



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

(21) **PI 0711994-1 A2**



(22) Data de Depósito: 15/06/2007
(43) Data da Publicação: 10/01/2012
(RPI 2140)

(51) *Int.Cl.:*

C07C 1/24
C07C 2/14
C07C 2/62
C07C 2/66
C07C 2/72
C07C 5/03
C07C 9/16
C07C 11/02
C07C 11/08
C07C 11/09
C07C 15/02
C07C 15/04
C07C 29/04
C07C 41/06

(54) **Título:** PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO, DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, DE PELO MENOS UM COMPOSTO AROMÁTICO E DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER

(30) **Prioridade Unionista:** 16/06/2006 US 60/814,372

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

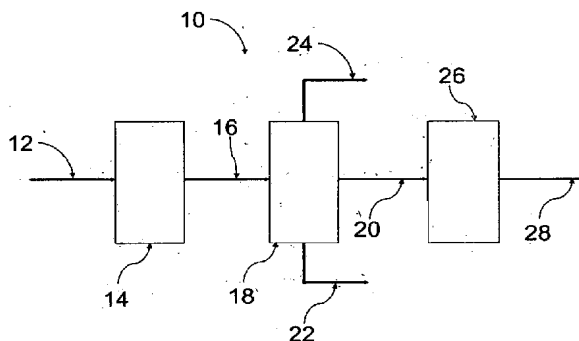
(72) **Inventor(es):** EDWARD S. MILLER JR., JEFFREY P. KNAPP, Leo Ernest Manzer, Michael B. Damore, Robert Dicosimo

(74) **Procurador(es):** Cristiane Araújo Rodrigues

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007014202 de 15/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2009/038547de 26/03/2009

(57) **Resumo:** PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO, DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, DE PELO MENOS UM COMPOSTO AROMÁTICO E DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de butenos utilizando 1-butanol seco obtido a partir do caído de fermentação. Os butenos assim produzidos podem ser convertidos em isoalcanos, aromáticos substituídos por alquila, isooctanos, isooctanois e octil éteres, que são úteis nos combustíveis de transporte.





PI0711994-1

**“PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO, DE
UM PRODUTO DE REAÇÃO, DE PELO MENOS UM COMPOSTO
AROMÁTICO E DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER”**

REFERÊNCIA CRUZADA AO PEDIDO DE PATENTE RELACIONADO

5 Este pedido de patente reivindica a prioridade pela norma 35 U.S.C. § 119 pelo Pedido de Patente Provisório de Série US 60/814.372 (depositado em 16 de junho de 2006), a descrição do qual é incorporada como referência no presente para todos os propósitos ainda que inteiramente apresentada.

10 **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de butenos utilizando o 1-butanol seco obtido a partir do caldo de fermentação.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

15 Os butenos são intermediários úteis para a produção de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE), bem como para a produção de combustíveis de transporte e aditivos de combustíveis. A maioria dos butenos (1-buteno, 2-buteno, isobuteno) é atualmente produzida como subprodutos no refinamento de combustível de motor e a partir de diversos processos de craqueamento do butano, nafta ou gasóleo (Weissermel, K. and Arpe, H.-J. (traduzido por Lindley, C.R. and Hawkins, S.) em *Industrial Organic Chemistry*, 4ª edição (2003) págs 66 – 667, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Alemanha).

25 Os esforços direcionados no melhoramento da qualidade do ar e no aumento da produção da energia a partir de fontes renováveis resultaram em novos interesses em combustíveis alternativos, tais como o etanol e o butanol, que podem substituir a gasolina e o combustível diesel. Esforços estão atualmente em andamento para aumentar a eficiência da produção do 1-

butanol por microorganismos fermentativos utilizando matérias primas renováveis, tais como resíduos de milho e o bagaço da cana de açúcar, como fontes de carbono. Seria desejável ser capaz de utilizar tais correntes de 1-butanol para a produção de butenos e para a produção adicional de aditivos de combustíveis a partir de ditos butenos.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

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

- (a) obter um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol;
- 10 (b) separar o 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente o 1-butanol seco;
- (c) colocar em contato o 1-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente, na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão
- 15 de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno; e
- (d) recuperar pelo menos um buteno de dito produto da reação para obter pelo menos um buteno recuperado.

A expressão "1-butanol seco", conforme utilizado no presente relatório descritivo e nas reivindicações, denota um material que é predominantemente o 1-butanol, mas pode conter pequenas quantidades de água (abaixo de cerca de 5% em peso com relação ao peso do 1-butanol mais a água), e pode conter pequenas quantidades de outros materiais, tais como a acetona e o etanol, contanto que eles não afetem materialmente a reação catalítica previamente descrita quando realizada com reagente de grau 1-butanol.

Pelo menos um buteno recuperado é útil como um intermediário para a produção de combustíveis de transporte e aditivos de combustíveis. Em

particular, pelo menos um buteno recuperado pode ser convertido em isoalcanos, compostos aromáticos substituídos por alquila C₁₀ a C₁₃ e butil alquil éteres. Em adição, pelo menos um buteno recuperado pode ser convertido em isooctenos, que podem ainda ser convertidos em aditivos de combustíveis adicionais úteis, tais como os isooctanos, isooctanóis ou isooctil alquil éteres.

Em uma realização alternativa, o produto da reação produzido pelo contato do 1-butanol com pelo menos um catalisador ácido pode ser utilizado nas reações subseqüentes para produzir compostos úteis nos combustíveis de transporte sem primeiro recuperar pelo menos um buteno do produto da reação. Por exemplo, o produto da reação é útil para a produção dos compostos aromáticos substituídos por alquila C₁₀ a C₁₃ e do butil alquil éteres.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As Figuras consistem em oito figuras.

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

A Figura 2 ilustra um método para a produção do 1-butanol seco utilizando a destilação, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol, mas sendo substancialmente livre de acetona e etanol, é utilizado como a corrente de alimentação.

A Figura 3 ilustra um método para a produção do 1-butanol seco utilizando a destilação, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol seco, etanol e acetona é utilizado como a corrente de alimentação.

A Figura 4 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a remoção do gás, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água é utilizado como a corrente de

alimentação.

A Figura 5 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a extração líquido – líquido, em que o caldo de fermentação, que compreende o 1-butanol e a água, é utilizado como a
5 corrente de alimentação.

A Figura 6 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a adsorção, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

10 A Figura 7 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a pervaporação, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

A Figura 8 ilustra um método para a produção do 1-butanol seco
15 utilizando a destilação, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e o etanol, mas sendo substancialmente livre de acetona, é utilizado como a corrente de alimentação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação
20 de pelo menos um buteno a partir do 1-butanol seco derivado do caldo de fermentação. Pelo menos um buteno assim produzido é útil como um intermediário para a produção de combustíveis de transporte, em que os combustíveis de transporte incluem, mas não estão limitados a, gasolina, combustível diesel e combustível para avião a jato. A presente invenção ainda
25 se refere a produção de aditivos de combustível de transporte utilizando butenos produzidos pelo processo da presente invenção.

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

contato do 1-butanol seco com pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto de reação que compreende pelo menos um buteno, e a recuperação de pelo menos um buteno a partir de dito produto da reação para obter pelo menos um buteno recuperado. O termo "buteno" inclui o 1-buteno, isobuteno e/ou o *cis* e *trans* 2-buteno.

