo de baixo ponto de ebulição em equilíbrio com 2 fases líquidas compreendidas de 1-butanol e água. Este azeótropo é formado em uma composição de fase vapor de cerca de 58% em peso de 1-butanol (com relação ao peso da água mais o 1-butanol) quando o sistema está na pressão atmosférica (conforme descrito por Doherty, M. F. and Malone, M. F. em *Conceptual Design of Distillation Systems* (2001), capítulo 8, págs. 365 – 366, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA). As fases líquidas são de aproximadamente 6% em peso de 1-butanol (com relação ao peso da água mais o 1-butanol) e 80% em peso de 1-butanol (com relação ao peso da água mais o 1-butanol), respectivamente.

Ao contrário do 1-butanol, o 2-butanol forma um azeótropo homogêneo de ebulição mínima com água. Neste aspecto, o 2-butanol se comporta mais como o etanol do que o 1-butanol. No sistema 2-butanol – água, a fase vapor está em equilíbrio com uma única fase líquida da mesma composição. O azeótropo é formado em uma composição de fase vapor de 73% em peso de 2-butanol (com relação ao peso da água mais o 2-butanol) (conforme descrito por Doherty, M. F. and Malone, M. F. em *Conceptual Design of Distillation Systems* (2001), capítulo 8, págs. 365 – 366, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA). Embora a alta volatilidade relativa do 2-butanol com relação a água faça da destilação uma opção de separação atraente, o azeótropo homogêneo apresenta um limite para aumentar ainda a pureza da corrente do produto de butanol pela destilação simples. Nos sistemas onde os azeótropos homogêneos estão presentes, um componente separado pode ser adicionado

para modificar as características de separação do material a ser separado do volume do meio. O componente adicionado é, tipicamente, denominado um solvente de arraste e o processo de destilação utilizando o solvente de arraste é referido como destilação extrativa. Tais sistemas foram descritos para a separação do 2-butanol a partir da água e são mencionados como referência abaixo.

DESTILAÇÃO

Antes das peneiras moleculares serem utilizadas, o etanol foi comumente purificado utilizando a destilação azeotrópica com um solvente de arraste especialmente selecionado. Alguns dos solventes de arraste utilizados ou propostos para a separação do etanol incluem o benzeno, ciclo-hexano, *iso*-octano, pentano, tetracloreto de carbono, tricloroetileno, dietil éter, 1-butanol e acetato de etila conforme geralmente descrito em Doherty, M. F. e M. F. Malone, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 2001. O processo comercial para a fabricação do 2-butanol a partir dos *n*-butilenos utiliza a destilação azeotrópica para remover as impurezas, incluindo a água. O esquema de separação que serve de base para o processo do 2-butanol comercial foi descrito por Takaoka, S., *Acetone, Methyl Ethyl Ketone, and Methyl Isobutyl Ketone*, Relatório No. 77, Process Economics Program, Stanford Research Institute, Menlo Park, CA, Maio 1972; Kovach III, J. W. and W. D. Seider, *Heterogeneous Azeotropic Distillation: Experimental and Simulation Results*, AIChE J., 33(8), 1300 – 1314, 1987; Kovach III, J. W. and W. D. Seider, *Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for the System *sec*-Butyl Alcohol-Di-*sec*-Butyl Ether-Water*, J. Chem. Eng. Data, 33, 16-20, 1988; e Baumann, G. P., *Secondary Butanol Purification Process*, patente US 3.203.872, 31 de agosto de 1965. No último exemplo, o solvente de arraste é um subproduto da reação (di-*sec*-butil éter) já na alimentação da coluna.

Uma corrente de 2-butanol puro derivada do caldo de

fermentação aquoso contendo o 2-butanol pode ser obtida por um processo de destilação extrativa similar conforme descrito nas referências acima. No projeto do esquema de destilação, uma seleção cuidadosa é necessária para que o solvente de arraste seja utilizado no processo. Um solvente de arraste bem sucedido deve formar um ou mais azeótropos binários e/ou ternários com água e possivelmente o 2-butanol que possui um ponto de ebulição menor do que o azeótropo de 2-butanol – água. Deste modo, o(s) azeótropo(s) contendo o solvente de arraste irá(ão) destilar para cima. O ponto de ebulição do solvente de arraste não é requerido como sendo abaixo daquele do azeótropo do 2-butanol – água, apenas seus azeótropos devem ser. Os azeótropos formados pelo solvente de arraste também devem ser heterogêneos, tal que a decantação pode ser utilizada para cruzar os limites dos azeótropos e de destilação. É preferível que o solvente de arraste possua uma solubilidade muito baixa em água. Adicionalmente, a composição da alimentação na coluna de destilação azeotrópica pode afetar a prática e/ou o projeto do processo. Muitos dos compostos conhecidos por funcionarem para a desidratação do etanol também são prováveis de funcionar como solventes de arraste para o 2-butanol. Uma realização específica da presente invenção utiliza o tolueno como o solvente de arraste em um processo de destilação extrativa. O exemplo não pretende limitar a presente invenção, mas ser descritivo.

O processo de destilação extrativo de três colunas pode ser empregado para a recuperação o 2-butanol da água. Em tal processo, a primeira coluna de destilação é utilizada para enriquecer o 2-butanol na corrente superior para aproximar sua composição azeotrópica, reduzindo deste modo o teor de água e a massa da corrente a ser enviada no sistema de coluna de destilação extrativa. Esta corrente é então resfriada e alimentada para uma segunda coluna de destilação azeotrópica em que uma corrente de solvente de arraste rica em tolueno também é alimentada. O tolueno satisfaz o

critério necessário esboçado acima para ser utilizado como um solvente de arraste em um sistema de destilação extrativa. Ele forma os azeótropos de ponto de ebulição mínima com água e 2-butanol, respectivamente, e também forma um azeótropo de ponto de ebulição mínimo ternário com o 2-butanol e a água junto. O ponto de ebulição do azeótropo ternário está abaixo daquele de outros azeótropos. A adição da corrente de solvente de arraste de tolueno move efetivamente a composição total da alimentação para a coluna de destilação azeotrópica através do limite de destilação ajustado pelos azeótropos ternários de 2-butanol/ água e tolueno/ 2-butanol/ água. Na coluna de destilação azeotrópica, o 2-butanol pode ser obtido como uma corrente do produto inferior. A corrente do produto de butanol que sai da coluna azeotrópica pode ser então utilizada diretamente como o reagente para o processo da presente invenção. A corrente superior da coluna de destilação azeotrópica é um azeótropo de 2-butanol/ tolueno/ água ternário vaporoso. A composição do azeótropo ternário permanece dentro da região de imiscibilidade do equilíbrio da fase tolueno/ água/ 2-butanol aquosa. Portanto, o azeótropo ternário formado é um azeótropo heterogêneo de ponto de ebulição mínimo. Pode ser obtida vantagem deste sistema simplesmente pelo sub-resfriamento da corrente superior na região de duas fases. O sub-resfriamento nesta região possibilita que a mistura se divida em duas fases que podem ser decantadas. A fase superior, uma fase orgânica rica em tolueno, é a fonte de alimentação de tolueno na coluna de destilação azeotrópica. A fase inferior, uma fase aquosa pobre em tolueno, é enviada para uma terceira coluna de destilação para recuperar o tolueno residual e para remover ainda a água do sistema.

