



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0922707-5 A2



(22) Data do Depósito: 02/12/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 10/06/2010

(54) Título: MÉTODOS PARA PRODUZIR ALCOÓIS, HIDROCARBONETOS, OU AMBOS A PARTIR DE BIOMASSA.

(51) Int. Cl.: C07C 29/136; C07C 2/12; C12P 7/26; C10L 1/04.

(30) Prioridade Unionista: 02/12/2008 US 61/119250.

(71) Depositante(es): THE TEXAS A & M UNIVERSITY SYSTEM.

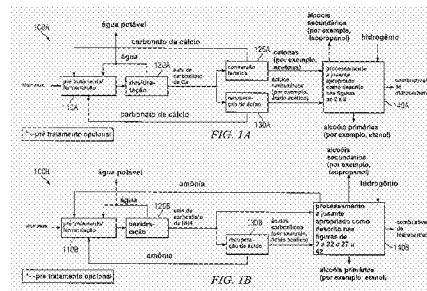
(72) Inventor(es): MARK T. HOTZAPPLE; CESAR B. GRANDA; SEBASTIAN TACO; GARY LUCE; JOHN ALANSON SPENCER; RAE LYNN SPENCER; MICHAEL KYLE ROSS.

(86) Pedido PCT: PCT US2009066419 de 02/12/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/065643 de 10/06/2010

(85) Data da Fase Nacional: 02/06/2011

(57) Resumo: MÉTODOS PARA PRODUZIR ALCOÓIS, HIDROCARBONETOS, OU AMBOS A PARTIR DE BIOMASSA, E PARA PRODUZIR HIDROCARBONETOS A PARTIR DE BIOMASSA Um método de produzir alcoóis, hidrocarbonetos, ou ambos a partir de biomassa pela conversão da biomassa em um ácido carboxílico, reagindo o ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e hidrogenar o éster para produzir álcool. Um método de produzir hidrocarbonetos a partir de biomassa pela conversão de pelo menos uma porção da biomassa em um ácido carboxílico, uma cetona, ou um sal de carboxilato de amônio, reagindo pelo menos um de uma porção do ácido carboxílico, uma porção da cetona, ou uma porção do sal de carboxilato de amônio em um reator de oligomerização como pelo menos parte de um processo que produz um produto de oligomerização e separando hidrocarbonetos do produto de oligomerização.



# “MÉTODO PARA PRODUZIR ALCOÓIS, HIDROCARBONETOS, OU AMBOS A PARTIR DE BIOMASSA”

## FUNDAMENTOS

### Campo Técnico

5                    Esta descrição diz respeito à biomassa. Mais particularmente, esta descrição diz respeito a caminhos alternativos para alcoóis e hidrocarbonetos a partir da biomassa.

### Fundamentos da Invenção

10                    A biomassa é material biológico que pode ser convertido em combustível. Os biocombustíveis podem ser produzidos a partir da maioria das fontes biológicas de carbono. Por exemplo, os biocombustíveis podem ser produzidos a partir de fontes tais como plantas fotossintéticas. Os biocombustíveis podem ser usados em uma ampla variedade de aplicações, tais como para cozinhar, aquecer, e transporte.

15                    Existem muitas tecnologias que produzem biocombustíveis a partir de biomassa. Por exemplo, etanol pode ser produzido a partir da biomassa lignocelulósica. A produção enzimática de açúcares livres a partir de biomassa foi relatada. Os açúcares são depois diretamente fermentados para etanol. Também na técnica anterior está a gaseificação da biomassa para  
20                    gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), que é diretamente fermentada para etanol, ou pode ser cataliticamente convertida para alcoóis mistos. Várias tecnologias produzem enzimaticamente açúcares livres a partir da biomassa, e os açúcares são subsequentemente fermentados para ácido acético usando homoacetógenos. O ácido acético pode ser subsequentemente hidrogenado  
25                    para etanol usando os métodos descrito nas Patentes U.S. 6.927.048 e 7.351.559.

As vias para hidrocarbonetos incluem as seguintes: alcoóis produzidos pelos métodos acima podem ser convertidos aos hidrocarbonetos usando um catalisador de zeólito; o gás de síntese produzido pela gaseificação

da biomassa pode ser convertido aos hidrocarbonetos usando-se um catalisador de Fisher-Tropsch; açúcares podem ser cataliticamente convertidos aos hidrocarbonetos; e a biomassa podem ser convertida aos hidrocarbonetos pela pirólise.

5                   Embora várias tecnologias existam para produzir biocombustíveis a partir de biomassa, existe uma necessidade na técnica quanto a sistemas e processos novos, melhorados mais eficientes para a produção de alcoóis e/ou hidrocarbonetos a partir de biomassa.

### SUMÁRIO

10                   É aqui descrito um método de produzir alcoóis, hidrocarbonetos, ou ambos a partir de biomassa pela conversão da biomassa em um ácido carboxílico, reagindo o ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster, e hidrogenolisar o éster para produzir álcool. Em formas de realização, a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um  
15                   éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas no mesmo reator. Em formas de realização, a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas com um catalisador.

20                   Em formas de realização, o método compreende ainda desidratar pelo menos uma porção do álcool para produzir uma alimentação de olefina, pelo menos uma porção da alimentação de olefina fornecendo a olefina que reage com o ácido carboxílico para produzir o éster. Em formas de realização, a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um  
25                   éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas no mesmo reator. Em formas de realização, a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas com um catalisador. O método pode compreender ainda a oligomerização de pelo menos uma outra porção do álcool para produzir hidrocarbonetos. O método pode compreender ainda a

oligomerização de pelo menos uma outra porção da alimentação de olefina para produzir hidrocarbonetos.

Em formas de realização, o método compreende ainda a oligomerização de pelo menos uma porção do álcool para produzir uma  
5 alimentação de olefina, pelo menos uma porção da alimentação de olefina fornecendo a olefina que reage com o ácido carboxílico para produzir o éster. O método pode compreender ainda a oligomerização de pelo menos uma porção do álcool para produzir hidrocarbonetos. Em formas de realização, a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a  
10 hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas no mesmo reator. Em formas de realização, a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas com um catalisador. Tal método pode compreender ainda a oligomerização de pelo menos uma outra porção do álcool para  
15 produzir uma alimentação de olefina, pelo menos uma porção da alimentação de olefina fornecendo a olefina que reage com o ácido carboxílico para produzir o éster.

Em formas de realização, a conversão da biomassa em um ácido carboxílico compreende ainda a fermentação da biomassa para produzir  
20 um caldo de fermentação líquido que compreende água e sais de carboxilato, desidratar o caldo de fermentação líquido para separar a água dos sais de carboxilato, e a conversão os sais de carboxilato nos ácidos carboxílicos.

Em formas de realização, o método compreende ainda a conversão do álcool em um hidrocarboneto. Em tais formas de realização, a  
25 reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool podem ser realizadas no mesmo reator. Em tais formas de realização, a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool podem ser realizadas com um catalisador. A conversão do

álcool em um hidrocarboneto pode compreender um processo de oligomerização. Em formas de realização, a conversão do álcool em um hidrocarboneto compreende a oligomerização de pelo menos uma porção do álcool para produzir o hidrocarboneto. Em formas de realização, a conversão do álcool em um hidrocarboneto compreende desidratar pelo menos uma porção do álcool para produzir uma alimentação de olefina, e a oligomerização de pelo menos uma porção da alimentação de olefina para produzir o hidrocarboneto.

Também é descrito um método de produzir hidrocarbonetos a partir de biomassa pela conversão de pelo menos uma porção da biomassa em um ácido carboxílico, uma cetona, ou um sal de carboxilato de amônio, reagindo pelo menos um de uma porção do ácido carboxílico, uma porção da cetona, ou uma porção do sal de carboxilato de amônio em um reator de oligomerização como pelo menos parte de um processo que produz um produto de oligomerização, e separando hidrocarbonetos do produto de oligomerização. Em formas de realização, o método compreende ainda a conversão de uma outra porção do ácido carboxílico, uma outra porção da cetona, ou uma outra porção do sal de carboxilato de amônio para álcool, e fornecendo pelo menos uma porção do álcool ao reator de oligomerização para o processo que produz o produto de oligomerização. A conversão da outra porção do ácido carboxílico em álcool pode compreender a reação da outra porção do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster; e a hidrogenólise do éster para produzir o álcool. Reagindo pelo menos uma da porção do ácido carboxílico, da porção da cetona, ou da porção do sal de carboxilato de amônio no reator de oligomerização como pelo menos parte do processo que produz o produto de oligomerização e a conversão da outra porção do ácido carboxílico, da outra porção da cetona, ou da outra porção do sal de carboxilato de amônio para álcool pode ser realizada no reator de oligomerização. Reagindo pelo menos uma da porção do ácido carboxílico, da

porção da cetona, ou da porção do sal de carboxilato de amônio no reator de oligomerização como pelo menos parte do processo que produz o produto de oligomerização e a conversão da outra porção do ácido carboxílico, da outra porção da cetona, ou da outra porção do sal de carboxilato de amônio para álcool podem ser realizadas com um catalisador.

O método pode compreender ainda separar uma corrente de reciclo do produto de oligomerização, processando a corrente de reciclo em um reformador para produzir hidrogênio, e fornecendo pelo menos uma porção do hidrogênio produzido para o processo da conversão da outra porção do ácido carboxílico, da outra porção da cetona, ou da outra porção do sal de carboxilato de amônio para álcool. Em formas de realização em que pelo menos uma porção da biomassa é convertida ao sal de carboxilato de amônio, o método pode compreender ainda separar a amônia da corrente de reciclo antes do processamento da corrente de reciclo em um reformador para produzir hidrogênio. Em formas de realização, o método compreende ainda separar olefinas da corrente de reciclo antes do processamento da corrente de reciclo em um reformador para produzir hidrogênio, e fornecer as olefinas ao reator de oligomerização para o processo que produz o produto de oligomerização. Em formas de realização, pelo menos uma porção da biomassa é convertida a um sal de carboxilato de amônio, e o método compreende ainda separar a amônia da corrente de reciclo antes do processamento da corrente de reciclo em um reformador para produzir hidrogênio.

Em formas de realização, o método compreende ainda separar uma corrente de reciclo do produto de oligomerização, separando as olefinas da corrente de reciclo, e fornecendo as olefinas ao reator de oligomerização para o processo que produz o produto de oligomerização.

Em formas de realização, pelo menos uma porção da biomassa é convertida em um ácido carboxílico. A conversão da pelo menos uma

porção da biomassa em um ácido carboxílico pode compreender a fermentação da biomassa para produzir um sal de carboxilato de cálcio ou um sal de carboxilato de amônio, e a conversão do sal de carboxilato de cálcio ou do sal de carboxilato de amônio ao ácido carboxílico usando um processo de recuperação de ácido.

Em formas de realização, pelo menos uma porção da biomassa é convertida em uma cetona. A conversão de pelo menos uma porção da biomassa em uma cetona pode compreender a fermentação da biomassa para produzir um sal de carboxilato de cálcio, e termicamente converter o sal de carboxilato de cálcio na cetona. Em formas de realização, a conversão de pelo menos uma porção da biomassa em uma cetona compreende a fermentação da biomassa para produzir um sal de carboxilato de cálcio ou um sal de carboxilato de amônio, a conversão do sal de carboxilato de cálcio ou do sal de carboxilato de amônio ao ácido carboxílico usando um processo de recuperação de ácido, e cataliticamente converter o ácido carboxílico em cetona. Em formas de realização, o método compreende ainda a conversão de uma outra porção da cetona em álcool pela hidrogenação da outra porção da cetona.

Em formas de realização, a conversão de pelo menos uma porção da biomassa em uma cetona compreende a fermentação da biomassa para produzir um sal de carboxilato de cálcio, e produzir vapores de cetona quente e carbonato de cálcio em um reator de cetona operado com um gás de varredura. O gás de varredura pode ser reativo, condensável ou ambos. Em formas de realização, o gás de varredura compreende hidrogênio. Em formas de realização, o gás de varredura compreende vapor.

Em formas de realização, pelo menos uma porção da biomassa é convertida no sal de carboxilato de amônio. Um tal método pode compreender ainda a conversão de uma outra porção do sal de carboxilato de amônio para álcool, e fornecendo o álcool ao reator de oligomerização para o

processo que produz o produto de oligomerização, em que a conversão da outra porção do sal de carboxilato de amônio no álcool compreende a conversão da outra porção do sal de carboxilato de amônio em um segundo ácido carboxílico, reagindo o segundo ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster, e a hidrogenólise do éster para produzir o álcool. Em formas de realização em que pelo menos uma porção da biomassa é convertida no sal de carboxilato de amônio, o método pode compreender ainda separar a amônia do sal de carboxilato de amônio antes de reagir a porção do sal de carboxilato de amônio no reator de oligomerização como pelo menos parte do processo que produz o produto de oligomerização.

Em formas de realização, a conversão de pelo menos uma porção da biomassa em um ácido carboxílico, uma cetona, ou um sal de carboxilato de amônio compreende um processo de fermentação em um fermentador, e o método compreende ainda separar uma corrente de reciclo gasosa do produto de oligomerização e fornecer pelo menos uma porção da corrente de reciclo gasosa ao fermentador. O método pode compreender ainda a conversão de uma outra porção do ácido carboxílico, uma outra porção da cetona, ou uma outra porção do sal de carboxilato de amônio no álcool, e fornecendo o álcool ao reator de oligomerização. Em algumas de tais formas de realização, pelo menos uma porção da biomassa é convertida em um ácido carboxílico. Em algumas de tais formas de realização, pelo menos uma porção da biomassa é convertida em uma cetona. Em algumas de tais formas de realização, pelo menos uma porção da biomassa é convertida em um sal de carboxilato de amônio. Um tal método pode compreender ainda separar a amônia da corrente de reciclo gasosa antes de fornecer a pelo menos uma porção da corrente de reciclo gasosa para o fermentador.

Em formas de realização, a reação de pelo menos uma da porção do ácido carboxílico, da porção da cetona, ou da porção do sal de carboxilato de amônio no reator de oligomerização como pelo menos parte do

processo que produz o produto de oligomerização e a conversão da outra porção do ácido carboxílico, da outra porção da cetona, ou da outra porção do sal de carboxilato de amônio ao álcool são realizadas no reator de oligomerização. Reagindo pelo menos uma da porção do ácido carboxílico, da porção da cetona, ou da porção do sal de carboxilato de amônio no reator de oligomerização como pelo menos parte do processo que produz o produto de oligomerização e a conversão da outra porção do ácido carboxílico, da outra porção da cetona, ou da outra porção do sal de carboxilato de amônio ao álcool podem ser realizadas com um catalisador.

Em formas de realização, o método compreende ainda separar gases de fermentação que saem do fermentador, processando os gases de fermentação em um reformador para produzir hidrogênio, e fornecendo pelo menos uma porção do hidrogênio produzido para o processo de conversão da outra porção do ácido carboxílico, da outra porção da cetona, ou da outra porção do sal de carboxilato de amônio ao álcool.

Embora vantagens específicas sejam aqui enumeradas, várias formas de realização podem incluir todas, algumas, ou nenhuma das vantagens enumeradas. Adicionalmente, outras vantagens técnicas podem tornar-se facilmente evidentes a uma pessoa de habilidade comum na técnica depois do exame das seguintes figuras e descrição.

### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

Para um entendimento mais completo das formas de realização de exemplo da presente invenção e suas vantagens, referência é agora feita à seguinte descrição, tomadas em conjunção com os desenhos anexos, em que:

As FIGURAS 1A e 1B são diagramas de bloco de sistemas de conversão de biomassa com base em cálcio e amônia respectivamente, de acordo com as formas de realização;

A FIGURA 2 é um diagrama de bloco que mostra a conversão de ácidos carboxílicos para alcoóis, de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 3 é um diagrama de bloco que mostra detalhes de uma conversão de ácidos carboxílicos para alcoóis, de acordo com uma forma de realização;

5 A FIGURA 4 é um diagrama de bloco que mostra a conversão de ácidos carboxílicos para alcoóis em um único reator, de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 5 é um diagrama de bloco que mostra detalhes de uma conversão de ácidos carboxílicos para alcoóis em um único reator, de acordo com uma forma de realização;

10 A FIGURA 6 é um diagrama de bloco que mostra a conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool (Opção A), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 7 é um diagrama de bloco que mostra detalhes de uma conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool (Opção A), de acordo com uma forma de realização;

15 A FIGURA 8 é um diagrama de bloco que mostra a conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool com o álcool produzido em um único reator (Opção A), de acordo com uma forma de realização;

20 A FIGURA 9 é um diagrama de bloco que mostra detalhes de uma conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool com o álcool produzido em um único reator (Opção A) de acordo com uma forma de realização;

25 A FIGURA 10 é um diagrama de bloco que mostra a conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool (Opção B), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 11 é um diagrama de bloco que mostra detalhes de uma conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool (Opção B), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 12 é um diagrama de bloco que mostra a conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool com o álcool produzido em um único reator (Opção B) de acordo com uma forma de realização;

5 A FIGURA 13 é um diagrama de bloco que mostra detalhes de uma conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool com o álcool produzido em um único reator (Opção B), de acordo com uma forma de realização;

10 A FIGURA 14 é um diagrama de bloco que mostra a conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool (Opção C), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 15 é um diagrama de bloco que mostra detalhes de uma conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool (Opção C), de acordo com uma forma de realização;

15 A FIGURA 16 é um diagrama de bloco que mostra a conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool com o álcool produzido em um único reator (Opção C), de acordo com uma forma de realização;

20 A FIGURA 17 é um diagrama de bloco que mostra detalhes de uma conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos via olefina e álcool com o álcool produzido em um único reator (Opção C), de acordo com uma forma de realização;

25 A FIGURA 18 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta de ácidos carboxílicos ou cetonas para hidrocarbonetos (Opção A1), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 19 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta de ácidos carboxílicos ou cetonas para hidrocarbonetos (Opção B1), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 20 é um diagrama de bloco que mostra a

conversão direta de ácidos carboxílicos ou cetonas para hidrocarbonetos (Opção A2), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 21 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta de ácidos carboxílicos ou cetonas para hidrocarbonetos (Opção B2), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 22 é um diagrama de bloco que mostra detalhes da conversão de ácidos carboxílicos ou cetonas para hidrocarbonetos (Opções A2 e B2), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 23 é um diagrama de bloco que mostra a fermentação com conversão direta de cetonas para hidrocarbonetos, de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 24 é um diagrama de bloco que mostra a fermentação com conversão direta de cetonas para hidrocarbonetos com a hidrogenação e oligomerização ocorrendo no mesmo reator, de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 25 é um diagrama de bloco que mostra a conversão de biomassa completa para sistemas com base em cálcio, de acordo com formas de realização;

A FIGURA 26 é um diagrama de bloco que mostra o uso de gás de varredura e a introdução direta de vapores de cetona de um reator de cetona para operações unitárias a jusante, de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 27 é um diagrama de bloco que mostra a fermentação com conversão direta de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos, de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 28 é um diagrama de bloco que mostra a fermentação com conversão direta de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos com a hidrogenação e oligomerização ocorrendo no mesmo reator, de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 29 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos (Opção A1), de acordo com uma forma de realização;

5 A FIGURA 30 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos (Opção B1), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 31 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos (Opção A2), de acordo com uma forma de realização;

10 A FIGURA 32 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos (Opção B2), de acordo com uma forma de realização;

15 A FIGURA 33 é um diagrama de bloco que mostra detalhes de uma conversão dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos (Opção A2 e B2), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 34 é um diagrama de bloco que mostra a fermentação com conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos, de acordo com uma forma de realização;

20 A FIGURA 35 é um diagrama de bloco que mostra a fermentação com conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos com a hidrogenação e oligomerização ocorrendo no mesmo reator, de acordo com uma forma de realização;

25 A FIGURA 36 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos com remoção anterior de amônia (Opção A1), de acordo com uma forma de realização;

A FIGURA 37 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos com remoção anterior de amônia (Opção B1), de acordo com uma forma de

realização;

A FIGURA 38 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos com remoção anterior de amônia (Opção A2), de acordo com uma forma de  
5 realização;

A FIGURA 39 é um diagrama de bloco que mostra a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos com remoção anterior de amônia (Opção B2), de acordo com uma forma de  
realização;

10 A FIGURA 40 é um diagrama de bloco que mostra detalhes de uma conversão dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos com remoção anterior de amônia (Opção A2 e B2), de acordo com uma forma de  
realização;

15 A FIGURA 41 é um diagrama de bloco que mostra a fermentação com conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos com remoção de amônia antes da oligomerização, de acordo  
com uma forma de realização;

20 A FIGURA 42 é um diagrama de bloco que mostra a fermentação com conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos com a hidrogenação e oligomerização ocorrendo no mesmo  
reator com a remoção de amônia antes da oligomerização, de acordo com uma  
forma de realização;

25 A FIGURA 43 ilustra a distribuição de produto de fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de isopropanol em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280), de  
acordo com uma forma de realização de exemplo;

A FIGURA 44 ilustra a distribuição de produto de fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de acetona em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 30), de

acordo com uma forma de realização de exemplo;

5 A FIGURA 45 ilustra a distribuição de produto de fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de acetona em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280) a 330° C, de acordo com uma forma de realização de exemplo;

A FIGURA 46 ilustra a distribuição de produto de fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de acetona em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280) a 400° C, de acordo com uma forma de realização de exemplo;

10 A FIGURA 47 ilustra a distribuição de produto de fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de acetona e hidrogênio em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280), de acordo com uma forma de realização de exemplo;

15 A FIGURA 48 ilustra a distribuição de produto de fase líquida para a oligomerização de ácido acético em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280), de acordo com uma forma de realização de exemplo;

A FIGURA 49 ilustra a distribuição de fase líquida para a oligomerização de ácido acético e hidrogênio em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280), de acordo com uma forma de realização de exemplo; e

20 A FIGURA 50 ilustra a distribuição de fase líquida para a oligomerização de acetato de amônio em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280), de acordo com uma forma de realização de exemplo.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA**

25 São aqui descritos sistemas e métodos de produzir alcoóis e/ou hidrocarbonetos a partir de biomassa. De acordo com uma forma de realização desta descrição, um método de produzir alcoóis ou hidrocarbonetos a partir de biomassa inclui a conversão de biomassa em um ácido carboxílico. O ácido carboxílico é reagido com uma olefina para produzir um éster. O éster é hidrogenalisado para produzir álcool. O álcool pode ser depois

oligomerizado para produzir hidrocarbonetos.

Certas formas de realização desta descrição podem fornecer vantagens técnicas. Por exemplo, uma vantagem técnica de uma forma de realização pode incluir a capacidade para converter compostos derivados de biomassa (isto é, sais de carboxilato, ácidos carboxílicos, ou cetonas) aos combustíveis (alcoóis, hidrocarbonetos). Outras vantagens técnicas de outras formas de realização podem incluir um caminho para o etanol a partir de biomassa, antes da hidrogenólise, reagindo ácidos carboxílicos com uma olefina ao invés de com um álcool (como é mais habitualmente feito), evitando deste modo ou minimizando a formação de água na reação. Ainda outras vantagens técnicas de outras formas de realização podem incluir um caminho para o etanol a partir de biomassa, reagindo-se ácidos carboxílicos com uma olefina na presença de hidrogênio no mesmo reator e com o mesmo catalisador, produzindo assim alcoóis em uma etapa ao invés de duas e evitando ou minimizando a formação de água na reação. Ainda outras vantagens técnicas de outras formas de realização pode-se incluir a adição de hidrogênio à reação de cetonas ou ácidos carboxílicos para produzir hidrocarbonetos. Já outras vantagens técnicas de outras formas de realização podem incluir uma conversão direta em hidrocarbonetos de sais de carboxilato de amônio, que foram gerados pela fermentação de biomassa, com e sem a adição de hidrogênio.

Deve ser entendido que no princípio que, embora as implementações de exemplo das formas de realização estejam ilustradas abaixo, os sistemas e métodos desta descrição podem ser implementados usando qualquer número de técnicas, sejam correntemente conhecidas ou não. A presente invenção não deve de nenhum modo ser limitada às implementações de exemplo, desenhos, e técnicas ilustradas abaixo. Adicionalmente, os desenhos não são necessariamente desenhados em escala e podem não ilustrar pedaços óbvios do equipamento tais como válvulas e

instrumentação.

Os caminhos para alcoóis e hidrocarbonetos, de acordo com as descrições de certas formas de realização serão descritos abaixo. Os exemplos de catalisadores e condições de operação que podem ser utilizadas em várias formas de realização são apresentadas nas Tabelas I-V abaixo.

Catalisador	Temperatura (° C)	Pressão (kPa)	Referência
Catalisadores ácidos sólidos (MCM-22, MCM-49, MCM-56, ZSM-5, zeólito-Beta)	50 a 300 200 a 250 (preferível)	450 a 21.000 2200 a 11.000 (preferível)	Patente U.S. 5.973.193

Catalisador	Temperatura (° C)	Pressão (kPa)	Referência
Cromito de sódio	> 200	> 4.100	amplamente usado na indústria (por exemplo, para fabricar alcoóis detergentes a partir dos ácidos graxos)
Catalisador de CuO-ZnO Reduzido	~150	< 2.400	Patente Mundial WO 82/03854

Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Referência
zeólito ZSM-5	20 a 760		Patente U.S. 4.011.278
A composição do catalisador de peneira molecular compreende uma peneira molecular selecionada do grupo que consiste de: SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56, Intercrescimentos de AEI/CHA, Suas formas contendo metal, suas formas de intercrescimento, e suas misturas	200 a 1000 350 a 550 (preferível)	0,1 a 5.000 20 a 500 (preferível)	Pedido de Patente USPTO 20060149109
catalisadores de ácido sólidos (por exemplo, zeólitos, sílica-alumina)	180 a 300	~100	a.
catalisador de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	410 a 440		b.

Tabela III: desidratação de Alcool para Olefina			
Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Referência
Zeólito HZSM-5 modificado com Fe, Mn e Co	Várias Temperaturas (ótima 220° C)		c.
Catalisadores de alumina, titânia e hidrogéis de alumina-titânia	< 400		d.
Zeólito de sílica alta, zeólito de sílica alta com Fe	< 400		e.
zeólito ZSM-5 modificado com Zn e Mn	400		f.
Zeólito de Clinoptilolita modificado pelo contato com NaOH e HCl	350		Patente da África do Sul ZA 8907621
zeólito HZSM-5 modificado por Mg, Ca, Ba e Sr.	< 300		g.

a. Isao Takahara, Masahiro Saito, Megumu Inaba, Kazuhisa Murata, "Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts," *Catalysis Letters* 105(3-4), 249-252 (2005).

b. Li, Ying; Chen, Xiao Chun; Sun, Wei; Liu, Shi Wei; Hou, Wei, "Experimental study of the catalytic dehydration of ethanol to ethylene on a 7-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *Ziran Kexueban* 34(5), 449-452 (2007).

c. Hu, Yaochi; Huang, He; Shi, Haifeng; Hu, Yi; Yan, Jie; Chen, Li, "Catalytic dehydration of ethanol to ethylene using transition metal modified HZSM-5," *Huaxue Yu Shengwu Gongcheng* 24(2), 19-21 (2007).

d. Mostafa, M.R., Youssef, A.M., Hassan, S.M., "Conversion of ethanol and isopropanol on alumina, titania and alumina titania catalysts," *Material Letters* 12, 207-213 (1991).

e. Cursetji, R.M.; Singh, A.N.; Deo, A.V., "Ethylene from ethyl alcohol on high silica zeolite catalyst," *Chemical Age of India* 37(6), 407-410 (1986).

f. Le Van Mao, R., Levesque, P., McLaughlin, G., Dao, L.H., "Ethylene from ethanol over zeolite catalysts," *Applied Catalysis* 34, 163-179 (1987).

g. Huang, X., Hu, Y., Li, H., Huang, H., Hu, Y., "Study on dehydration of ethanol to ethylene catalyzed by alkaline-earth metal modified HZSM-5," *Huaxue Shiji* 29(12), 705-707 (2007).

Tabela IV: Oligomerização de Alcoóis, Ácidos carboxílicos, ou Cetonas para Hidrocarbonetos			
Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Referência
H-ZSM-5 (razão de Si/Al > 12)	260 a 540	Atmosférica até 20.700	Patente U.S. 3.894.106
ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, TEA Mordenita (razão de Si/Al > 12) forma H	260 a 540		Patente U.S. 3.894.107
Alumina, sílica-alumina, argila ativada por ácido, zeólito HZSM-5 envenenado com sódio, zeólito HZSM-5 (Si/Al > 30)	380 a 540		Patente U.S. 3.928.483
ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48 (razão de Si/Al > 12), forma H	290 a 540		Patente U.S. 4.359.595
Rutênio sustentado em quantidade cataliticamente ativa em composição com titânia ou suporte contendo titânia	150 a 350	1.100 a 5.520	Patente U.S. 4.513.161
Sílica-alumina, zeólito Y, mordenita, óxidos binários, zeólitos beta, zeólito L, MAZ, argila bentonita expandida com alumina, USY, REY, ZSM-5, FER, GME, MTW, erionita e peneiras moleculares de silício cristalino-fosfato de alumínio, boro-silicatos cristalinos	300	Atmosférica até 3.500	Patente U.S. 5.191.142

Tabela IV: Oligomerização de Alcoóis, Ácidos carboxílicos, ou Cetonas para Hidrocarbonetos			
Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Referência
zeólito Beta (razão de Si/Alumínio 12,5, 37,5, 75), mordenita (MOR) (razão de Si/Al 45), ultra estável Y (USY) zeólito (razão de Si/Al 30), ferrierite (razão de Si/Al 27,5), faujasita	200 a 500		a.
zeólito H-ZSM-5			b.
Beta, H-ZSM-5, zeólitos Y	300 a 400		c.
zeólitos H-ZSM-5 (razão de Si/Alumínio 25)	300 a 500	130	d.
Compostos de Heteropoliácido de molibdênio e tungstênio e 12-tungstofosfato de amônio	300 a 400		e.
Sílica amorfa-alumina (razão de Si/Al 11,3)	310 a 450	Atmosférica	f.
zeólito ZSM-5			g.
zeólito ZSM-5 que carrega o Ácido trifílico (TFA ou Ácido trifluorometano sulfônico)	200 a 210		h.
<p>a. Aramendia, M.A., Borau, V., Jimenez, C., Marinas, J.M., Roldan, R., "Catalytic application of zeolites in methanol conversion to hydrocarbons," <i>Chemistry Letters</i> 31(7), 672-673 (2002).</p> <p>b. Udrea, I., Udrea, M., Frunza, L., Angelescu, E., Onu, P., Ginju, D., "Conversion of C1-C4 alcohols to hydrocarbons over ZSM-5 type zeolites," <i>Heterogeneous Catalysis 6<sup>th</sup></i> (Pt.2) (1987).</p> <p>c. Hutchins, G.J., Johnston, P., Lee, D.F., Warwick, A., Williams, C.D., Wilkinson, M., "The conversion of methanol and other 0-compounds to hydrocarbons over zeolite 13," <i>Journal of catalysis</i> 147, 117-185 (1994).</p> <p>d. Setiadi, S., Kojima, T., Tsutsui, T., "Conversion of acetone to aromatic chemicals with HZSM-5," <i>Journal of the Japan Institute of Energy</i> 82(12), 926-932 (2003).</p> <p>e. Hayashi, H , Moffat, J.B., "Conversion of methanol into hydrocarbons over ammonium 12-tungstophosphate," <i>Journal of Catalysis</i> 83, 192-204 (1983).</p> <p>f. Comelli, R.A., Figoli, N.S., "Transformation of C1-C4 alcohols into hydrocarbons on an amorphous silica-alumina catalyst," <i>Applied Catalysis</i> 36, 299-306 (1988).</p> <p>g. Costa, E.; Aguado, J.; Ovejero, G.; Canizares, P., "Synthesis of hydrocarbons starting from fermentation products," <i>Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales de Madrid</i> 79(3), 453-456 (1985).</p> <p>h. Le Van Mao, R., Huang, L., "The bioacids/bioacetone-to-hydrocarbons (BATH) process," <i>Chemical Industries</i> 46 (novel prod. methods ethylene), 425-442 (1992).</p>			

Tabela V: Hidrogenólise de Cetonas			
Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Referência
Níquel de Raney	~130	~1.500	a.
Zeólitos A, X, Y e mordenita (MOR) nas formas de Na, Ca, NH <sub>4</sub> , Ce e elementos de terra rara (REE)	200-450	3,040	b.
Catalisadores de platina (Pt/TiO <sub>2</sub> , Pt/η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt/SiO <sub>2</sub> , pó de Pt, e Pt/Au)	30 a 90, > 90	100	c.
Paládio	100 a 250	atmosférica	c., d.
Cromito de sódio	20 a 300		e.