O 1-butanol seco utilizado como o reagente para o processo da presente invenção é derivado do caldo de fermentação. Uma vantagem para a produção microbiana (fermentativa) do butanol é a capacidade de utilizar as matérias primas derivadas das fontes renováveis, tais como talo de milho, espigas de milho, cana de açúcar, beterraba sacarina ou trigo, para o processo de fermentação. Esforços estão atualmente em andamento para manipular (através de meios recombinantes) ou selecionar organismos que produzem butanol com maior eficiência do que é obtida com os microorganismos atuais. Espera-se que tais esforços sejam bem sucedidos, e o processo da presente invenção será aplicável a qualquer processo de fermentação que produz o 1-butanol em níveis atualmente vistos com os microorganismos do tipo selvagem, ou com os microorganismos geneticamente modificados a partir do qual é obtida uma melhor produção do 1-butanol.

O método mais conhecido para a produção microbiana do 1-butanol é a fermentação acetona-butanol-etanol (ABE) realizada pela clostridia solventogênica, tal como a *Clostridium beijerinickii* ou a *C. acetobutylicum*. Os substratos úteis para a fermentação clostridial incluem a glicose, maltodextrina e açúcares, que podem ser obtidos a partir da biomassa, tal como os resíduos do milho, cana de açúcar, beterraba sacarina, trigo, feno ou palha. Uma discussão da anaerobiose e dos procedimentos detalhados para a preparação do meio de crescimento e do crescimento e armazenamento da bactéria anaeróbia (incluindo as espécies clostridiais formadoras de esporos) pode ser encontrada na Seção II do *Methods for General and Molecular Bacteriology*

(Gerhardt, P. et al., (ed.), (1994) American Society for Microbiology, Washington, D. C). As patentes US 6.358.717 (Coluna 3, linha 48 até Coluna 15, linha 21) e US 5.192.673 (Coluna 2, linha 43 até Coluna 6, linha 57), descrevem em detalhes o crescimento e a produção do butanol por cepas
5 mutantes de *C. beijerinckii* e de *C. acetobutylicum*, respectivamente.

Um método alternativo para a produção do 1-butanol pela fermentação é um processo contínuo de dois estágios conforme descrito na patente US 5.753.474 (Coluna 2, linha 55 até Coluna 10, linha 67) em que o 1-butanol é o produto principal. No primeiro estágio do processo, as espécies
10 clostridiais, tais como a *C. tyrobutyricum* ou a *C. thermobutyricum*, são utilizadas para converter um substrato do carboidrato predominantemente em ácido butírico. Em um processo paralelo e secundário, uma segunda espécie clostridial, tal como a *C. acetobutylicum* ou a *C. beijerinckii*, é cultivada em um substrato de carboidrato em condições que promovem a acidogênese. O ácido
15 butírico produzido no primeiro estágio é transferido para um segundo fermentador, junto com a segunda espécie clostridial e, no segundo, estágio de solventogênese do processo, o ácido butírico é convertido pela segunda espécie clostridial em 1-butanol.

O 1-butanol também pode ser produzido do modo fermentativo
20 por microorganismos recombinantes conforme descrito no pedido de patente copendente e de propriedade comum US 60/721677, pág. 3, linha 22 até pág. 48, linha 23, incluindo a listagem de seqüência. As vias biossintéticas permitem que os organismos recombinantes produzam um produto de fermentação que compreende o 1-butanol a partir do substrato, tal como a glicose; em adição ao
25 1-butanol, o etanol é formado. A via biossintética para o 1-butanol compreende as seguintes conversões de substrato em produto:

(a) acetil-CoA em acetoacetil-CoA, conforme catalisado, por exemplo, pela acetil-CoA acetiltransferase codificada pelos genes dados como

a SEQ ID NO: 1 ou 3;

(b) acetoacetil-CoA em 3-hidroxi-butiril-CoA, conforme catalisado, por exemplo, pela 3-hidroxi-butiril-CoA desidrogenase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 5;

5 (c) 3-hidroxi-butiril-CoA em crotonil-CoA, conforme catalisado, por exemplo, pela crotonase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 7;

(d) crotonil-CoA em butiril-CoA, conforme catalisado, por exemplo, pela butiril-CoA desidrogenase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 9;

10 (e) butiril-CoA em butiraldeído, conforme catalisado, por exemplo, pela butiraldeído desidrogenase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 11; e

(f) butiraldeído em 1-butanol, conforme catalisado, por exemplo, pela butanol desidrogenase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 13 ou 15.

Os métodos para a geração dos microorganismos recombinantes, incluindo os genes de isolamento, vetores de construção, hospedeiros de transformação e análise de expressão dos genes da via biossintética são descritos com detalhes por Donaldson et al., no documento 60/721677.

20 Acredita-se que a produção biológica do butanol por microorganismos seja limitada pela toxicidade do butanol no organismo hospedeiro. O pedido de patente copendente e comumente de propriedade de número de documento CL-3423, pág. 5, linha 1 até 36, Tabela 5, e incluindo a listagem de seqüência (depositado em 4 de Maio de 2006), torna possível um
25 método para a seleção de microorganismos possuindo uma melhor tolerância ao butanol, em que o "butanol" se refere ao 1-butanol, 2-butanol, isobutanol ou suas combinações. Um método é apresentado para o isolamento de um microorganismo tolerante ao butanol que compreende:

(a) fornecer uma amostra microbiana que compreende uma associação microbiana;

(b) colocar a associação microbiana em um meio de crescimento que compreende uma fonte de carbono fermentável até que os membros da
5 associação microbiana estejam crescendo;

(c) colocar a associação microbiana de crescimento da etapa (b) com o butanol; e

(d) isolar os membros viáveis da etapa (c), em que um microorganismo tolerante ao butanol é isolado.

10 O método de aplicação de número do documento CL-3423 pode ser utilizado para isolar os microorganismos tolerantes ao 1-butanol em níveis superiores a 1% em peso por volume.

A metodologia de fermentação é bem conhecida no estado da técnica e pode ser realizada de forma em batelada, contínua ou semi-
15 contínua. Conforme é bem conhecido pelo técnico no assunto, a concentração de 1-butanol no caldo de fermentação produzido por qualquer processo irá depender da cepa microbiana e das condições, tais como temperatura, meio de crescimento, agitação e substrato, em que o microorganismo é cultivado.

20 Seguinte à fermentação, o caldo de fermentação do fermentador é submetido ao processo de refinamento para recuperar uma corrente que compreende o 1-butanol seco. Por “processo de refinamento” entende-se um processo que compreende uma unidade de operação ou uma série de unidades de operação que permite a purificação de uma corrente aquosa
25 impura que compreende o 1-butanol para gerar uma corrente que compreende o 1-butanol seco.