PERVAPORAÇÃO

Em geral, existem duas etapas envolvidas na remoção dos componentes voláteis por pervaporação. Uma é a sorção do componente volátil

em uma membrana e a outra é a difusão do componente volátil através da membrana devido ao gradiente de concentração. O gradiente de concentração é criado por um vácuo aplicado no lado oposto da membrana ou através da utilização de um gás de varredura, tal como o ar ou o dióxido de carbono, também aplicado ao longo da parte posterior da membrana. A pervaporação para a separação do 1-butanol a partir do caldo de fermentação foi descrita por Meagher, M. M., et al., na patente US 5.755.967 (Coluna 5, linha 20 até Coluna 20, linha 59) e por Liu, F., et al., (*Separation and Purification Technology* (2005) 42: 273 – 282). De acordo com o documento US 5.755.967, a acetona e/ou o 1-butanol foram removidos seletivamente a partir do caldo de fermentação ABE utilizando uma membrana de pervaporação que compreende as partículas de silicato embebidas em uma matriz polimérica. Os exemplos de polímeros incluem o polidimetilsiloxano e o acetato de celulose, e foi utilizado vácuo como o meio para criar o gradiente de concentração. O método do documento US 5.755.967 pode ser utilizado de modo similar para recuperar uma corrente que compreende o 2-butanol e a água do caldo de fermentação, e esta corrente pode ser ainda tratada pela destilação para produzir uma corrente de 2-butanol que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

REMOÇÃO DE GÁS

Em geral, a remoção de gás se refere à remoção dos compostos voláteis, tais como o butanol, do caldo de fermentação ao passar um fluxo de remoção de gás, tal como o dióxido de carbono, hélio, hidrogênio, nitrogênio ou suas misturas, através da cultura do fermentador ou através de uma coluna de remoção externa para formar um gás de remoção enriquecido. A remoção de gás para remover o 1-butanol durante o processo de fermentação ABE foi exemplificado por Ezeji, T., et al., (pedido de patente US 2005/0.089.979, parágrafos 16 até 84). De acordo com o documento US 2005/0.089.979, um removedor de gás (dióxido de carbono e hidrogênio) foi alimentado em um

fermentador por meio de um pulverizador. A velocidade de fluxo da remoção de gás através do fermentador foi controlada para fornecer o nível desejado de remoção do solvente. A velocidade de fluxo de remoção do gás é dependente de tais fatores como a configuração do sistema, concentração de células e
5 concentração do solvente no fermentador. Este processo também pode ser utilizado para produzir um gás de remoção enriquecido que compreende o 2-butanol e a água, e esta corrente pode ser ainda tratada por destilação para produzir uma corrente de 2-butanol que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

ADSORÇÃO

Utilizando a adsorção, os compostos orgânicos de interesse são removidos das soluções aquosas diluídas pela sorção seletiva do composto orgânico por um absorvente, tal como uma resina. Feldman, J., na patente US 4.450.294 (Coluna 3, linha 45 até a Coluna 9, linha 40 (Exemplo 6)) descreve a
15 recuperação de um composto orgânico oxigenado a partir de uma solução aquosa diluída com uma resina de polivinilpiridina reticulada ou seus derivados de substituinte nuclear. Os compostos orgânicos oxigenados apropriados incluem o etanol, acetona, ácido acético, ácido butírico, *n*-propanol e *n*-butanol. O composto adsorvido foi desorvido utilizando um gás inerte quente, tal como o
20 dióxido de carbono. Este processo também pode ser utilizado para recuperar uma corrente aquosa que compreende o 2-butanol desorvido, e esta corrente pode ser ainda tratada pela destilação para produzir uma corrente de 2-butanol que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO

25 A extração líquido-líquido é uma operação de transferência de massa em que uma solução líquida (a alimentação) é colocada em contato com um líquido imiscível ou quase imiscível (solvente) que exibe uma afinidade preferencial ou seletividade em relação a um ou mais componentes na

alimentação, permitindo a separação seletiva de ditos um ou mais componentes da alimentação. O solvente que compreende um ou mais componentes de alimentação pode então ser separado, caso necessário, dos componentes por técnicas padrão, tais como destilação ou evaporação. Um exemplo da utilização da extração líquido – líquido para a separação do ácido 5 butírico e do butanol do caldo de fermentação microbiana foi descrito por Cenedella, R. J., na patente US 4.628.116 (Coluna 2, linha 28 até Coluna 8, linha 57). De acordo com o documento US 4.628.116, o caldo de fermentação contendo ácido butírico e/ou butanol foi acidificado em um pH de cerca de 4 a 10 cerca de 3,5, e o caldo de fermentação acidificado foi então introduzido no fundo de uma série de colunas de extração contendo brometo de vinila como o solvente. O caldo de fermentação aquoso, sendo menos denso do que o brometo de vinila, flutuou em cima da coluna e foi retirado. Qualquer ácido butírico e/ou butanol presente no caldo de fermentação foi extraído no brometo 15 de vinila na coluna. A coluna foi então retirada, o brometo de vinila foi evaporado resultando no ácido butírico e/ou no butanol purificado.

Outros sistemas de solventes para a extração líquido – líquido, tal como o decanol, foi descrito por Roffler, S. R., et al., (*Bioprocess Eng.* (1987) 1: 1- 12) e Taya, M., et al., (*J. Ferment. Technol.* (1985) 63: 181). Nestes 20 sistemas, duas fases foram formadas após a extração: uma superior menos densa que compreende o decanol, o 1-butanol e a água, e uma fase mais densa que compreende principalmente o decanol e a água. O 1-butanol aquoso foi recuperado da fase menos densa por destilação.

Estes processos extrativos também podem ser utilizados para 25 obter uma corrente que compreende o 2-butanol aquoso que pode ser ainda tratado por destilação para produzir uma corrente de 2-butanol que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

A corrente de 2-butanol seco, conforme obtida por qualquer um

dos métodos acima, pode ser o reagente para o processo da presente invenção. A reação para formar pelo menos um dibutil éter é realizada em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C. Em uma realização mais específica, a temperatura é de cerca de 100° C a cerca de 250° C.

5 A reação pode ser realizada em uma atmosfera inerte em uma pressão de cerca da pressão atmosférica (cerca de 0,1 MPa) a cerca de 20,7 MPa. Em uma realização mais específica, a pressão é de cerca de 0,1 MPa a cerca de 3,45 MPa. Os gases inertes apropriados incluem o nitrogênio, o argônio e o hélio.

10 A reação pode ser realizada na fase líquida ou vapor e pode ser corrida no modo batelada ou contínuo conforme descrito, por exemplo, em H. Scott Fogler, (*Elements of Chemical Reaction Engineering.*, 2ª edição, (1992) Prentice-Hall Inc., CA).

 Pelo menos um catalisador ácido pode ser um catalisador
15 homogêneo ou heterogêneo. O catalisador homogêneo é o catalisador em que todos os reagentes e o catalisador são dispersos molecularmente em uma fase. Os catalisadores ácidos homogêneos incluem, mas não estão limitados a, ácidos inorgânicos, ácidos sulfônicos orgânicos, heteropoliácidos, ácidos sulfônicos fluoroalquila, sulfonatos metálicos, trifluoroacetatos metálicos, seus
20 compostos e suas combinações. Os exemplos de catalisadores ácidos homogêneos incluem o ácido sulfúrico, ácido fluorosulfônico, ácido fosfórico, ácido *p*-toluenossulfônico, ácido benzenossulfônico, fluoreto de hidrogênio, ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido trifluorometanossulfônico.

 O catalisador heterogêneo se refere ao catalisador em que o
25 mesmo constitui uma fase separada dos reagentes e produtos. Os catalisadores ácidos heterogêneos incluem, mas não estão limitados a (1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs), (2) argila mineral natural, tais como aquelas contendo alumina ou sílica, (3) resinas de troca de cátion, (4) óxidos

metálicos, (5) óxidos metálicos misturados, (6) sais metálicos, tais como os sulfetos metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstatos metálicos, boratos metálicos, e (7) zeólitos, (8) as combinações dos grupos de 1 a 7. Vide, por exemplo, *Solid Acid and Base Catalysts*, págs 231 – 273 (Tanabe, K., em *Catalysis: Science and Technology*, Anderson, J. and Boudart, M (eds.) 1981 Springer – Veriag, Nova Iorque, EUA) para uma descrição dos catalisadores sólidos.