Tabela V: Hidrogenólise de Cetonas			
Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Referência
Catalisador de óxido de cobre-óxido de cromo	60 a 200	200 a 1100	Patente Japonesa JP 03041038
Catalisador de rutênio sustentado (suporte: sílica, alumina, carbono, diatomito, e carbonato de cálcio)	75 a 180	350 a 6900	Patente U.S. 5.495.055

a. Chang, N., Aldrett, S., Holtzaple, M.T., Davison, R.R., "Kinetic studies of ketone hydrogenation over Raney nickel catalyst," *Chemical Engineering Science* 55(23), 5721-5732 (2000).  
b. Minachev, Kh.M., Garanin, V.I., Kharlamov, V.V., Kapustin, M.A., "Hydrogenation of acetone on cationic forms of zeolites," *Russian Chemical Bulletin* 23(7), 1472-1475 (1974).  
c. Sen, B., Vannice, M.A., "Metal-support on acetone hydrogenation over platinum catalysts," *Journal of Catalysis* 113, 52-71 (1988).  
d. van Druten, G.M.R., Ponec, V., "Promotion effects in the hydrogenation of propanal and acetone over palladium," *React. Kinet. Catal. Lett.* 68(1), 15-23 (1999).  
e. Yurieva, T.M., "Mechanisms for activation of hydrogen and hydrogenation of acetone to isopropanol and of carbon oxides to methanol over copper-containing oxide catalysts," *Catalysis Today* 51, 457-467 (1999).

Quando da referência às correntes de produtos particulares aqui, deve ser entendido que, embora o produto primário e produtos sejam descritos, outros produtos podem existir na corrente de produto. Como um exemplo não limitante, descrito em mais detalhes abaixo, uma corrente aquosa pode conter álcool.

As FIGURAS 1A e 1B mostram diagramas de bloco das formas de realização da conversão de biomassa completa com duas opções dependendo de qual sistema de tamponamento é escolhido para a fermentação. A FIGURA 1A mostra um sistema com base em cálcio 100A, e a FIGURA 1B mostra um sistema com base em amônia 100B.

De acordo com as FIGURAS 1A e 1B, o pré-tratamento e a fermentação da biomassa ocorre na Etapa 110A/110B. O pré-tratamento é opcional dependendo se a biomassa é suficientemente digerível "como tal". O pré-tratamento pode ser realizado como conhecido na técnica, por exemplo, usando-se pré-tratamento com cal como descrito nas, mas não limitado às, Pat. U.S. N<sup>os</sup> 5.693.296 e 5.865.898, e Pedidos de Patente U.S. N<sup>os</sup> 60/423.288 e 60/985.059. A biomassa digerível pode ser depois diretamente fermentada aos sais de carboxilato. Tal fermentação aos sais de carboxilato pode ser realizada, por exemplo, como descrito nas, mas não limitado às, Pat. U.S. N<sup>o</sup> 5.962.307 e Pedido de Patente U.S. N<sup>os</sup> 11/298.983 e 11/456.653.

Dependendo do sistema de tamponamento utilizado, os sais de carboxilato produzidos nas formas de realização são sais de cálcio ou amônio. A partir da fermentação, um caldo de fermentação líquido pode ser obtido, que é principalmente água e sais de carboxilato. Para outro tratamento, os sais de carboxilato podem ser desidratado nas Etapas 120A/120B. A desidratação pode ser realizada, por exemplo, usando processos ou sistemas descritos nas, mas não limitado às, Pat. U.S. N<sup>os</sup> 5.986.133, 7.251.944, e 7.328.591, e Pedido de Pat. U.S. N<sup>o</sup> 60/985.059. As descrições de certas formas de realização reconhecem que a desidratação pode produzir sais de carboxilato concentrados. Em algumas formas de realização, a água produzida pela etapa 120A/120B pode ser usada como uma entrada na etapa 110A/110B.

No sistema com base em cálcio 100A, os sais de carboxilato de cálcio podem sofrer conversão térmica em cetonas na etapa 125A. Os sistemas e processos para efetuar tal conversão térmica em cetonas são descritos, por exemplo, nas Pat. U.S. N<sup>os</sup> 6.043.392 e 6.262.313. Além disso, os ácidos carboxílicos podem ser recuperados dos sais na etapa 130A. A recuperação de ácidos carboxílicos pode ser efetuada via “mistura de ácido,” por exemplo, como descrito na, mas não limitado à, Pat. U.S. N<sup>o</sup> 6.395.926. Os ácidos carboxílicos ou cetonas resultantes podem ser depois enviadas a jusante para serem processadas na etapa 140A, como descrito nas FIGURAS 2 a 24, 27 e 28. Alternativa ou adicionalmente, a formação de cetonas usando, por exemplo, a conversão térmica como descrito nas FIGURAS 1A e 25 (Etapa 125A) pode ser integrada com o processamento a jusante apropriado como descrito nas FIGURAS 18 a 24, usando um gás de varredura como descrito na FIGURA 26. Cetonas/vapores de cetona também podem ser gerados pela passagem dos ácidos carboxílicos através de um leito catalítico, por exemplo, de óxido de zircônio.

No sistema com base em amônia 100B, os ácidos carboxílicos podem ser recuperados dos sais de carboxilato de amônio na etapa 130B. A

recuperação dos ácidos carboxílicos pode ser efetuada via “mistura de ácido,” por exemplo, como descrito no, mas não limitado ao, Pedido de Pat. U.S. Nº 11/456.653. Os ácidos carboxílicos resultantes podem ser enviados a jusante para serem processados na etapa 140B, como descrito nas FIGURAS 2 a 22, 27 e 28. Alternativa ou adicionalmente, os sais de carboxilato de amônio podem ser enviados diretamente a jusante para serem processados como descrito nas FIGURAS 29 a 42.

Tanto no sistema com base em cálcio 100A quanto no sistema com base em amônia 100B, hidrogênio pode ser adicionado às etapas 140A/140B como necessário. O hidrogênio pode ser gerado fora do local de trabalho e liberado (por exemplo, via tubulação ou outro dispositivo adequado), ou pode ser gerado no local a partir da gaseificação do resíduo, da reforma de vapor de gás natural, dos gases de hidrocarboneto residual gerados na conversão, ou de outros métodos adequados. Além disso, algum hidrogênio é produzido nas etapas de fermentação 110A/110B que pode ser recuperado em uma maneira similar como descrito no, mas não limitado ao, Pedido de Pat. U.S. Nº 11/948.506. As descrições de certas formas de realização reconhecem que hidrogênio altamente puro pode não ser requerido.

A FIGURA 2 mostra um diagrama de bloco de um sistema 200 para a conversão de ácidos carboxílicos para alcoóis, de acordo com uma forma de realização. Os ácidos carboxílicos 202 são esterificados pela reação com olefinas 204 em um reator de esterificação 220. Os ésteres resultantes 205 são hidrogenalisados para alcoóis 206 em um reator de hidrogenólise separado 222. Um porção de produto de álcool 206 pode ser desidratada para formar olefinas 204 em um reator de desidratação 224; o álcool remanescente 206 pode ser colhido como produto. Se desejado, os produtos de álcool 206 que saem do reator de hidrogenólise 222 podem ser separados pela destilação. Os alcoóis superiores podem ser desidratados para formar olefinas superiores (propileno e acima). As descrições de certas formas de realização reconhecem

que usando olefinas ao invés de alcoóis primários pode-se capacitar o reator de esterificação 220 para produzir éster sem produzir água.

A FIGURA 3 mostra uma descrição detalhada do sistema 200 para a conversão dos ácidos carboxílicos para alcoóis, de acordo com uma forma de realização. Nesta forma de realização, a corrente do ácido carboxílico 202 é dividida em duas porções 202a e 202b. A corrente 202a é enviada para o trocador de calor sensível 240, trocador de calor latente 241, e trocador de calor sensível 242, tal que a corrente 202a torna-se vapor superaquecido. A corrente 202b é enviada para o trocador de calor sensível 243, trocador de calor latente 244, e trocador de calor sensível 245, tal que a corrente 202b torna-se vapor superaquecido. As correntes de vapor do ácido carboxílico superaquecido 202a e 202b reagem com olefinas 204 no reator de esterificação 220 para formar ésteres 205. Em algumas formas de realização, o reator de esterificação 220 tem o seu próprio controle de temperatura. Os ésteres 205 reagem com hidrogênio em um reator de hidrogenólise 222 para produzir alcoóis 206. Em algumas formas de realização, o reator de hidrogenólise 222 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura.

A corrente de produto de álcool 206 é dividida em duas correntes 206a e 206b. A corrente 206a entra no expansor 246, onde a pressão é reduzida. O álcool de baixa pressão entra no reator de desidratação 224. As descrições de certas formas de realização reconhecem que diminuir a pressão no expansor 246 pode melhorar o desempenho de desidratação porque a desidratação tende a ocorrer em pressão mais baixa. Em algumas formas de realização, o reator de desidratação 224 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura. A corrente 206a (que compreende olefinas 206aa e água 206ab) que sai do reator de desidratação 224 pode ser depois comprimida no compressor 247 e entra no trocador de calor sensível 245 e trocador de calor latente 244, que esfriam a corrente e deixam a água 206ab condensar. A olefina 206aa e a água 206ab podem ser depois separadas no tanque 248. A

olefina 206aa é aquecida no trocador de calor sensível 245 de modo que ela possa entrar no reator de esterificação 220 como toda ou parte da olefina 204. A água 206ab que sai do tanque 248 é esfriada no trocador de calor sensível 243. Em algumas formas de realização, a água 206ab pode fluir através de  
5 uma turbina 249 como parte de um líquido de alta pressão 206ab' para recuperar a energia de expansão. O líquido 206ab' tem primariamente água, mas também pode ter alguns alcoóis porque a reação de desidratação no reator de desidratação 224 é reversível. Os alcoóis no líquido 206ab' são recuperados pela destilação na coluna 250 e retornados para a corrente de  
10 álcool 206.

A corrente 206b, que representa a porção do álcool que é recuperada como produto, é esfriada através do trocador de calor sensível 242, trocador de calor latente 241, e trocador de calor sensível 240. O espaço do gás no tanque 251 pode conter hidrogênio, que pode ser depois reciclado  
15 para o reator de hidrogenólise 222. Em algumas formas de realização, a corrente 206b pode fluir através de uma turbina 252 como parte de um líquido de alta pressão 206b' para recuperar a energia de expansão. O espaço do gás no tanque 253 pode conter hidrogênio, que é comprimido usando compressor 254. Uma porção deste pode ser retornada via linha 206bb para o reator de  
20 hidrogenólise 222.

A corrente de reciclo 206bb pode conter gases que não hidrogênio, que podem ser purgados via linha 206bb' em certas formas de realização para impedir o acúmulo dentro do sistema. Os gases purgados na linha 206bb' podem ser enviados para um separador para recuperar o  
25 hidrogênio, ou eles podem ser queimados para aquecer o processo. O reator de esterificação 220 e/ou o reator de hidrogenólise 222 podem operar em uma pressão mais alta (2000 a 4000 kPa), ao passo que o reator de desidratação 224 opera a uma pressão mais baixa (-20 a 500 kPa), de acordo com certas formas de realização. Na forma de realização ilustrada, o expansor 246

recupera energia da redução de pressão e permite que a mesma suplemente a energia usada pelo compressor 247.

Certos catalisadores, tais como zeólitos, exibem tanto atividade de hidrogenação (por exemplo, mas não limitado a, Minachev, Kh. M., Garanin, V. I., Kharlamov, V. V., Kapustin, M. A., "Hydrogenation of acetone on cationic forms of zeolites," Russian Chemical Bulletin 23(7), 1472-1475 (1974)) quanto promovem também a reação de olefinas e ácidos carboxílicos para produzir ésteres (por exemplo, mas não necessariamente limitado à, Patente U.S. 5.973.193). Portanto, de acordo com as descrições de certas formas de realização, tanto a hidrogenação quanto a esterificação para a fabricação de alcoóis podem ser realizadas em um único reator. A FIGURA 4 mostra um diagrama simplificado do sistema 200 com a conversão de ácidos carboxílicos para alcoóis que ocorrem em um único reator 221, de acordo com uma forma de realização. A FIGURA 5 mostra O sistema 200 detalhado descrito na FIGURA 3, mas com o reator de esterificação 220 e o reator de hidrogenólise 222 combinado em um único reator 221.

A FIGURA 6 mostra um diagrama de bloco de um sistema 600 ("Opção A") para a conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos, de acordo com uma forma de realização. Os ácidos carboxílicos 602 reagem com as olefinas 604 em um reator de esterificação 620 para formar ésteres 605. Os ésteres 605 reagem com hidrogênio em um reator de hidrogenólise 622 para formar o álcool 606. Uma porção da corrente do álcool 606 é enviada para o reator de desidratação 624 para produzir olefinas 604 e água. A porção remanescente da corrente do álcool 606 é enviada ao reator de oligomerização 626, onde a mesma forma hidrocarbonetos 608 e água.

A FIGURA 7 mostra uma descrição detalhada da Opção A de acordo com uma forma de realização. A corrente de ácido carboxílico 602 é dividida em duas porções, 602a e 602b. A corrente 602a é enviada para o trocador de calor sensível 640, trocador de calor latente 641, e trocador de

calor sensível 642, tal que a corrente 602a torna-se vapor superaquecido. A corrente 602b é enviada para o trocador de calor sensível 643, trocador de calor latente 644, e trocador de calor sensível 645, tal que a corrente 602b torna-se vapor superaquecido. Os ácidos carboxílicos 602a e 602b  
5 superaquecidos reagem com as olefinas 604 no reator de esterificação 620. Em algumas formas de realização, o reator de esterificação 620 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura. Os ésteres 605 reagem com hidrogênio em um reator de hidrogenólise 622 para produzir o álcool 606. Em algumas formas de realização, o reator de hidrogenólise 622 tem o seu próprio  
10 sistema de controle de temperatura.

A corrente de produto do álcool 606 é dividida em duas correntes 606a e 606b. A corrente 606a entra no expensor 646, onde a pressão é reduzida. O álcool de baixa pressão entra no reator de desidratação 624. Em algumas formas de realização, o reator de desidratação 624 tem o seu próprio  
15 sistema de controle de temperatura. A corrente 606a que sai do reator de desidratação 624 (que compreende as olefinas 606aa e água 606ab) pode ser depois comprimida no compressor 647 e entra no trocador de calor sensível 645 e trocador de calor latente 644, que esfria a corrente e deixa que a água 606ab se condense. A olefina 606aa e a água 606ab são separadas no tanque  
20 648. A olefina 606aa é aquecida no trocador de calor sensível 645 de modo que ela possa entrar no reator de esterificação 620 como parte da olefina 604. A água 606ab que sai do tanque 648 é esfriada no trocador de calor sensível 643. Em algumas formas de realização, a água 606ab pode fluir através de uma turbina 649 como parte de um líquido de alta pressão 606ab'. O líquido  
25 606ab' compreende primariamente água, mas também pode compreender um pouco de álcool porque a reação de desidratação no reator de desidratação 624 é reversível. Os alcoóis no líquido 606ab' são recuperados pela destilação na coluna 650 e são retornados para a corrente de álcool 606.

A corrente 606b é enviada ao reator de oligomerização 626.

Em algumas formas de realização, o reator de oligomerização 626 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura. O produto que sai do reator de oligomerização 626 é esfriado através do trocador de calor sensível 642, trocador de calor latente 641, e trocador de calor sensível 640. O tanque 651  
5 pode conter espécies não reagidas (por exemplo, olefinas de peso molecular baixo), que podem ser retornadas via 607 ao reator de oligomerização 626. Em formas de realização, a corrente 606b pode fluir através de uma turbina 652 como parte de um líquido de alta pressão 606b' para recuperar a energia de expansão. O tanque 653 pode conter espécies não reagidas, que são  
10 comprimidas usando o compressor 654 e retornados via 606bb ao reator de oligomerização 626. Os hidrocarbonetos são removidos do tanque 653 via 608.

As correntes de reciclo 607 e/ou 606bb podem conter gases não reativos, que podem ser purgados via linha 606bb' para impedir o  
15 acúmulo dentro do sistema. Os gases purgados podem ser enviados para um separador para recuperar os componentes reativos, ou podem ser queimados para aquecer o processo. O reator de esterificação 620, reator de hidrogenólise 622, e/ou reator de oligomerização 626 podem operar em uma pressão mais alta (3000 kPa), ao passo que o reator de desidratação 624 pode operar em  
20 uma pressão mais baixa (-20 a 500 kPa), de acordo com certas formas de realização. Na forma de realização ilustrada, o expensor 646 recupera energia da redução de pressão e permite que a mesma suplemente a energia usada pelo compressor 647.

Como com as FIGURAS 4 e 5, as FIGURAS 8 e 9 mostram a  
25 mesma configuração como nas FIGURAS 6 e 7, mas usando apenas um reator 621 para realizar a esterificação e hidrogenólise.

A FIGURA 10 mostra um diagrama de bloco de um sistema 1000 ("Opção B") para a conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos, de acordo com uma outra forma de realização. Os ácidos

carboxílicos 1002 reagem com as olefinas 1004 em um reator de esterificação 1020 para formar ésteres 1005. Os ésteres 1005 são hidrogenalisados para alcoóis 1006 em um reator de hidrogenólise 1022. A corrente de álcool 1006 é enviada para um reator de oligomerização 1026. Em algumas formas de realização, o reator de oligomerização 1026 opera com um tempo de residência que é curto o bastante para formar quantidades significantes de intermediários não reagidos (olefinas), que são separados dos produtos finais, hidrocarbonetos 1008 e água. Na forma de realização ilustrada, as olefinas 1004 são alimentadas de volta para o reator de esterificação 1020.

10 A FIGURA 11 mostra uma descrição detalhada da Opção B, de acordo com uma outra forma de realização. A corrente de ácido carboxílico 1002 é enviada para o trocador de calor sensível 1040, trocador de calor latente 1041, e trocador de calor sensível 1042, tal que a corrente do ácido carboxílico 1002 torna-se vapor superaquecido. Os ácidos carboxílicos superaquecidos 1002 reagem com as olefinas 1004 no reator de esterificação 1020 para produzir ésteres 1005. Em algumas formas de realização, o reator de esterificação 1020 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura. Os ésteres 1005 são enviados para o reator de hidrogenólise 1022 para produzir alcoóis 1006. Em algumas formas de realização, o reator de hidrogenólise 1022 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura.

20 A corrente de álcool 1006 é enviada para reator de oligomerização 1026. Em algumas formas de realização, o reator de oligomerização 1026 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura. O produto que sai do reator de oligomerização é esfriado através do trocador de calor sensível 1042, trocador de calor latente 1041, e trocador de calor sensível 1040. Em algumas formas de realização, a corrente 1006 pode fluir através de uma turbina 1052 como parte de um líquido de alta pressão 1006' para recuperar a energia de expansão. Em formas de realização, o tempo de residência no reator de oligomerização 1026 é curto o bastante de modo que

exista uma quantidade significativa de espécies não reagidas (por exemplo, olefinas de peso molecular baixo) no espaço de gás do tanque 1051, que pode ser depois fornecida ao reator de esterificação 1020. Similarmente, o tanque 1053 pode conter espécies não reagidas 1007, que podem ser comprimidas usando o compressor 1054 e enviadas para reator de esterificação 1020. Os hidrocarbonetos 1008 são removidos do tanque 1053.

A corrente de reciclo 1007 e/ou 1006bb podem conter gases não reativos, que podem ser purgados 1006bb' para impedir o acúmulo dentro do sistema. Os gases purgados podem ser enviados a um separador para recuperar os componentes reativos, ou podem ser queimados para aquecer o processo. Em certas formas de realização, o reator de esterificação 1020, o reator de hidrogenólise 1022, e o reator de oligomerização 1026 pode operar em uma pressão mais alta (3000 kPa).

AS FIGURAS 12 e 13 mostram as mesmas configurações como nas FIGURAS 10 e 11 mas usando apenas um único reator 1021 para realizar a esterificação e hidrogenólise.

A FIGURA 14 mostra um diagrama de bloco do sistema 1400 ("Opção C") para a conversão de ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos, de acordo com uma outra forma de realização. Os ácidos carboxílicos 1402 reagem com as olefinas 1404 em um reator de esterificação 1420 para formar ésteres 1405. Os ésteres 1405 são hidrogenalisados em alcoóis 1406 em um reator de hidrogenação 1422. A corrente de álcool 1406 é enviada para um reator de desidratação 1424 para produzir água e olefinas 1404. A corrente de olefinas 1404 é dividida em duas porções: uma corrente vai para o reator de esterificação 1420, e a outra vai para o reator de oligomerização 1426, que produz hidrocarbonetos 1408 e água. Porque apenas as olefinas 1404 estão sendo alimentadas ao reator de oligomerização 1426, nenhuma água deve ser produzida durante a oligomerização; entretanto, as descrições de algumas formas de realização reconhecem que um pouco de álcool pode ser esperado

na corrente de olefina que vai para o reator de oligomerização 1426. Na presença de hidrogênio (que permanece da hidrogenólise) e monóxido de carbono (que pode ser formado no reator de desidratação 1424), metanol e outros alcoóis podem ser formados no reator de oligomerização 1426; portanto, água pode se formar.

A FIGURA 15 mostra uma descrição detalhada da Opção C, de acordo com uma outra forma de realização. A corrente de ácido carboxílico 1402 é dividida em duas porções, 1402a e 1402b. A corrente 1402a é enviada para o trocador de calor sensível 1440, trocador de calor latente 1441, e trocador de calor sensível 1442, tal que a corrente 1402a torna-se vapor superaquecido. A corrente 1402b é enviada para o trocador de calor sensível 1443, trocador de calor latente 1444, e trocador de calor sensível 1445, tal que a corrente 1402b torna-se vapor superaquecido. Os ácidos carboxílicos superaquecidos 1402a e 1402b reagem com as olefinas 1404 no reator de esterificação 1420 para produzir ésteres 1405. Em formas de realização, o reator de esterificação 1420 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura. Os ésteres 1405 são enviados para o reator de hidrogenação 1422 para produzir os alcoóis 1406. Em formas de realização, o reator de hidrogenação 1422 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura.

A corrente de produto de álcool 1406 entra no expensor 1446, onde a pressão é reduzida. Os alcoóis de baixa pressão entram no reator de desidratação 1424. Em algumas formas de realização, o reator de desidratação 1424 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura. A corrente 1406 (que compreende olefinas 1406a e água 1406b) que sai do reator de desidratação 1424 é comprimida usando o compressor 1447 e entra no trocador de calor sensível 1445 e trocador de calor latente 1444, que esfria a corrente 1406 e permite que a água 1406b condense. As olefinas 1406a e a água 1406b são separadas no tanque 1448. As olefinas 1406a são reaquecidas

no trocador de calor sensível 1445. A olefina corrente 1406a é dividida em duas porções: 1406aa e 1406ab. A corrente 1406aa é enviada para reator de oligomerização 1426, e a corrente 1406ab é enviada para reator de esterificação 1420. A água 1406b que sai do tanque 1448 é esfriada no trocador de calor sensível 1443. Em formas de realização, a água 1406b flui através de uma turbina 1449 como parte de um líquido de alta pressão 1406b'. O líquido 1406b' compreende primariamente água, mas também pode compreender um pouco de álcool porque a reação no reator de desidratação 1424 é reversível. Os alcoóis no líquido 1406b' são recuperados pela destilação na coluna 1450 e são retornados para a corrente de álcool 1406.

O produto que sai do reator de oligomerização 1426 é esfriado através do trocador de calor sensível 1442, trocador de calor latente 1441, e trocador de calor sensível 1440. Em algumas formas de realização, a corrente 1406aa flui através de uma turbina 1452 como parte de um líquido de alta pressão 1406aa' para recuperar a expansão de energia. O espaço do gás no tanque 1451 pode conter espécies não reagidas (por exemplo, olefinas de peso molecular baixo), que são retornados ao reator de oligomerização 1426. Similarmente, o tanque 1453 pode conter espécies não reagidas, que são comprimidas usando o compressor 1454 e retornados ao reator de oligomerização 1426.

A corrente de reciclo pode conter gases não reativos, que podem ser purgados para impedir o acúmulo dentro do sistema. Os gases purgados podem ser enviados para um separador para recuperar os componentes reativos, ou eles podem ser queimados para aquecer o processo. O reator de esterificação 1420, o reator de hidrogenação 1422, e/ou o reator de oligomerização 1426 pode operar em uma pressão mais alta (3000 kPa), ao passo que o reator de desidratação 1424 opera em uma pressão mais baixa (-20 a 500 kPa), de acordo com certas formas de realização. Na forma de realização ilustrada, o expansor 1446 recupera energia da redução de pressão

e permite que a mesma suplemente a energia usada pelo compressor 1447.

As FIGURAS 16 e 17 mostram a mesma configuração como nas FIGURAS 14 e 15 mas usando um único reator 1421 para realizar a esterificação e hidrogenólise.

5 A FIGURA 18 mostra um diagrama de bloco de um sistema 1800 (“Opção A1”) para a conversão de cetonas ou ácidos carboxílicos diretamente para hidrocarbonetos no reator de oligomerização, de acordo com uma outra forma de realização. As cetonas ou ácidos carboxílicos 1802 alimentados em um reator de oligomerização 1826. Os produtos que saem do  
10 reator de oligomerização 1826 podem ser separados em um tanque 1851 em água, hidrocarbonetos 1808, e produtos gasosos. Em algumas formas de realização, o produto gasoso pode representar 30 a 40 % dos produtos que saem do reator de oligomerização 1826. O produto gasoso pode ser queimado para aquecer o processo ou reformados em hidrogênio em um reformador  
15 1823 usando tecnologia padrão (por exemplo, reforma de vapor, oxidação parcial, ou outros sistemas e métodos adequados). O hidrogênio pode ser usado para converter uma porção das cetonas ou ácidos carboxílicos 1802 em alcoóis 1806 em um reator de álcool 1821; estes alcoóis 1806 podem ser depois enviados ao reator de oligomerização 1826.

20 Se cetonas são usadas como a alimentação, então a hidrogenação pode ser muito direta usando catalisador de hidrogenação apropriada (por exemplo, níquel de Raney, platina, cromito de sódio, ou outro catalisador de hidrogenação adequado). Se ácidos carboxílicos são usados como a alimentação, então a produção de álcool 1821 pode incluir um dos  
25 processos descritos nas FIGURAS 2 até 5. Os detalhes do processo podem ser similares a aqueles descritos nas FIGURAS 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 e 17, que usam trocadores de calor sensíveis e latentes apropriado para aquecer e esfriar as correntes de processo, assim como compressores e expansores para manipular a pressão. Estes detalhes não são repetidos.

A FIGURA 19 mostra um diagrama de bloco de um sistema 1900 (“Opção B1”) para a conversão de cetonas ou ácidos carboxílicos diretamente para hidrocarbonetos no reator de oligomerização. Esta forma de realização incorpora um separador 1825 (por exemplo, absorção de pressão  
5 oscilante, membranas, destilação criogênica) na Opção A1 para recuperar as olefinas 1804 da corrente gasosa e retorná-las para o reator de oligomerização 1826 ao invés de enviá-las para o reformador 1823.

A FIGURA 20 mostra um diagrama de bloco de um sistema 2000 (“Opção A2”) para a conversão de cetonas ou ácidos carboxílicos  
10 diretamente para hidrocarbonetos. Esta forma de realização modifica a Opção A1 pela incorporação da produção de álcool (por exemplo, hidrogenação) e mecanismos de oligomerização em um único reator 1827. As descrições de certas formas de realização reconhecem que, porque os mesmos catalisadores utilizados para a oligomerização são conhecidos efetuar também a  
15 hidrogenação (por exemplo, Patente U.S. 3.894.107 e Minachev, Kh. M., Garanin, V. I., Kharlamov, V. V., Kapustin, M. A., “Hydrogenation of acetone on cationic forms of zeolites,” Russian Chemical Bulletin 23(7), 1472-1475 (1974)), as cetonas ou os ácidos carboxílicos e hidrogênio podem ser alimentados diretamente ao mesmo reator, evitando assim que se tenha um  
20 reator de hidrogenação separado e outros equipamentos necessários para a geração de álcool.

A FIGURA 21 mostra um diagrama de bloco de um sistema 2100 (“Opção B2”) para a conversão de cetonas ou ácidos carboxílicos diretamente para hidrocarbonetos. Esta forma de realização modifica a Opção  
25 B1 pela incorporação da produção de álcool (por exemplo, hidrogenação) e mecanismos de oligomerização em um único reator 1827. As descrições de certas formas de realização reconhecem que, porque os mesmos catalisadores utilizados para a oligomerização são conhecidos efetuar também a hidrogenação, as cetonas ou os ácidos carboxílicos e hidrogênio podem ser

alimentados diretamente ao mesmo reator, evitando assim que se tenha um reator de hidrogenação separado e outro equipamento necessário para a geração de álcool.

A FIGURA 22 mostra um diagrama de fluxo do processo detalhado de um sistema 2200 para a conversão direta de ácidos carboxílicos ou cetonas para hidrocarbonetos usando um único reator tanto para a hidrogenação quanto para a oligomerização (com base na Opção A2 da FIGURA 20 e Opção B2 da FIGURA 21) de acordo com uma forma de realização. O ácido carboxílico ou cetona corrente 2202 é enviada (por exemplo, via bomba de alimentação 2203) para o trocador de calor sensível 2240, trocador de calor latente 2241, e trocador de calor sensível 2242, tal que a corrente 2202 torna-se vapor superaquecido. Os ácidos carboxílicos ou cetonas superaquecidos e hidrogênio são enviados para o reator de hidrogenação/oligomerização 2227. Em algumas formas de realização, o reator de hidrogenação/oligomerização 2227 tem o seu próprio sistema de controle de temperatura. O produto que sai do reator de hidrogenação/oligomerização 2227 é esfriado através do trocador de calor sensível 2242, trocador de calor latente 2241, e trocador de calor sensível 2240. Em algumas formas de realização, este líquido de alta pressão flui através de uma turbina 2252 como parte de um líquido de alta pressão 2202' para recuperar a energia de expansão. Pode haver espécies não reagidas (por exemplo, olefinas de peso molecular baixo) no espaço do gás do tanque 2251, que podem ser recicladas para reator de hidrogenação/oligomerização 2227. Similarmente, o tanque 2253 pode conter espécies não reagidas, que podem ser comprimidas usando o compressor 2254 e enviadas de volta para o reator de hidrogenação/oligomerização 2227. Os hidrocarbonetos 2208 podem ser removidos do tanque 2253.

A corrente de reciclo pode conter gases não reativos, que podem ser purgados para impedir o acúmulo dentro do sistema. Os gases

purgados podem ser enviados para um separador para recuperar os componentes reativos, ou eles podem ser queimados para aquecer o processo ou reformados em hidrogênio. O reator de hidrogenação/oligomerização 2227 pode operar em uma pressão mais alta (3000 kPa), de acordo com certas formas de realização.