Tipicamente, os processos de refinamento irão utilizar uma ou mais etapas de destilação como um meio para a produção de uma corrente de

1-butanol seco. Entretanto, é bem conhecido que os processos fermentativos produzem, tipicamente, o 1-butanol em concentrações muito baixas. Isto pode levar a grandes despesas de capital e energia para recuperar o 1-butanol apenas pela destilação. Como tal, outras técnicas podem ser utilizadas em
5 combinação com a destilação como um meio de recuperar o 1-butanol. Em tais processos em que as técnicas de separação são integradas com a etapa de fermentação, as células são freqüentemente removidas da corrente para serem refinadas pela centrifugação ou técnicas de separação em membrana, gerando um caldo de fermentação clarificado. As células removidas são então
10 devolvidas ao fermentador para melhorar a produtividade do processo de fermentação do 1-butanol. O caldo de fermentação clarificado é então submetido a tais técnicas como a pervaporação, remoção de gás, extração líquido – líquido, perstração, adsorção, destilação ou suas combinações. As correntes geradas por estes métodos podem então ser tratadas ainda pela
15 destilação para gerar uma corrente de 1-butanol seco.

DESTILAÇÃO

Na fermentação ABE, a acetona e o etanol são produzidos em adição ao 1-butanol. A recuperação de uma corrente de butanol a partir de uma fermentação ABE é bem conhecida e é descrita, por exemplo, por D. T. Jones
20 (em *Clostridia*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, EUA, 2001, pág. 125) ou por Lenz, T. G. e Moreira, A.R. (*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* (1980) 19: 478 – 483). O caldo de fermentação é primeiro alimentado a uma destilaria de cerveja. Uma corrente de vapor que compreende uma mistura do 1-butanol seco, da acetona, do etanol e da água é recuperada de cima da coluna,
25 enquanto uma mistura que compreende água e biomassa de células é removida do fundo da coluna. A corrente de vapor é submetida a uma etapa de destilação ou a uma série de etapas de destilação, em que a acetona e o etanol são separados e uma corrente que compreende o 1-butanol seco é

obtido. Esta corrente de 1-butanol seco pode então ser utilizada como o reagente para o processo da presente invenção.

Para os processos de fermentação em que o 1-butanol é o álcool predominante do caldo de fermentação (vide a patente US 5.753.474 conforme descrita acima), o 1-butanol seco pode ser recuperado pela destilação azeotrópica. A corrente de butanol aquosa do caldo de fermentação é alimentada a uma coluna de destilação, do qual o azeótropo de butanol – água é removido como uma fase vapor. A fase vapor da coluna de destilação (que compreende pelo menos cerca de 42% de água (em peso com relação ao peso da água mais 1-butanol)) pode, então, ser alimentado a um condensador. No resfriamento, uma fase rica em butanol (que compreende pelo menos cerca de 18% de água (em peso com relação ao peso da água mais 1-butanol)) irá se separar de uma fase rica em água no condensador. Um técnico no assunto irá saber que a solubilidade é uma função da temperatura e que a concentração real de água na corrente de 1-butanol aquosa irá variar com a temperatura. A fase rica em butanol pode ser decantada e mandada a uma coluna de destilação enquanto o butanol é separado da água. A corrente de 1-butanol seco obtida desta coluna pode então ser utilizada como o reagente para o processo da presente invenção.

Para os processos de fermentação em que uma corrente aquosa que compreende o 1-butanol e o etanol é produzida, sem quantidades significantes de acetona, a corrente aquosa de 1-butanol/ etanol é alimentada a uma coluna de destilação, da qual um azeótropo ternário de 1-butanol/ etanol/ água é removido. O azeótropo de 1-butanol, etanol e água é alimentado a uma segunda coluna de destilação do qual um azeótropo de etanol/ água é removido como uma corrente superior. Uma corrente que compreende o 1-butanol, água e pouco etanol é então resfriada e alimentada a um decantador para formar uma fase rica em butanol e uma fase rica em água. A fase rica em

butanol é alimentada a uma terceira coluna de destilação para separar uma corrente de 1-butanol de uma corrente de etanol/ água. A corrente de 1-butanol seco obtida a partir desta coluna pode ser então utilizada como o reagente para o processo da presente invenção.

5

PERVAPORAÇÃO

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

25

REMOÇÃO DE GÁS

Em geral, a remoção de gás se refere a remoção dos compostos voláteis, tais como o butanol, do caldo de fermentação ao passar um fluxo de remoção de gás, tal como dióxido de carbono, hélio, hidrogênio, nitrogênio ou

suas misturas, através da cultura do fermentador ou através de uma coluna de remoção externa para formar um gás de remoção enriquecido. A remoção de gás para remover o 1-butanol da fermentação ABE foi exemplificado por Ezeji, T., et al., (pedido de patente US 2005/0089979, parágrafos 16 até 84). De acordo com o documento US 2005/0089979, um removedor de gás (dióxido de carbono e hidrogênio) foi alimentado em um fermentador por meio de um pulverizador. A velocidade de fluxo da remoção de gás através do fermentador foi controlada para fornecer o nível desejado de remoção do solvente. A velocidade de fluxo de remoção do gás é dependente de tais fatores como a configuração do sistema, concentração da célula e concentração do solvente no fermentador. Um gás de remoção enriquecido que compreende o 1-butanol e a água será recuperado deste processo e esta corrente pode ser ainda tratada por destilação para produzir uma corrente de 1-butanol seco que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

ADSORÇÃO

Utilizando a adsorção, os compostos orgânicos de interesse são removidos das soluções aquosas diluídas pela absorção seletiva do composto orgânico por um absorvente, tal como a resina. Feldman, J., na patente US 4.450.294 (Coluna 3, linha 45 até a Coluna 9, linha 40 (Exemplo 6)) descreve a recuperação de um composto orgânico oxigenado a partir de uma solução aquosa diluída com uma resina de polivinilpiridina reticulada ou seus derivados de substituinte nuclear. Os compostos orgânicos oxigenados apropriados incluem o etanol, acetona, ácido acético, ácido butírico, n-propanol e n-butanol. O composto adsorvido foi desorvido utilizando um gás inerte quente, tal como o dióxido de carbono. Uma corrente aquosa que compreende o 1-butanol desorvido pode ser recuperada a partir deste processo, e esta corrente pode ser ainda tratada por destilação para produzir uma corrente de 1-butanol seco que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO

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

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

Acredita-se que estes processos produzam o 1-butanol aquoso que pode ser ainda tratado por destilação para produzir uma corrente de 1-butanol seco que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

5 A corrente de 1-butanol seco, conforme obtida por qualquer um dos métodos acima, pode ser o reagente para o processo da presente invenção. A reação para formar pelo menos um buteno é realizada em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C. Em uma realização mais específica, a temperatura é de cerca de 100° C a cerca de 250° C.

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

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

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

O catalisador heterogêneo se refere ao catalisador em que o

catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos. Os catalisadores ácidos heterogêneos incluem, mas não estão limitados a (1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs), (2) argila mineral natural, tais como aquelas contendo alumina ou sílica, (3) resinas de troca de cátion, (4) óxidos metálicos, (5) óxidos metálicos misturados, (6) sais metálicos, tais como os sulfetos metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstatos metálicos, boratos metálicos, e (7) zeólitos, (8) as combinações ou grupos de 1 a 7. Vide, por exemplo, *Solid Acid and Base Catalysts*, págs 231-273 (Tanabe, K., em *Catalysis: Science and Technology*, Anderson, J. and Boudart, M (eds.) 1981 Springer-Verlag, Nova Iorque, EUA) para uma descrição dos catalisadores sólidos.