O catalisador ácido heterogêneo também pode ser mantido em um suporte de catalisador. Um suporte é um material em que o catalisador ácido é disperso. Os suportes de catalisadores são bem conhecidos no estado da técnica e são descritos, por exemplo, em Satterfield, C. N. (*Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2ª edição, Capítulo 4 (1991) McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA).

Um técnico no assunto irá saber que as condições, tais como a temperatura, metal catalítico, suporte, configuração do reator e tempo podem afetar as cinéticas de reação, rendimento do produto e seletividade do produto. Dependendo das condições de reação, tais como o catalisador particular utilizado, os produtos exceto os dibutil éteres podem ser produzidos quando o 2-butanol é colocado em contato com um catalisador ácido. Os produtos adicionais compreendem os butenos e os isooctenos. A experimentação padrão, realizada conforme descrito nos exemplos no presente, pode ser utilizada para otimizar o rendimento do dibutil éter a partir da reação.

Seguinte à reação, caso necessário, o catalisador pode ser separado do produto da reação por qualquer técnica apropriada conhecida pelo técnico no assunto, tal como a decantação, filtração, extração ou separação de membrana (vide, Perry, R. H. and Green, D. W. (eds), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª edição, Seção 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque,

EUA, Seções 18 e 22).

Pelo menos um dibutil éter pode ser recuperado do produto da reação por destilação conforme descrito em Seader, J. D., et al., (*Distillation*, em Perry, R. H. and Green, D. W. (eds), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7^a edição, Seção 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA). Alternativamente, pelo menos um dibutil éter pode ser recuperado pela separação de fase ou extração com um solvente apropriado, tal como o trimetilpentano ou o octano, conforme é bem conhecido no estado da técnica. O 2-butanol não reagido pode ser recuperado seguindo a separação de pelo menos um dibutil éter e utilizado nas reações subseqüentes. Pelo menos um dibutil éter recuperado pode ser adicionado em um combustível de transporte como um aditivo de combustível.

O presente processo e certas realizações para sua realização são mostrados com mais detalhes nos desenhos das figuras.

Com referência agora à Figura 1, é mostrado um diagrama em bloco que ilustra de um modo bem geral o equipamento 10 para a derivação dos dibutil éteres a partir do 2-butanol produzido por fermentação. Uma corrente aquosa 12 de carboidratos derivados da biomassa é introduzida em um fermentador 14. O fermentador 14 contém pelo menos um microorganismo (não mostrado) capaz de fermentar os carboidratos para produzir um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água. Uma corrente 16 do caldo de fermentação é introduzida em um equipamento de refinamento 18 de modo a fazer uma corrente de 2-butanol seco. O 2-butanol seco é removido do equipamento de refinamento 18 como a corrente 20. A água é removida do equipamento de refinamento 18 como a corrente 22. Outros componentes orgânicos presentes no caldo de fermentação podem ser removidos como a corrente 24. A corrente contendo o 2-butanol seco 20 é introduzida no recipiente de reação 26 contendo um catalisador ácido (não mostrado) capaz

de converter o 2-butanol em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter. O produto de reação é removido como a corrente 28.

Com referência agora à Figura 2, está demonstrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 100, apropriado para a produção de uma corrente de 2-butanol, quando o caldo de fermentação compreende o 2-butanol e a água. Uma corrente 102 de caldo de fermentação é introduzida em um aquecedor prévio de alimentação 104 para aumentar a temperatura do caldo de cerca de 95° C para produzir uma corrente de alimentação aquecida 106 que é introduzida em uma coluna de cerveja 108. A estrutura da coluna de cerveja 108 precisa possuir um número suficiente de estágios teóricos para ocasionar a separação do 2-butanol da água, tal que um azeótropo do 2-butanol/ água pode ser removido como uma corrente superior 110 azeótropa de 2-butanol/ água vaporosa e água quente como uma corrente inferior 112. As correntes inferiores 112 são utilizadas para fornecer calor para o aquecedor prévio de alimentação 104 e deixa o aquecedor prévio de alimentação 104 como uma corrente inferior de temperatura mais baixa 116. O refeedor 114 é utilizado para fornecer calor à coluna de cerveja 108. Uma corrente superior 110 azeótropa de 2-butanol/ água vaporosa é de cerca de 73% em peso com relação ao peso total do 2-butanol mais a água na corrente. A corrente 110 azeótropa de 2-butanol/ água vaporosa pode ser alimentada a um condensador 118, que diminui a temperatura da corrente ocasionando a condensação da corrente superior 110 azeótropa de 2-butanol/ água vaporosa em uma corrente 120 azeótropa de 2-butanol/ água líquida da mesma composição. A corrente 120 azeótropa de 2-butanol/ água líquida é então alimentada na coluna azeotrópica 122 que é equipada com um refeedor 124 para fornecer calor necessário à coluna. A coluna azeotrópica 122 contém um número suficiente de estágios teóricos para realizar a separação do 2-butanol como um produto inferior da mistura azeotrópica ternária do 2-butanol, tolueno e água. Na coluna

azeotrópica 122, o tolueno é adicionado como uma corrente orgânica rica em tolueno 138, que altera a composição da corrente 120 azeótropa de 2-butanol/água líquida alimentada na coluna azeotrópica 122 e permite a recuperação do butanol como uma corrente de butanol 140 que sai do fundo da coluna azeotrópica 122. A corrente de butanol 140 pode ser então utilizada como a corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 2-butanol é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter. A corrente 126 azeotrópica ternária de tolueno vaporoso sai do topo da coluna azeotrópica 122, que é então alimentada ao condensador 128 que diminui a temperatura da corrente 126 azeotrópica ternária de tolueno vaporoso ocasionando sua condensação na corrente 130 azeotrópica ternária de tolueno bifásico, que é então alimentada no decantador 132. O decantador 132 irá conter uma fase aquosa pobre em tolueno 136 que é de cerca de 95% em peso de água, cerca de 5% em peso de 2-butanol e menos de cerca de 1% em peso de tolueno. O decantador 132 também irá conter uma fase orgânica rica em tolueno superior 134 que é de cerca de 47% em peso de 2-butanol, cerca de 28% em peso de água e cerca de 25% em peso de tolueno. A corrente orgânica rica em tolueno 138 da fase orgânica rica em tolueno superior 134 é introduzida próximo ao topo da coluna azeotrópica 122 para fornecer refluxo para esta coluna. A corrente aquosa pobre em tolueno 142 sai do fundo do decantador 132 que é alimentada na coluna de recuperação do solvente de arraste 144 equipado com o refeedor 146 para fornecer o calor necessário para a coluna. A coluna de recuperação do solvente de arraste 144 contém um número suficiente de estágios teóricos necessários para realizar a separação da água de uma mistura azeotrópica ternária de 2-butanol, tolueno e água. A coluna de recuperação do solvente de arraste 144 que sai do topo é a corrente azeotrópica 148 ternária de tolueno vaporoso que é alimentada no condensador 150 que diminui a temperatura da

corrente azeotrópica 148 ternária de tolueno vaporoso ocasionando sua condensação na corrente azeotrópica 152 ternária de tolueno bifásico que é então alimentado no decantador 132. A corrente de água 154 sai do fundo da coluna de recuperação do solvente de arraste 144.