A FIGURA 23 mostra um diagrama de bloco para uma forma de realização de um sistema 2300 que diretamente converte cetonas para hidrocarbonetos, que corresponde a um dos caminhos mostrados na FIGURA 1A. Na forma de realização ilustrada, a biomassa 2370 é opcionalmente pré-tratada 2380 para realçar a biodegradabilidade usando cal (por exemplo, usando, mas não limitado ao, pré-tratamento com cal descrito nas, mas não limitado às, Pat. U.S. Nº 5.693.296 e 5.865.898, e Pedidos de Pat. U.S. Nºs 60/423.288 e 60/985.059). Depois, a biomassa pré-tratada 2370 é diretamente fermentada no fermentador 2382, criando sais de carboxilato 2372 (por exemplo, como descrito na, mas não limitado à, Pat. U.S. Nº 5.962.307 e Pedidos de Patente U.S. Nºs 11/298.983 e 11/456.653). Os sais de carboxilato resultantes 2372 são desidratados e, como um resultado, concentrados (por exemplo, usando processos ou sistemas descritos nas, mas não limitado às, Pat. U.S. Nºs 5.986.133, 7.251.944 e 7.328.591 e Pedido de Pat. U.S. Nº 60/985.059) em um concentrador 2384. Os sais concentrados são convertidos para cetonas 2302 (por exemplo, usando os processos ou sistemas descritos nas, mas não limitado às, Pat. U.S. Nºs 6.043.392 e 6.262.313) no reator de cetona 2386. As cetonas 2302 podem ser diretamente convertidas para hidrocarbonetos 2308 e alcoóis 2306 em uma maneira similar aos processos descritos nas FIGURAS 18 a 22. Entretanto, na forma de realização ilustrada, os gases 2329 do reator de oligomerização 2326 são direcionados para o fermentador 2382, por exemplo, através do tanque 2351. No fermentador 2382, as espécies biologicamente ativas (por exemplo, hidrogênio e monóxido de carbono) são convertidas para os sais de carboxilato 2372. O dióxido de

carbono é removido dos gases energéticos (por exemplo, hidrogênio, metano) 2330' que sai do fermentador 2382 no gás de saída do fermentador 2330 via um separador 2325 usando métodos padrão (por exemplo, absorção de amina, membranas, criogênicos). Os gases energéticos 2330' são enviados para um reformador 2323 para produzir hidrogênio para o reator de álcool 2321. Toda ou uma porção (2310) da água 2331 que sai do reator de oligomerização 2326 pode ser usada no reformador 2323, por exemplo depois da separação no tanque 2351.

A FIGURA 24 mostra um diagrama de bloco de um sistema 2400 que diretamente converte as cetonas para hidrocarbonetos, que corresponde a um dos caminhos mostrados na FIGURA 1A, de acordo com uma forma de realização. Esta forma de realização modifica o sistema 2300 pela incorporação de mecanismos de produção de álcool (por exemplo, hidrogenação) e oligomerização em um único reator 2327, tanto com as cetonas quanto o hidrogênio alimentados a este reator.

Como mencionado e indicado na FIGURA 1, em formas de realização, a biomassa pode ser convertida para hidrocarbonetos usando um sistema com base em cálcio. Por intermédio deste processo, a produção de cetona a partir dos sais de carboxilato é integrada com a conversão subsequente das cetonas para alcoóis e hidrocarbonetos. A FIGURA 25, um subconjunto da FIGURA 1, é um diagrama de bloco que mostra a conversão de biomassa completa para sistemas com base em cálcio, de acordo com uma forma de realização. A primeira etapa no processo é o pré-tratamento (por exemplo, mas não limitado ao, pré-tratamento com cal). Tal pré-tratamento com cal é descrito nas, por exemplo, mas não limitado às, Pat. U.S. N<sup>os</sup> 5.693.296 e 5.865.898 assim como nos Pedidos de Pat. U.S. N<sup>o</sup> 60/423.288 e 60/985.059. Tal pré-tratamento é opcional se a biomassa bruta é suficientemente digerível. A biomassa digerível é depois diretamente fermentada aos sais de carboxilato. Tal fermentação pode ser realizada como

descrito, por exemplo na, mas não limitado à, Pat. U.S. Nº 5.962.307 e Pedidos de Pat. U.S. Nºs 11/298.983 e 11/456.653. Da fermentação, um caldo de fermentação líquido é obtido, que compreende principalmente água e os sais de carboxilato. Para outro tratamento, os sais de carboxilato podem ser concentrados, por exemplo, mas não limitado à, via desidratação 120A como descrito nas Pat. U.S. Nºs 5.986.133, 7.251.944 e 7.328.591 e Pedido de Pat. U.S. Nº 60/985.059. No caso que é correntemente considerado, onde os sais de carboxilato de cálcio foram criados, tais sais de carboxilato de cálcio podem ser termicamente convertidos 125A em cetonas. Tal conversão térmica pode ser realizada, por exemplo, mas não limitado à, como descrito na Pat. U.S. Nº 6.262.313. As cetonas também podem ser geradas pela passagem dos ácidos carboxílicos através de um leito catalítico, por exemplo, de óxido de zircônio. As cetonas resultantes podem ser enviadas a jusante para serem processadas como descrito acima com respeito às FIGURAS 18 a 24. Assim, em tais formas de realização, o processamento a jusante apropriado 140A' pode ser realizado como descrito nas FIGURAS 18 a 24.

As cetonas produzidas em um reator de cetona pela destilação a seco dos sais de carboxilato devem ser removidas e esfriadas rapidamente para evitar degradação. Os métodos da técnica anterior utilizam um vácuo para reduzir o tempo de residência no reator de cetona, requerendo equipamento de vácuo e resfriamento. Por exemplo, na Pat. U.S. Nº 6.262.313, os sais de carboxilato são termicamente convertidos para cetonas, aquecendo-se sob vácuo e condensação e recuperação subsequentes. Como mencionado, o vácuo e a condensação ajuda a aumentar os rendimentos removendo-se rapidamente as cetonas da zona de reação quente, evitando assim a degradação, entretanto, a evitação de tais condições de vácuo pode ser mais economicamente desejável.

Esta mesma meta para evitar a degradação da cetona pode ser realizada usando-se um gás de varredura, que elimina o principal associado

com a manutenção de um vácuo e o superdimensionamento de resfriadores. Em formas de realização, um reator de cetona é integrado com operações unitárias a jusante para produzir alcoóis e hidrocarbonetos (por exemplo, como descrito nas FIGURAS 18 a 24) utilizando um gás de varredura. A FIGURA 26 é um diagrama de bloco que mostra um sistema 100A” que incorpora o uso de gás de varredura e a introdução direta de vapores de cetona a partir do reator de cetona para as operações unitárias a jusante, de acordo com uma forma de realização;

Como mostrado na FIGURA 26, o vácuo caro e os resfriadores superdimensionados podem ser evitados pela introdução de um gás de varredura 121. Nesta forma de realização, os sais de carboxilato de cálcio 124 são introduzidos no reator de cetona 125B junto com o gás de varredura 121. A condensação de cetonas pode ser evitada se os vapores de cetona quente 126A que saem do reator de cetona 125B são esfriados, por exemplo via trocador de calor 127A para evitar a degradação e os vapores de cetona esfriados 126B são enviados para a operação unitária seguinte 140’, como descrito nas FIGURAS 18 a 24 acima. Desta maneira, as cetonas produzidas a partir da destilação seca de sais de carboxilato podem ser diretamente enviadas para a conversão em álcool ou gasolina sem a necessidade para condensação, economizando assim capital nos equipamentos de condensação, aquecimento, e vaporização a jusante. Porque o gás de varredura rapidamente remove as cetonas formadas no reator de cetona 125B, economias de capital substanciais são esperadas pela eliminação de equipamento de vácuo e resfriamento necessários para remover e condensar as cetonas de baixa pressão, que foram requeridas pelos esquemas de vácuo anteriores.

Deve ser mencionado que o uso do gás de varredura e a introdução direta dos vapores de cetona a partir do reator de cetona para as operações unitárias a jusante podem ser usados juntos ou podem ser utilizados independentemente. Quando os vapores de cetona do reator de cetona 125B

são enviados diretamente para a conversão a jusante 140', com ou sem a ajuda de um gás de varredura, a bomba de alimentação 2203, o trocador de calor sensível 2240, e o trocador de calor latente 2241 mostrados na FIGURA 22 podem não se mais utilizados ou necessários. Porque os vapores de cetona do reator de cetona 125B diretamente reagem nas operações unitárias a jusante 140', economia de capital substancial pode ser realizada eliminando-se o equipamento de condensação, periféricos, e equipamento a jusante necessário para revaporizar cetonas, que foram requeridas pelos processos de vácuo da técnica anterior. Reagir os vapores de cetona diretamente em hidrocarboneto ou alcoóis também pode reduzir perdas de material típicas quando operações unitárias separadas são utilizadas, tais como condensação. Além disso, evitar aquecer ou esfriar líquido pode permitir eficiências de energia mais altas.

Outros além de oxidantes (por exemplo, oxigênio), muitos gases podem ser utilizados como gás de varredura. Se a opção do gás de varredura é praticada e é desejado condensar as cetonas, um gás de varredura de condensação pode ser utilizado, para minimizar/evitar a perda de vapores de cetonas que pode ocorrer com um gás de varredura não condensante, tal como nitrogênio. Um exemplo de um tal gás de varredura de condensação é vapor. Simulações com HYSYS sugerem que virtualmente nenhuma cetona é perdida quando vapor é usado como o gás de varredura. O vapor tem a vantagem adicionada de que, quando hidrocarbonetos são o produto final, quando o vapor condensa, o mesmo é imiscível com os hidrocarbonetos e é facilmente separados destes.

Como mencionado, o gás de varredura pode ser qualquer gás outro que não oxidantes (por exemplo, oxigênio), mas o uso de hidrogênio pode ser desejado em casos onde hidrogênio é usado a jusante para hidrogenar algumas ou todas as cetonas. Assim, quando da produção de alcoóis ou hidrocarbonetos, hidrogênio é um gás de varredura desejável porque também é um reagente. Para manter uma pressão parcial baixa de cetonas no reator de

cetona 125B, podem ser desejável reciclar quantidades substanciais de hidrogênio. Em tais formas de realização, o gás 122 do processamento a jusante 140A' pode ser reciclado para o reator de cetona 125B. O gás de reciclo 122 pode ser passado através do trocador de calor 127B em  
5 contracorrente para o reciclo para o reator de cetona 125B.

A literatura descreve o uso de gás de varredura de nitrogênio (Ardagh, E. G. R., Barbour, A. D., McClellan, G. E., e McBride, E. W. (1924). Distillation of acetate of lime, Industrial and Engineering Chemistry, 16, 1133-1139). Entretanto, o nitrogênio é tanto inerte quanto não  
10 condensável. De acordo com esta descrição, um gás de varredura reativo (por exemplo, hidrogênio) ou condensável (por exemplo, vapor) é utilizado.

Quando gás de varredura é utilizado, uma consideração importante é se a conversão de hidrocarboneto ocorre na mesma pressão como o reator de cetona, isto é, pressões de vácuo até 1 atm. Experimentos  
15 têm mostrado que a conversão com hidrocarboneto de cetonas e alcoóis secundários em zeólito H-ZSM-5 é praticável a 1 atm. Em tal caso, vapores são enviados diretamente para a operação unitária a jusante depois de esfriamento e aquecimento suficientes. Se, entretanto, a pressão desejada no processamento a jusante 140A' é mais alta, um compressor 128 pode ser  
20 usado. Se gás de varredura está sendo reciclado, um expensor 129 e/ou um trocador de calor 127B em contracorrente podem ser usados, por exemplo, para melhorar a eficiência de energia.

Se a pressão e temperatura das reações de conversão de cetona e conversão de hidrocarboneto forem similares, um método mais simples  
25 pode ser implementado. Neste caso, o catalisador pode ser colocado nos orifícios de exaustão do reator de cetona 125B de modo que as cetonas reajam quando da saída do reator de cetona 125B.

Em algumas destas formas de realização e algumas operações unitárias a jusante para a conversão de cetonas em hidrocarbonetos, um leito

de catalisador duplo pode ser utilizado, onde um catalisador de hidrogenação (por exemplo, cromito de sódio) é carregado na primeira parte do reator, seguido pelo catalisador de desidratação/oligomerização (por exemplo, zeólito H-ZSM-5). Este leito de catalisador duplo pode servir para possibilitar a conversão de toda ou da maioria das cetonas para alcoóis, aumentando assim os rendimentos e permitir quanto a produção de hidrocarbonetos mais desejáveis. Um leito de catalisador duplo pode ser assim utilizado onde um catalisador de hidrogenação é primeiro usado que converte toda ou parte das cetonas para alcoóis, e é seguido por um catalisador de desidratação/oligomerização que converte os alcoóis e/ou cetonas para hidrocarbonetos. Alternativamente, um catalisador de zeólito pode ser modificado para incorporar o catalisador de hidrogenação (por exemplo, platina) diretamente nos seus poros. Utilizar dois catalisadores diferentes no mesmo leito pode reduzir custos de equipamento capital e, pela combinação de duas reações em um reator, pode-se também minimizar as perdas de material.

Em muitos casos, os produtos de hidrocarboneto que saem do reator de oligomerização contêm quantidades significantes de olefinas. Em formas de realização, estes produtos condensados, que são substancialmente isentos de água, são enviados para um outro reator de oligomerização (ou reciclados para o reator de oligomerização) aumentando deste modo o comprimento da cadeia do produto de hidrocarboneto final.

A FIGURA 27 mostra um diagrama de bloco de um sistema 2500 que diretamente converte ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos, que corresponde a um dos caminhos mostrados nas FIGURAS 1A e 1B, de acordo com uma forma de realização. Esta forma de realização modifica o sistema 2300 da FIGURA 23 pela conversão dos ácidos carboxílicos 2302 (ao invés de cetonas) diretamente nos hidrocarbonetos 2308. As etapas de processo são similares àquelas descritas no sistema 2300, exceto que os sais de carboxilato são convertidos para os ácidos carboxílicos (por exemplo, via “mistura de

ácido,” descrito na, mas não limitado à, Pat. U.S. Nº 6.395.926 ou Pedido de Patente U.S. Nº 11/456.653) usando um sistema de recuperação de ácido 2388.

5 A FIGURA 28 mostra um diagrama de bloco de um sistema 2600 que diretamente converte ácidos carboxílicos para hidrocarbonetos, que corresponde a um dos caminhos mostrados nas FIGURAS 1A e 1B, de acordo com uma forma de realização. Esta forma de realização modifica o sistema 2500 da FIGURA 27 pela incorporação da produção de álcool (por exemplo, hidrogenação) e mecanismos de oligomerização em um único reator 2327, 10 tanto com os ácidos carboxílicos quanto o hidrogênio sendo alimentados neste reator.

A FIGURA 29 mostra um diagrama de bloco de um sistema 2700 para a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos de acordo com uma forma de realização. A forma de 15 realização modifica a Opção A1 da FIGURA 18 pela alimentação dos sais de carboxilato de amônio 2702 (sólidos, como uma pasta fluida e/ou em solução) ao sistema 2700. Os sais de carboxilato de amônio 2702 são sais voláteis, que quando completamente vaporizados são decompostos em amônia e ácidos carboxílicos. Alguns outros produtos, tais como amidas, também podem se 20 formar. Na FIGURA 29, uma porção dos sais de carboxilato de amônio 2702 pode ser enviada para um reator de álcool 2721, que converte os sais de carboxilato de amônio 2702 em alcoóis 2706. As descrições de certas formas de realização reconhecem que a conversão de alguns dos sais de carboxilato de amônio 2702 pode permitir que o sistema 2700 leve vantagem do 25 hidrogênio disponível do reformador 2723. Tal conversão para alcoóis pode ser feita, por exemplo, usando-se o processo descrito no, mas não limitado ao, Pedido de Pat. U.S. Nº 11/456.653; em uma outra forma de realização, estes podem ser convertidos para ácidos carboxílicos primeiro (por exemplo, como descrito no, mas não limitado ao, Pedido de Patente Nº 11/456.653) e depois

convertida para alcoóis (por exemplo, como descrito nas FIGURAS 2 a 5). Os detalhes do processo são similares a aqueles descritos nas FIGURAS 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 e 17, que usaram trocadores de calor sensíveis e latentes apropriados para aquecer e esfriar as correntes de processo, assim como compressores e expansores para manipular a pressão. Estes detalhes não são repetidos.

Depois que os sais de carboxilato de amônio são vaporizados e entram no reator de oligomerização 2726, apenas o ácido carboxílico é convertido em hidrocarbonetos 2708. A amônia 2709 passa não reagida. Tal observação foi observada por Butter *et al.* (Pat. U.S. Nº 3.894.107), que passou compostos contendo nitrogênio através de um catalisador de zeólito H-ZSM-5 e obteve hidrocarbonetos e amônia não reagida como produtos. Sob certas condições, tais como aquelas demonstradas em alguns dos exemplos que acompanham as FIGURAS 43 a 50, a amônia pode reagir para formar outros compostos valiosos, tais como acetonitrila.

No sistema 2700, a amônia 2709 deve ser recuperada dos produtos. Primeiro, um pouco da amônia 2709 estará em solução na água gerada; portanto, um separador 2756 (por exemplo, um tanque de vaporização) pode ser utilizado para separar a água 2710 da amônia 2709. Além disso, um pouco da amônia pode acabar nos gases que saem do reator de oligomerização 2726. Para remover a amônia da corrente de gás, um separador de amônia 2755 pode ser utilizado. Por exemplo, um leito empacotado com absorvente ácido sólido que ligará a amônia reversivelmente, seguido pela dessorção da amônia uma vez que o leito esteja saturado (tendo-se duas ou mais destas unidades operando em paralelo, o processo pode oscilar do ciclo de absorção para o ciclo de dessorção assim removendo continuamente a amônia da corrente). Os gases isentos de amônia 2757 podem ser depois enviados para serem queimados para aquecer o processo e/ou podem ser enviados para o reformador 2723 para produzir

hidrogênio, como mostrado na FIGURA 29. O hidrogênio produzido pode ser utilizado no reator de álcool 2721. Em formas de realização, a amônia 2709 também é liberada e recuperada na unidade de produção de álcool 2721.

5 A FIGURA 30 mostra um diagrama de bloco de um sistema 2800 para a conversão de sais de carboxilato de amônio diretamente para hidrocarbonetos no reator de oligomerização. A forma de realização modifica a Opção B1 da FIGURA 19 pela alimentação dos sais de carboxilato de amônio 2802 ao sistema 2800, assim como incorpora um separador 2825 (por exemplo, absorção oscilante de pressão, membranas, destilação criogênica) no sistema 2700 da FIGURA 29 para recuperar olefinas 2804 da corrente gasosa e retorná-las para o reator de oligomerização 2826 ao invés de enviá-las para o reformador 2823.

15 A FIGURA 31 mostra um diagrama de bloco de um sistema 2900 para a conversão de sais de carboxilato de amônio diretamente para hidrocarbonetos. A forma de realização modifica a Opção A2 da FIGURA 20 pela alimentação de sais de carboxilato de amônio 2902 ao sistema 2900, assim como incorpora os processos de oligomerização e hidrogenação do sistema 2700 em um único reator 2927. As descrições de certas formas de realização reconhecem que, porque os mesmos catalisadores utilizados para a oligomerização são conhecido efetuar também a hidrogenação (por exemplo, Pat. U.S. Nº 3.894.107, Minachev, Kh. M., Garanin, V. I., Kharlamov, V. V., Kapustin, M. A., "Hydrogenation of acetone on cationic forms of zeolites," Russian Chemical Bulletin 23(7), 1472-1475 (1974), os sais de carboxilato de amônio e hidrogênio podem ser alimentados diretamente ao mesmo reator, evitando assim a necessidade quanto a um reator de hidrogenação separado e outro equipamento usado para a geração de álcool.

25 A FIGURA 32 mostra um diagrama de bloco de um sistema 3000 para a conversão de sais de carboxilato de amônio diretamente para hidrocarbonetos. A forma de realização modifica a Opção B2 da FIGURA 21

pela alimentação de sais de carboxilato de amônio 3002 ao sistema 3000, assim como incorpora os processos de oligomerização e hidrogenação do sistema 2800 em um único reator 3027. As descrições de certas formas de realização reconhecem que, porque os mesmos catalisadores utilizados para a  
5 oligomerização são conhecidos efetuar também a hidrogenação, os sais de carboxilato e hidrogênio podem ser alimentados diretamente ao mesmo reator, evitando assim a necessidade quanto a um reator de hidrogenação separado e outro equipamento usado para a geração de álcool.

A FIGURA 33 mostra um diagrama de fluxo do processo  
10 detalhado de um sistema 3100 para a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio (sólido, como uma pasta fluida e/ou em solução) para hidrocarbonetos usando um único reator tanto para hidrogenação quanto oligomerização (com base nas Opções A2 e B2 ilustradas nas FIGURAS 31 e 32) de acordo com uma forma de realização. A corrente de carboxilato de  
15 amônio 3102 é enviada para o trocador de calor sensível 3140, trocador de calor latente 3141, e trocador de calor sensível 3142, tal que a corrente 3102 torna-se vapor superaquecido. Esta corrente superaquecida e hidrogênio são enviados para o reator de hidrogenação/oligomerização 3127. Em algumas formas de realização, o reator de hidrogenação/oligomerização 3127 tem o  
20 seu próprio sistema de controle de temperatura. O produto que sai do reator de hidrogenação/oligomerização 3127 é esfriado através do trocador de calor sensível 3142, trocador de calor latente 3141, e trocador de calor sensível 3140. Em algumas formas de realização, este líquido de alta pressão flui através de uma turbina 3152 como parte de um líquido de alta pressão 3102'  
25 para recuperar a energia de expansão. Pode haver espécies não reagidas (por exemplo, olefinas de peso molecular baixo) no espaço do gás do tanque 3151, que podem ser depois recicladas para o reator de hidrogenação/oligomerização 3127. Similarmente, o tanque 3153 pode conter espécies não reagidas, que podem ser comprimidas usando o compressor 3154

e enviadas de volta para o reator de hidrogenação/oligomerização 3127.

A corrente de reciclo pode conter gases não reativos, que podem ser purgados para impedir o acúmulo dentro do sistema. Os gases purgados podem ser enviados para um separador para recuperar os componentes reativos, ou eles podem ser queimados para aquecer o processo ou reformados em hidrogênio. O reator de hidrogenação/oligomerização 3127 pode operar a uma pressão mais alta (3000 kPa), de acordo com certas formas de realização.

Antes que a corrente de gás dos tanques 3151 e 3153 seja retornada para o reator de hidrogenação/oligomerização 3127, ou antes que um pouco dela seja purgado, a amônia 3109 pode ser removida nesse ponto pela passagem da mesma através de um separador de amônia 3155. Por exemplo, um leito empacotado com absorvente ácido sólido que reversivelmente ligará a amônia pode ser utilizado, seguido pela dessorção da amônia uma vez que o leito esteja saturado; em algumas formas de realização, tendo-se duas ou mais destas unidades operando em paralelo, o processo pode oscilar do ciclo de absorção para o ciclo de dessorção, removendo assim continuamente a amônia da corrente. Além disso, a água 3110 que é separada do hidrocarboneto 3108 e a corrente de gás no tanque 3153 pode conter um pouco de amônia, que é separado da água, por exemplo, aumentando-se a sua temperatura usando vapor no trocador de calor sensível 3157 e depois enviando a corrente para o tanque 3156 (por exemplo, tanque de vaporização), permitindo que a amônia 3109 seja recuperada na fase de vapor, enquanto que a água isenta de amônia é recuperada na fase líquida. Alternativamente, um removedor de vapor também podem ser usado tirar a amônia da água.

A FIGURA 34 mostra um diagrama de bloco de uma forma de realização de um sistema 3200 para um processo que diretamente converte sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos, que corresponde a um

dos caminhos mostrados na FIGURA 1B. Na forma de realização ilustrada, a biomassa 3270 é opcionalmente pré-tratada em 3280 para realçar a biodegradabilidade (por exemplo, usando, mas não limitado ao, pré-tratamento com cal descrito nas, mas não limitado às, Pat. U.S. Nº 5.693.296 e 5.865.898, e Pedidos de Pat. U.S. Nºs 60/423.288 e 60/985.059). Subsequentemente, a biomassa pré-tratada 3270 é diretamente fermentada em 3282 para os sais de carboxilato de amônio 3202 (por exemplo, como descrito nos, mas não limitado aos, Pedidos de Pat. U.S. Nºs 11/298.983 e 11/456.653). Os sais de carboxilato de amônio 3202 resultantes são desidratados em uma unidade de desidratação 3284. Como um resultado, os sais de carboxilato 3202 são concentrados (por exemplo, usando os processos ou sistemas descritos nas, mas não limitado às, Pat. U.S. Nºs 5.986.133, 7.251.944 e 7.328.591 e Pedido de Pat. U.S. Nº 60/985.059). Os sais de carboxilato de amônio 3202 podem ser diretamente convertidos para hidrocarbonetos 3208 e alcoóis 3206, em uma maneira similar aos processos descritos nas FIGURAS 29 a 33. Entretanto, nesta forma de realização, os gases 3229 que saem do reator de oligomerização 3226 são direcionados ao fermentador 3282, depois da separação de hidrocarbonetos 3208 e água 3231 no tanque 3251. No fermentador 3282, as espécies biologicamente ativas (por exemplo, hidrogênio e monóxido de carbono) e espécies de tamponamento (por exemplo, a amônia) são convertidas aos sais de carboxilato de amônio 3202. Os gases energéticos 3230' (por exemplo, hidrogênio e/ou metano) que saem do fermentador 3282 são separados do dióxido de carbono no gás que sai do fermentador 3230 usando métodos padrão (por exemplo, absorção em amina, membranas, criogênicos). Os gases energéticos 3230' são enviados para um reformador 3223 para produzir hidrogênio para o produtor de álcool 3221. A amônia 3209 recuperada da água que sai da reação de oligomerização 3226 (por exemplo, usando um tanque 3256) e do produtor de álcool 3221 é enviada de volta para o fermentador 3282, via um leito empacotado 3258 em

que a mesma é contatada com dióxido de carbono do separador 3225. Isto produz bicarbonato de amônio, que possibilita o controle mais fácil do pH no fermentador 3282. Mostrados em linhas pontilhadas, seria desejado remover a amônia pré-enviada na corrente de gás 3229 que é gerada a partir do reator de oligomerização 3226 (por exemplo, para permitir melhor controle do pH na fermentação); assim, um separador de amônia 3255 (por exemplo, leitos empacotados com um absorvente ácido sólido) pode ser utilizado. A amônia 3209' recuperada deste gás junta-se com a amônia 3209 da água 3231 que sai do reator de oligomerização 3255 e a amônia 3209'' do reator de álcool 3221 e é enviada para o leito empacotado 3258' para ser convertida em bicarbonato de amônio para controlar o pH na fermentação. A água 3210 que sai do reator de oligomerização 3226 pode ser usada no reformador 3223 depois que a amônia 3209 foi removida da mesma.

A FIGURA 35 mostra um sistema 3300 que diretamente converte sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos, que corresponde a um dos caminhos mostrados na FIGURA 1B, de acordo com uma forma de realização. Esta forma de realização modifica o sistema 3200 pela incorporação da produção de álcool (por exemplo, hidrogenação) e mecanismos de oligomerização em um único reator 3327, tanto com os sais de carboxilato de amônio quanto o hidrogênio sendo alimentados a este reator.

As FIGURAS 36 até 42 mostram os sistemas 3400 a 4000 para a conversão direta dos sais de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos de acordo com várias formas de realização. Os sistemas 3400 a 4000 modificam os sistemas 2700 a 3300 das FIGURAS 29 a 35 pela remoção e recuperação da amônia a partir da corrente de carboxilato de amônio antes de entrar na unidade de oligomerização. Para remover a amônia da corrente de gás, um separador de amônia 3455/3555/3655/ 3755/3855/3955/4055 pode ser utilizado. Por exemplo, um leito empacotado com absorvente ácido sólido

pode ser usado para ligar a amônia reversivelmente. Depois, uma vez que o leite esteja saturado, a amônia é dessorvida. Em algumas formas de realização, tendo-se duas ou mais destas unidades operando em paralelo, o processo pode oscilar do ciclo de absorção para o de dessorção, removendo assim continuamente a amônia da corrente.

As reações de esterificação, hidrogenólise, e oligomerização são exotérmicas; portanto, é possível que algum esfriamento composto pode ser utilizado em alguma ou todas das configurações acima. Em todos os casos, em um dado reator, é possível que a reação serão incompletas ou que subprodutos serão produzidos. Nestes casos, o reagente não reagido ou subprodutos podem ser separados e ainda processados.

Características. Certas formas de realização podem incluir, um pouco, nenhuma, ou todas das seguintes características. A reação de uma olefina com um ácido carboxílico para formar um éster é irreversível, assim a reação encaminha-se para altas conversões facilmente. Ao contrário, a reação de um ácido carboxílico com um álcool para formar um éster (a tecnologia mais padrão) é reversível. A mesma requer que os produtos de éster sejam removidos durante a reação para direcionar a reação até a conclusão, o que é difícil.

A reação de desidratação do álcool é reversível, mas é feita mais favorável operando-se em baixas pressões. A redução de pressão é realizada com um expensor, que recupera a energia para o uso durante a recompressão dos gases que saem do reator de desidratação.

A capacidade do catalisador de esterificação para hidrogenar também os ésteres formados da reação da olefina e ácidos carboxílicos evita gastos para a implementação de uma unidade separada para a hidrogenólise, visto que os ácidos carboxílicos, a olefina e o hidrogênio podem ser alimentados diretamente no mesmo reator para produzir alcoóis.

A conversão direta de cetonas ou ácidos carboxílicos ou sais

de carboxilato de amônio para hidrocarbonetos (FIGURAS 18 a 24 e 27 a 35) reduz as exigências de hidrogênio comparadas com a conversão de cetonas, ácidos carboxílicos ou sais de carboxilato de amônio para alcoóis primeiro e depois para hidrocarbonetos (FIGURAS 6 a 17). Combinando-se ambas  
5 destas etapas juntas (conversão direta de cetona/ ácido carboxílico/carboxilato de amônio mais a conversão de álcool) permite que o processo seja “sintonizado” para se igualar com a disponibilidade de hidrogênio. Se hidrogênio é facilmente disponível, então o caminho do álcool é favorecido. Se o hidrogênio é escasso, então o caminho direto da cetona/ácido  
10 carboxílico/carboxilato de amônio é favorecido.

A capacidade dos catalisadores de oligomerização para também hidrogenar a alimentação evita gastos para a implementação de uma unidade separada para produzir alcoóis, visto que as cetonas, ácidos carboxílicos e/ou os sais de carboxilato de amônio podem ser alimentados  
15 diretamente com o hidrogênio disponível no mesmo reator para produzir hidrocarbonetos.

Os processos que se integram com a fermentação (FIGURAS 24 e 27 a 28 e FIGURAS 34 a 35) reduzem as cargas nos separadores e reformadores porque gases biologicamente reativos e amônia são convertidos  
20 para os sais de carboxilato e não têm que ser separados antes de serem enviados para o reformador ou convertidos ao hidrogênio no reformador.

### EXEMPLOS

A seção que segue fornece mais detalhes com respeito aos exemplos de várias formas de realização.

#### 25 EXEMPLO 1: Isopropanol para hidrocarbonetos (Si/Al 30).

Materiais e Métodos: Isopropanol líquido foi vaporizado e adicionado ao reator operado usando as condições mostradas na Tabela 1.1. O produto que sai do reator foi separado em duas frações: líquido e gás. A massa total de cada produto foi medida e a composição foi determinada pela

cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

Resultados: A Tabela 1.2 mostra a distribuição de produto. Do produto total, a fração líquida (gasolina) foi de 68,89 % e os gases foram 31,13 %. A Tabela 1.3 mostra as classes de produtos na fração líquida.