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

Um técnico no assunto irá saber que as condições, tais como a temperatura, metal catalítico, suporte, configuração do reator e tempo podem afetar as cinéticas de reação, rendimento do produto e seletividade do produto. Dependendo das condições de reação, tais como o catalisador particular utilizado, os produtos exceto os butenos podem ser produzidos quando o 1-butanol é colocado em contato com um catalisador ácido. Os produtos adicionais compreendem os dibutil éteres (tais como o di-1-butil éter) e os isooctenos. A experimentação padrão, realizada conforme descrito nos Exemplos no presente, pode ser utilizada para otimizar o rendimento dos butenos a partir da reação.

Seguinte à reação, caso necessário, o catalisador pode ser separado do produto da reação por qualquer técnica apropriada conhecida pelo técnico no assunto, tal como decantação, filtração, extração ou separação de membrana (vide, Perry, R. H. and Green, D.W. (eds), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª edição, Seção 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA, Seções 18 e 22).

Pelo menos um buteno pode ser recuperado do produto da reação por destilação conforme descrito em Seader, J. D., et al., (*Distillation*, em Perry, R. H. and Green, D.W. (eds), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª edição, Seção 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA). Alternativamente, pelo menos um buteno pode ser recuperado pela separação de fase ou extração com um solvente apropriado, tal como o trimetilpentano ou o octano, conforme é bem conhecido no estado da técnica. O 1-butanol não reagido pode ser recuperado seguindo a separação de pelo menos um buteno e utilizado nas reações subseqüentes.

O presente processo e certas realizações para sua realização são mostrados com mais detalhes nas Figuras do Desenho.

Com referência agora a Figura 1, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento 10 para a fabricação de pelo menos um buteno a partir do 1-butanol produzido por fermentação. Uma corrente aquosa 12 de carboidratos derivados da biomassa é introduzida em um fermentador 14. O fermentador 14 contém pelo menos um microorganismo (não mostrado) capaz de fermentar os carboidratos para produzir um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água. Uma corrente 16 do caldo de fermentação é introduzida em um equipamento de refinamento 18 de modo a fazer uma corrente de 1-butanol. O 1-butanol seco é removido do equipamento de refinamento 18 como a corrente 20. A água é removida do equipamento de refinamento 18 como a corrente 22. Outros componentes orgânicos presentes

no caldo de fermentação podem ser removidos como a corrente 24. A corrente contendo o 1-butanol 20 é introduzida no recipiente de reação 26 contendo um catalisador ácido (não mostrado) capaz de converter o 1-butanol em pelo menos um buteno, que é removido como a corrente 28.

5 Com referência agora a Figura 2, está demonstrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 100, apropriado para a produção de uma corrente de 1-butanol seco, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol e a água e é substancialmente livre de acetona e etanol. Uma corrente 102 de caldo de fermentação é introduzida em um
10 aquecedor prévio de alimentação 104 para aumentar o caldo a uma temperatura de cerca de 95° C para produzir uma corrente de alimentação aquecida 106 que é introduzida em uma coluna de cerveja 108. A estrutura da coluna de cerveja 108 precisa possuir um número suficiente de estágios teóricos para ocasionar a separação do 1-butanol da água, tal que um
15 azeótropo de 1-butanol água pode ser removido como uma corrente superior 110 e uma corrente inferior de água quente 112. As correntes inferiores 112 são utilizadas para fornecer calor para o aquecedor prévio de alimentação 104 e deixa o aquecedor prévio de alimentação 104 como uma corrente inferior de temperatura mais baixa 142. O refeedor 114 é utilizado para fornecer calor à
20 coluna de cerveja 108. Uma corrente superior 110 é alimentada a um condensador 116, que diminui a temperatura da corrente ocasionando a condensação da corrente superior vaporosa 110 em uma corrente líquida bifásica 118, que é introduzida no decantador 120. O decantador 120 irá conter uma fase inferior 122 que é de cerca de 92% em peso de água e de cerca de
25 8% em peso de 1-butanol e uma fase superior 124 que é de cerca de 82% em peso de 1-butanol e cerca de 18% em peso de água. Uma corrente de refluxo 126 de uma fase inferior 122 é introduzida próxima ao topo da coluna de cerveja 108. Uma corrente 128 da fase superior 124 é introduzida próxima ao

topo da coluna de separação do butanol 130. A coluna de separação do butanol 130 é uma coluna de destilação padrão possuindo um número suficiente de estágios teóricos para permitir que o 1-butanol seco seja recuperado como a corrente de produto inferior 132 e a corrente de produto superior 134, que compreende um azeótropo do 1-butanol e da água que é alimentado no condensador 136 para liquefazer para formar a corrente 138, que é reintroduzida no decantador 120. A coluna de separação do butanol 130 deve conter o refeedor 140 para fornecer calor à coluna. A corrente 132 pode então ser utilizada como a corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 1-butanol seco é convertido cataliticamente a um produto de reação que compreende pelo menos um buteno.

Com referência agora à Figura 3, é mostrado um diagrama de bloco para o equipamento de refinamento 200, apropriado para a separação do 1-butanol da água, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol, etanol, acetona e a água. Uma corrente 202 do caldo de fermentação é introduzida em um aquecedor prévio de alimentação 204 para aumentar o caldo a uma temperatura de cerca de 95° C para produzir uma corrente de alimentação aquecida 206 que é introduzida em uma coluna de cerveja 208. A coluna de cerveja 208 é equipada com um refeedor 210 necessário para fornecer calor à coluna. A estrutura da coluna de cerveja 208 precisa possuir um número suficiente de estágios teóricos para causar a separação da acetona de uma mistura de 1-butanol, etanol, acetona e água. Uma corrente de acetona vaporosa 212 deixa o topo da coluna de cerveja 208. A corrente de acetona vaporosa 212 é então alimentada ao condensador 214 onde ela é completamente condensada a partir da fase vapor para uma fase líquida. A corrente de acetona líquida 216 deixa do condensador 214. A corrente de acetona líquida 216 é então dividida em frações. Uma primeira fração da corrente de acetona líquida 216 é retornada ao topo da coluna de cerveja 208

como a corrente de refluxo de acetona 218. A corrente do produto de acetona líquida 220 é obtida como uma segunda fração da corrente de acetona líquida 216. A corrente inferior de água quente 222 deixa o fundo da coluna de cerveja 208. A corrente inferior de água quente 222 é utilizada para fornecer calor ao aquecedor prévio de alimentação 204 e sai como uma corrente inferior de temperatura mais baixa 224. Uma corrente de extração lateral vaporosa 226 também deixa a coluna de cerveja 208. A corrente de extração lateral vaporosa 226 contém uma mistura de etanol, butanol e água. A corrente de extração lateral vaporosa 226 é então alimentada à coluna de retificação de etanol 228 de tal modo a fornecer ambos a corrente de alimentação de vapor para a coluna e o calor necessário para fornecer a separação do butanol do etanol. A coluna de retificação do etanol 228 contém um número suficiente de estágios teóricos para efetuar a separação do etanol como uma corrente superior de etanol vaporoso 230 da corrente inferior de butanol bifásica 240 contendo butanol e água. A corrente de etanol superior vaporosa 230 é então alimentada a um condensador 232 onde ela é completamente condensada de uma fase vapor para uma fase líquida. A corrente de etanol líquida 234 sai do condensador 232. A corrente de etanol líquida 234 é então dividida em frações. Uma primeira fração da corrente de etanol líquida 234 é retornada ao topo da coluna de retificação do etanol 228 como uma corrente de refluxo de etanol 236. A corrente do produto de etanol líquido 238 é obtida como uma segunda fração da corrente de etanol líquida 234. A corrente inferior de butanol bifásico 240 é então alimentada ao resfriador 242 onde a temperatura é diminuída para assegurar uma separação de fase completa. A corrente inferior resfriada 244 sai do resfriador 242 e é então introduzida no decantador 246 onde a fase rica em butanol 248 é deixada para separar a fase da fase rica em água 250. A corrente de fase rica em água 252 que deixa o decantador 246 é retornada à coluna de cerveja 208 abaixo da corrente de extração lateral 226. A corrente