5 Com referência agora à Figura 3, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 300, apropriado para a concentração do 2-butanol aquoso secável quando o caldo de fermentação compreende o 2-butanol e a água. O fermentador 302 contém um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol líquido e a água e uma fase gasosa que compreende
10 o CO₂ e, em uma menor proporção, pouco 2-butanol vaporoso e água. Uma corrente de CO₂ 304 é então misturada com a corrente de CO₂ combinada 307 para fornecer a segunda corrente de CO₂ combinada 308. A segunda corrente de CO₂ combinada 308 é então alimentada ao aquecedor 310 e aquecida a 60° C para fornecer a corrente de CO₂ aquecida 312. A corrente de CO₂ aquecida é
15 então alimentada na coluna de remoção de gás 314, onde ela é colocada em contato com a corrente do caldo de fermentação clarificado aquecido 316. A corrente do caldo de fermentação clarificada aquecida 316 é obtida ao aquecer a corrente do caldo clarificada 318 de 50° C no aquecedor 320. A corrente do caldo de fermentação clarificado 318 é obtida seguinte à separação de células
20 no separador de células 317. A corrente de células concentrada 319 também sai do separador de células 317 que é reciclada diretamente no fermentador 302. A corrente de alimentação 315 no separador de células 317 compreende a fase líquida do fermentador 302. A coluna de remoção do gás 314 contém um número suficiente de estágios teóricos necessários para efetuar a transferência
25 do 2-butanol da fase líquida para a fase gasosa. O número de estágios teóricos é dependente dos conteúdos de ambas as correntes 312 e 316, bem como de suas velocidades de fluxo e temperaturas. Uma corrente de caldo de fermentação clarificado depletada de 2-butanol 322 sai da coluna de remoção

de gás 314 e é recirculada para o fermentador 302. Uma corrente gasosa enriquecida por 2-butanol 324 que sai a coluna de remoção 314 é então alimentada a um compressor 326, onde ela é comprimida. Seguinte à compressão, uma corrente de gás comprimida 328 que compreende o 2-butanol 328 é então alimentada em um condensador 330 onde o 2-butanol na corrente gasosa é condensado em uma fase líquida que é separada dos componentes não condensáveis na corrente 328. Uma corrente de gás depletada de 2-butanol 332 sai do condensador 330. Uma primeira porção da corrente gasosa 332 é retirada do sistema como uma corrente de remoção de gás 334, e a segunda porção remanescente da corrente de gás depletada de 2-butanol 332, a corrente 336, é então misturada com a composição da corrente de gás CO_2 306 para formar a corrente de gás CO_2 combinada 307. A fase de 2-butanol condensada no condensador 330 sai como a corrente de 2-butanol aquosa 342 e pode ser utilizada como a alimentação em um equipamento de destilação para uma desidratação adicional da corrente de 2-butanol aquosa para produzir uma corrente de 2-butanol seca, que pode ser então utilizada como a alimentação em um recipiente de reação, em que o 2-butanol seco é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência agora à Figura 4, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 400, apropriado para a produção de uma corrente de 2-butanol aquosa secável, quando o caldo de fermentação compreende o 2-butanol e a água. O fermentador 402 contém um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água e uma fase gás compreendendo o CO_2 e, em um grau menor, um pouco de 2-butanol e água. Uma corrente 404 do caldo de fermentação é introduzida em um aquecedor prévio de alimentação 406 para aumentar a temperatura do caldo de fermentação para produzir uma corrente do caldo de fermentação aquecido

408, que é introduzido no extrator do solvente 410. Em um extrator do solvente 410, a corrente do caldo de fermentação aquecido 408 é colocada em contato com a corrente do solvente resfriada 412, o solvente utilizado neste caso sendo o decanol. A corrente refinada 414 sai do extrator de solvente 410 e é depletada em 2-butanol. A corrente refinada 414 é introduzida no resfriador de refinamento 416 onde a temperatura é diminuída e retornada ao fermentador 402 como uma corrente refinada resfriada 418. A corrente de extração 420 também sai do extrator de solvente 410 que compreende o solvente, 2-butanol e a água. A corrente extraída 420 é introduzida no aquecedor do solvente 422 onde ela é aquecida. A corrente extraída aquecida 424 é então introduzida na coluna de destilação de recuperação do solvente 426 onde o solvente é deixado separar do 2-butanol e da água. A coluna do solvente 426 é equipada com o refeedor 428 necessário para fornecer calor à coluna do solvente 426. A corrente do solvente 430 sai do inferior da coluna do solvente 426. A corrente do solvente 430 é então introduzida no resfriador do solvente 432 onde ela é resfriada a 50° C. A corrente do solvente resfriado 412 deixa o resfriador do solvente 432 e é retornada ao extrator 410. A corrente superior do solvente 434 sai do topo da coluna do solvente 426 e contém uma mistura azeotrópica de 2-butanol e água, com quantidades traço de solvente. Isto representa que primeira corrente de 2-butanol/ água substancialmente concentrada e parcialmente purificada onde uma porção da corrente (corrente de vapor azeotrópica 435) poderia ser alimentada em um equipamento de destilação (não mostrado) para a desidratação adicional para produzir uma corrente de 2-butanol seco para a utilização como a alimentação em um recipiente de reação, em que o 2-butanol seco é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um buteno. A porção remanescente da corrente superior do solvente 434 (corrente 437) é então alimentada no condensador 436, onde a corrente superior do solvente vaporoso é deixada condensar em

uma corrente líquida 438 de composição similar. A corrente 438 é então opcionalmente dividida em 2 correntes dependendo se a corrente de vapor azeotrópica 435 for utilizada como a alimentação para a desidratação adicional por destilação para produzir uma corrente de 2-butanol. A corrente do refluxo 5 442 é enviada de volta para a coluna do solvente 426 para fornecer retificação. Se a corrente de vapor azeotrópica 435 não for utilizada como uma corrente de alimentação para o processo da presente invenção, a corrente do produto intermediário opcional 444 pode ser introduzida como a alimentação para um equipamento de destilação (não mostrado) que é capaz de ainda desidratar a 10 corrente de 2-butanol aquosa para produzir uma corrente de 2-butanol seca para a utilização como a alimentação em um recipiente de reação, em que o 2-butanol seco é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência agora à Figura 5, é mostrado um diagrama em 15 bloco para o equipamento de refinamento 500, apropriado para concentrar o 2-butanol, quando o caldo de fermentação compreende o 2-butanol e a água. O fermentador 502 contém um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água e uma fase gás que compreende o CO_2 e, em um menor grau, um pouco de 2-butanol vaporoso e água. Uma corrente de caldo de 20 fermentação contendo 2-butanol 504 sai do fermentador 502 e é introduzida no separador de célula 506. O separador de célula 506 pode ser compreendido de centrífugas ou unidades de membrana para realizar a separação das células do caldo de fermentação. A corrente contendo célula 508 sai do separador de células 506 que é reciclada de volta para o fermentador 502. A corrente do 25 caldo de fermentação clarificada 510 também sai do separador de célula 506. A corrente do caldo de fermentação clarificada 510 é então introduzida em uma ou uma série de colunas de adsorção 512 onde o 2-butanol é preferencialmente removido da corrente líquida e adsorvido na fase sólida

adsorvente (não mostrada). Diagramaticamente, isto é mostrado na Figura 5 como um sistema de duas colunas de adsorção, embora mais ou menos colunas poderiam ser utilizadas. O fluxo do caldo de fermentação clarificado 510 está direcionado para a coluna de adsorção apropriada 512 através do uso

5 de válvula de distribuição 514. A corrente depletada de 2-butanol 516 sai do topo da coluna de adsorção 512 e passa através da válvula de distribuição 520 e é retornada ao fermentador 502. Quando a coluna de adsorção 512 atinge a capacidade, conforme evidenciado por um aumento na concentração de 2-butanol da corrente depletada de 2-butanol 516, o fluxo da corrente do caldo de

10 fermentação clarificado 510 é então direcionado através da válvula de distribuição 522 pelo fechamento da válvula de distribuição 514. Isto ocasiona a entrada do fluxo da corrente do caldo de fermentação clarificado 510 na segunda coluna de adsorção 518 onde o 2-butanol é adsorvido no adsorvente (não mostrado). A corrente depletada de 2-butanol sai do topo da segunda