Taxa de Fluxo de Isopropanol	10 ml de líquido/h
Massa de Catalisador	6 g
Velocidade Espacial Horária Ponderada (WHSV)	1,31 g de reagente/(g de catalisador.h)
Temperatura (Max.)	325° C
Pressão	1 atm (abs)
Catalisador	H-ZSM-5 (Si/Al 30)

5

Gás		Líquido	
CH <sub>4</sub>	0,00 %	C5s	13,45 %
CO <sub>2</sub>	0,03 %	C6s	11,28 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,52 %	C7s	8,99 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,03 %	C8s	18,43 %
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,10 %	C9s	10,64 %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7,13 %	C10s	3,95 %
CO	0,00 %	C11+	2,13 %
C4s	22,33 %	Total	68,87 %
Total	31,13 %		

Parafinas	Olefinas	Compostos Isoméricos	Naftenos	Napfteno Olefínicos	Aromáticos
4,502	4,601	17,872	27,679	3,91	39,234

#### EXEMPLO 2: Isopropanol para hidrocarbonetos (Si/Al 280)

10 Materiais e Métodos: Isopropanol líquido foi vaporizado e adicionado ao reator operado usando as condições mostradas na Tabela 2.1. O produto que sai do reator foi separado em duas Frações: líquido e gás. A massa total de cada produto foi medida e a composição foi determinada pela cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

Resultados: A Tabela 2.2 mostra a distribuição de produto. Do

produto total, a fração líquida (gasolina) foi 63,23 % e os gases foram 36,77 %. A Tabela 2.3 mostra as classes de produtos na fração líquida. As Tabelas 1.3 e 2.3 relatam condições idênticas, exceto para o catalisador (H-ZSM-5 Si/Al 280 versus Si/Al 30). A distribuição de produto é similar; entretanto, Si/Al 280 tem menos coque e mais parafinas no produto, o que é importante para um bom combustível. A FIGURA 43 ilustra a distribuição de produto de fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de isopropanol em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280).

Taxa de Fluxo de Isopropanol	10 ml de líquido/h
Massa de Catalisador	6 g
Velocidade Espacial Horária Ponderada (WHSV)	1,31 g de reagente/(g catalisador·h)
Temperatura (Max.)	330° C
Pressão	1 atm (abs)
Catalisador	H-ZSM-5 (Si/Al 280)

10

Gás		Líquido	
CH <sub>4</sub>	0,00 %	C5s	13,17 %
CO <sub>2</sub>	0,00 %	C6s	16,01 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,09 %	C7s	6,98 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00 %	C8s	14,95 %
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3,13 %	C9s	6,36 %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,50 %	C10s	4,46 %
CO	0,33 %	C11+	1,30 %
C4s	25,72 %	Total	63,23 %
Total	36,77 %		

Parafinas	Olefinas	Compostos Isoméricos	Naftenos	Nafteno Olefínicos	Aromáticos
7,869	4,661	15,215	15,037	1,472	49,349

EXEMPLO 3: Acetona para hidrocarbonetos (Si/Al 30).

Materiais e Métodos: Acetona líquida foi vaporizada e

adicionada ao reator operado usando as condições mostradas na Tabela 3.1. O produto que sai do reator foi separado em duas Frações: líquido e gás. A massa total de cada produto foi medida e a composição foi determinada pela cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

5 Resultados: A Tabela 3.2 mostra a distribuição de produto. Do produto total, a fração líquida (gasolina) foi 67,16 % e os gases foram 32,86 %.

10 A Tabela 3.3 mostra as classes de produtos na fração líquida. A FIGURA 44 ilustra a distribuição de produto de fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de acetona em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 30). Sob estas condições, a reação não foi totalmente até a conclusão; entretanto, outras condições têm mostrado que a conversão quase completa é possível (ver o Exemplo 5).

Taxa de Fluxo de Acetona	10 ml de líquido/h
Massa de Catalisador	6 g
Velocidade Espacial Horária Ponderada (WHSV)	1,31 g de reagente/(g catalisador.h)
Pressão	1 atm (abs)
Temperatura (Max.)	330° C
Catalisador	H-ZSM-5 (Si/Al30)

Gás		Líquido	
CH <sub>4</sub>	0,22 %	C5 s	0,92 %
CO <sub>2</sub>	1,62 %	Acetona	8,06 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,76 %	C6s	8,58 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,04 %	C7s	6,52 %
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,19 %	C8s	18,13 %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,40 %	C9s	14,01 %
CO	0,43 %	C10s	6,41 %
C4s	25,20 %	C11+	4,53 %
Total	32,86 %	Total	67,16 %

Parafinas	Oxigenados	Olefinas	Compostos Isoméricos	Naftenos	Naftaleno Olefínicos	Aromáticos	Desconhecidos
0	9,351	9,428	2,971	1,88	4,769	54,912	5,033

#### EXEMPLO 4: Acetona para hidrocarbonetos (Si/Al 280).

5 Materiais e Métodos: Acetona líquida foi vaporizada e adicionada ao reator operado usando as condições mostradas na Tabela 4.1. O produto que sai do reator foi separado em duas Frações: líquido e gás. A massa total de cada produto foi medida e a composição foi determinada pela cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

10 Resultados: A Tabela 4.2 mostra a distribuição de produto. Do produto total, a fração líquida (gasolina) foi 74,03 % e os gases foram 25,97 %. A Tabela 4.3 mostra as classes de produtos na fração líquida. As Tabelas 3.3 e 4.3 relatam condições idênticas, exceto para o catalisador. O catalisador Si/Al 30 é mais ácido do que o catalisador Si/Al 280. O catalisador Si/Al 280 produziu mais oxigenados e naftenos, e menos aromáticos. A FIGURA 45 ilustra a distribuição de produto de fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de acetona em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280). Sob estas condições, a reação não foi totalmente até a conclusão; entretanto, outras condições têm mostrado que a conversão quase completa é possível (ver o Exemplo 5).

Taxa de Fluxo de Acetona	10 ml de líquido/h
Massa de Catalisador	6 g
Velocidade Espacial Horária Ponderada (WHSV)	1,31 g de reagente/(g catalisador h)
Pressão	1 atm (abs)
Temperatura (Max.)	330° C
Catalisador	H-ZSM-5 (Si/Al 280)

Tabela 4.2: Distribuição de Produto (% em peso)

Gás		Líquido	
CH <sub>4</sub>	0,15 %	C5s	0,40 %
CO <sub>2</sub>	0,74 %	Acetona	23,33 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,19 %	C6s	11,54 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00 %	C7s	5,95 %
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2,27 %	C8s	8,16 %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,31 %	C9s	13,88 %
CO	0,05 %	C10s	6,85 %
C4s	21,26 %	C11+	3,92 %
Total	25,97	Total	74,03 %

Tabela 4.3: Distribuição de Hidrocarboneto na Fração Líquida (Gasolina) (% em peso)

Parafinas	Oxigenados	Olefinas	Compostos Isoméricos	Naftalenos	Naftaleno Olefínicos	Aromáticos	Desconhecidos
0	15,894	9,374	1,01	17,865	3,862	41,26	2,942

#### EXEMPLO 5: Acetona para hidrocarbonetos (Si/Al 280).

5 Materiais e Métodos: Acetona líquida foi vaporizada e adicionada ao reator operado usando as condições mostradas na Tabela 5.1. O produto que sai do reator foi separado em duas Frações: líquido e gás. A massa total de cada produto foi medida e a composição foi determinada pela cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

10 Resultados: A Tabela 5.2 mostra a distribuição de produto. Do produto total, a fração líquida (gasolina) foi 86,16 % e os gases foram 13,82 %.

15 A Tabela 5.3 mostra as classes de produtos na fração líquida. As Tabelas 4.3 e 5.3 relatam condições idênticas, exceto para a temperatura. A temperatura mais alta reduz os oxigenados e naftenos, e aumenta os aromáticos. A FIGURA 46 ilustra a distribuição de produto de fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de acetona em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280). Neste exemplo, a reação foi quase até a conclusão.

Taxa de Fluxo de Acetona	10 ml de líquido/h
Massa de Catalisador	6 g
Velocidade espacial horária ponderada (WHSV)	1,31 g de reagente/(g catalisador.h)
Pressão	1 atm (abs)
Temperatura (Max.)	400° C
Catalisador	H-ZSM-5 (Si/Al 280)

Gás		Líquido	
CH <sub>4</sub>	0,11 %	C5s	1,39 %
CO <sub>2</sub>	1,63 %	Acetona	0,72 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,49 %	C6s	8,94 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00 %	C7s	13,92 %
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,63 %	C8s	30,54 %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,00 %	C9s	17,18 %
CO	0,28 %	C10s	9,29 %
C4s	7,68 %	C11+	4,18 %
Total	13,82	Total	86,16 %

Parafinas	Oxigenados	Olefinas	Compostos Isonênicos	Naftalenos	Naftaleno Olefínicos	Aromáticos	Desconhecidos
0,548	4,583	2,26	1,083	3,772	4,359	68,983	1,255

EXEMPLO 6: Acetona e Hidrogênio para hidrocarbonetos (Si/Al 280).

5                    Materiais e Métodos: Hidrogênio e acetona vaporizada foram adicionados ao reator operado usando as condições mostradas na Tabela 6.1. O produto que sai do reator foi separado em duas Frações: líquido e gás. A massa total de cada produto foi medida e a composição foi determinada pela cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

10                   Resultados: A Tabela 6.2 mostra a distribuição de produto. Do produto total, a fração líquida (gasolina) foi 80,63 % e os gases foram 19,38

%. A conversão de hidrogênio por passada foi 44,25 %. A Tabela 6.3 mostra as classes de produtos na fração líquida. As Tabelas 5.3 e 6.3 relatam condições idênticas, exceto quanto a presença de hidrogênio, que aumenta os aromáticos. A FIGURA 47 ilustra a distribuição de produto de fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de acetona e hidrogênio em zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280). Neste exemplo, a reação foi quase até a conclusão.

Taxa de Fluxo de Acetona	10 ml de líquido/h 0,13 mol/h
Fluxo de Água	0
Hidrogênio	53 ml/min 0,13 mol/h
Razão H <sub>2</sub> /Acetona	1 razão molar
Pressão	1 atm (abs)
Temperatura (Max.)	400° C
Catalisador	H-ZSM-5 (Si/Al 280)

Gás		Líquido	
CH <sub>4</sub>	0,14 %	C5s	0,84 %
CO <sub>2</sub>	2,72 %	Acetona	4,05 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,31 %	C6s	11,54 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00 %	C7s	15,81 %
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2,56 %	C8s	18,71 %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,00 %	C9s	11,39 %
CO	0,41 %	C10s	9,79 %
C4s	10,24 %	C11+	8,50 %
Total	19,38 %	Total	80,63 %

Parafinas	Oxigenados	Olefinas	Compostos Isoméricos	Naftaleno	Naftaleno Olefínicos	Aromáticos	Desconhecidos
0	8,688	3,103	0,295	4,853	3,209	77,83	1,582

10

### EXEMPLO 7: Ácido acético Para hidrocarbonetos (Si/Al 280).

Materiais e Métodos: Ácido acético líquido foi vaporizado e

adicionado ao reator operado usando as condições mostradas na Tabela 7.1. O produto que sai do reator foi separado em duas Frações: líquido e gás. A massa total de cada produto foi medida e a composição foi determinada pela cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

- 5 Resultados: A Tabela 7.2 mostra a distribuição de produto. Do produto total, a fração líquida foi 49,77 % e os gases foram 51,76 %. A FIGURA 48 ilustra a distribuição de produto da fase líquida como uma função do tipo de hidrocarboneto e do número de carbonos para a oligomerização de ácido acético em Zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280).

Taxa de fluxo do Ácido acético	10 ml de líquido/h
Massa de Catalisador	6 g
Velocidade Espacial Horária ponderada (WHSV)	1,31 g de reagente/(g catalisador h)
Pressão	1 atm (abs)
Temperatura (Max.)	400° C
Catalisador	H-ZSM-5 (Si/Al 280)

10

Gás		Líquido	
CH <sub>4</sub>	0,13 %	Ácido acético	29,53 %
CO <sub>2</sub>	33,99 %	2-Propanona	8,195 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,23 %	Outros Oxigenados	4,02 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00 %	Aromáticos	8,025 %
O <sub>2</sub>	0,00 %	Total	49,77 %
N <sub>2</sub>	0,00 %		
H <sub>2</sub> O	0,00 %		
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,66 %		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,00 %		
CO	0,66 %		
C <sub>4</sub> s	16,09 %		
Total	51,76 %		

EXEMPLO 8: Ácido acético e Hidrogênio para hidrocarbonetos (Si/Al 280)

- 15 Materiais e Métodos: Hidrogênio e ácido acético vaporizado foram adicionados ao reator operado usando as condições mostradas na Tabela 8.1. O produto que sai do reator foi separado em duas Frações: líquido

e gás. A massa total de cada produto foi medida e a composição foi determinada pela cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

5 Resultados: A Tabela 8.2 mostra a distribuição de produto. Do produto total, a fração líquida foi 47,59 % e os gases foram 52,34 %. A conversão de hidrogênio foi 19,17 %. A FIGURA 49 ilustra a distribuição de fase líquida para a oligomerização de ácido acético e hidrogênio em Zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280). Neste exemplo, uma porção substancial do ácido acético não foi reagida, assim um tempo de residência mais longo foi necessário.

Tabela 8.1: Exemplo 8 Condições de Reação - Reator de Ácido Acético mais Hidrogênio para Hidrocarboneto

Taxa de fluxo do ácido acético	10 ml de líquido/h
Taxa de fluxo do Hidrogênio	36 cm <sup>3</sup> /min
Razão Ácido/H <sub>2</sub>	2 razões molares
Massa de Catalisador	6 g
Temperatura (Max.)	410° C
Pressão	1 atm (abs)
Catalisador	H-ZSM-5 (Si/Al 280)

10

Tabela 8.2: Distribuição de Produto (% em peso)

Gás		Líquido	
CH <sub>4</sub>	0,24 %	Ácido acético	40,48 %
CO <sub>2</sub>	30,52 %	2-Propanona	4,90 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,00 %	Outros Oxigenados	0,90 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00 %	Aromáticos	1,31 %
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3,17 %	Total	47,59
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,00 %		
CO	0,37 %		
Isobutano	0,00 %		
Butano	18,04 %		
Isobutileno	0,00 %		
1-Buteno	0,00 %		
Total	52,34		

EXEMPLO 9: Acetato de amônio para hidrocarbonetos (Si/Al 280).

Materiais e Métodos: Uma solução aquosa de amônio a 20 % foi vaporizada e adicionada ao reator operado usando as condições mostradas

na Tabela 9.1. O produto que sai do reator foi separado em duas Frações: líquido e gás. A massa total de cada produto foi medida e a composição foi determinada pela cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

5 Resultados: A Tabela 9.2 mostra os produtos da fase líquida dominantes. A FIGURA 50 ilustra a distribuição de fase líquida como para a oligomerização de acetato de amônio em Zeólito H-ZSM-5 (razão de Si/Al 280). Os aromáticos são moléculas com 8 e 12 carbonos.

Solução de Acetato de Amônio	50 ml/h
Concentração de Acetato de Amônio	20 % (w/w)
Taxa de adição do Acetato de Amônio	10 g/h
Massa de Catalisador	6 g
Velocidade Espacial Horária Ponderada (WHSV)	1,66 g de reagente/(g catalisador.h)
Temperatura (Max.)	400° C
Pressão	1 atm (abs)
Catalisador	H-ZSM-5 (Si/Al 280)

Acetonitrila	42,70
Ácido acético	21,29
Acetona	16,80
Total	80,79

10 Embora as formas de realização preferidas da invenção tenham sido mostradas e descritas, modificações destas podem ser feitas por uma pessoa habilitada na técnica sem divergir do espírito e descrições da invenção. As formas de realização aqui descritas são apenas exemplares, e não são intencionadas a serem limitantes. Muitas variações e modificações da invenção aqui descritas são possíveis e estão dentro do escopo da invenção.

15 Onde faixas numéricas ou limitações são expressamente estabelecidas, tais faixas ou limitações expressadas devem ser entendidas incluir faixas ou limitações repetidas de magnitude semelhante que caem dentro das faixas ou limitações expressamente estabelecidas (por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 10 inclui, 2, 3, 4, etc.; maior do que 0,10 inclui 0,11, 0,12, 0,13, e assim por

diante). O uso do termo “opcionalmente” com respeito a qualquer elemento de uma reivindicação é intencionado a significar que o elemento objeto é requerido, ou alternativamente, não é requerido. Ambas as alternativas são intencionadas estar dentro do escopo da reivindicação. O uso de termos mais amplos tais como compreende, inclui, tendo, etc. deve ser entendido fornecer suporte para termos mais estreitos tais como que consiste de, que consiste essencialmente de, substancialmente compreendido de, e outros.

Modificações, adições, ou omissões podem ser feitas aos sistemas e aparelhos aqui descritos sem divergir do escopo da invenção. Os componentes dos sistemas e aparelhos podem ser integrados ou separados. Além disso, as operações dos sistemas e aparelhos podem ser realizadas por mais, menos, ou outros componentes. Os métodos podem incluir mais, menos, ou outras etapas. Adicionalmente, as etapas podem ser realizadas em qualquer ordem adequada.

Conseqüentemente, o escopo da proteção não é limitado pela descrição apresentada acima mas é apenas limitado pelas reivindicações que seguem, escopo este que inclui todos os equivalentes da matéria objeto das reivindicações. Toda e qualquer reivindicação é incorporada no relatório descritivo como uma forma de realização da presente invenção. Assim, as reivindicações são uma outra descrição e são uma adição para as formas de realização preferidas da presente invenção. As descrições de todas as patentes, pedidos de patente, e publicações aqui citadas são por meio deste incorporadas por referência, até o grau em que forneçam exemplos, procedimentos ou outros detalhes suplementares para aquelas aqui apresentadas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir alcoóis, hidrocarbonetos, ou ambos a partir de biomassa, o método caracterizado pelo fato de que compreende: a conversão de biomassa em um ácido carboxílico; a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster; e a hidrogenólise do éster para produzir álcool.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas no mesmo reator.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas com um catalisador.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

desidratar pelo menos uma porção do álcool para produzir uma alimentação de olefina, pelo menos uma porção da alimentação de olefina fornecendo a olefina que reage com o ácido carboxílico para produzir o éster.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas no mesmo reator.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas com um catalisador.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a conversão da biomassa em um ácido carboxílico compreende

ainda: a fermentação da biomassa para produzir um caldo de fermentação líquido que compreende água e sais de carboxilato; desidratar o caldo de fermentação líquido para separar a água dos sais de carboxilato; e a conversão dos sais de carboxilato nos ácidos carboxílicos.

5                   8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda: a conversão do álcool em hidrocarboneto.

                  9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas no  
10 mesmo reator.

                  10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a reação do ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e a hidrogenólise do éster para produzir um álcool são realizadas com um catalisador.

15                   11. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a conversão do álcool em um hidrocarboneto compreende um processo de oligomerização.

                  12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a conversão do álcool em um hidrocarboneto compreende: a  
20 oligomerização de pelo menos uma porção do álcool para produzir o hidrocarboneto.

                  13. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a conversão do álcool em um hidrocarboneto compreende: desidratar pelo menos uma porção do álcool para produzir uma alimentação  
25 de olefina; e a oligomerização de pelo menos uma porção da alimentação de olefina para produzir o hidrocarboneto.

                  14. Método para produzir hidrocarbonetos a partir de biomassa, o método caracterizado pelo fato de que compreende: a conversão de pelo menos uma porção da biomassa em um ácido carboxílico, uma cetona,

ou um sal de carboxilato de amônio; reagir pelo menos um de uma porção do ácido carboxílico, uma porção da cetona, ou uma porção do sal de carboxilato de amônio em um reator de oligomerização como pelo menos parte de um processo que produz um produto de oligomerização; e separar  
5 hidrocarbonetos do produto de oligomerização.

15 15. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que compreende ainda: a conversão de uma outra porção do ácido carboxílico, uma outra porção da cetona, ou uma outra porção do sal de carboxilato de amônio ao álcool; e fornecer pelo menos uma porção do álcool  
10 ao reator de oligomerização para o processo que produz o produto de oligomerização.

15 16. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a conversão da outra porção do ácido carboxílico no álcool compreende: reagir uma outra porção do ácido carboxílico com uma olefina  
15 para produzir um éster; e hidrogenolisar o éster para produzir o álcool.

20 17. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que compreende ainda: separar uma corrente de reciclo do produto de oligomerização; processar a corrente de reciclo em um reformador para produzir hidrogênio; e fornecer pelo menos uma porção do hidrogênio  
20 produzido para o processo da conversão da outra porção do ácido carboxílico, da outra porção da cetona, ou da outra porção do sal de carboxilato de amônio ao álcool.

25 18. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção da biomassa é convertida ao sal de carboxilato de amônio, o método compreendendo ainda: separar a amônia da corrente de reciclo antes do processamento da corrente de reciclo em um reformador para produzir hidrogênio.

19. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que compreende ainda: separar olefinas da corrente de reciclo

antes do processamento da corrente de reciclo em um reformador para produzir hidrogênio; e fornecer as olefinas ao reator de oligomerização para o processo que produz o produto de oligomerização.

5 20. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a conversão de pelo menos uma porção da biomassa em um ácido carboxílico compreende: fermentar a biomassa para produzir um sal de carboxilato; e converter o sal de carboxilato ao ácido carboxílico usando um processo de recuperação de ácido.

10 21. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a conversão de pelo menos uma porção da biomassa em uma cetona compreende: fermentar a biomassa para produzir um sal de carboxilato; e converter termicamente o sal de carboxilato na cetona.

15 22. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a conversão de pelo menos uma porção da biomassa em uma cetona compreende: fermentar a biomassa para produzir um sal de carboxilato; converter o sal de carboxilato ao ácido carboxílico usando um processo de recuperação de ácido, e converter cataliticamente o ácido carboxílico em cetona.

20 23. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a conversão de pelo menos uma porção da biomassa em uma cetona compreende: fermentar a biomassa para produzir um sal de carboxilato; e produzir vapores de cetona quentes e carbonato em um reator de cetona operado com um gás de varredura.

25 24. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o gás de varredura é reativo, condensável ou ambos.

25. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o gás de varredura compreende hidrogênio ou vapor.

26. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a conversão de uma outra porção do sal de

carboxilato de amônio ao álcool; e fornecer o álcool ao reator de oligomerização para o processo que produz o produto de oligomerização, em que a conversão da outra porção do sal de carboxilato de amônio no álcool compreende: converter a outra porção do sal de carboxilato de amônio em um  
5 segundo ácido carboxílico; reagir o segundo ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster; e hidrogenolisar o éster para produzir o álcool.

27. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que compreende ainda: separar a amônia do sal de carboxilato de amônio antes de reagir a porção do sal de carboxilato de amônio no reator de  
10 oligomerização como pelo menos parte do processo que produz o produto de oligomerização.

28. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a conversão de pelo menos uma porção da biomassa em um ácido carboxílico, uma cetona, ou um sal de carboxilato de amônio  
15 compreende um processo de fermentação em um fermentador, o método compreendendo ainda: separar uma corrente de reciclo gasosa do produto de oligomerização; e fornecer pelo menos uma porção da corrente de reciclo gasosa ao fermentador.