rica em butanol 254 é alimentada na coluna de butanol 256. A coluna de butanol 256 é equipada com um refeedor 258 necessária para fornecer calor à coluna. A coluna de butanol 256 é equipada com uma quantidade de estágios teóricos para produzir uma corrente inferior de butanol puro 260 e uma corrente superior azeótropa de butanol – água 262 que é retornada ao fundo da coluna de retificação de etanol 228. A corrente inferior 260 pode ser então utilizada como a corrente de alimentação a um recipiente de reação (não mostrado) em que o 1-butanol é convertido cataliticamente a um produto de reação que compreende pelo menos um buteno.

Com referência agora à Figura 4, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 300, apropriado para a concentração do 1-butanol quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol e a água, e pode compreender, adicionalmente, a acetona e/ou o etanol. O fermentador 302 contém um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol líquido e a água e uma fase gasosa que compreende o CO_2 e, em uma menor proporção, algum butanol e água vaporoso. Ambas as fases podem, adicionalmente, compreender a acetona e/ou o etanol. A corrente de CO_2 304 é então misturada com a corrente de CO_2 combinada 307 para fornecer a segunda corrente de CO_2 combinada 308. A segunda corrente de CO_2 combinada 308 é então alimentada ao aquecedor 310 e aquecida a 60°C para fornecer a corrente de CO_2 aquecida 312. A corrente de CO_2 aquecida é então alimentada na coluna de remoção de gás 314, onde ela é colocada em contato com a corrente do caldo de fermentação clarificado aquecido 316. A corrente do caldo de fermentação clarificada aquecida 316 é obtida como uma corrente do caldo de fermentação clarificada 318 do separador de células 317 e aquecido a 50°C em um aquecedor 320. O caldo de fermentação clarificado 318 é obtido seguinte à separação de células no separador de células 317. A corrente de células concentrada 319 também sai do separador de células 317

que é reciclada diretamente no fermentador 302. A corrente de alimentação 315 no separador de células 317 compreende a fase líquida do fermentador 302. A coluna de remoção do gás 314 contém um número suficiente de estágios teóricos necessários para efetuar a transferência do butanol da fase líquida para a fase gasosa. O número de estágios teóricos é dependente dos conteúdos das correntes de caldo 312 e 316, bem como de suas velocidades de fluxo e temperaturas. Uma corrente de caldo de fermentação clarificado depletado por butanol 322 sai da coluna de remoção de gás 314 e é recirculado para o fermentador 302. Uma corrente gasosa enriquecida por butanol 324 que sai a coluna de remoção 314 é então alimentada a um compressor 326 onde ela é comprimida a 157 kPa (7 psig). Seguinte à compressão, uma corrente de gás comprimida que compreende o butanol 328 é então alimentada em um condensador 330 onde o butanol na corrente gasosa é condensado em uma fase líquida que é separada dos componentes não condensáveis na corrente 328. Uma corrente de gás depletada por butanol 332 sai do condensador 330. Uma primeira porção da corrente gasosa 332 é retirada do sistema como uma corrente de remoção de gás 334, e a segunda porção remanescente da corrente de gás depletada por butanol 332, corrente 336, é então misturada com a composição da corrente de gás CO₂ 306 para formar a corrente de gás CO₂ combinada 307. A fase butanol condensada no condensador 330 sai como a corrente de butanol/ água 342 e é alimentada em um equipamento de destilação que é capaz de separar o 1-butanol da água, bem como da acetona e/ou do etanol que pode estar presente na corrente.

Com referência agora à Figura 5, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 400, apropriado para a concentração do 1-butanol, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol e a água, e pode, adicionalmente, compreender acetona e/ou etanol. O fermentador 402 contém um caldo de fermentação que compreende o 1-

butanol e a água e uma fase gás compreendendo o CO_2 e, em um grau menor, um pouco de butanol e/ou água vaporosa. Ambas as fases podem, adicionalmente, compreender acetona e/ou etanol. Uma corrente 404 do caldo de fermentação é introduzido em um aquecedor prévio de alimentação 406 para aumentar a temperatura do caldo de fermentação para produzir uma corrente do caldo de fermentação aquecido 408, que é introduzido no extrator do solvente 410. Em um extrator do solvente 410, a corrente do caldo de fermentação aquecido 408 é colocada em contato com a corrente do solvente resfriada 412, o solvente utilizado neste caso sendo o decanol. A corrente refinada 414 sai do extrator de solvente 410 e é depletada em butanol. A corrente refinada 414 é introduzida no resfriador de refinamento 416 onde a temperatura é diminuída e retornada ao fermentador 402 como uma corrente refinada resfriada 418. A corrente de extração 420 também sai do extrator de solvente 410 que compreende o solvente, butanol e a água. A corrente extraída 420 é introduzida no aquecedor do solvente 422 onde ela é aquecida. A corrente extraída aquecida 424 é então introduzida na coluna de destilação de recuperação do solvente 426 onde o solvente é deixado separar do butanol e da água. A coluna do solvente 426 é equipada com o refeedor 428 necessário para fornecer calor à coluna do solvente 426. A corrente do solvente 430 sai do inferior da coluna do solvente 426. A corrente do solvente 430 é então introduzida no resfriador do solvente 432 onde ele é resfriado a 50°C . A corrente do solvente resfriado 412 deixa o resfriador do solvente 432 e é retornado ao extrator 410. A corrente superior do solvente 434 sai do topo da coluna do solvente 426 e contém uma mistura azeotrópica de butanol e água, com quantidades traço de solvente. Uma corrente superior de solvente 434 é então alimentada no condensador 436, onde a corrente superior do solvente vaporoso é deixada condensar em uma corrente líquida bifásica 438 e introduzida no decantador 440. O decantador 440 irá conter uma fase inferior

442 que é de cerca de 94% em peso de água e de cerca de 6% em peso de 1-butanol e uma fase superior 444 que é de cerca de 80% em peso de 1-butanol e de cerca de 9% em peso de água e uma pequena quantidade solvente. A fase inferior 442 do decantador 440 sai do decantador 440 como uma corrente rica em água 446. A corrente rica em água 446 é então dividida em duas frações. Uma primeira fração de corrente rica em água 446 é retornada como corrente de refluxo rica em água 448 para a coluna do solvente 426. Uma segunda fração da corrente rica em água 446, a corrente do produto rico em água 450 é enviada para ser misturada com a corrente rica em butanol 456. Uma corrente 452 da fase superior 444 é dividida em duas correntes. A corrente 454 é alimentada em uma coluna do solvente 426 para ser utilizada como refluxo. A corrente 456 é combinada com a corrente 450 para produzir a corrente do produto 458. A corrente do produto 458 é o resultado da mistura da corrente do produto rico em butanol 456 e da corrente do produto rico em água 450, juntos. A corrente do produto rico em butanol 456 é obtida como uma primeira fração da corrente rica em butanol 452. Uma segunda fração da corrente rica em butanol 452 é retornada ao topo da coluna do solvente 426 como uma corrente de refluxo rica em butanol 454. A corrente do produto 458 pode ser introduzida como a corrente de alimentação em um equipamento de destilação que é capaz de separar o 1-butanol da água, bem como da acetona e/ou do etanol que pode estar presente na corrente.