15 coluna de adsorção 518 e é essencialmente a mesma que a corrente depletada de 2-butanol 516. As válvulas de distribuição 520 e 524 realizam a função de desviar o fluxo da corrente de 2-butanol depletada 516 de retornar a uma das outras colunas que está sendo atualmente desorvida. Quando a coluna de adsorção 512 ou a segunda coluna de adsorção 518 atinge a capacidade, o 2-

20 butanol e a água adsorvida nos poros do adsorvente devem ser removidos. Isto é realizado utilizando uma corrente de gás aquecida para efetuar a desorção do 2-butanol e da água adsorvida. A corrente de CO_2 526 que sai do fermentador 502 é primeiro misturada com a composição de corrente de gás

25 combinada 530 é então misturada com a corrente de gás resfriada 532 deixando o decantador 534 para formar a segunda corrente de gás combinada 536. A segunda corrente de gás combinada 536 é então alimentada ao aquecedor 538. A corrente do gás aquecido 540 sai do aquecedor 538 e é

desviado em uma das duas colunas de adsorção através do controle das válvulas de distribuição 542 e 544. Quando passado através da coluna de adsorção 512 ou da segunda coluna de adsorção 518, a corrente de gás aquecida 540 remove o 2-butanol e a água do adsorvente sólido. A corrente de gás rica em 2-butanol/ água 546 sai da coluna de adsorção. A corrente de gás rica em 2-butanol/ água 546 entra, então, no resfriador de gás 548 que ocasiona a condensação do 2-butanol e da água vaporosos na corrente de gás rica em 2-butanol/ água 546 em uma fase líquida que é separada das outras espécies não condensáveis na corrente. A corrente de gás bifásica 550 sai do resfriador de gás 548 e é alimentada no decantador 534. No decantador 534, a fase 2-butanol/ água condensada é separada da corrente de gás. A corrente de 2-butanol aquosa 552 sai do decantador 534 que é então alimentada em um equipamento de destilação (não mostrado) que é capaz de desidratar ainda a corrente de 2-butanol aquoso para produzir uma corrente de 2-butanol seco para a utilização como a alimentação em um recipiente de reação em que o 2-butanol seco é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter. A corrente de gás resfriada 532 também sai do decantador 534.

Com referência agora à Figura 6, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 600, apropriado para a produção da corrente de 2-butanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende o 2-butanol e a água. O fermentador 602 contém um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água e uma fase gás que compreende o CO_2 e em um menor grau, um pouco de 2-butanol e água vaporosa. A corrente do caldo de fermentação contendo 2-butanol 604 que sai do fermentador 602 é introduzida no separador da célula 606. A corrente contendo 2-butanol 604 pode conter algumas espécies de gás não condensáveis, tal como dióxido de carbono. O separador da célula 606 pode ser compreendido de centrífugas ou

unidades de membrana para realizar a separação das células do caldo de fermentação. A corrente de célula concentrada 608 sai do separador de célula 606 e é reciclada de volta para o fermentador 602. A corrente de caldo de fermentação clarificada 610 também sai do separador de célula 606. A corrente

5 do caldo de fermentação clarificado 610 pode ser então introduzida em um aquecedor opcional 612 onde ele é, opcionalmente, aumentado a uma temperatura de 40 a 80° C. A corrente do caldo clarificado opcionalmente aquecido 614 sai do aquecedor opcional 612. A corrente do caldo clarificado

10 opcionalmente aquecido 614 é então introduzida no lado líquido do primeiro módulo de pervaporação 616. O primeiro módulo de pervaporação 616 contém um lado líquido que é separado de uma baixa pressão ou lado de fase gás por uma membrana (não mostrada). A membrana serve para manter as fases separadas e também exibem uma certa afinidade pelo 2-butanol. No processo de pervaporação, qualquer número de módulos de pervaporação pode ser

15 utilizado para efetuar a separação. O número é determinado pela concentração de espécies a serem removidas e do tamanho das correntes a serem processadas. Diagramaticamente, duas unidades de pervaporação são mostradas na Figura 6, embora qualquer número de unidades possa ser utilizado. No primeiro módulo de pervaporação 616, o 2-butanol é

20 seletivamente removido da fase líquida através de um gradiente de concentração ocasionado quando um vácuo é aplicado no lado de baixa pressão da membrana. Opcionalmente, um gás de varredura pode ser aplicado no lado não líquido da membrana para realizar um propósito similar. A primeira corrente de 2-butanol depletada 618 sai do primeiro módulo de pervaporação

25 616, então entra no segundo módulo de pervaporação 620. A segunda corrente depletada de 2-butanol 622 que sai do segundo módulo de pervaporação 620 é então reciclada de volta ao fermentador 602. As correntes de baixa pressão 619, 621 que saem ambas do primeiro e do segundo módulo de pervaporação

616 e 620, respectivamente, são combinadas para formar a corrente de 2-butanol/ água de baixa pressão 624. A corrente de 2-butanol/ água de baixa pressão 624 é então alimentada no resfriador 626 onde o 2-butanol e a água na corrente de 2-butanol/ água em baixa pressão 624 é deixada condensar. A
5 corrente de 2-butanol/ água de baixa pressão condensada 628 sai do resfriador 626. A corrente de 2-butanol/ água de baixa pressão condensada 628 é então alimentada ao recipiente receptor 630, em que a corrente de 2-butanol/ água condensada coleta e é retirada como a corrente 632. A bomba a vácuo 636 é conectada ao recipiente de recepção 630 por um conector 634, fornecendo
10 deste modo vácuo ao equipamento 600. A corrente de gás não condensável 634 sai do decantador 630 e é alimentada na bomba de vácuo 636. A corrente de 2-butanol aquosa 632 é então alimentada em um equipamento de destilação (não mostrado) que é capaz de ainda desidratar a corrente de 2-butanol aquosa para produzir uma corrente de 2-butanol seca para a utilização como
15 uma alimentação em um recipiente de reação em que o 2-butanol seco é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

MÉTODOS GERAIS E MATERIAIS

Nos seguintes exemplos, “C” é graus centígrados, “mg” é
20 miligrama; “mL” é mililitro; “temp” é temperatura; “MPa” é mega Pascal; “GC/MS” é cromatografia a gás/ espectrometria de massa.

O Amberlyst® (fabricado pela Rohm and Haas, Philadelphia, PA, EUA), o ácido túngstico, 2-butanol e H₂SO₄ foram obtidos pela Alfa Aesar (Ward Hill, MA); o CBV-3020E foi obtido pela PQ Corporation (Berwyn, PA,
25 EUA); 13% de Nafion®/ SiO₂ pode ser obtido pela Engelhard; e o H-Mordenite pode ser obtido pela Zeolyst Intl. (Valley Forge, PA).

PROCEDIMENTO GERAL PARA A CONVERSÃO DO 2-BUTANOL EM DIBUTIL ÉTERES

Uma mistura do 2-butanol e do catalisador foi contido em um

frasco de 2 mL equipado com uma barra de agitação magnética. O frasco foi selado com uma tampa de soro perfurada com uma agulha para facilitar a troca gasosa. O frasco foi colocado em um aquecedor em bloco fechado em um recipiente de pressão. O recipiente foi purgado com nitrogênio e a pressão foi estabelecida em 6,9 MPa. O bloco foi trazido para a temperatura indicada e controlado naquela temperatura pelo tempo indicado. Após o resfriamento e a ventilação, os conteúdos do frasco foram analisados pela GC/MS utilizando uma coluna capilar (um (a) CP-Wax 58 [Varian; Palo Alto, CA], 25 m X 0,25 mm, 45 C/ 6 min, 10 C/ min até 200 C, 200 C /10 min, ou (b) DB-1701 [J&W (disponível pela Agilent; Palo Alto, CA)], 30 m X 0,25 mm, 50 C/ 10 min, 10 C/ min até 250 C, 250 C/ 2 min).

Os exemplos abaixo foram realizados de acordo com este procedimento nas condições indicadas para cada exemplo.