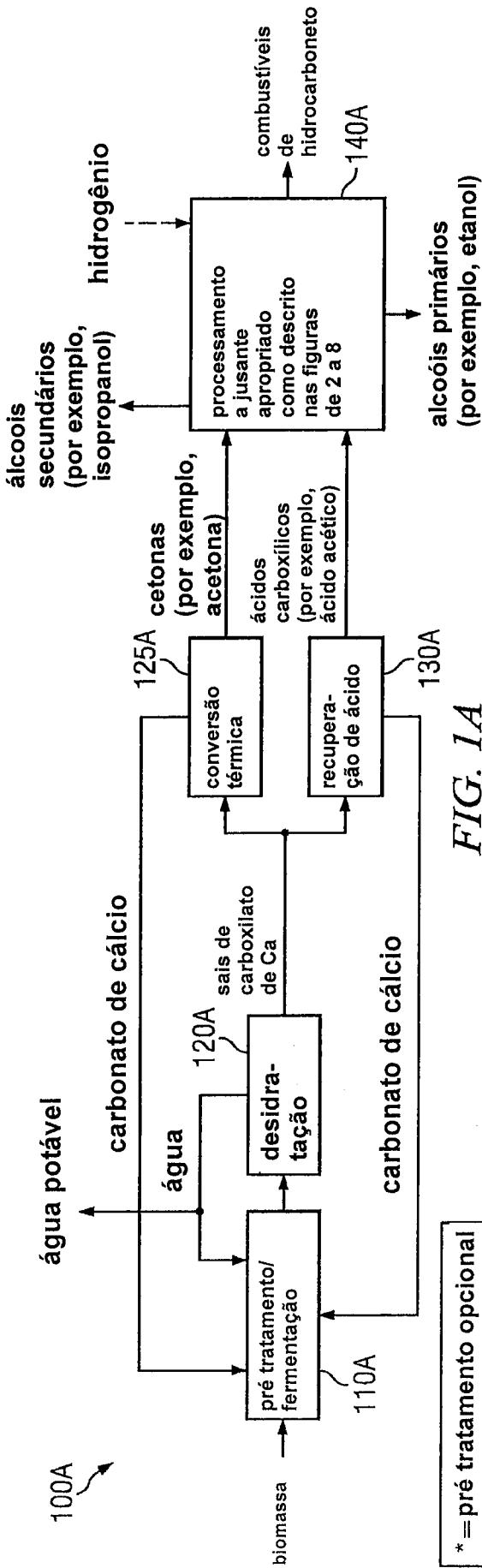


FIG. 1A

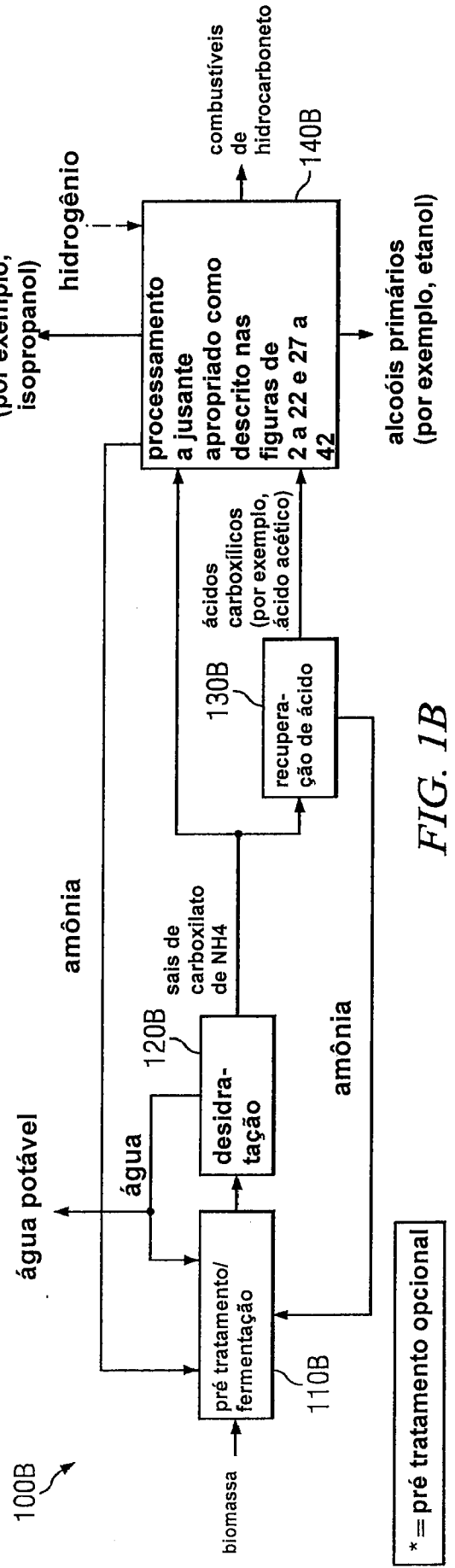


FIG. 1B

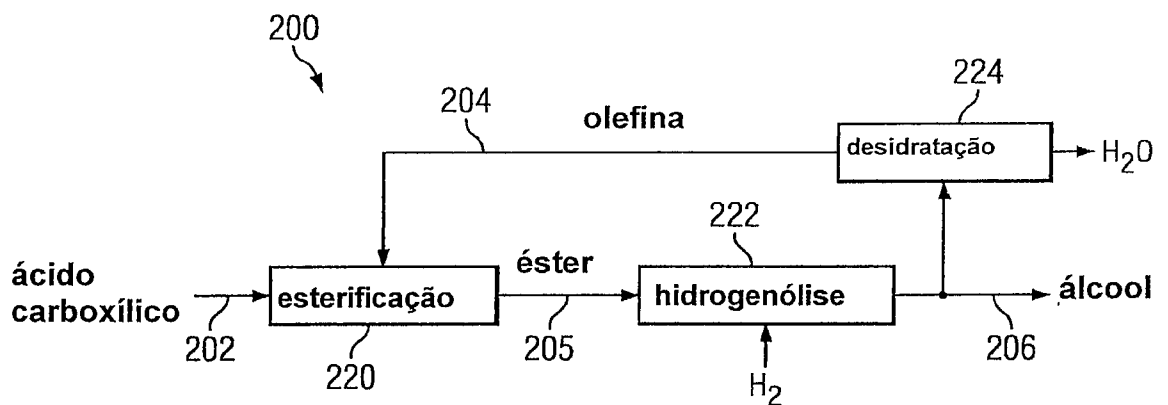


FIG. 2

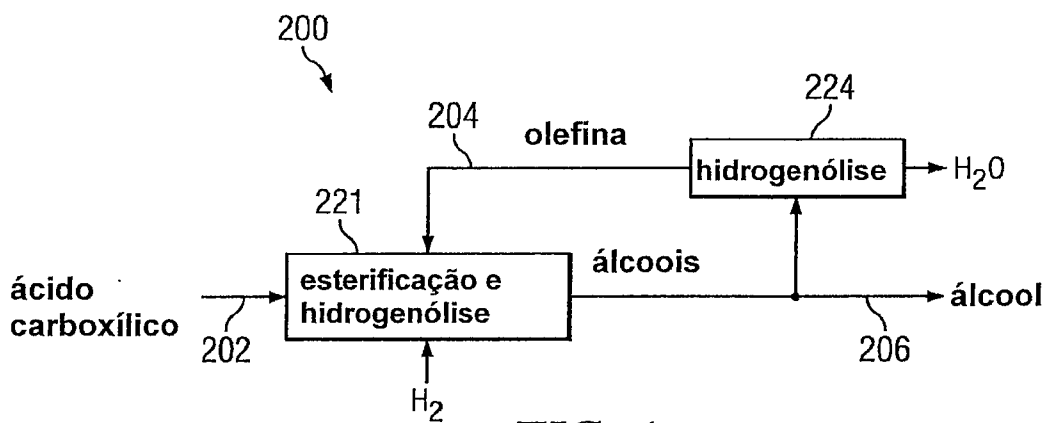


FIG. 4

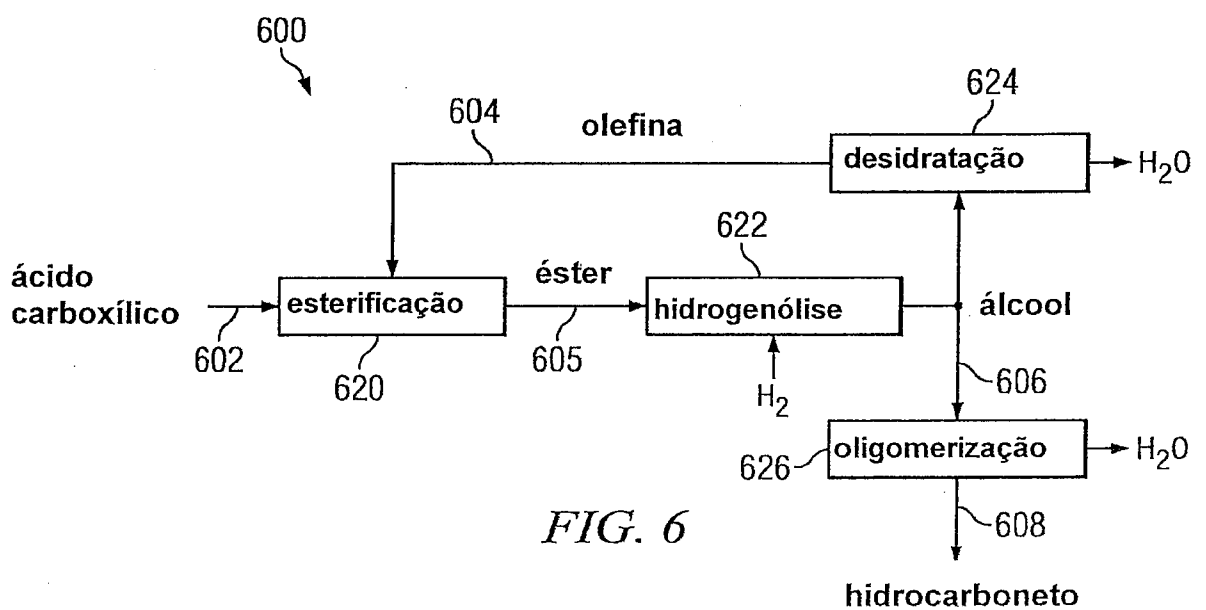


FIG. 6





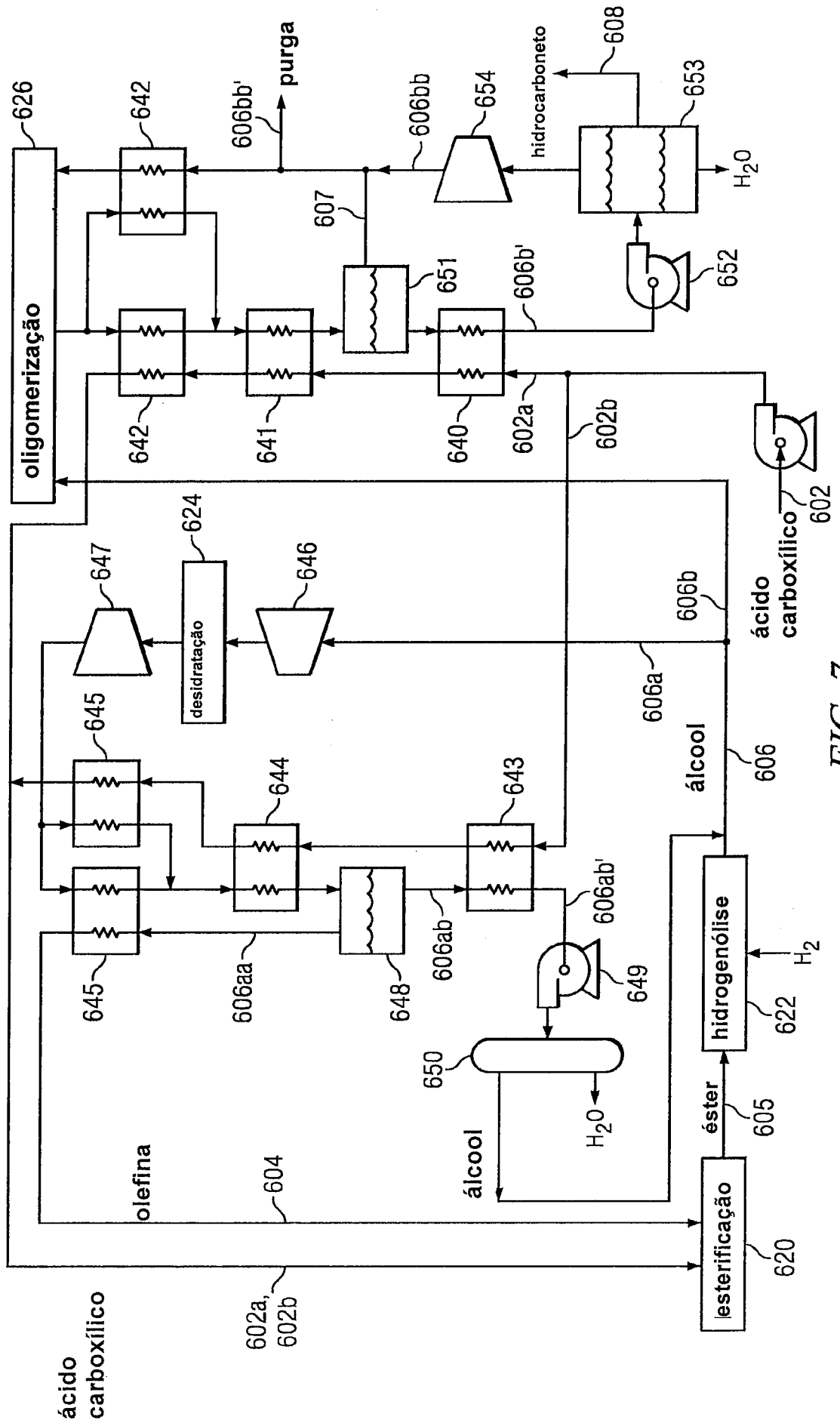
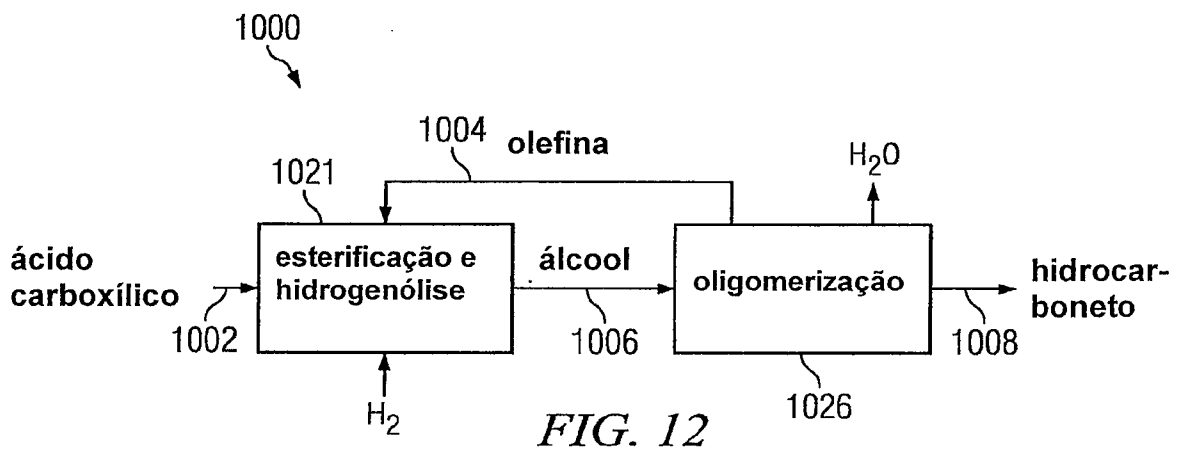
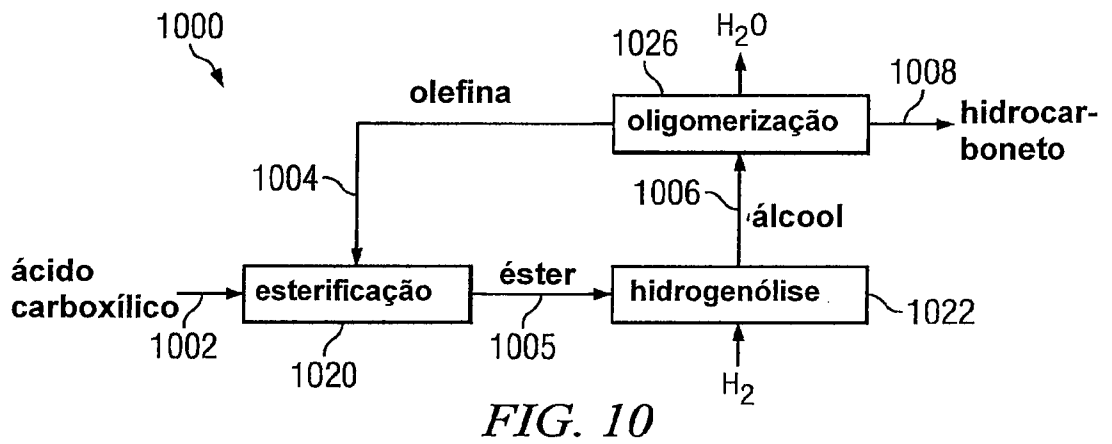
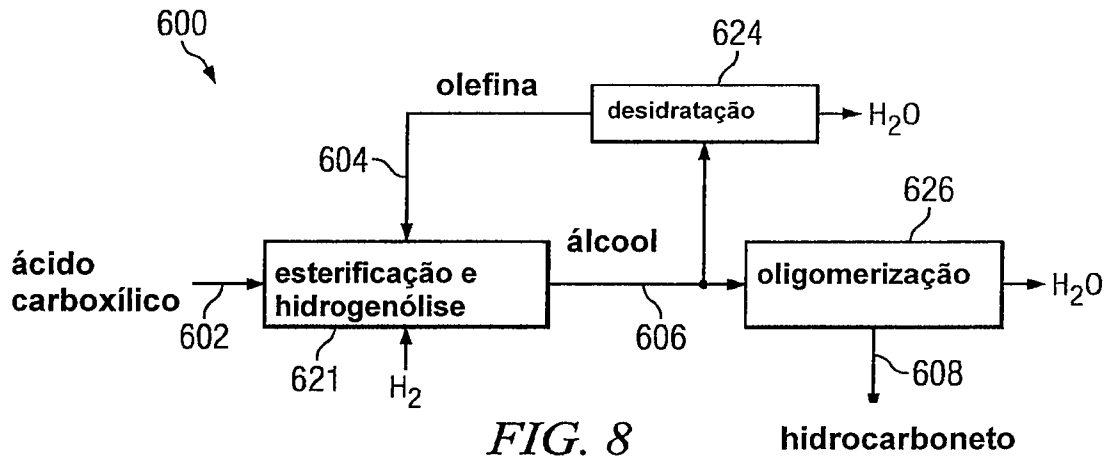