Com referência agora à Figura 6, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 500, apropriado para concentrar o 1-butanol, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol e a água, e pode, adicionalmente, compreende a acetona e/ou o etanol. O fermentador 502 contém um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água e uma fase gás que compreende o CO_2 e, em um menor grau, um pouco de butanol e água vaporosa. Ambas as fases podem,

adicionalmente, compreender a acetona e/ou o etanol. O butanol contendo a corrente do caldo de fermentação 504 que sai do fermentador 502 é introduzido no separador da célula 506. O separador da célula 506 pode ser compreendido de centrífugas ou unidades de membrana para realizar a

5 separação das células do caldo de fermentação. A corrente contendo a célula 508 sai do separador de célula 506 e é reciclada de volta para o fermentador 502. A corrente de caldo de fermentação clarificada 510 também sai do separador de célula 506. A corrente do caldo de fermentação clarificado 510 é então introduzido em uma ou uma série de

10 colunas de adsorção 512 onde o butanol é preferencialmente removido da corrente líquida e adsorvido na fase sólida adsorvente (não mostrado). Diagramaticamente, isto é mostrado na Figura 6 como um sistema de duas colunas de adsorção, embora mais ou menos colunas poderiam ser utilizadas. O fluxo do caldo de fermentação clarificado 510 está direcionado

15 para a coluna de adsorção apropriada 512 através do uso de válvula de distribuição 514. A corrente depletada em butanol 516 sai do topo da coluna de adsorção 512 e passa através da válvula de distribuição 520 e é retornada ao fermentador 502. Quando a coluna de adsorção 512 atinge a capacidade, conforme evidenciado por um aumento na concentração de

20 butanol da corrente depletada de butanol 516, o fluxo da corrente do caldo de fermentação clarificado 510 é então direcionado através da válvula de distribuição 522 pelo fechamento da válvula de distribuição 514. Isto ocasiona a entrada do fluxo da corrente do caldo de fermentação clarificado 510 na segunda coluna de adsorção 518 onde o butanol é

25 adsorvido no adsorvente (não mostrado). A corrente depletada em butanol sai do topo da segunda coluna de adsorção 518 e é essencialmente a mesma que a corrente depletada em butanol 516. As válvulas de distribuição 520 e 524 realizam a função de desviar o fluxo da corrente de

butanol depletada 516 de retornar a uma das outras colunas que está sendo atualmente desorvida. Quando a coluna de adsorção 512 ou a segunda coluna de adsorção 518 atinge a capacidade, o butanol e a água adsorvida no adsorvente devem ser removidos. Isto é realizado utilizando

5 uma corrente de gás aquecida para efetuar a desorção do butanol e da água adsorvida. A corrente de CO_2 526 que sai do fermentador 502 é primeiro misturada com a composição de corrente de gás 528 para a corrente de gás combinada produzida 530. A corrente de gás combinada 530 é então misturada com a corrente de gás resfriada 532 deixando o

10 decantador 534 para formar a segunda corrente de gás combinada 536. A segunda corrente de gás combinada 536 é então alimentada ao aquecedor 538. A corrente do gás aquecido 540 sai do aquecedor 538 e é desviado em uma das duas colunas de adsorção através do controle das válvulas de distribuição 542 e 544. Quando passado através da coluna de adsorção

15 512 ou segunda coluna de adsorção 518, a corrente de gás aquecida 540 remove o butanol e a água do adsorvente sólido. A corrente de gás rica em butanol/ água 546 sai da coluna de adsorção. A corrente de gás rica em butanol/ água 546 entra, então, no resfriador de gás 548 que causa a condensação do butanol e da água vaporosos na corrente de gás rica em

20 butanol/ água 546 em uma fase líquida que é separada das outras espécies não condensáveis na corrente. A corrente de gás bifásica 550 sai do resfriador de gás 548 e é alimentada no decantador 534. No decantador 534, a fase butanol/ água condensada é separada da corrente de gás. A corrente contendo o butanol e a água 552 sai do decantador 534 que é

25 então alimentada em um equipamento de destilação que é capaz de separar o 1-butanol da água, bem como a acetona e/ou o etanol que pode estar presente na corrente. A corrente de gás resfriada 532 também sai do decantador 534.

Com referência agora à Figura 7, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 600, apropriado para a concentração do 1-butanol da água, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol e a água, e pode compreender, adicionalmente, a acetona e/ou o etanol. O fermentador 602 contém um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água e uma fase gás que compreende o CO_2 e em um menor grau, um pouco de butanol e água vaporosa, e pode adicionalmente compreender a acetona e/ou o etanol. A corrente do caldo de fermentação contendo butanol 604 que sai do fermentador 602 é introduzido no separador da célula 606. A corrente contendo butanol 604 pode conter algumas espécies de gás não condensável, tal como dióxido de carbono. O separador da célula 606 pode ser compreendido de centrífugas ou unidades de membrana para realizar a separação das células do caldo de fermentação. A corrente de célula concentrada 608 sai do separador de célula 606 e é reciclada de volta para o fermentador 602. A corrente de caldo de fermentação clarificada 610 também sai do separador de célula 606. A corrente do caldo de fermentação clarificado 610 pode ser então introduzida em um aquecedor opcional 612 onde ele é, opcionalmente, aumentado a uma temperatura de 40 a 80° C. A corrente do caldo clarificado opcionalmente aquecido 614 sai do aquecedor opcional 612. O caldo clarificado opcionalmente aquecido 614 é então introduzido na lateral líquida do primeiro módulo de pervaporação 616. O primeiro módulo de pervaporação 616 contém uma lateral líquida que é separada de uma baixa pressão ou lateral de fase gás por uma membrana (não mostrada). A membrana serve para manter as fases separadas e também exibem uma certa afinidade pelo butanol. No processo de pervaporação, qualquer número de módulos de pervaporação pode ser utilizado para efetuar a separação. O número é determinado pela concentração de espécies a serem removidas e do tamanho das correntes a serem processadas. Diagramaticamente, duas