EXEMPLOS

EXEMPLOS DE 1 A 14

REAÇÃO DO 2-BUTANOL (2-BuOH) COM UM CATALISADOR ÁCIDO PARA PRODUIR OS

DIBUTIL ÉTERES

As reações foram realizadas por 2 horas a 6,9 MPa de N₂.

TABELA 1

Ex. N°	Catalisador (50 mg)	Temp (C)	2-BuOH % de conversão	Dibutil éteres % de seletividade
1	H ₂ SO ₄	120	67,5	8,8
2	Amberlyst 15	120	31,2	3,7
3	13% de Nafion/ SiO ₂	120	17,9	2,4
4	CBV-3020E	120	25,0	1,7
5	H-Mordenite	120	28,3	2,7

Ex. N°	Catalisador (50 mg)	Temp (C)	2-BuOH % de conversão	Dibutil éteres % de seletividade
6	Ácido túngstico	120	28,0	2,1
7	Zircônia sulfatada	120	24,5	0,8
8	H ₂ SO ₄	200	75,6	0
9	Amberlyst 15	200	26,8	0
10	13% de Nafion/ SiO ₂	200	49,6	45,2
11	CBV-3020E	200	38,6	40,2
12	H-Mordenite	200	48,5	57,2
13	Ácido túngstico	200	24,4	29,0
14	Zircônia sulfatada	200	8,6	5,2

EXEMPLOS DE 15 A 19

REAÇÃO DO 2-BUTANOL (2-BUOH) COM UM CATALISADOR ÁCIDO NA PRESENÇA DO TRIMETILPENTANO (TMP) PARA PRODUIR OS DIBUTIL ÉTERES

As reações foram realizadas por 2 horas a 120° C e 6,9 MPa de N₂. A matéria prima era de 30% de 2-butanol em peso (com relação ao peso total do 2-butanol mais o TMP).

TABELA 1

Ex. N°	Catalisador (50 mg)	2-BuOH % de conversão	Éteres % de seletividade
15	H ₂ SO ₄	98,9	5,0
16	H ₃ SO ₄	50,5	2,3
17	Amberlyst 15	76,9	2,6
18	13% de Nafion/ SiO ₂	16,9	12,6
19	CBV-3020E	19,6	8,8

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER, que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol;

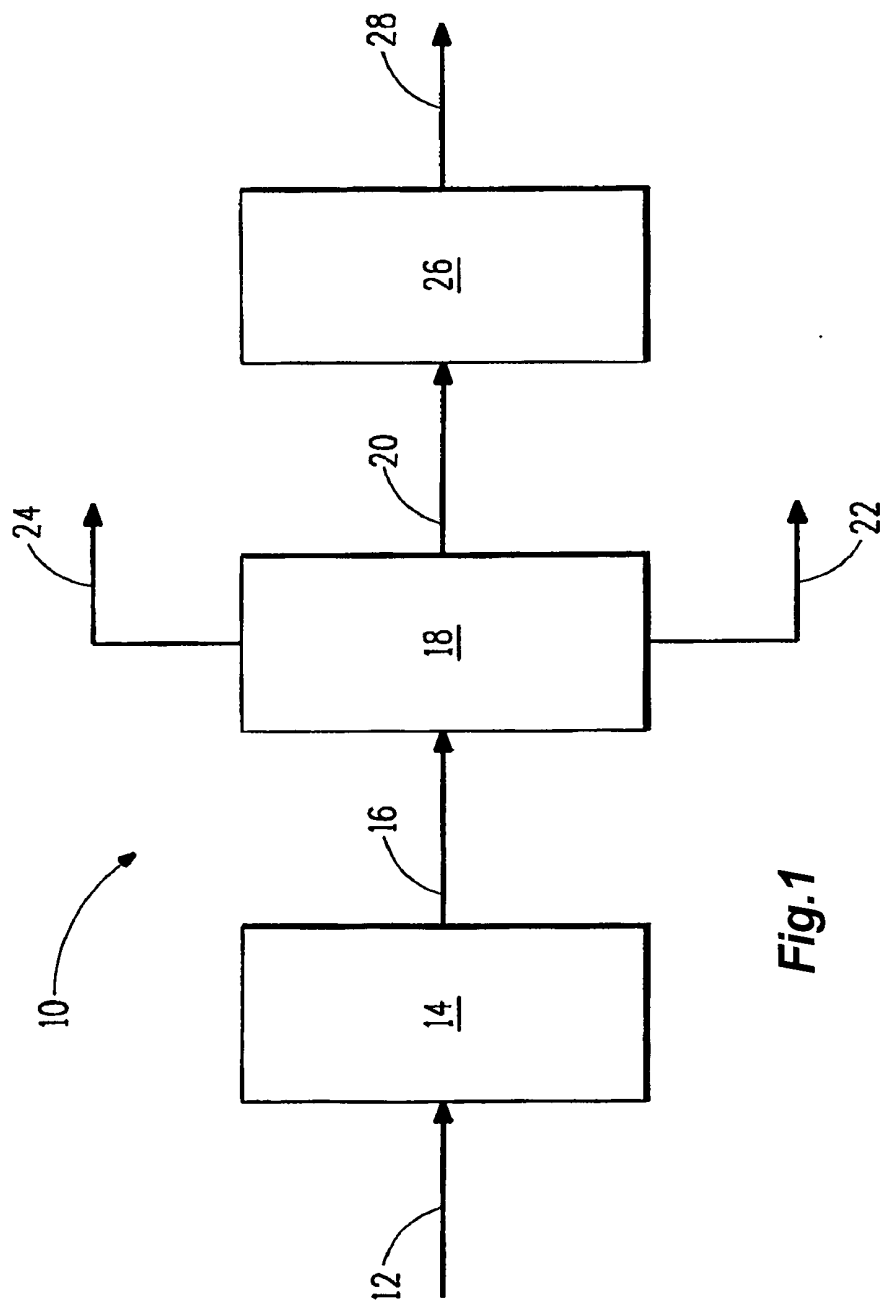
5 (b) separar o 2-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para formar o 2-butanol seco separado;

(c) colocar em contato o 2-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente, na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão
10 de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um dibutil éter; e

(d) recuperar pelo menos um dibutil éter de dito produto da reação para obter pelo menos um dibutil éter recuperado.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que dita
15 separação compreende a etapa de destilação.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que dita separação compreende ainda pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção e extração líquido-líquido.