FIG. 7



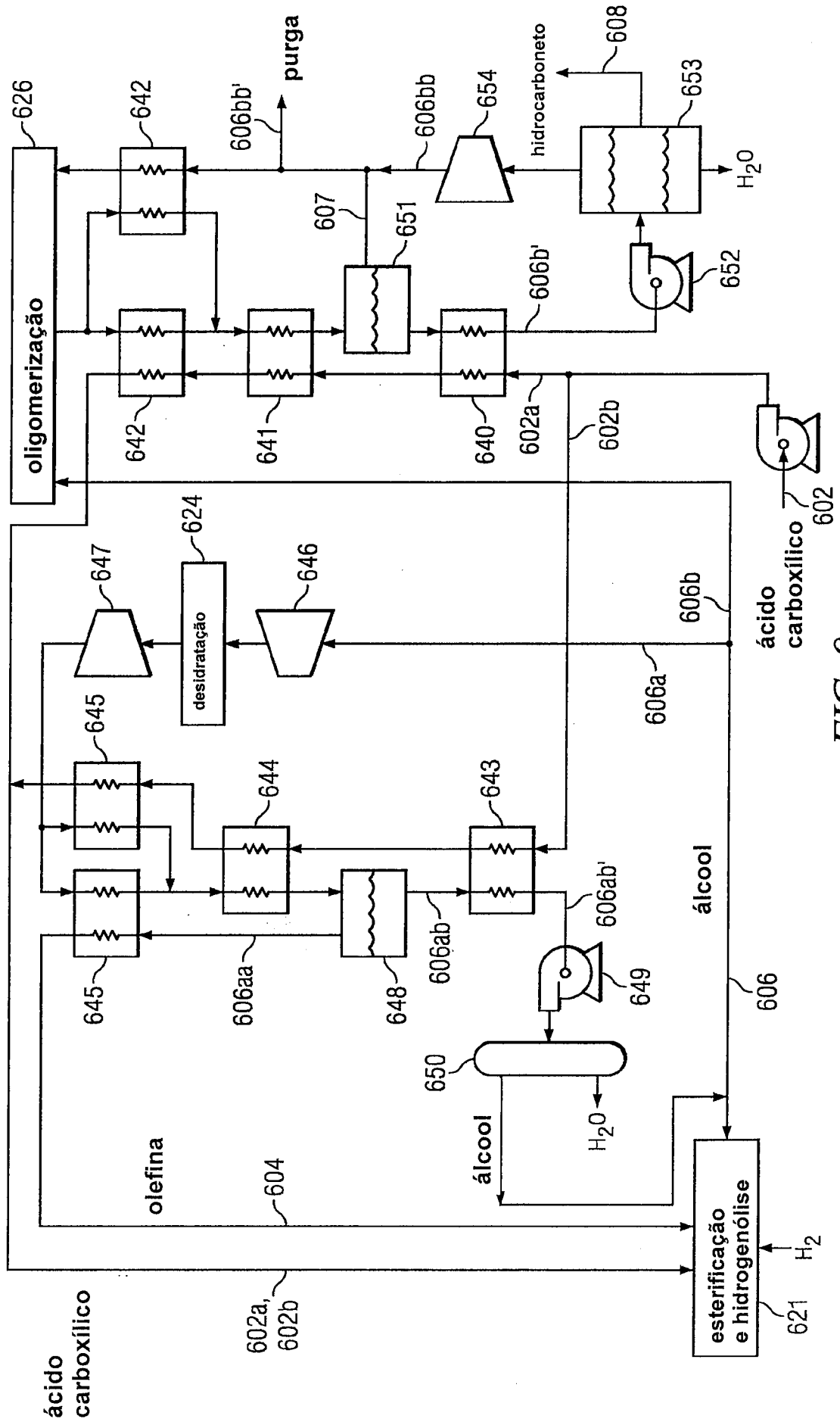


FIG. 9

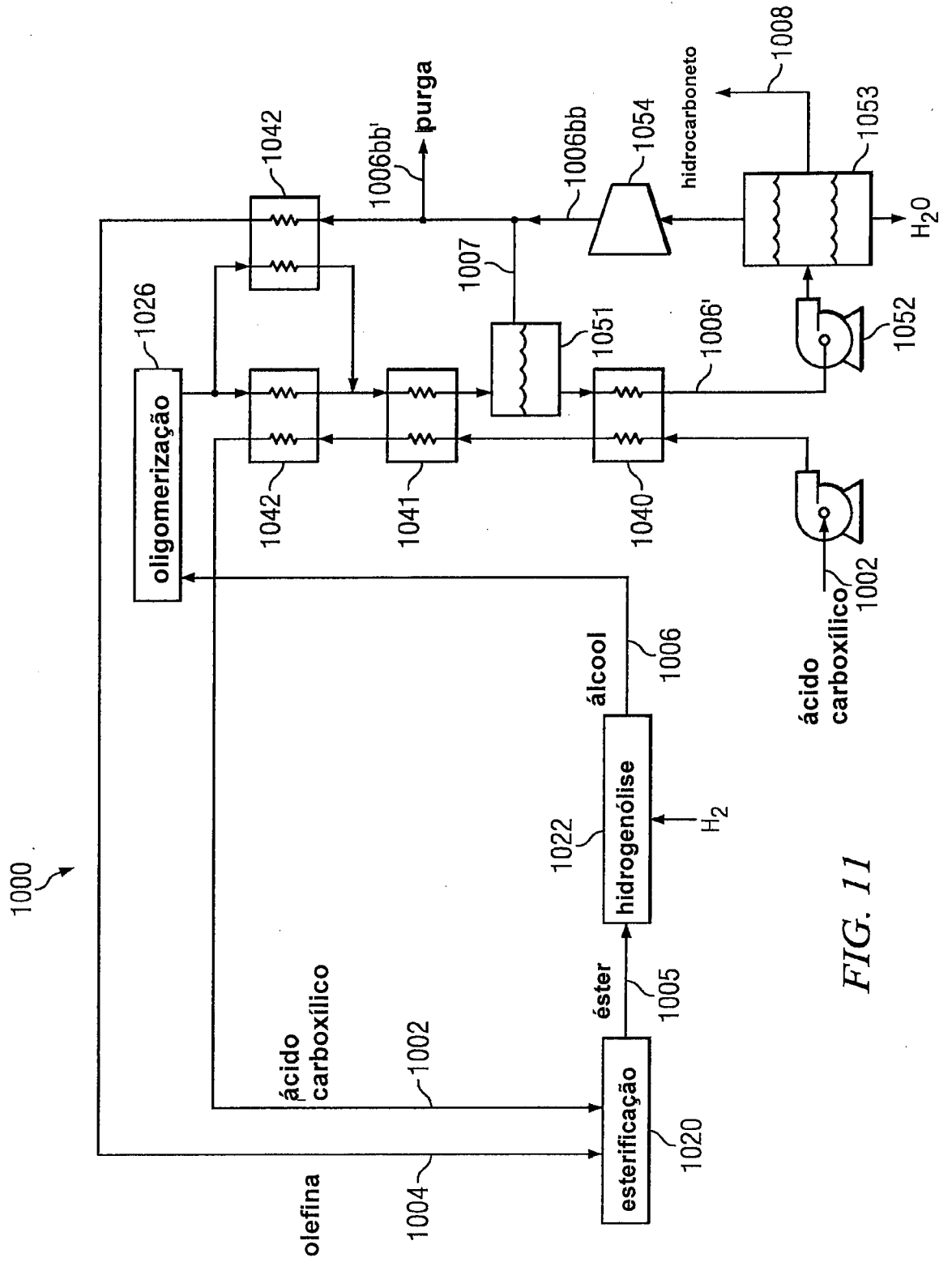


FIG. 11

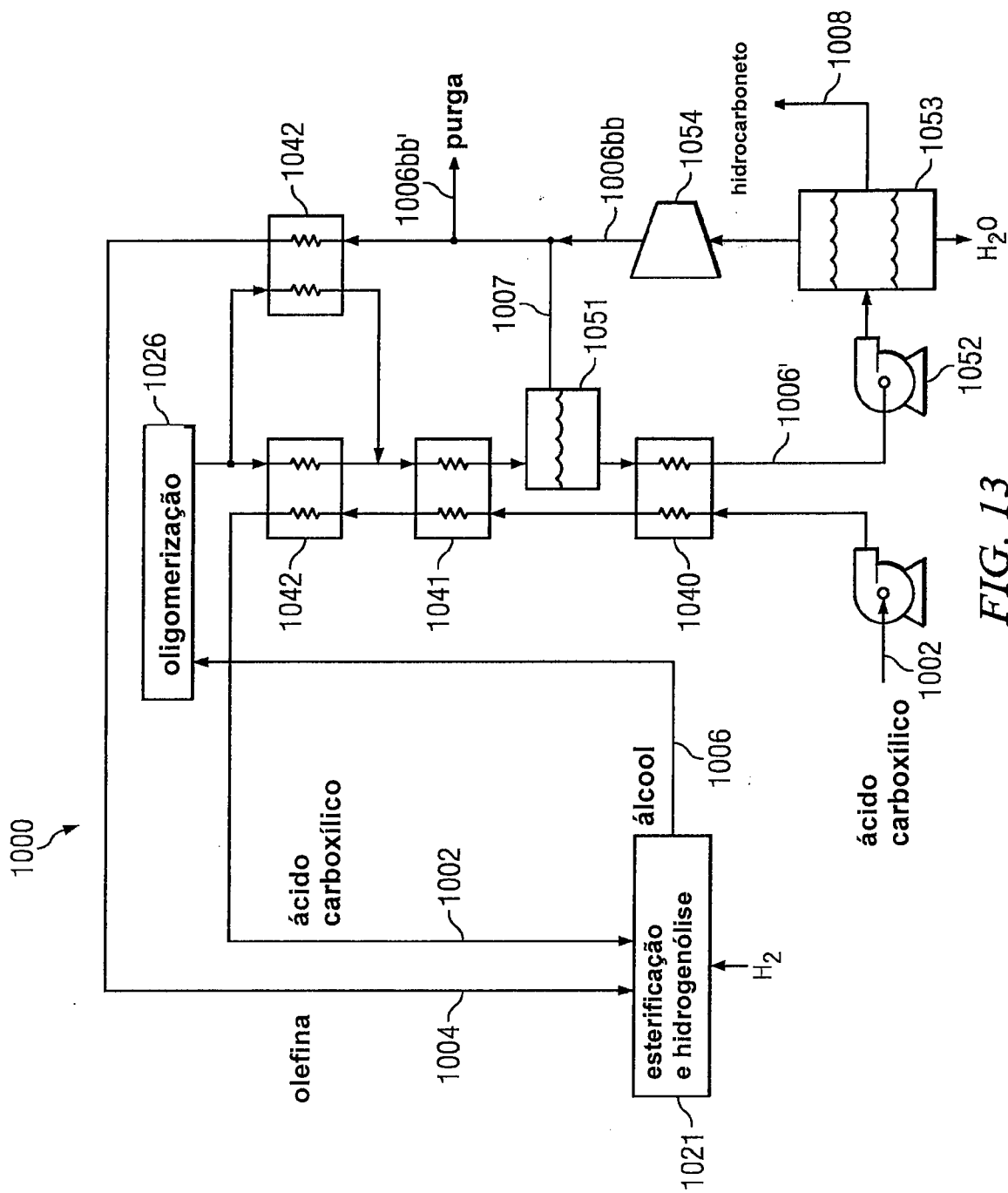


FIG. 13

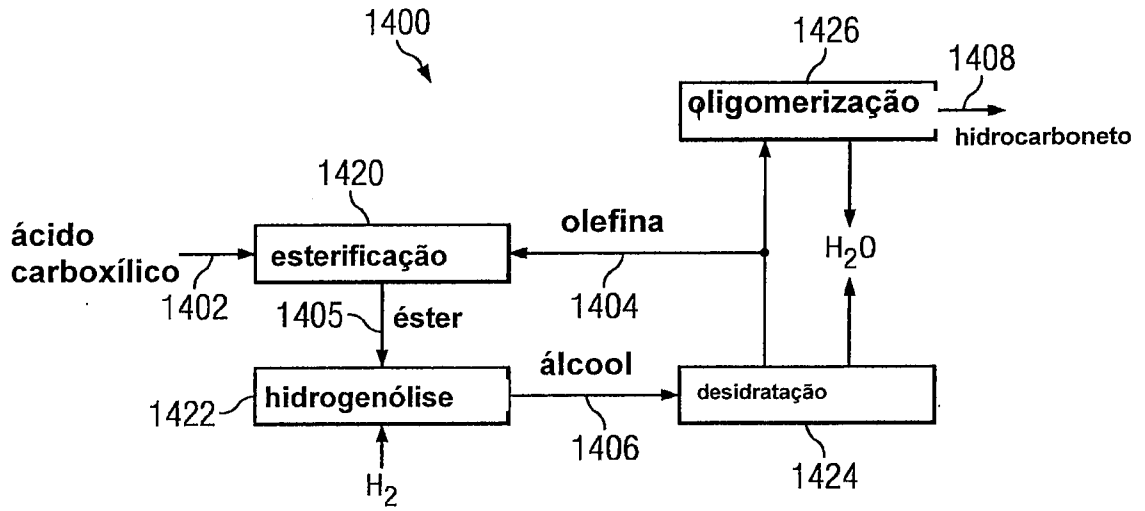


FIG. 14

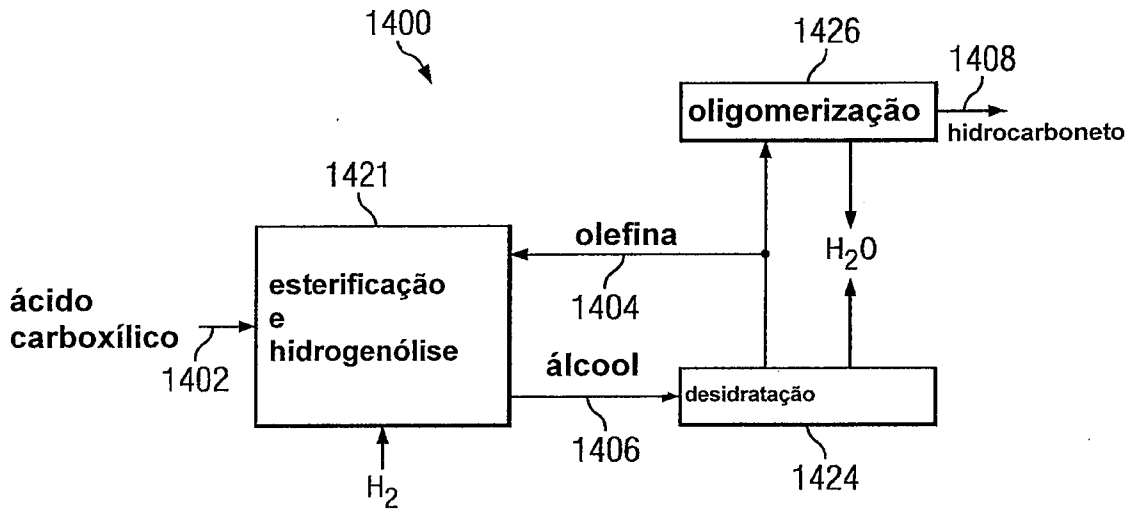


FIG. 16

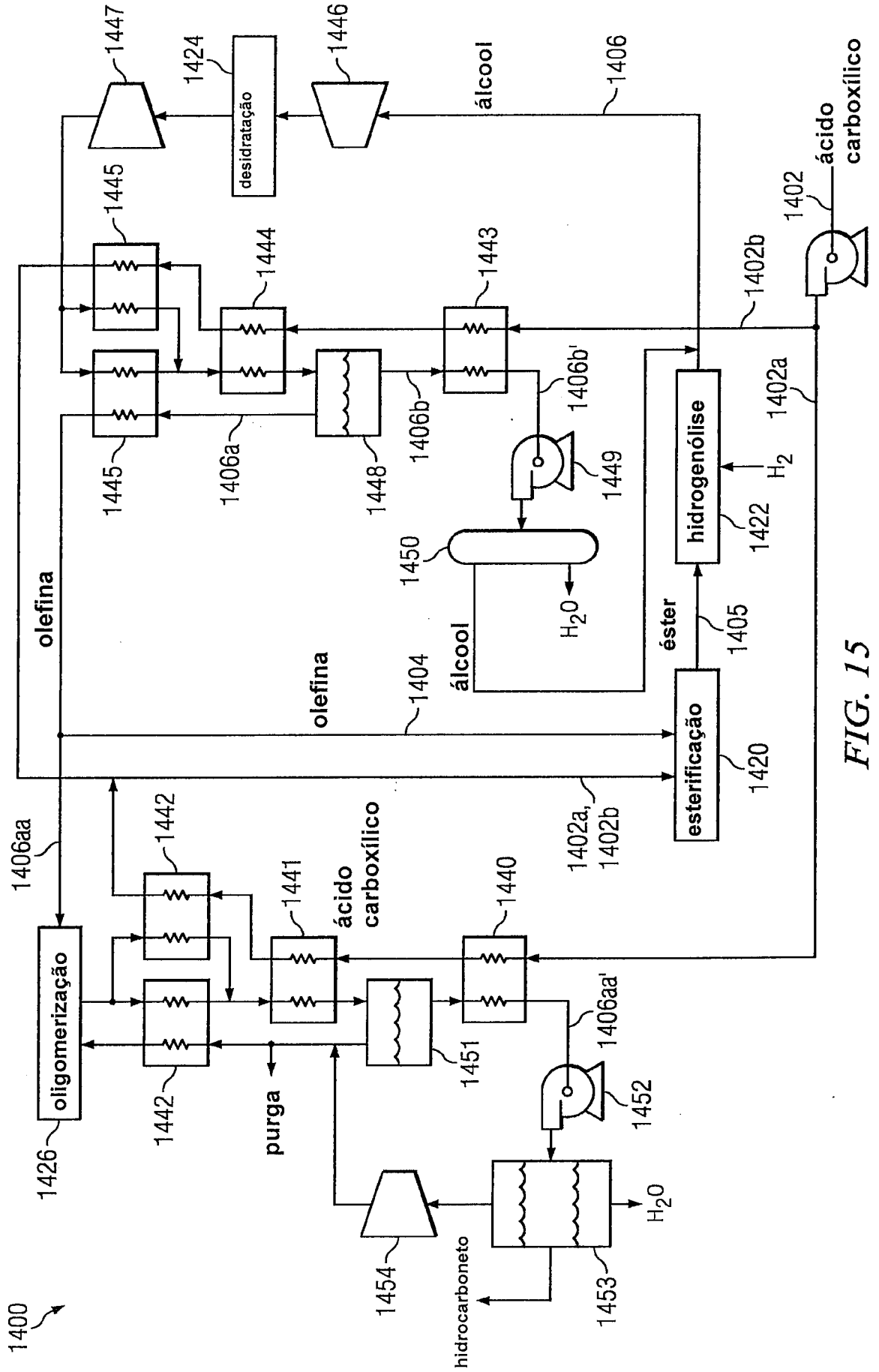


FIG. 15



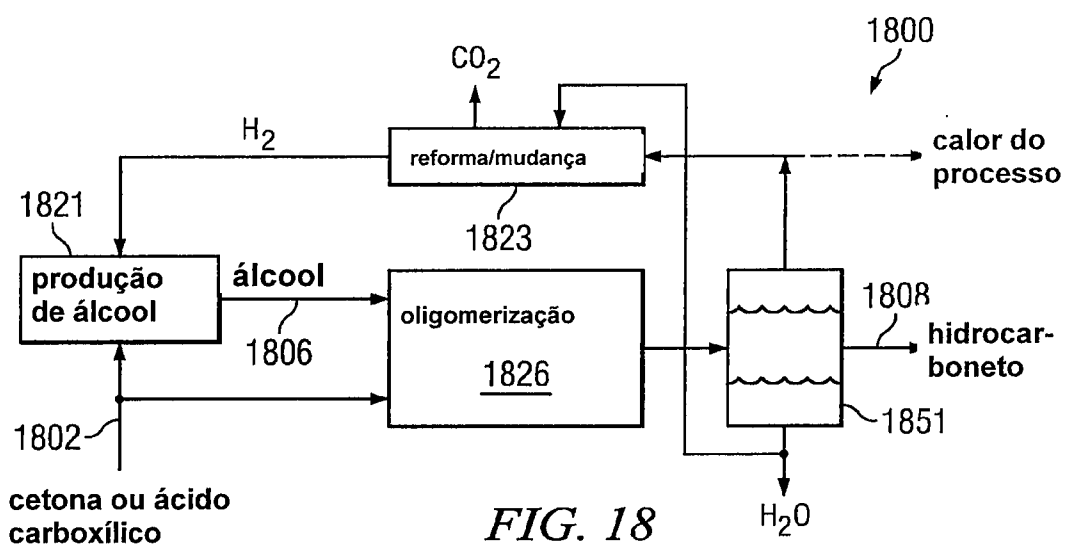


FIG. 18

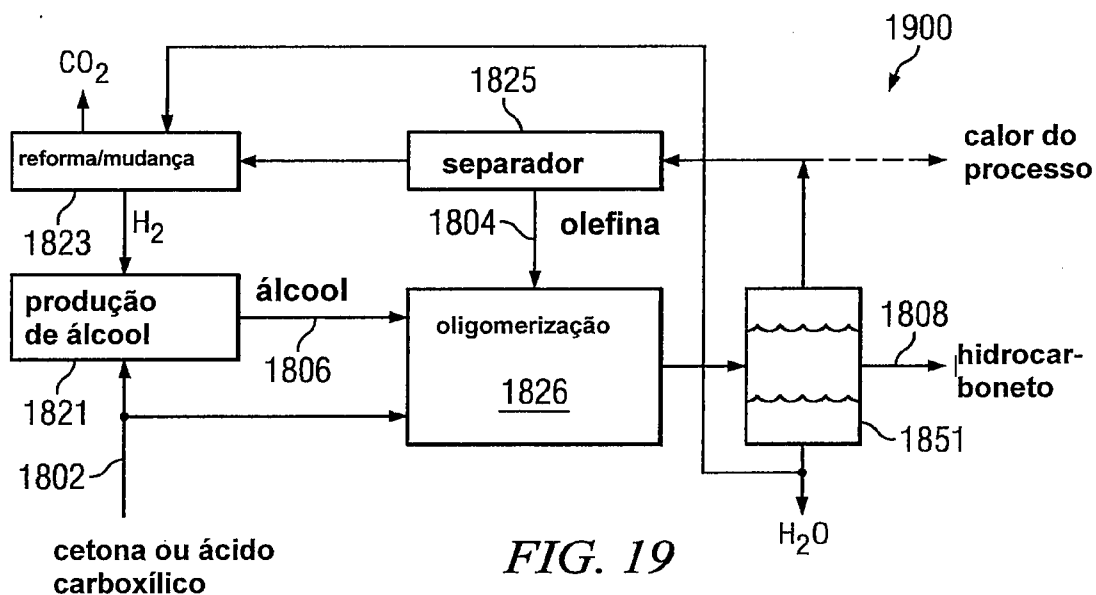


FIG. 19

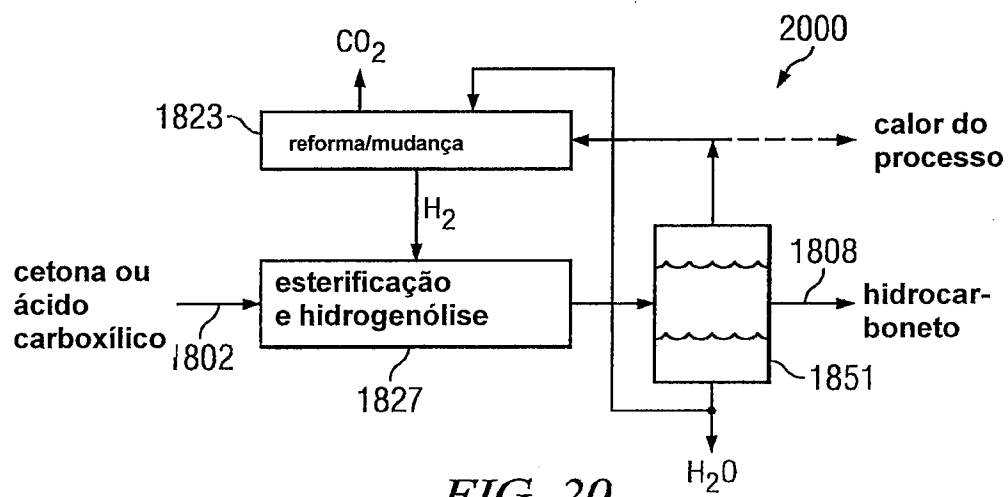


FIG. 20

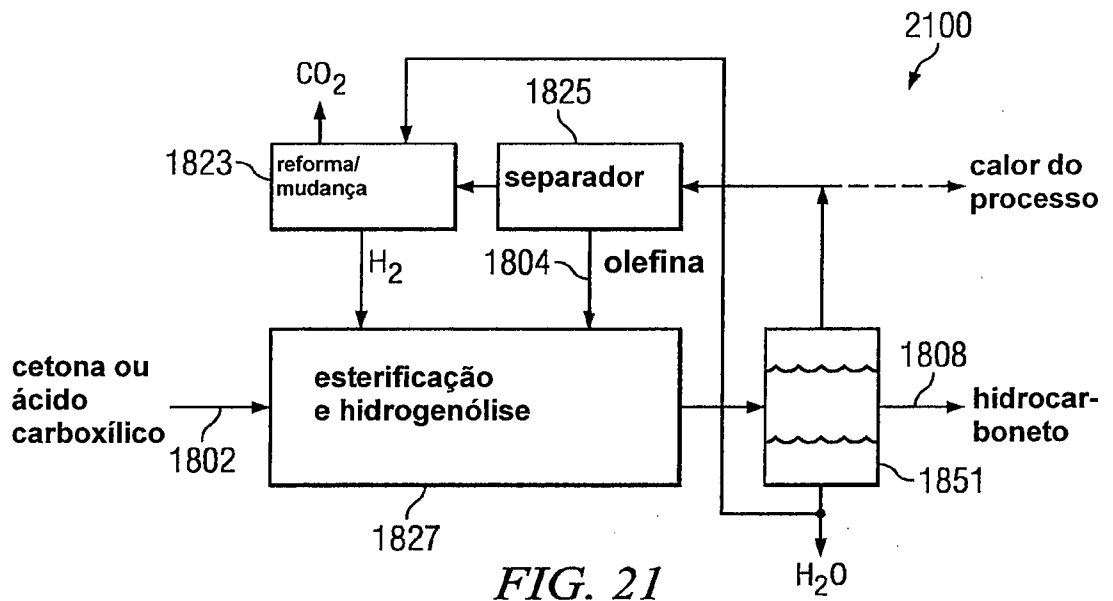


FIG. 21

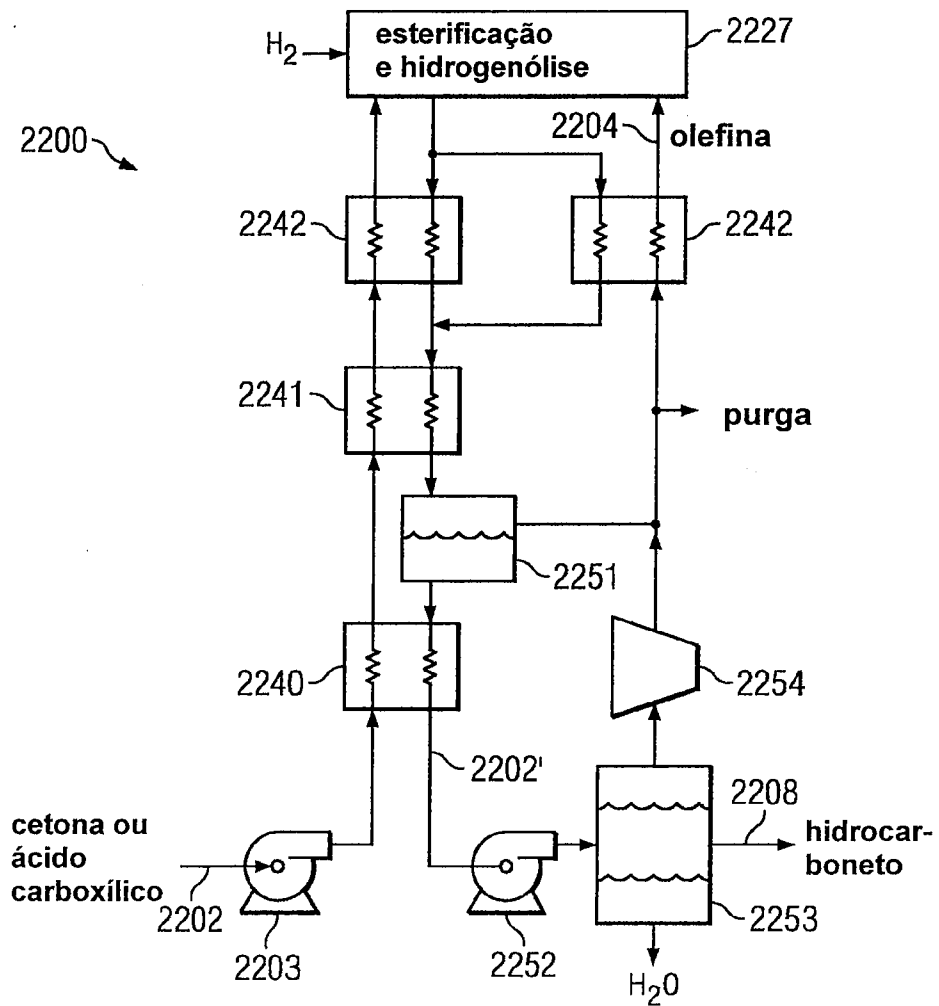


FIG. 22



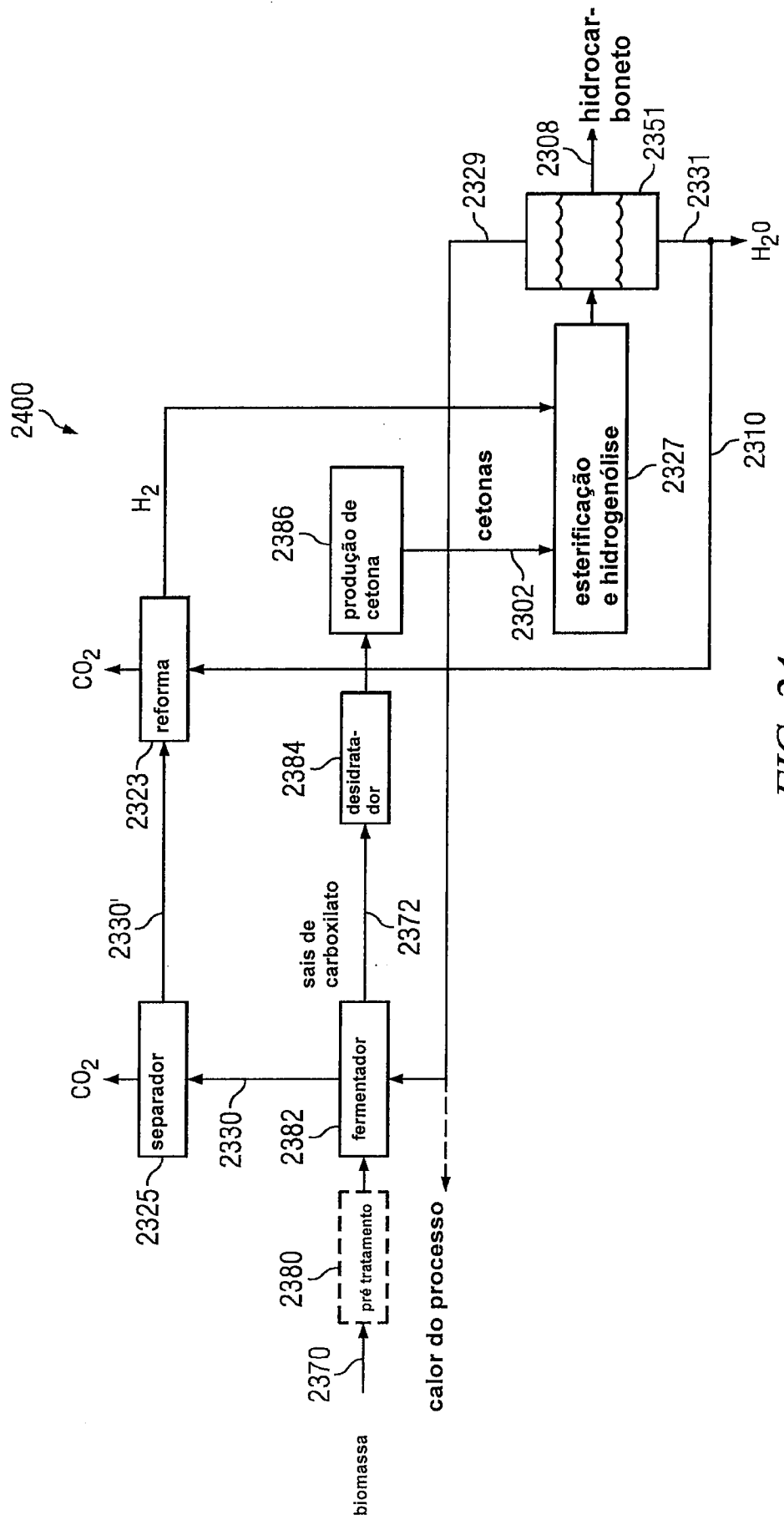


FIG. 24

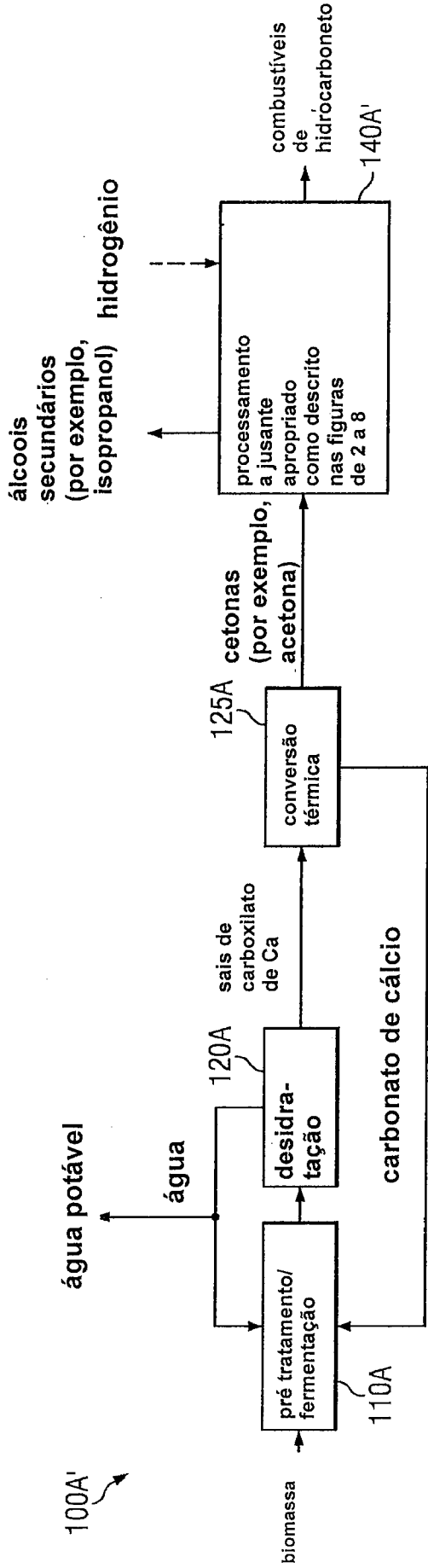


FIG. 25

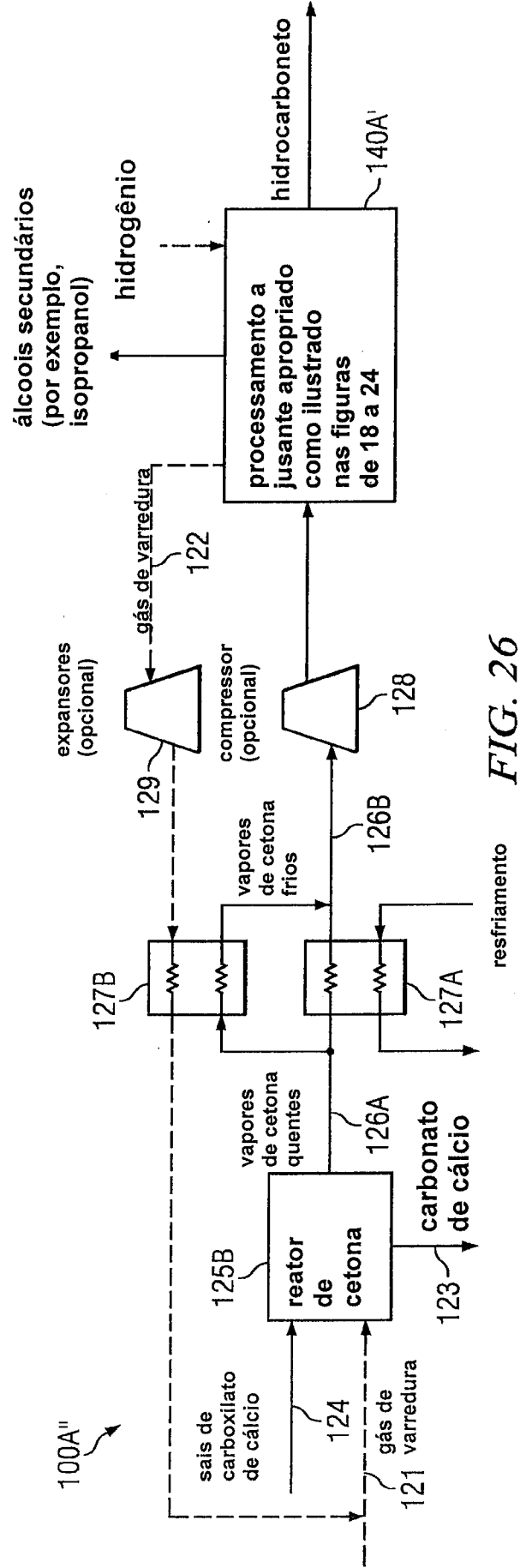