unidades de pervaporação são mostradas na Figura 7, embora qualquer número de unidades possa ser utilizado. No primeiro módulo de pervaporação 616, o butanol é seletivamente removido da fase líquida através de um gradiente de concentração ocasionado quando um vácuo é aplicado na lateral de baixa pressão da membrana. Opcionalmente, um gás de arraste pode ser aplicado na lateral não líquida da membrana para realizar um propósito similar. A primeira corrente de butanol depletada 618 sai do primeiro módulo de pervaporação 616, então entra no segundo módulo de pervaporação 620. A segunda corrente depletada em butanol 622 que sai do segundo módulo de pervaporação 620 é então reciclado de volta ao fermentador 602. As correntes de baixa pressão 619, 621 que saem ambas do primeiro e do segundo módulo de pervaporação 616 e 620, respectivamente, são combinadas para formar a corrente a butanol/ água de baixa pressão 624. A corrente de butanol de baixa pressão 624 é então alimentada no resfriador 626 onde o butanol e água na corrente de butanol em baixa pressão 624 é deixada condensar. A corrente de butanol de baixa pressão condensada 628 sai do resfriador 626. A corrente de butanol de baixa pressão condensada 628 é então alimentada ao recipiente receptor 630, em que a corrente de butanol/ água condensada coleta e é retirada como a corrente 632. A bomba a vácuo 636 é conectada ao recipiente de recepção 630 por um conector 634, fornecendo deste modo vácuo ao equipamento 600. A corrente de gás não condensável 634 sai do decantador 630 e é alimentada na bomba de vácuo 636. A corrente de butanol/ água 632 é então alimentada em um equipamento de destilação que é capaz de separar o 1-butanol da água, bem como a acetona e/ou o etanol que podem estar presentes na corrente.

Com referência agora à Figura 8, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 700, apropriado para a separação do 1-butanol da água, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol,

etanol e a água, mas é substancialmente livre de acetona. Uma corrente 702 do caldo de fermentação é introduzido no aquecedor prévio de alimentação 704 para aumentar a temperatura do caldo para produzir uma corrente de alimentação aquecida 706 que é introduzida em uma coluna de cerveja 708. A

5 estrutura da coluna de cerveja 708 precisa possuir um número suficiente de estágios teóricos para causar a separação do azeótropo ternário do 1-butanol, etanol e água a ser removido como uma corrente do produto superior 710 e uma corrente inferior de água quente 712. As correntes inferiores de água quente 712 são utilizadas para fornecer calor para o aquecedor prévio de

10 alimentação 704 e deixa como uma corrente inferior de temperatura mais baixa 714. O refeedor 716 é utilizado para fornecer calor à coluna de cerveja 708. Uma corrente superior 710 é um azeótropo de butanol, etanol e água e é alimentada em uma coluna de etanol 718. A coluna de etanol 718 contém um número suficiente de estágios teóricos para causar a separação de um

15 azeótropo de etanol água como a corrente superior 720 e a corrente de fundo bifásica 721 que compreende o butanol, etanol e a água. A corrente de fundo bifásica 721 é então alimentada no resfriador 722 onde a temperatura é diminuída para assegurar a completa separação de fase. A corrente de fundo resfriada 723 sai do resfriador 722 e é então introduzida no decantador 724, em

20 que a fase rica em butanol 726 é deixada para separar a fase da fase rica em água 728. Ambas as fases ainda contém alguma quantidade de etanol. Uma corrente de fase rica em água 730 que compreende uma pequena quantidade de etanol e butanol é retornada à coluna de cerveja 708. Uma corrente rica em butanol 732 que compreende uma pequena quantidade de água e etanol é

25 alimentada na coluna de butanol 734. A coluna de butanol 734 é equipada com um refeedor 736 necessário para fornecer calor à coluna. A coluna de butanol 734 é equipada com uma quantidade suficiente de estágios teóricos para produzir uma corrente inferior de butanol seco 738 e uma corrente azeótropa

de etanol – água 740 que é retornada à coluna de etanol 718. A corrente inferior de butanol seco 738 pode ser então utilizada como a corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 1-butanol é convertido cataliticamente a um produto de reação que compreende pelo menos um buteno.

Pelo menos um buteno recuperado é útil como um intermediário para a produção de polietileno de baixa densidade (LLDPE) ou polietileno de alta densidade (HDPE) linear, bem como para a produção de combustíveis de transporte e aditivos de combustíveis. Por exemplo, os butenos podem ser utilizados para produzir alquilato, uma mistura de alcanos altamente ramificados, principalmente isooctano, possuindo números de octano entre 92 e 96 RON (número de octano da pesquisa) (Kumar, P., et al., (*Energy & Fuels* (2006) 20: 481 – 487). Em algumas refinarias, o isobuteno é convertido em metil t-butil éter (MTBE). Em adição, os butenos são úteis para a produção de compostos aromáticos de alquila. Os butenos também podem ser dimerizados em isooctenos e ainda convertidos em isooctanos, isooctanóis e isooctil alquil éteres que podem ser utilizados como aditivos de combustível para aumentar o número de octanagem do combustível.

Em uma realização da presente invenção, pelo menos um buteno recuperado é colocado em contato com pelo menos um alcano de cadeia cíclica, ramificada ou linear C_3 a C_5 na presença de pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto de reação que compreende pelo menos um isoalcano. Os métodos para a alquilação de olefinas são bem conhecidos no estado da técnica e as descrições do processo podem ser encontradas em Kumar, P. et al., (acima) para a alquilação do isobutano e do refinado II (uma mistura que compreende principalmente os butanos e os butenos); e o documento US 6.600.081 (Coluna 3, linhas 42 a 63) para a reação do isobutano e do isobutileno para produzir os trimetilpentanos (TMPs). Em geral,

os catalisadores ácidos úteis para estas reações tem sido catalisadores homogêneos, tais como ácido sulfúrico ou fluoreto de hidrogênio, ou catalisadores heterogêneos, tais como zeólitos, heteropoliácidos, haletos metálicos, ácidos de Bronsted e Lewis em diversos suportes, e resinas orgânicas com suportes ou sem suportes. As condições da reação e a seletividade do produto são dependentes do catalisador. Em geral, as reações são realizadas em uma temperatura entre cerca de -20° C e cerca de 300° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa.

Pelo menos um isoalcano produzido por reação pode ser recuperado por destilação (vide Seader, J. D., acima) e adicionado a um combustível de transporte. Os butenos ou alcanos não reagidos podem ser reciclados e utilizados em reações subseqüentes para produzir isoalcanos.

Em outra realização, pelo menos um buteno recuperado está em contato com o benzeno, um benzeno substituído por alquila C₁ a C₃ ou suas combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos um catalisador básico para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um composto aromático substituído por C₁₀ a C₁₃. Os benzenos substituídos por alquila C₁ a C₃ incluem o tolueno, xileno, etilbenzeno e trimetil benzeno.

Os métodos para a alquilação dos compostos aromáticos são bem conhecidos no estado da técnica; as discussões de tais reações podem ser encontradas em *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 5, capítulo 4 (Ertl, G., Knözinger, H., and Weitkamp, J. (eds), 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemanha) e Vora, B. V., et al., (*Alkylation*, em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 2, págs. 169-203, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, EUA).