**Fig.1**

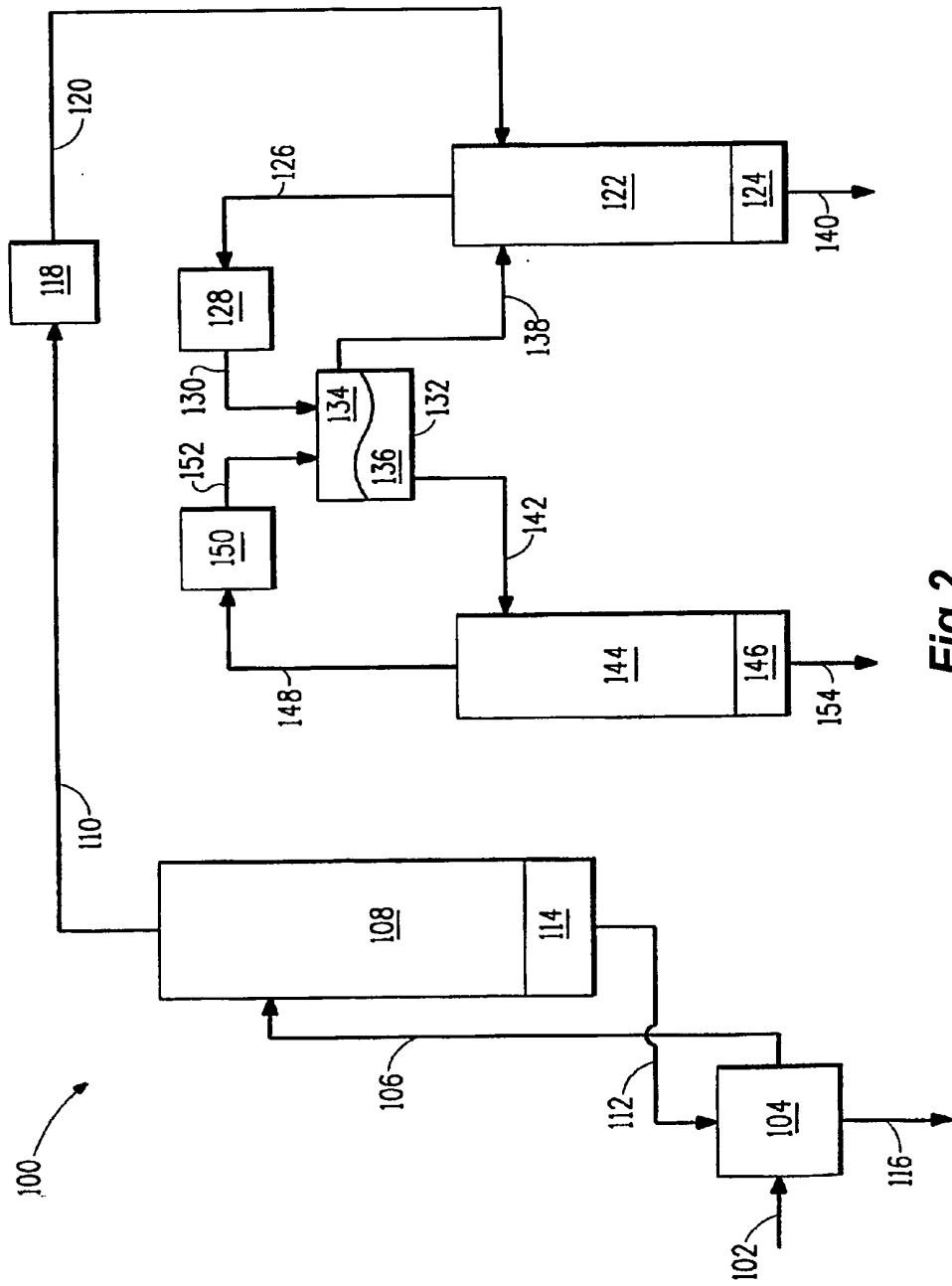
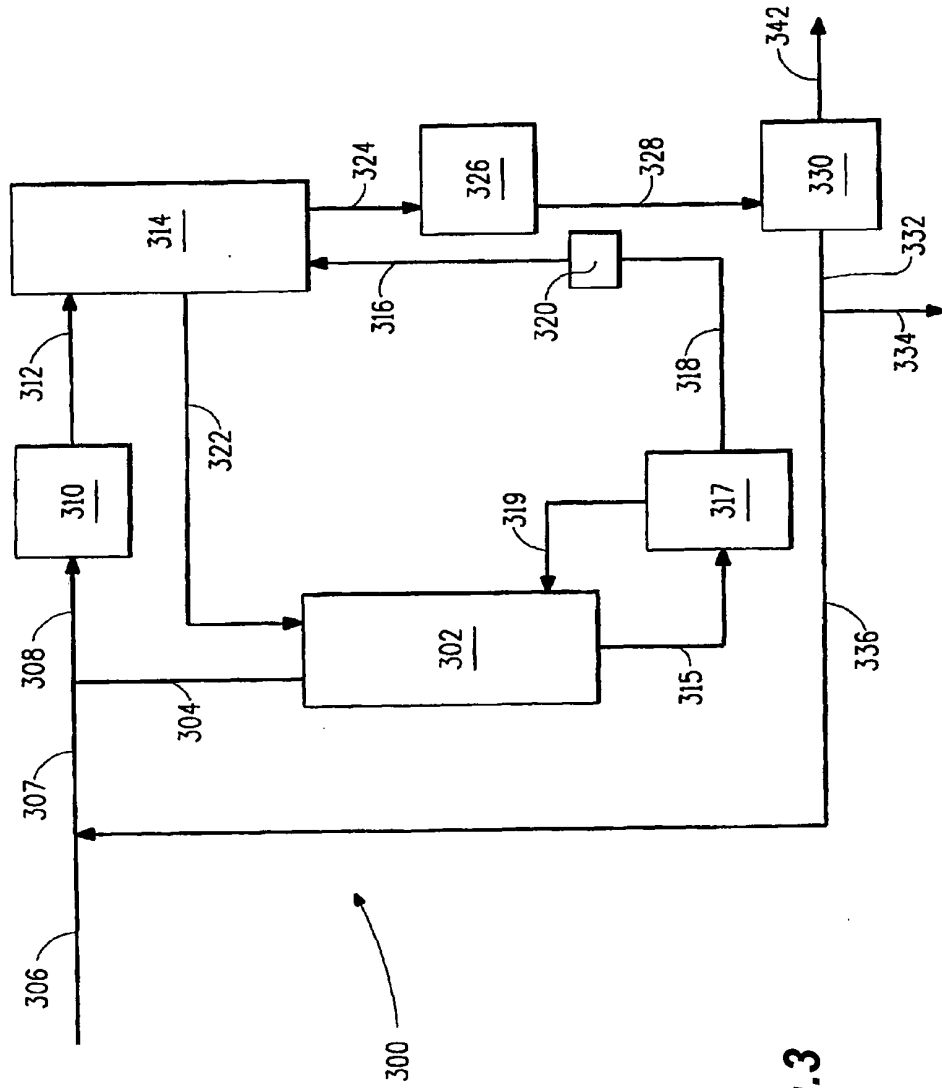