FIG. 26

resfriamento

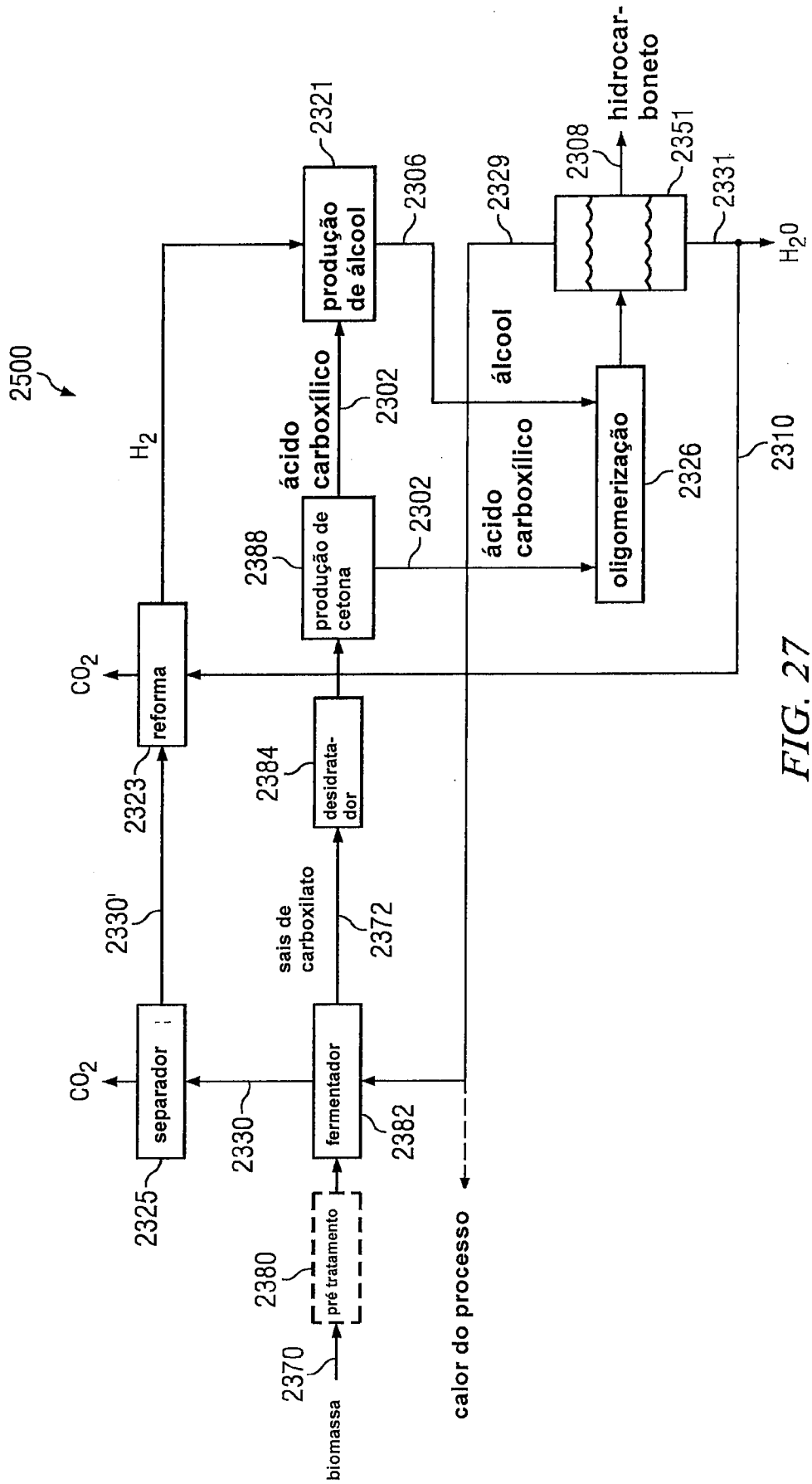


FIG. 27

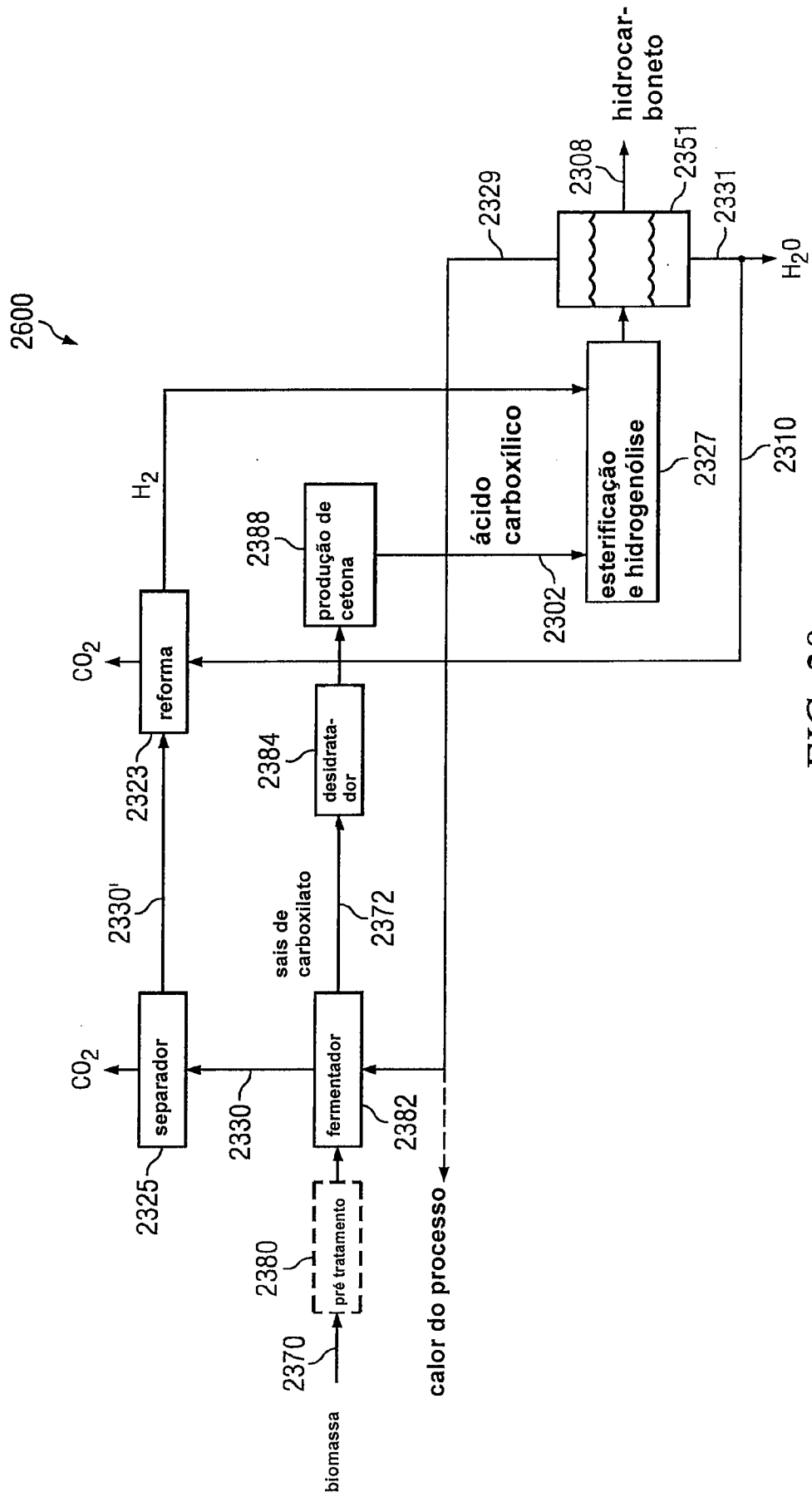


FIG. 28

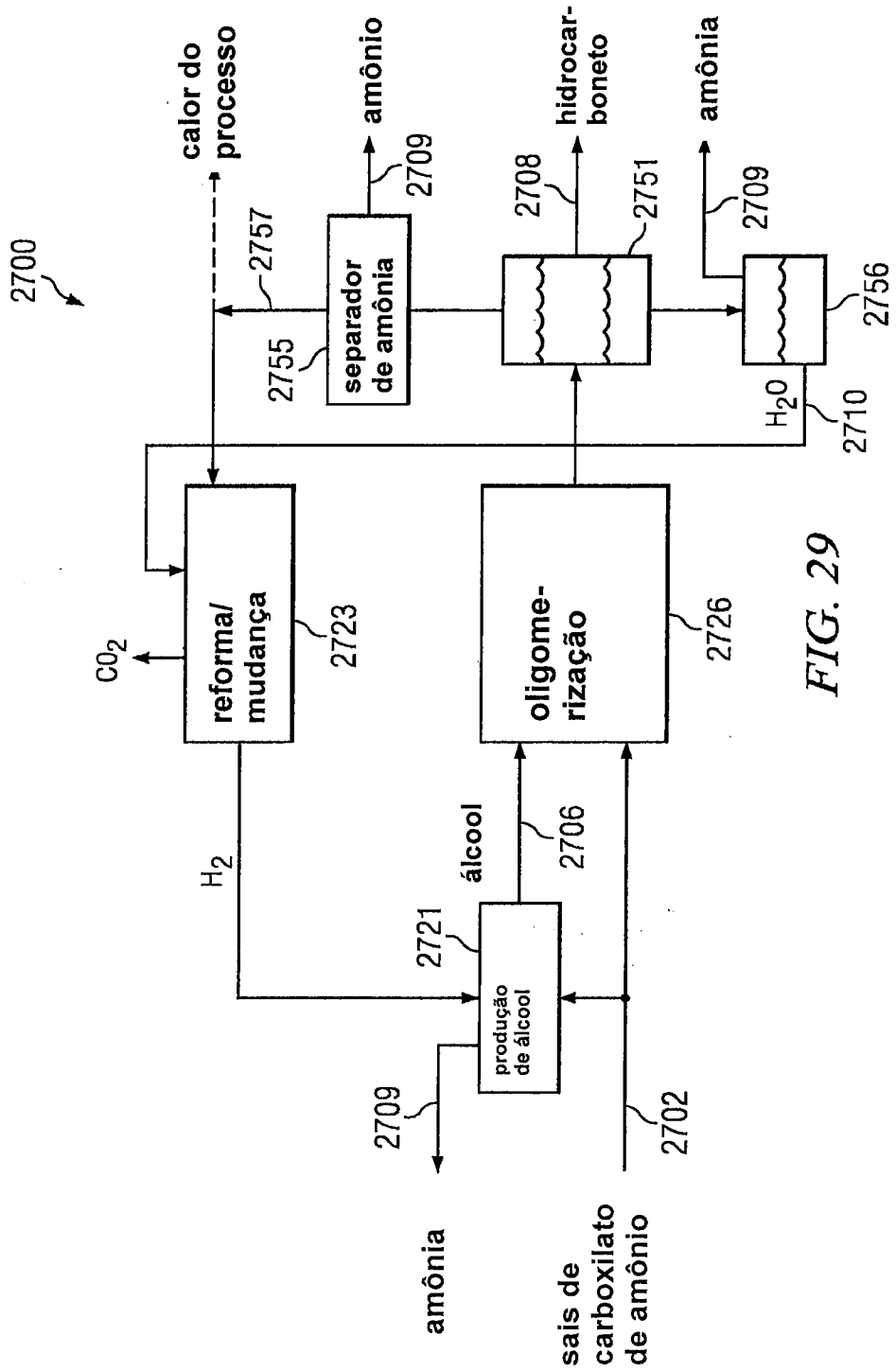


FIG. 29

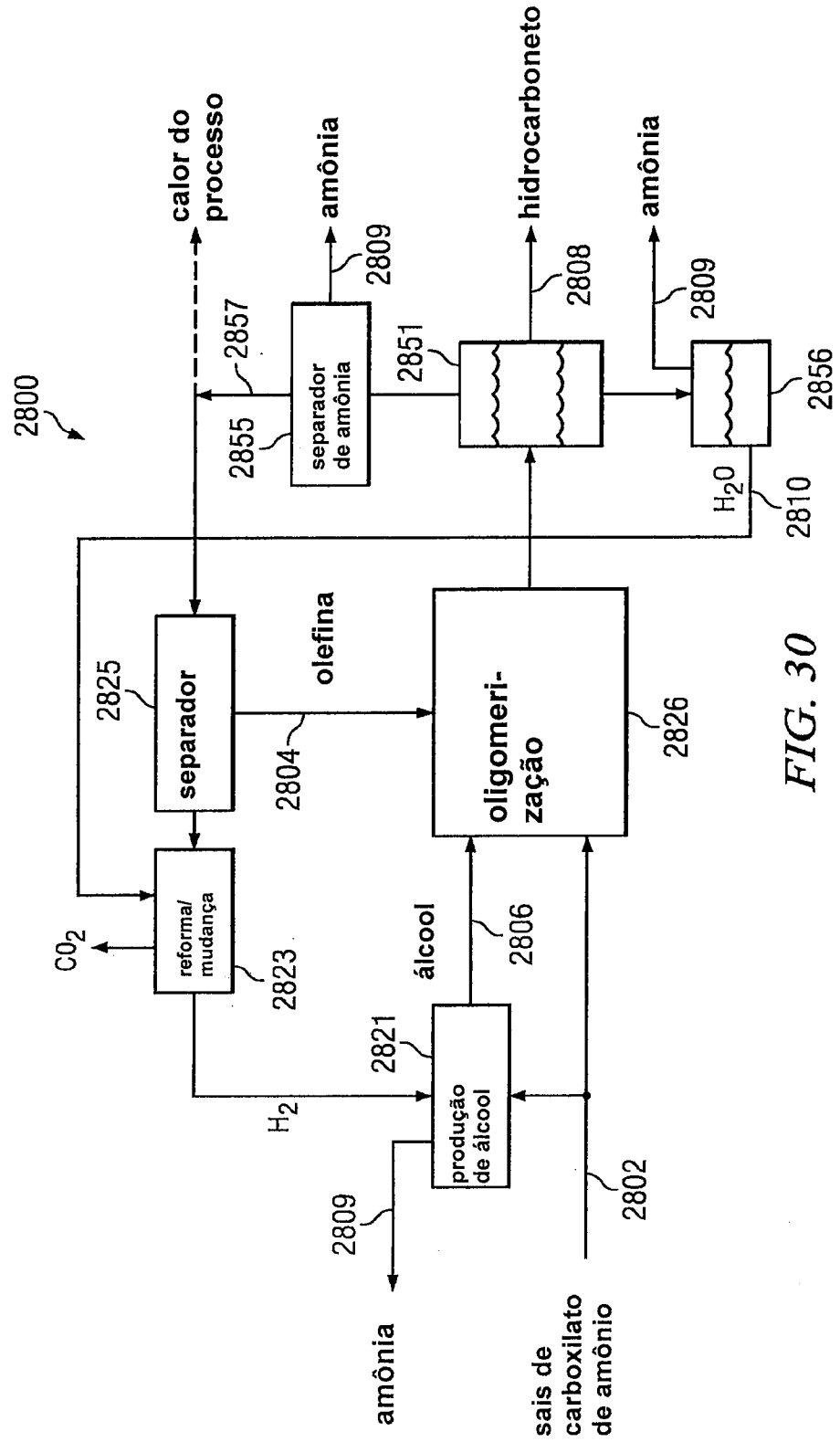


FIG. 30

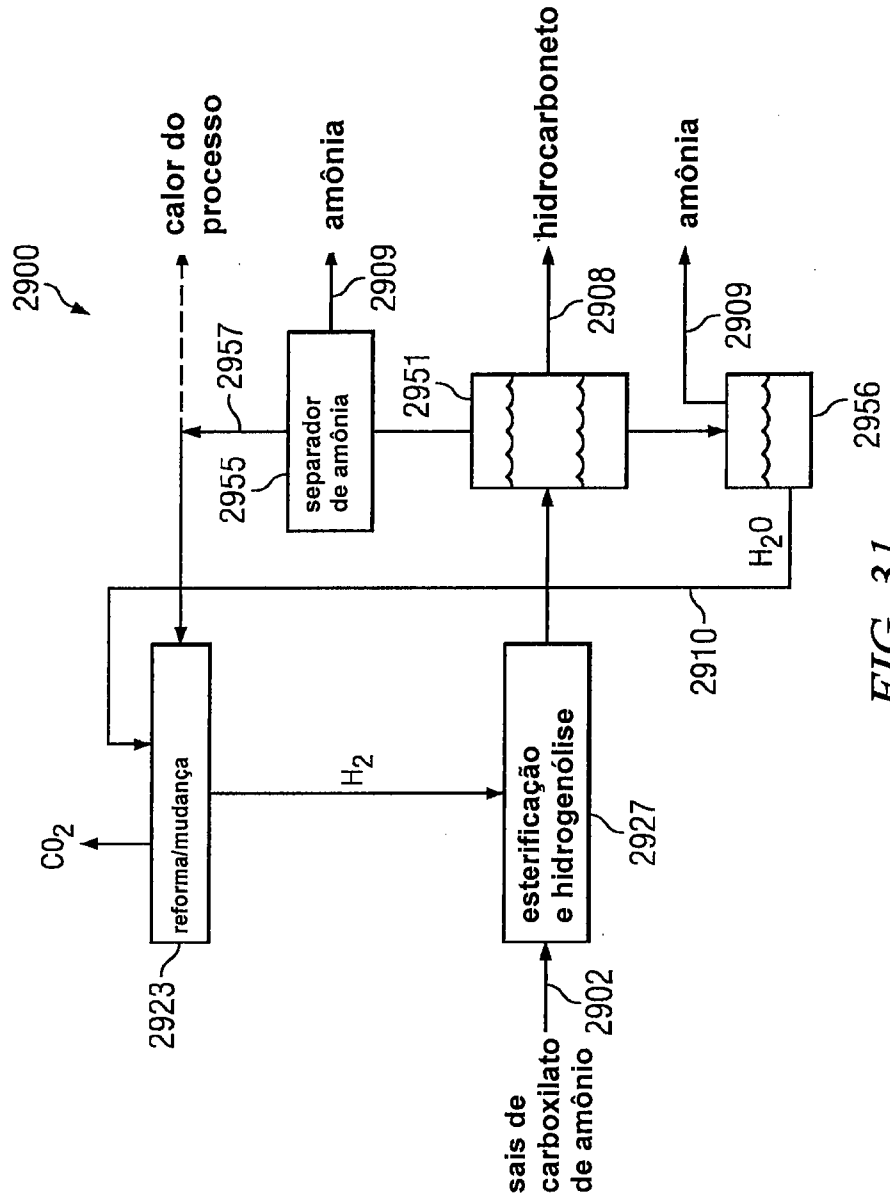


FIG. 31

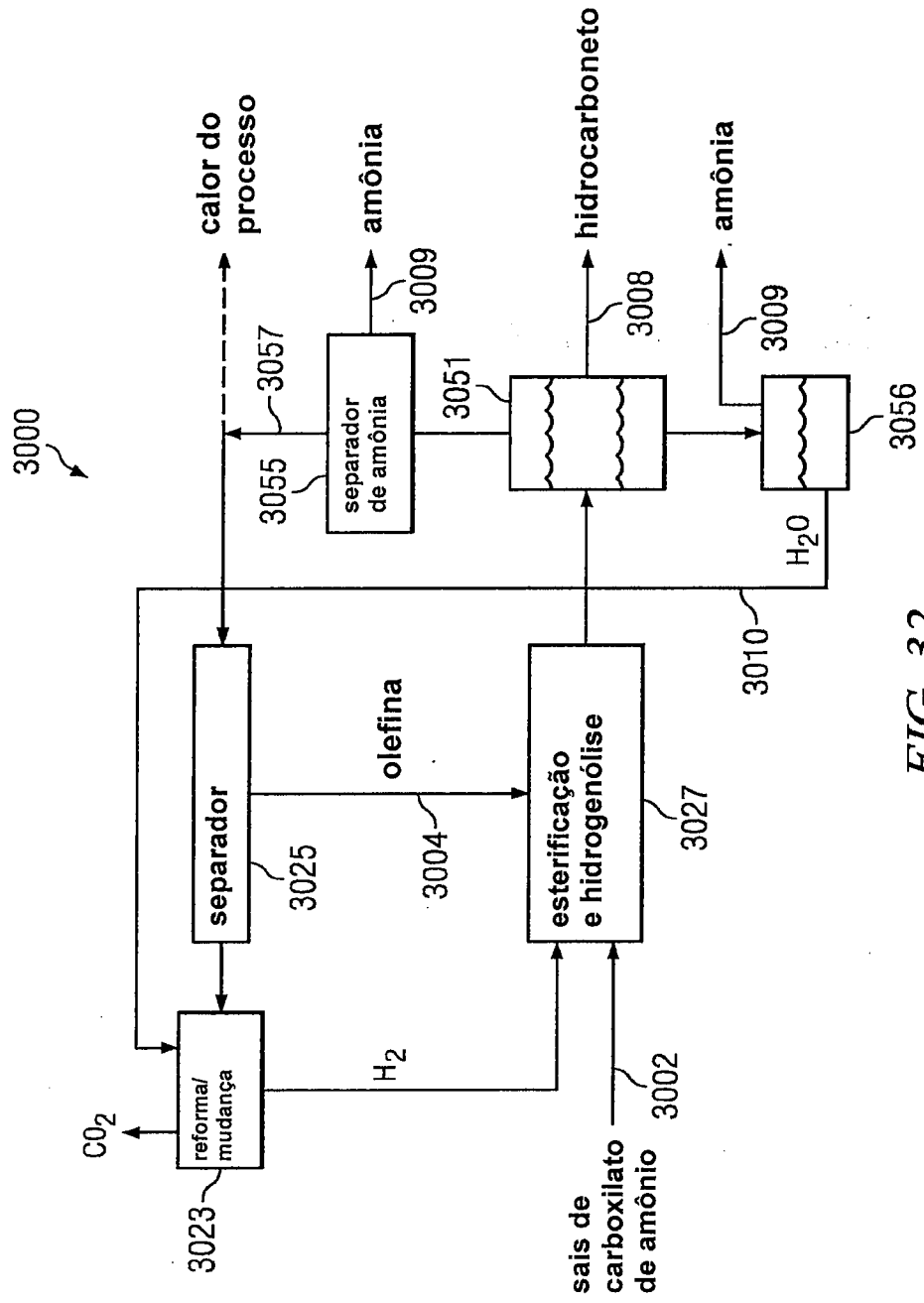


FIG. 32

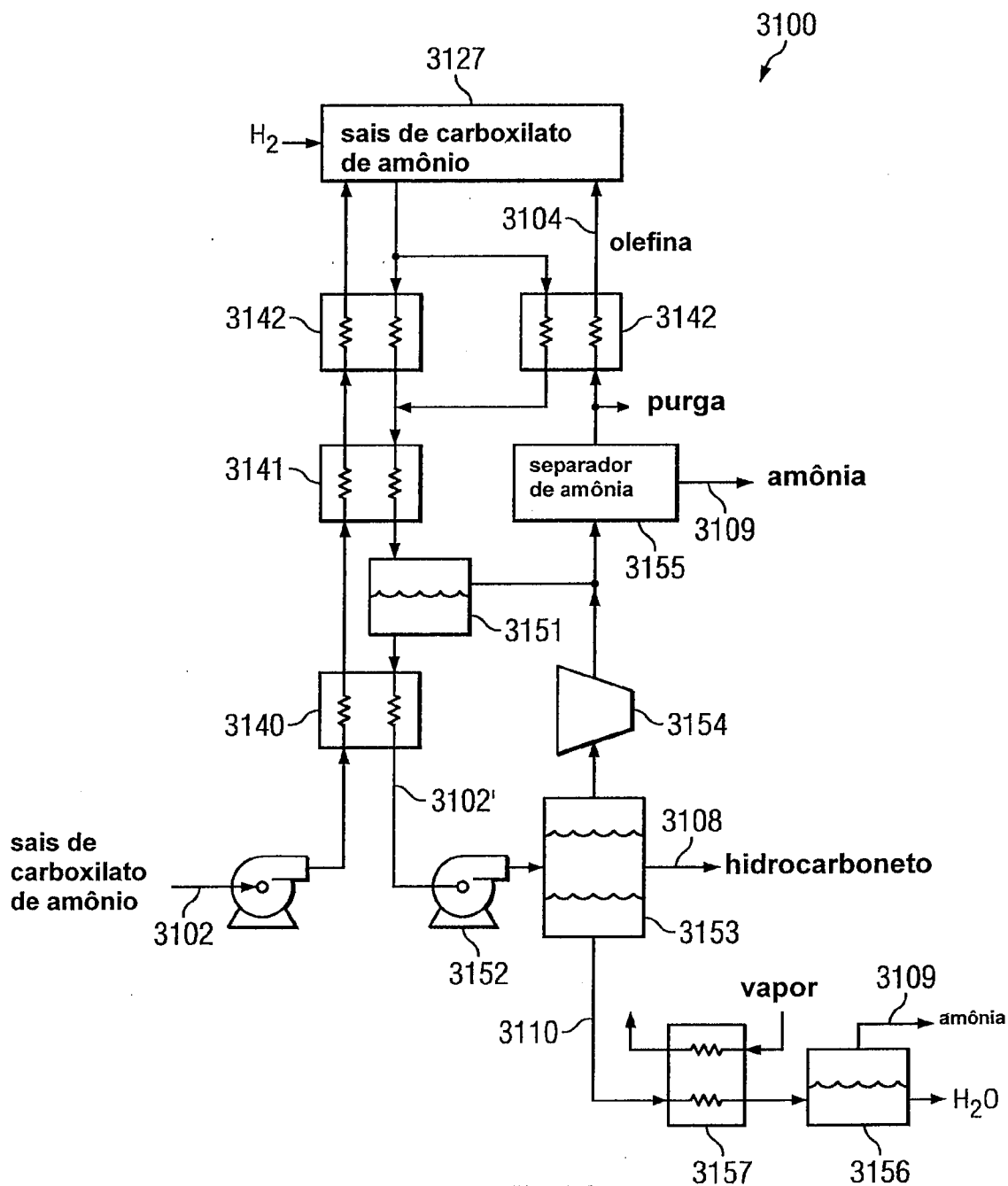


FIG. 33

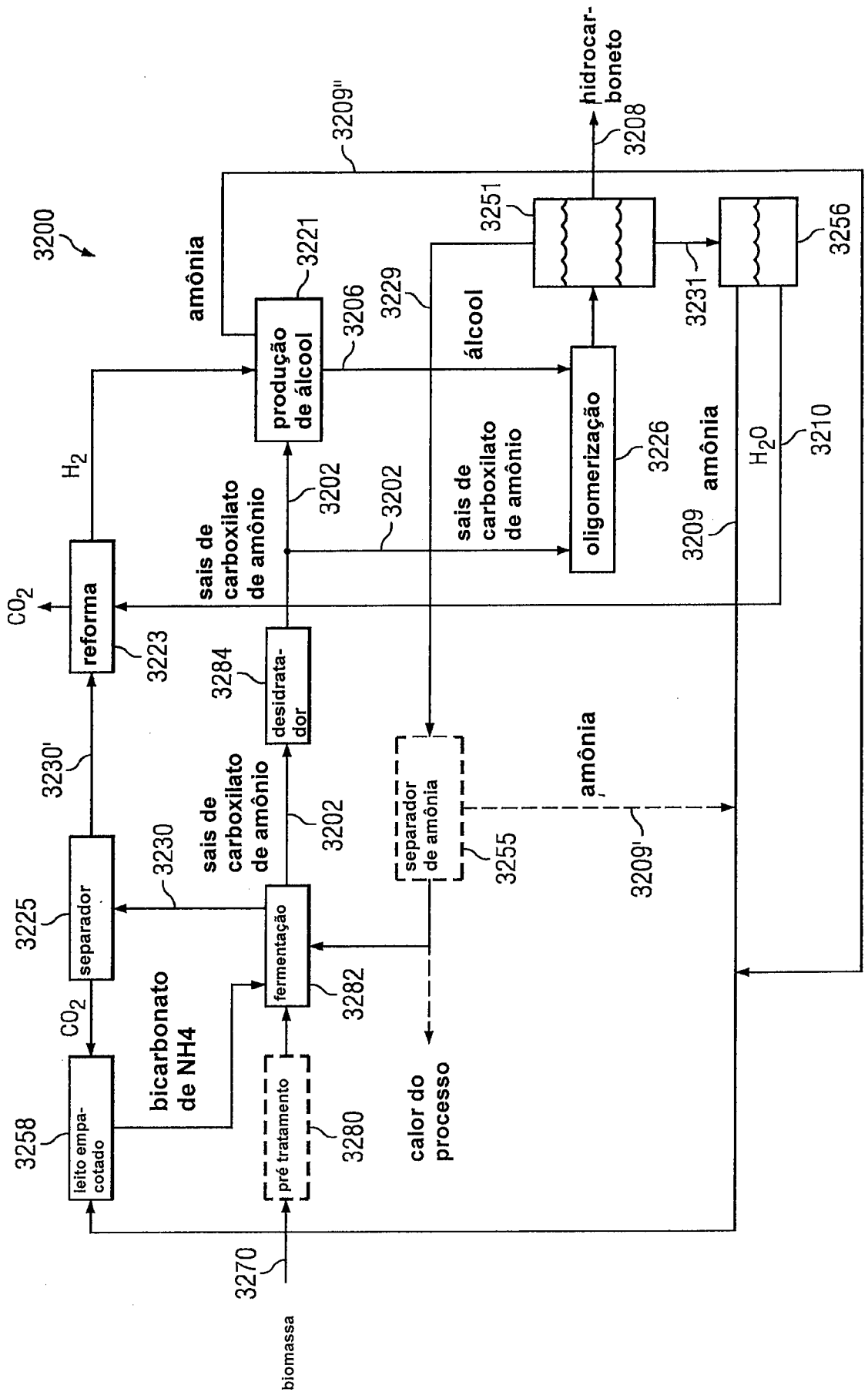


FIG. 34

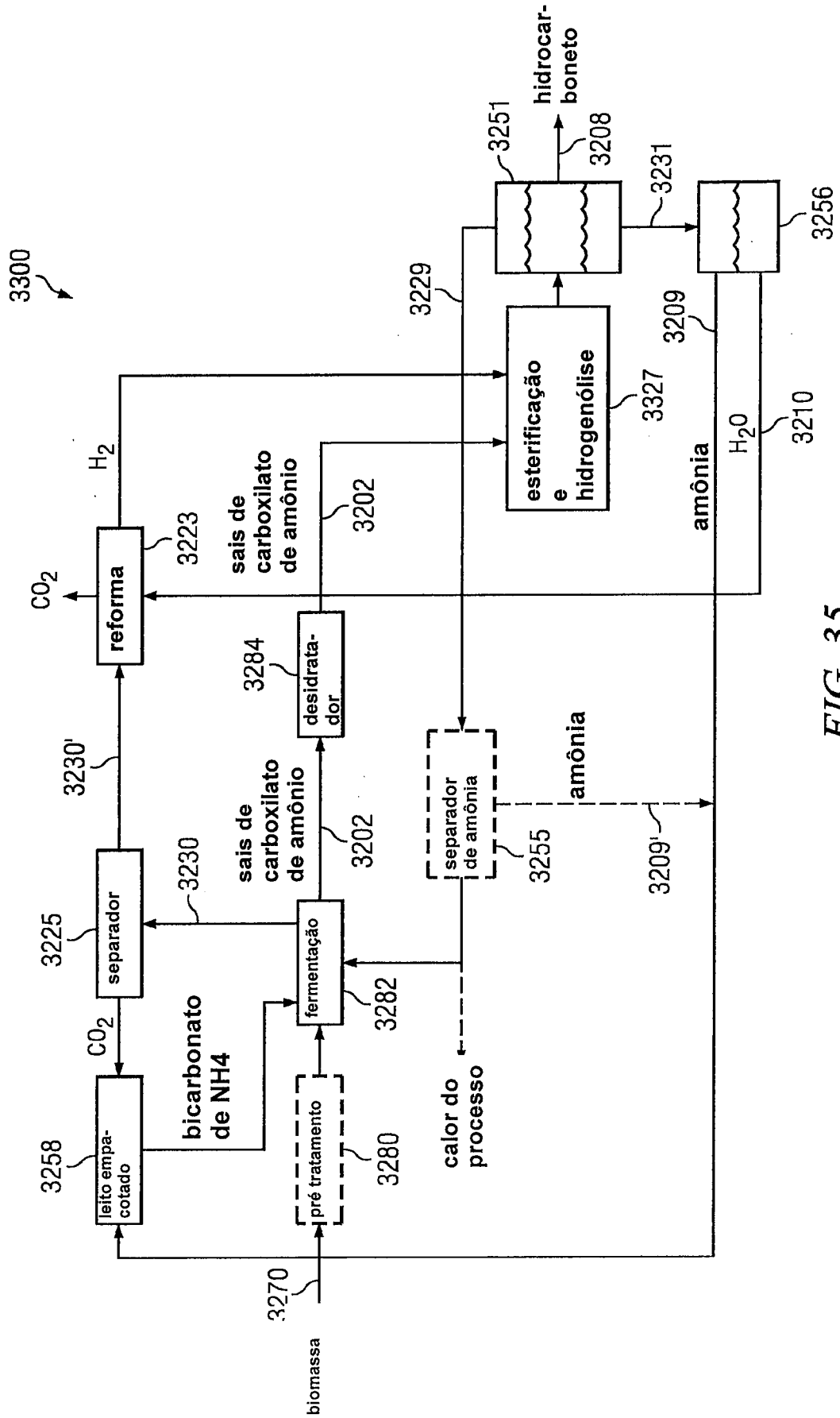


FIG. 35

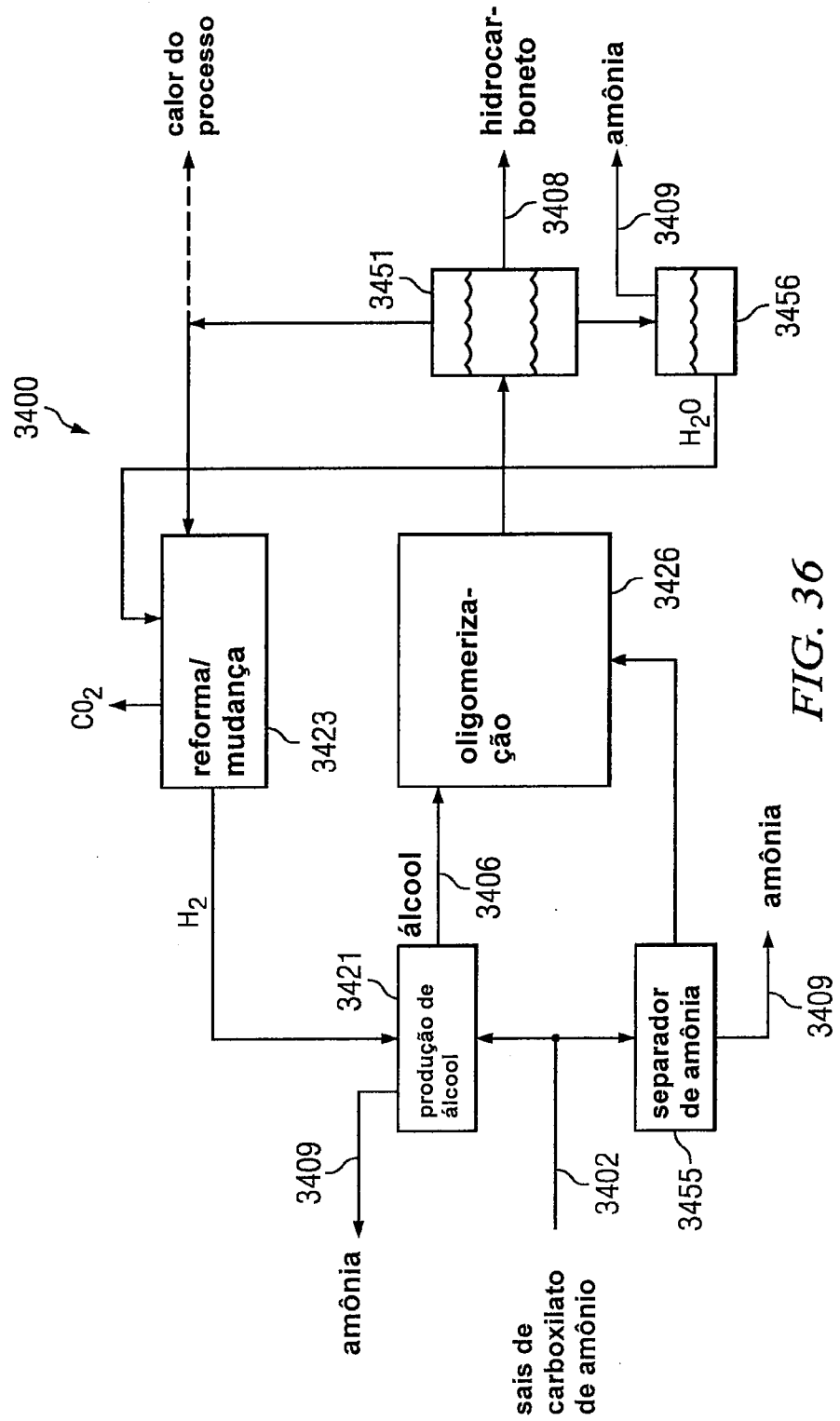


FIG. 36

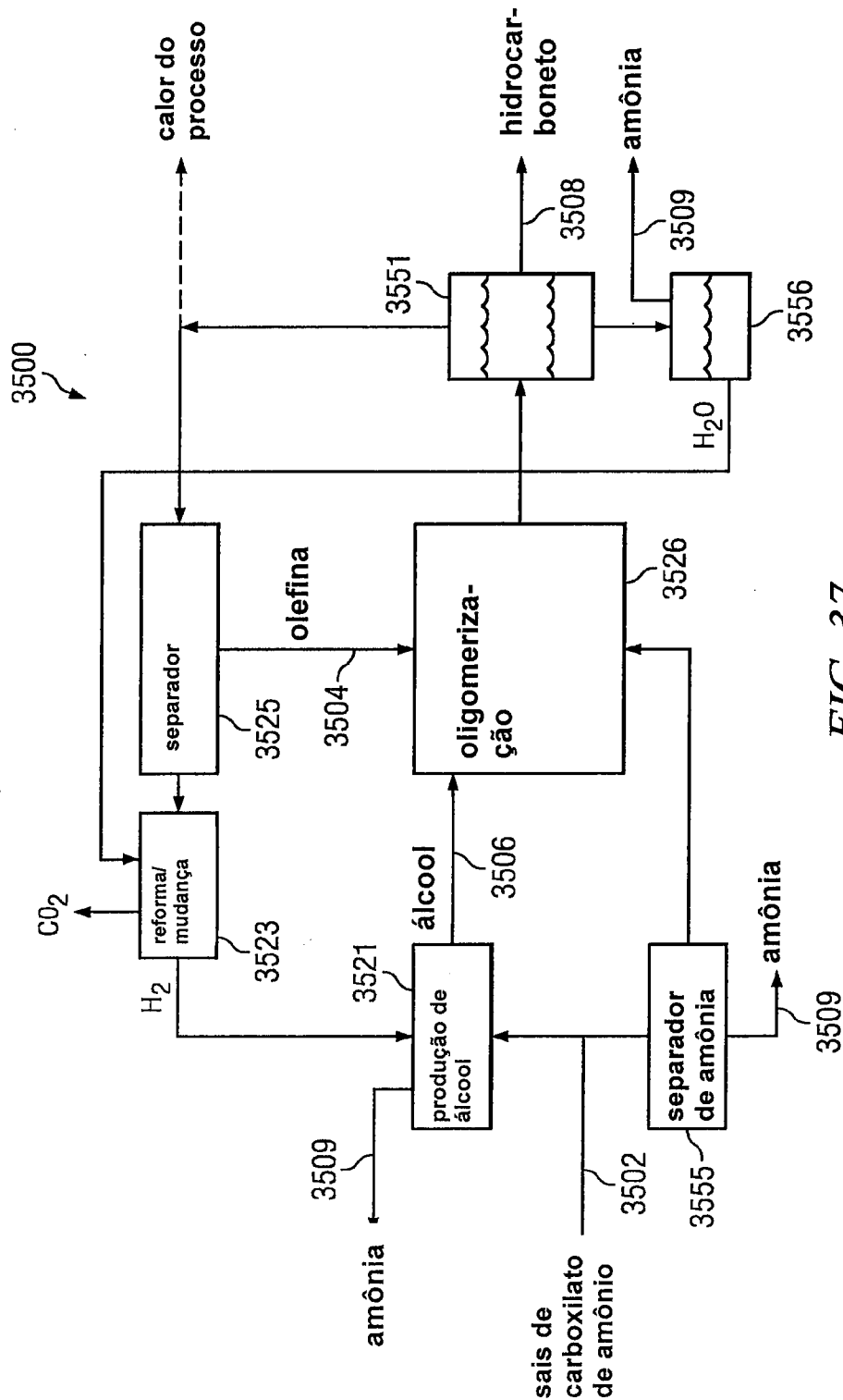


FIG. 37

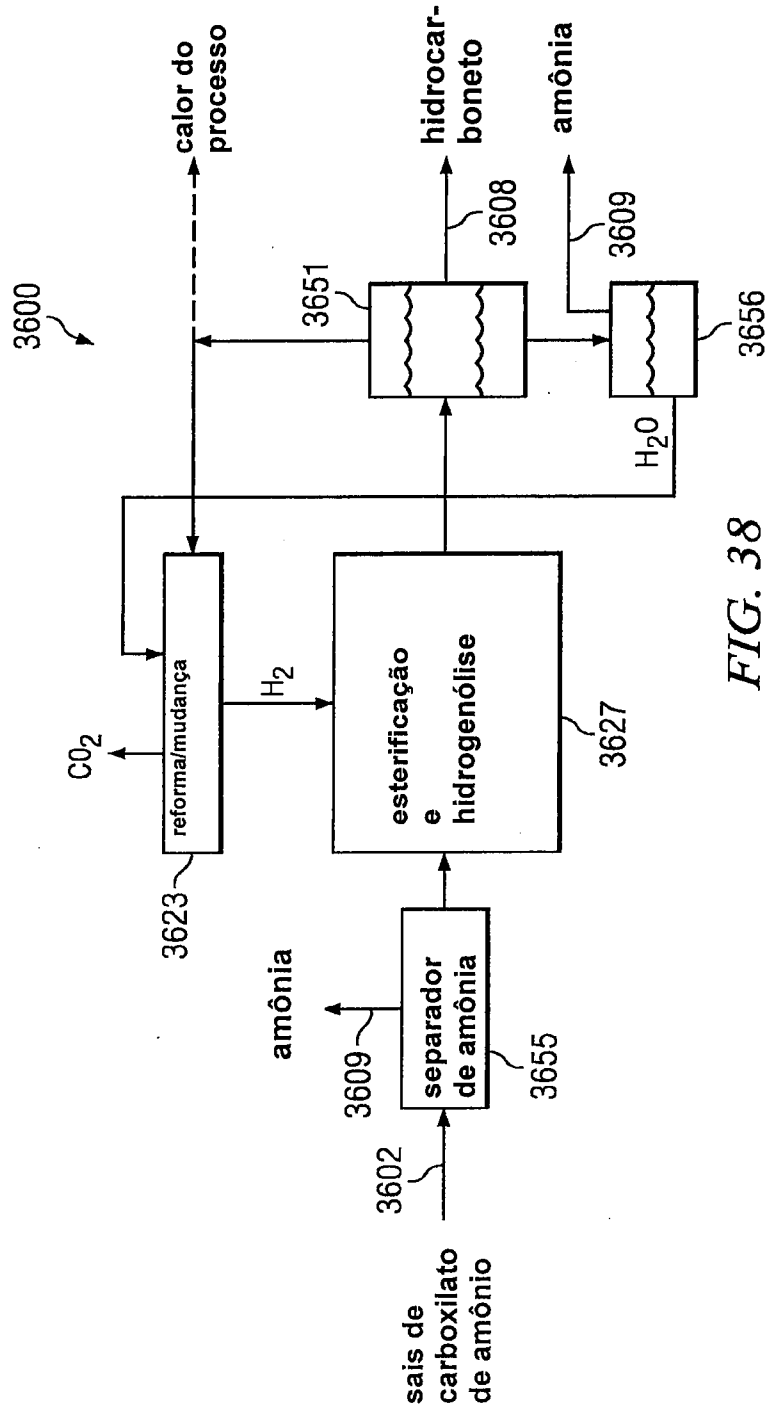


FIG. 38

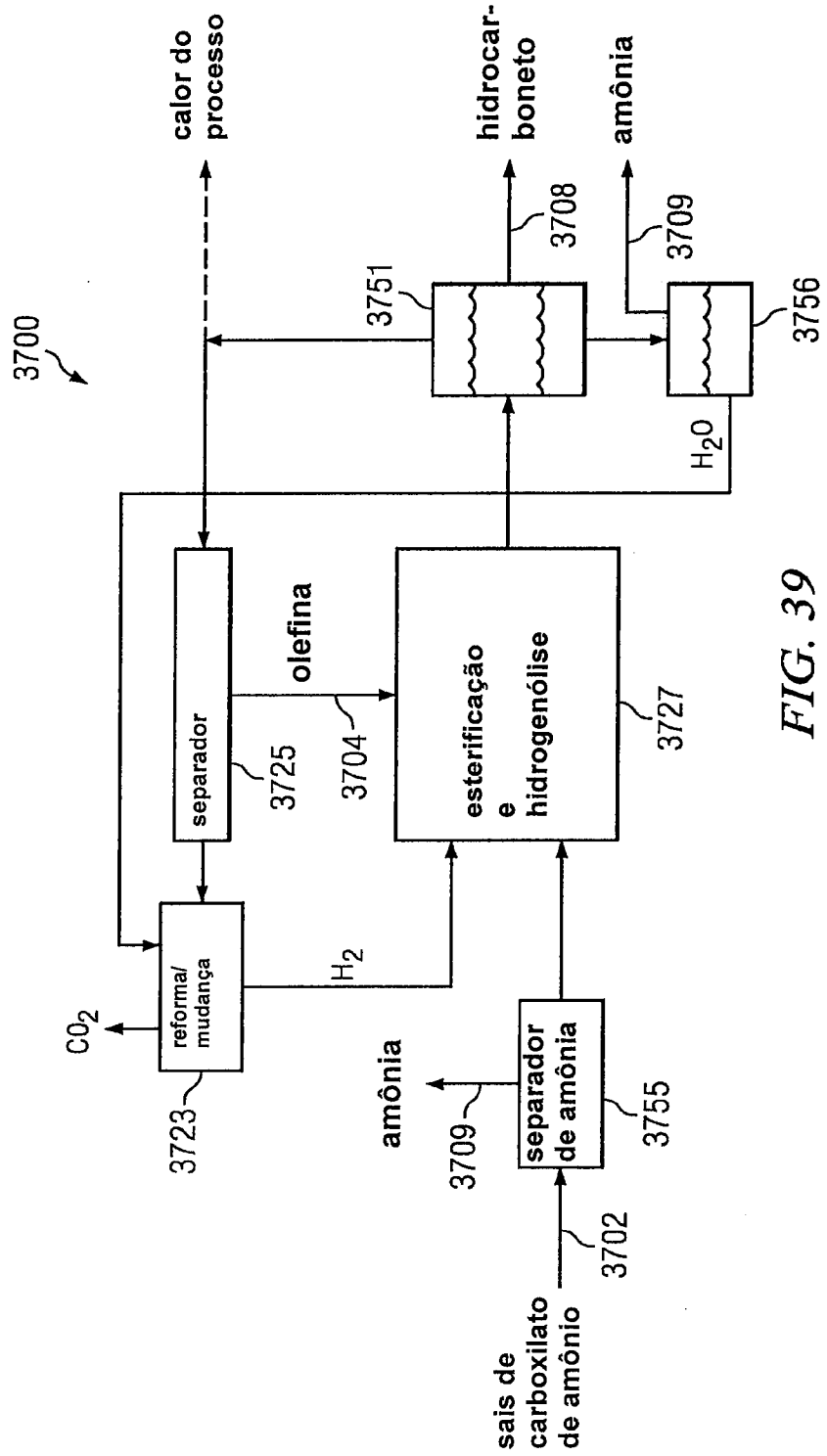
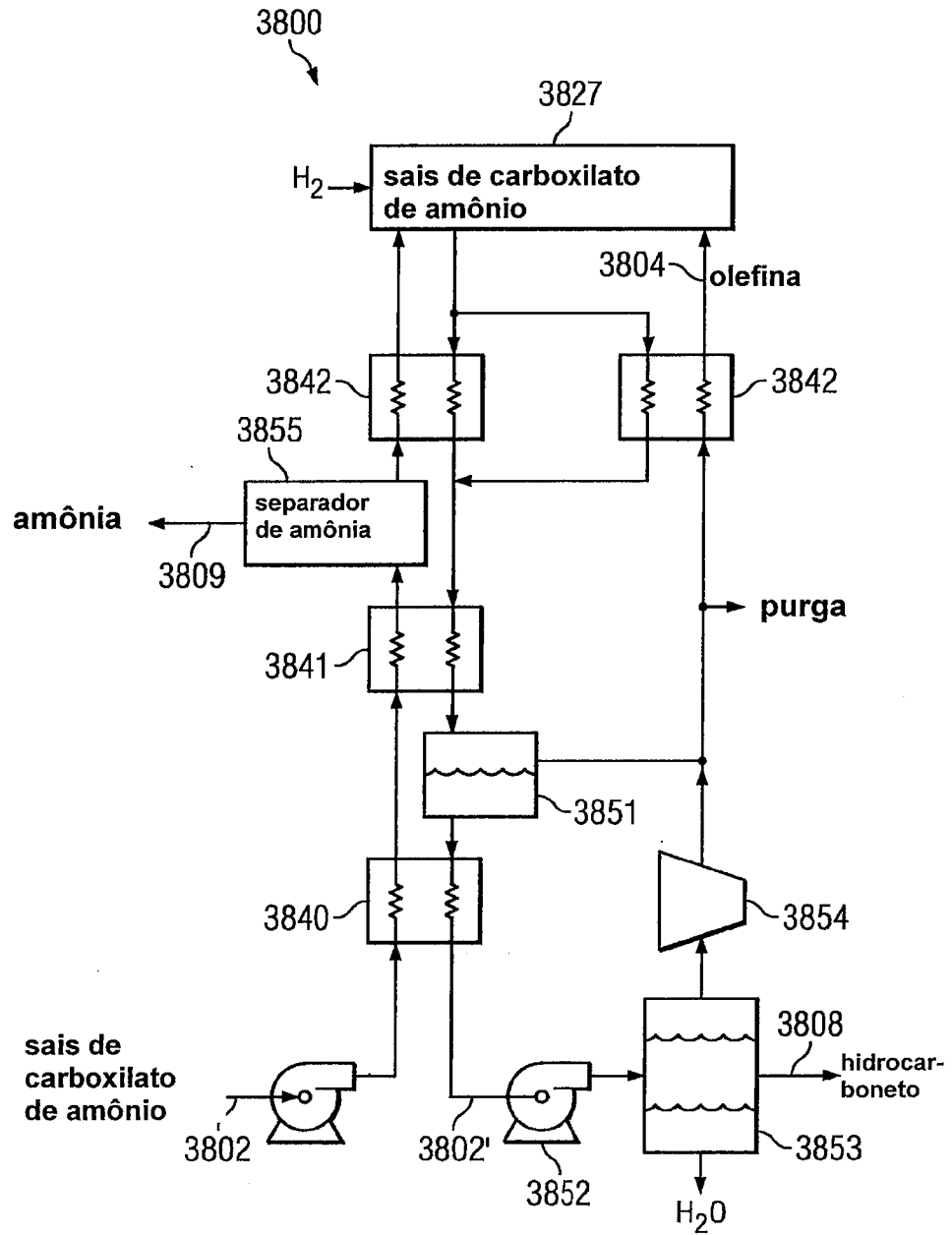