Fig.2

**Fig.3**

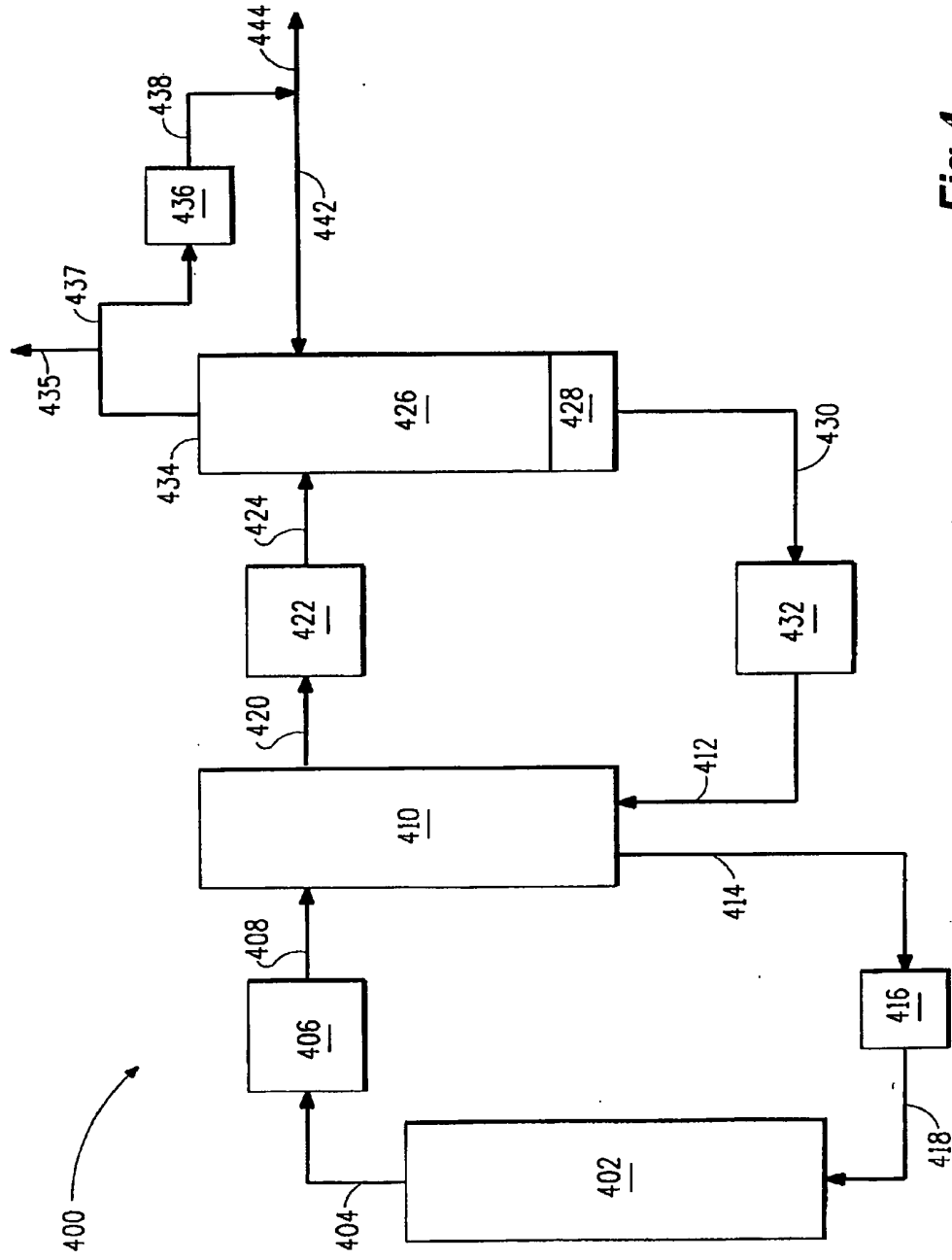


Fig.4

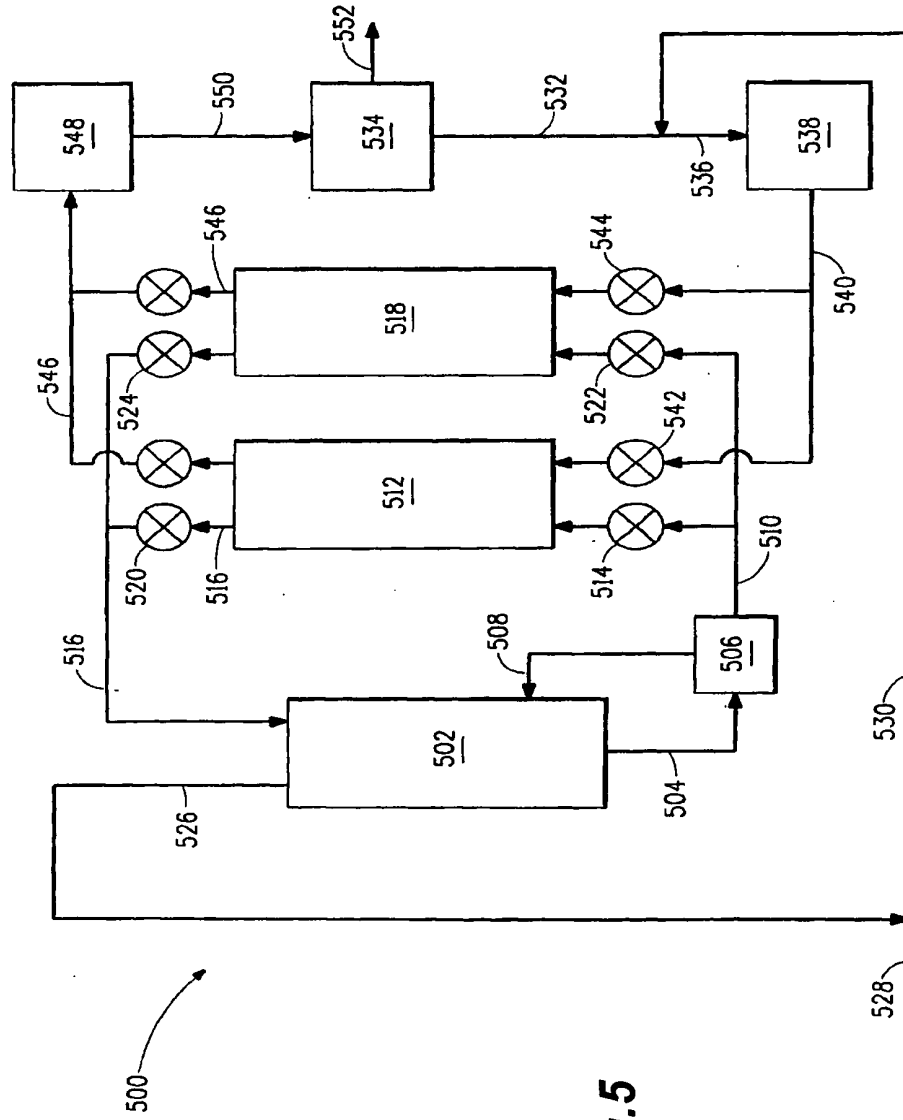


Fig.5

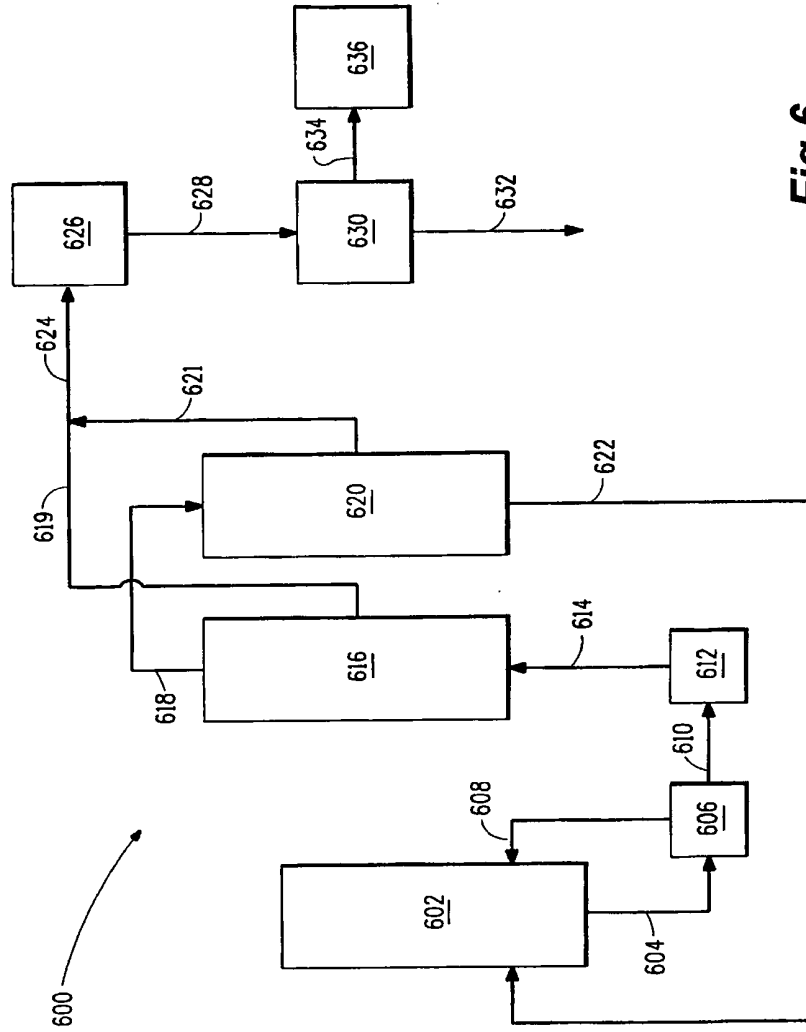


Fig. 6

RESUMO**“PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL
ÉTER”**

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação
5 de dibutil éteres utilizando o 2-butanol seco derivado do caldo de fermentação.
Os dibutil éteres produzidos deste modo são úteis em combustíveis de
transporte.