FIG. 39



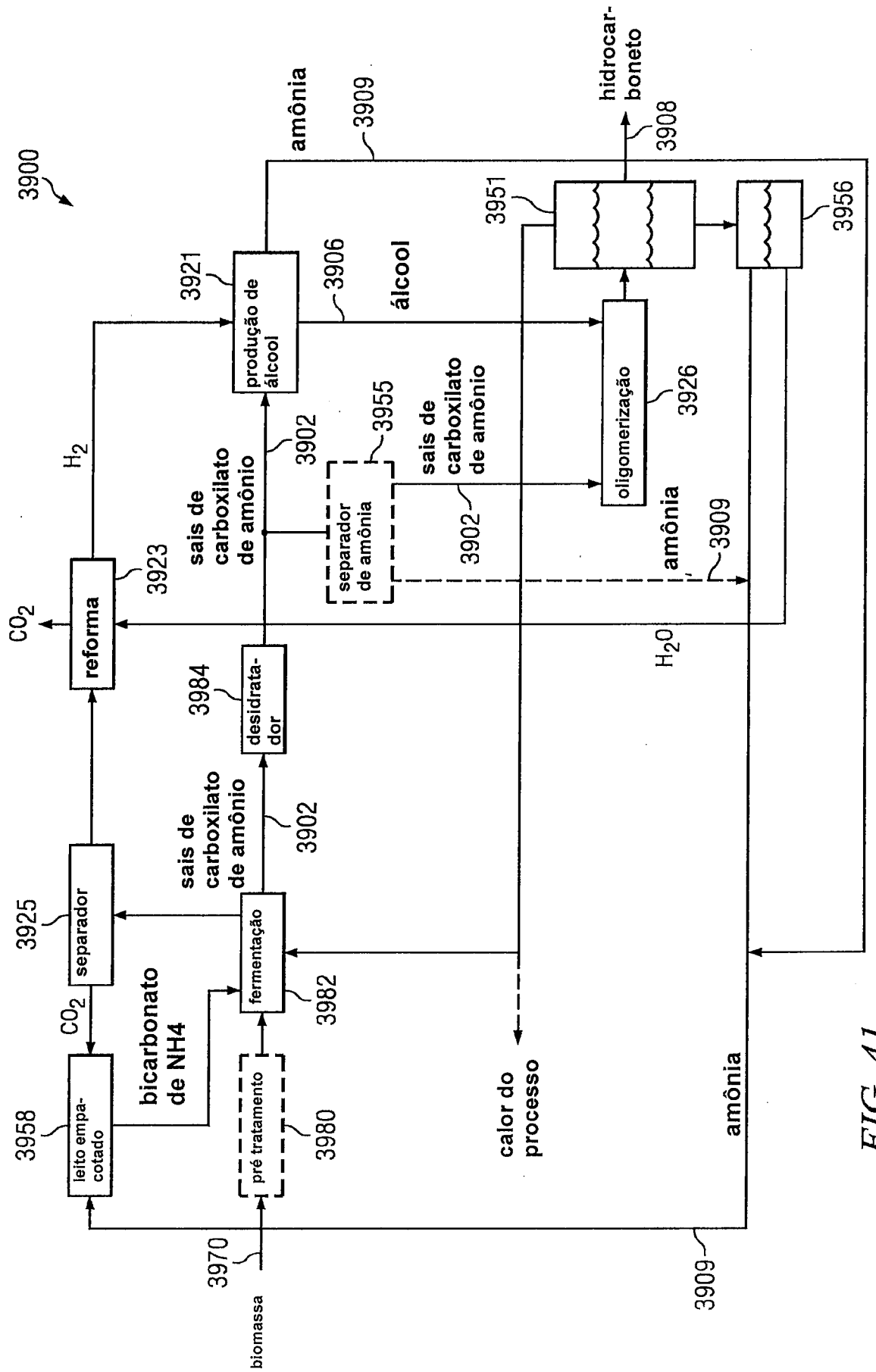


FIG. 41

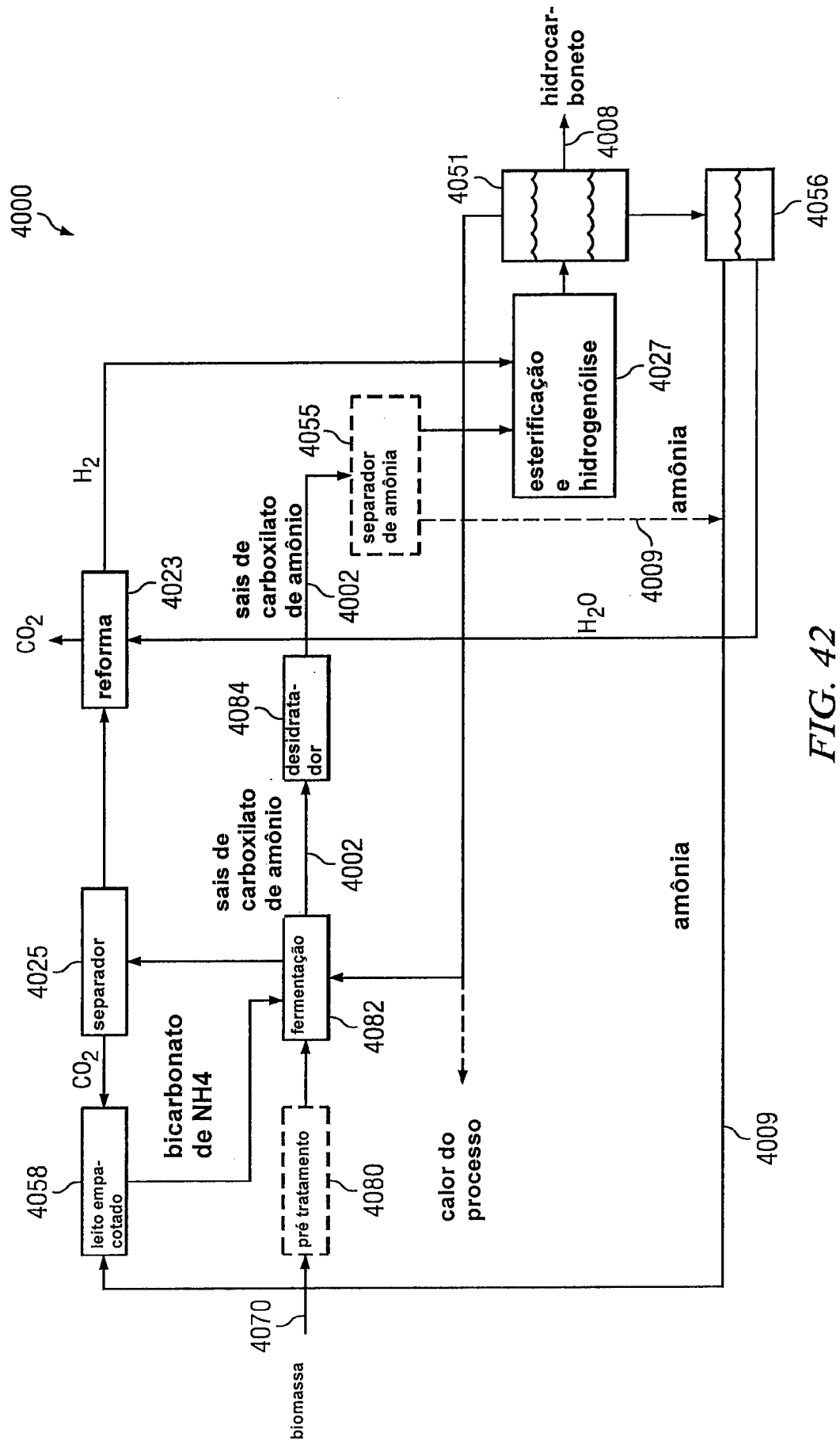


FIG. 42

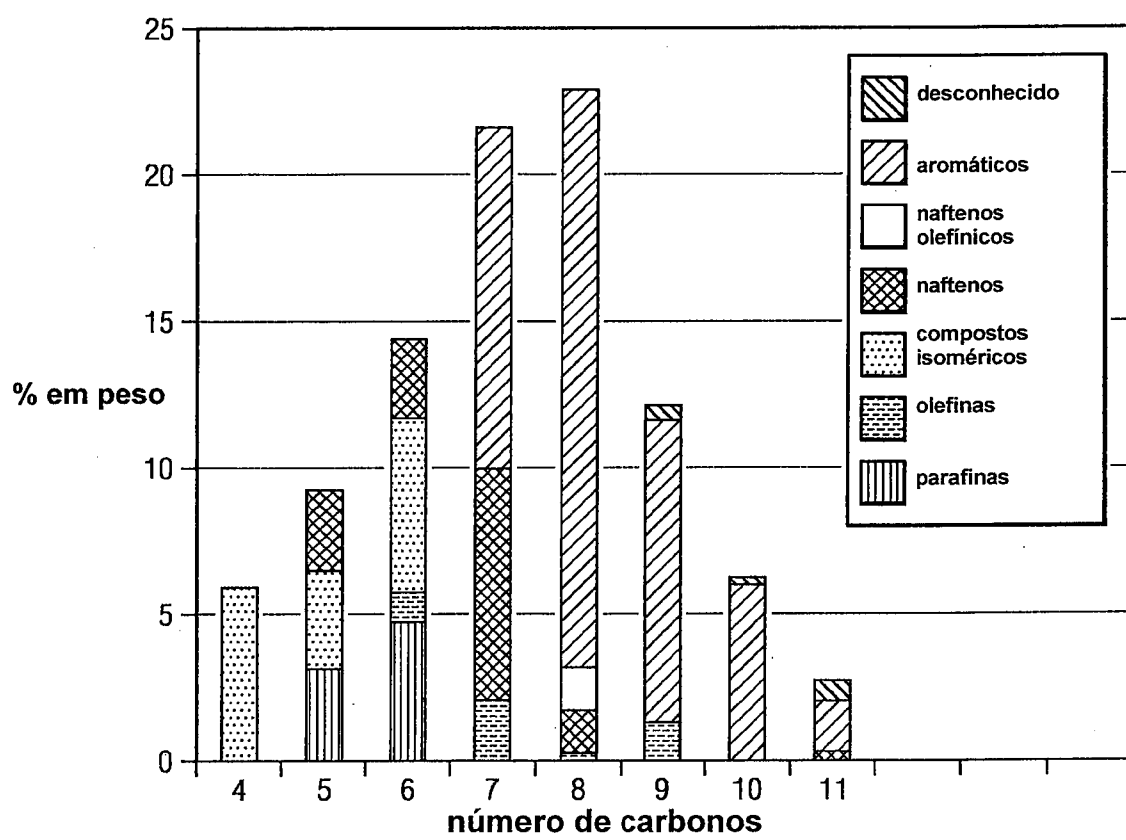


FIG. 43

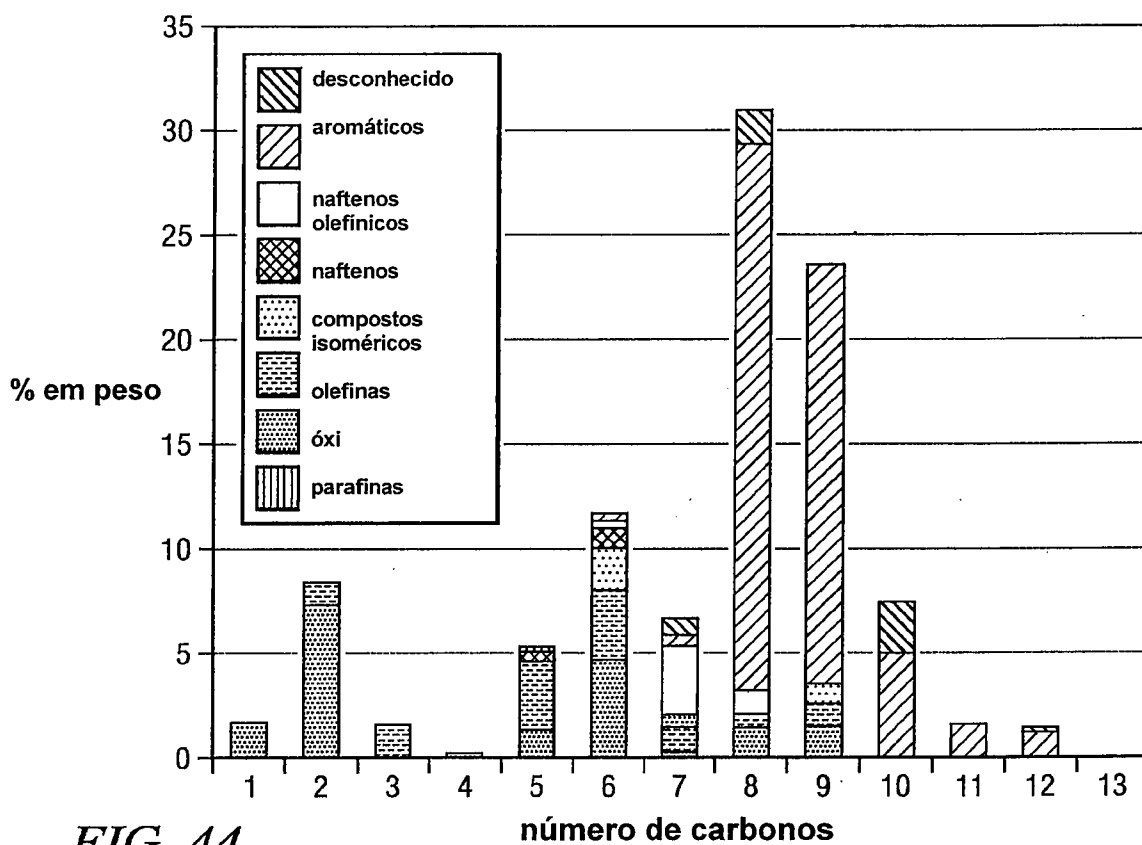


FIG. 44

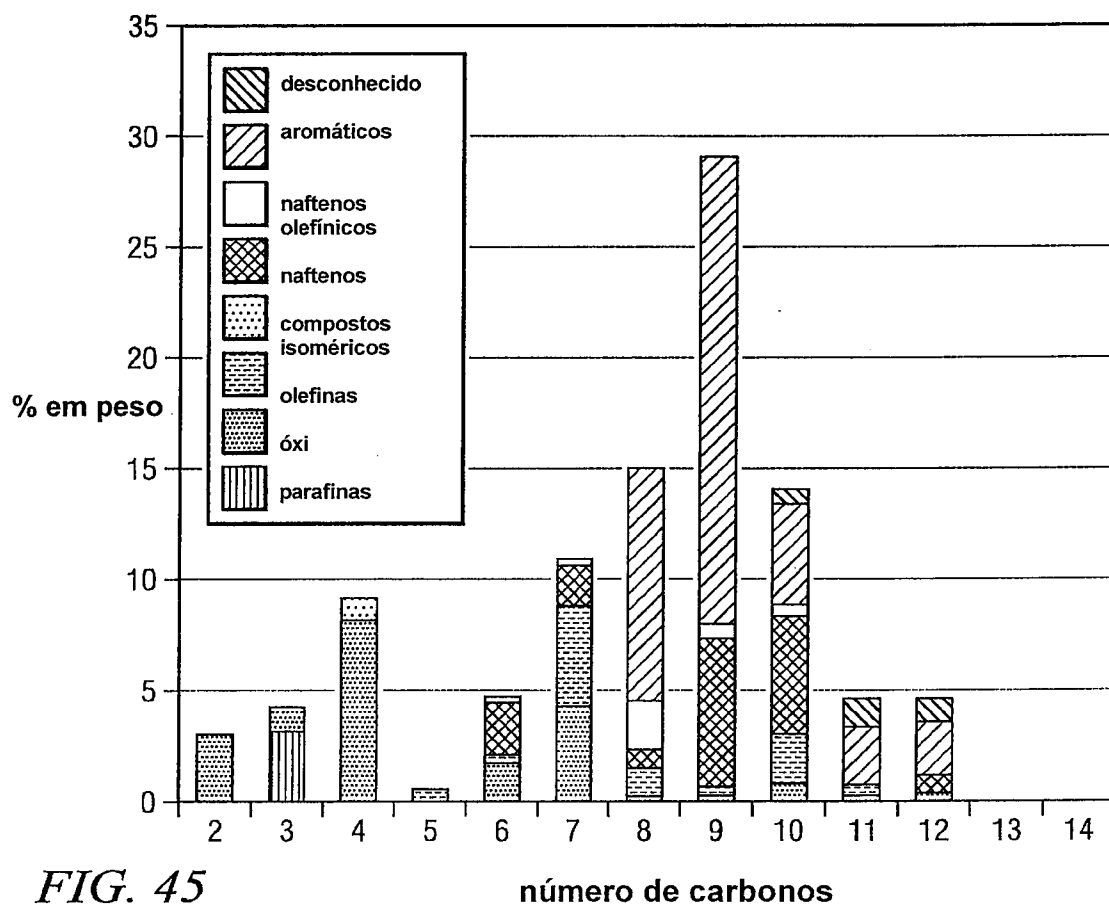
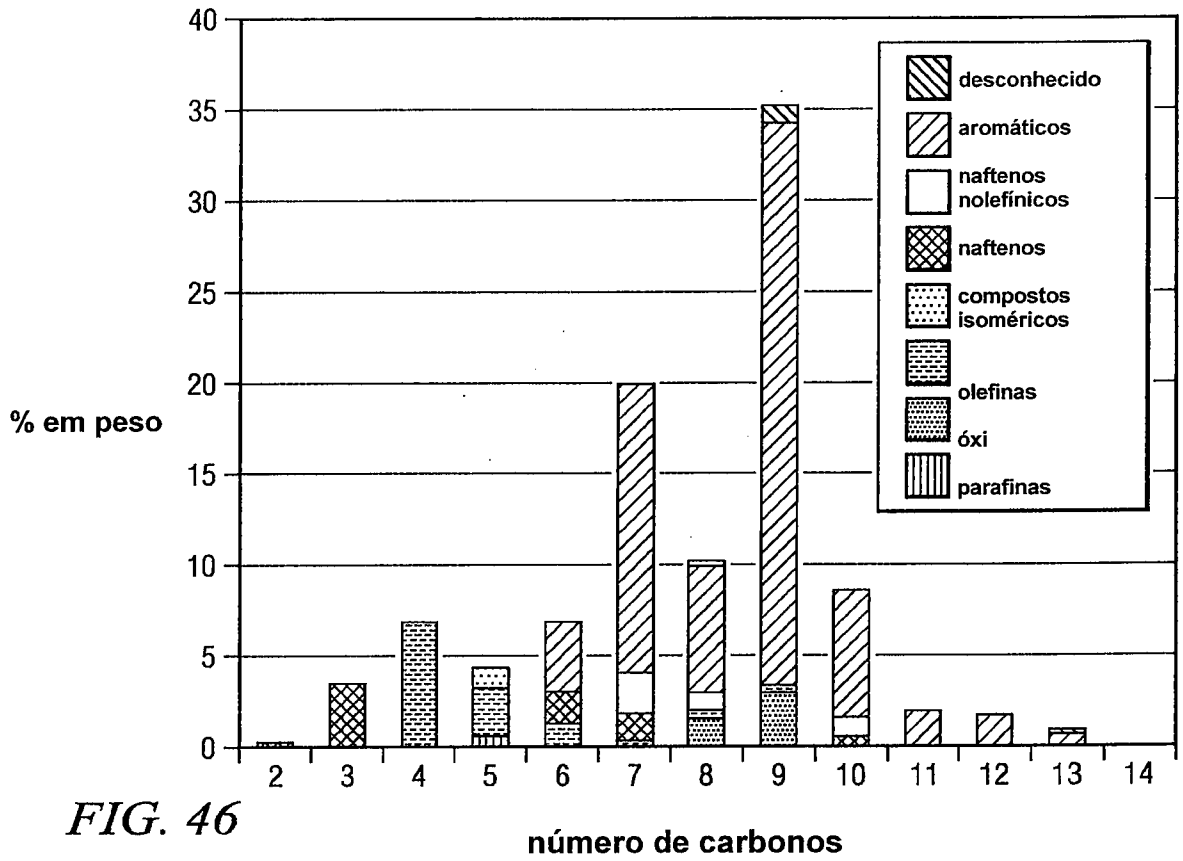
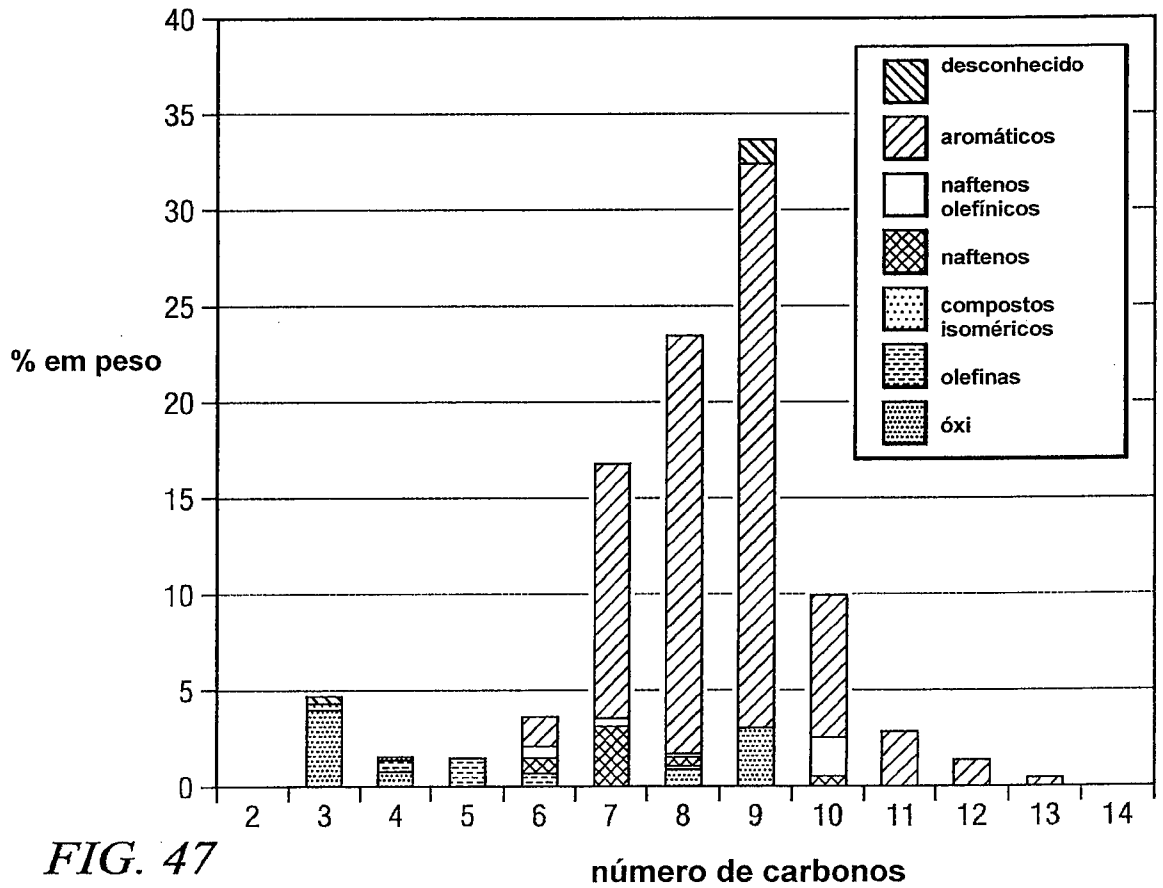


FIG. 45



**FIG. 46**



**FIG. 47**

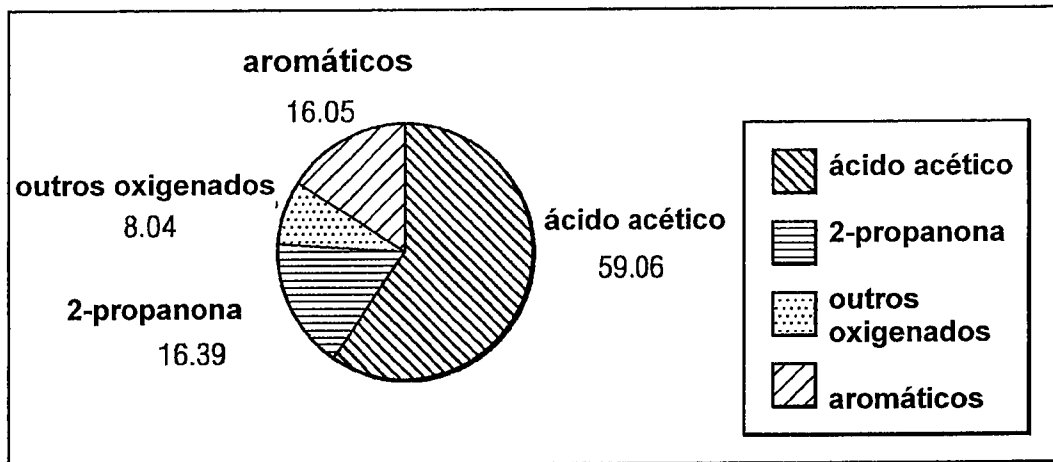


FIG. 48

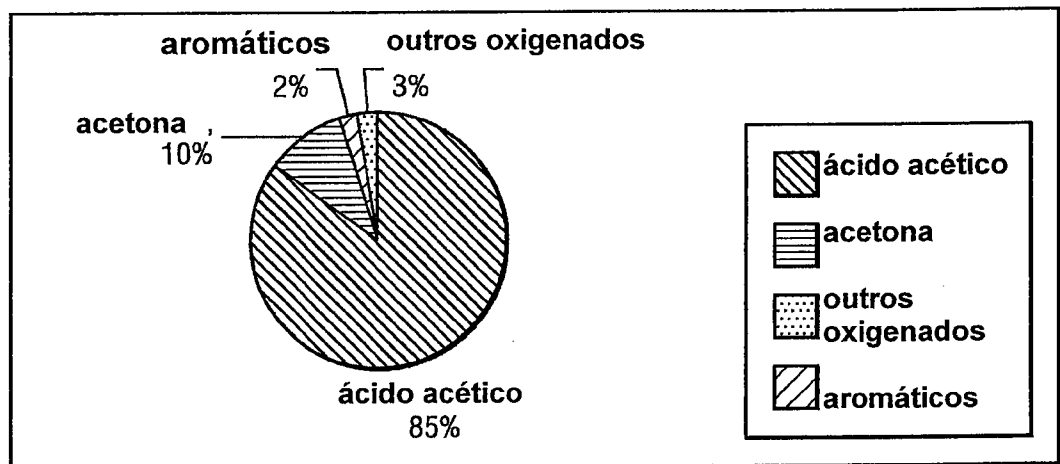


FIG. 49

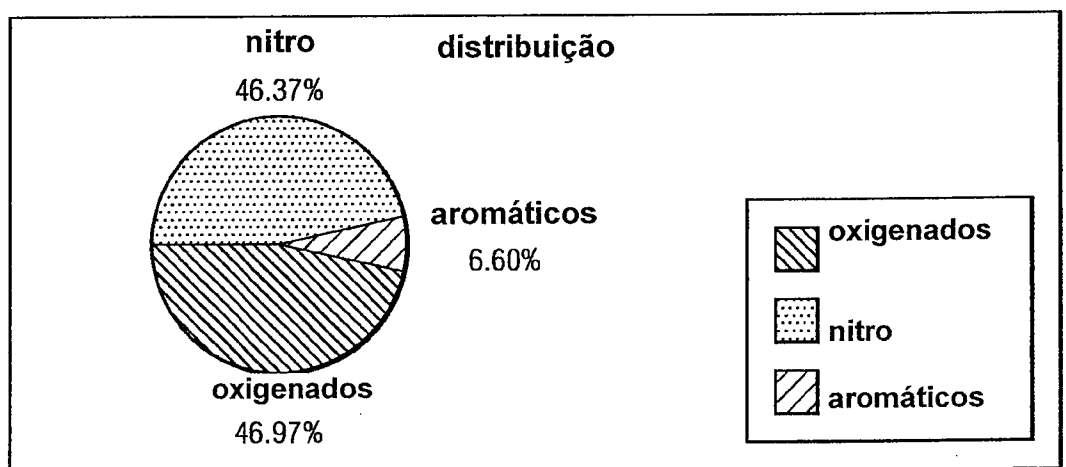


FIG. 50

RESUMO

“MÉTODO PARA PRODUZIR ALCOÓIS, HIDROCARBONETOS, OU AMBOS A PARTIR DE BIOMASSA”

Um método de produzir alcoóis, hidrocarbonetos, ou ambos a partir de biomassa pela conversão da biomassa em um ácido carboxílico, reagindo o ácido carboxílico com uma olefina para produzir um éster e hidrogenolisar o éster para produzir álcool. Um método de produzir hidrocarbonetos a partir de biomassa pela conversão de pelo menos uma porção da biomassa em um ácido carboxílico, uma cetona, ou um sal de carboxilato de amônio, reagindo pelo menos um de uma porção do ácido carboxílico, uma porção da cetona, ou uma porção do sal de carboxilato de amônio em um reator de oligomerização como pelo menos parte de um processo que produz um produto de oligomerização e separando hidrocarbonetos do produto de oligomerização.