Na alquilação dos compostos aromáticos, os catalisadores ácidos promovem a adição de butenos no anel aromático em si. Os catalisadores

ácido típicos são catalisadores homogêneos, tais como o ácido sulfúrico, fluoreto de hidrogênio, ácido fosfórico, AlCl_3 e fluoreto de boro, ou catalisadores heterogêneos, tais como os alumino silicatos, argilas, resinas de troca iônica, óxidos misturados e ácidos com suporte. Os exemplos de catalisadores heterogêneos incluem o ZSM-5, Amberlyst® (Rohm and Haas, Philadelphia, PA, EUA) e Nafion®-sílica (DuPont, Wilmington, DE, EUA).

Nas reações catalisadas por base, os butenos são adicionados no grupo alquila de um composto aromático. Os catalisadores básicos típicos são os óxidos básicos, zeólitos carregados de álcali, compostos organometálicos, tais como alquil sódio e sódio ou potássio metálico. Os exemplos incluem os zeólitos álcali do tipo X e Y de troca de cátion, óxido de magnésio, óxido de titânio e as misturas de óxido de magnésio ou óxido de cálcio com dióxido de titânio.

Pelo menos um composto aromático substituído C_{10} a C_{13} produzido pela reação pode ser recuperado pela destilação (vide Seader, J. D., acima) e adicionado a um combustível de transporte. Os butenos não reagidos, benzeno ou benzeno substituído por alquila podem ser reciclados e utilizados nas reações subseqüentes para produzir os compostos aromáticos substituídos.

Ainda, em outra realização, pelo menos um buteno recuperado é colocado em contato com metanol, etanol, álcool de cadeia linear, ramificada ou cíclica C_3 a C_{15} , ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido, para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter. O grupo “butila” pode ser o 1-butil, 2-butil ou isobutila e o grupo “alquila” pode ser de cadeia linear, ramificado ou cíclico. A reação dos alcoóis com butenos é bem conhecida e é descrita com detalhes por Stüwe, A. et al., (*Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 4, seção 3.11, págs. 1986 – 1998 (Ertl, G., Knözinger, H., e Weitkamp, J. (eds),

1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemanha)) para a produção de metil-*t*-butil éter (MTBE) e metil-*t*-amil éter (TAME). Em geral, os butenos são reagidos com alcoóis na presença de um catalisador ácido, tal como uma resina de troca iônica. A reação de eterificação pode ser realizada em pressões de cerca de 0,1 a cerca de 20,7 MPa, e em temperaturas de cerca de 50° C a cerca de 200° C.

Pelo menos um butil alquil éter produzido pela reação pode ser recuperado por destilação (vide Seader, J. D., acima) e adicionado a um combustível de transporte. Os butenos ou alcoóis não reagidos podem ser reciclados e utilizados em reações subseqüentes para produzir o butil alquil éter.

Em outra realização, pelo menos um buteno recuperado pode ser dimerizado em isooctenos e ainda convertidos em isooctanos, isooctanóis ou isooctil alquil éteres, que são aditivos de combustíveis úteis. Os termos isooctenos, isooctanos e isooctanóis, todos pretendem designar compostos com oito carbonos possuindo pelo menos um carbono secundário ou terciário. O termo isooctil alquil éter pretende designar um composto, a porção isooctila do qual contém oito carbonos, pelo menos um carbono o qual é um carbono secundário ou terciário.

A reação de dimerização pode ser realizada conforme descrito no documento US 6.600.081 (coluna 3, linha 42 até 63) para a reação do isobutano e isobutileno para produzir os trimetilpentanos (TMPs). Pelo menos um buteno recuperado é colocado em contato com pelo menos um catalisador de dimerização (por exemplo, sílica – alumina) em temperaturas moderadas e pressões e altos rendimentos para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um isoocteno. As operações típicas para um catalisador de alumina – sílica envolvem temperaturas de cerca de 150° C a cerca de 200° C, pressões de cerca de 2,200 kPa a cerca de 5,600 kPa, e

velocidade líquida espaçada de hora em hora de cerca de 3 a 10. Outros processos de dimerização conhecidos utilizam catalisadores de fluoreto de hidrogênio ou de ácido sulfúrico. Com a utilização dos últimos dois catalisadores, as temperaturas de reação são mantidas baixas (em geral, de
5 cerca de 15° C a cerca de 50° C com fluoreto de hidrogênio e de cerca de 5° C a cerca de 15° C com ácido sulfúrico) para assegurar altos níveis de conversão. Seguinte à reação, pelo menos um isoocteno pode ser separado a partir de dito catalisador de dimerização sólida, tal como a sílica – alumina, por qualquer método apropriado, incluindo a decantação. Pelo menos um isoocteno
10 pode ser recuperado a partir do produto da reação pela destilação (vide Seader, J. D., acima) para produzir pelo menos um isooctenos recuperado. Os butenos não reagidos podem ser reciclados e utilizados em reações subseqüentes para produzir os isooctenos.

Pelo menos um isoocteno recuperado produzido pela reação de
15 dimerização pode então ser colocado em contato com pelo menos um catalisador de hidrogenação na presença de hidrogênio para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um isooctano. Os solventes apropriados, catalisadores, equipamentos e procedimentos para a hidrogenação, em geral, podem ser encontrados em Augustine, R. L.
20 (*Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Decker, Nova Iorque, 1996, seção 3); a hidrogenação pode ser realizada conforme exemplificado no pedido de patente US 2005/0054861, parágrafos 17 – 36). Em geral, a reação é realizada em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 300° C e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20 MPa. O
25 componente principal do catalisador de hidrogenação pode ser selecionado a partir de metais do grupo que consiste em paládio, rutênio, rênio, ródio, irídio, platina, níquel, cobalto, cobre, ferro, ósmio; seus compostos e suas combinações. O catalisador pode ser com suporte ou sem suporte. Pelo menos

um isooctano pode ser separado a partir do catalisador de hidrogenação por qualquer método apropriado, incluindo a decantação. Pelo menos um isooctano pode então ser recuperado (por exemplo, se a reação não for terminada ou se um catalisador homogêneo for utilizado) a partir do produto da reação por destilação (vide, Seader, J. D., acima) para obter um isooctano recuperado e adicionado ao combustível de transporte. Alternativamente, o produto da reação por si pode ser adicionado a um combustível de transporte. Caso presente, os isooctenos não reagidos podem ser utilizados nas reações subseqüentes para produzir os isooctanos.

Em outra realização, pelo menos um isooctenos recuperado produzido por reação de dimerização é colocado em contato com água na presença de pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um isooctanol. A hidratação das olefinas é bem conhecida, e um método para realizar a hidratação utilizando um catalisador de zeólito é descrito na patente US 5.288.924 (coluna 3, linha 48 até coluna 7, linha 66), em que uma temperatura de cerca de 60° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 700 kPa a cerca de 24.500 kPa é utilizada. A proporção de água para olefina é de cerca de 0,05 a cerca de 30. Onde um catalisador sólido ácido é utilizado, tal como um zeólito, pelo menos um isooctanol pode ser separado de pelo menos um catalisador ácido por qualquer método apropriado, incluindo a decantação. Pelo menos um isooctanol pode então ser recuperado a partir do produto da reação por destilação, (vide Seader, J. D., acima) e adicionado ao combustível de transporte. Alternativamente, o produto da reação por si pode ser adicionado a um combustível de transporte. Os isooctenos não reagidos, se presente, podem ser utilizados nas reações subseqüentes para produzir isooctanóis.

Ainda, em outra realização, pelo menos um isoocteno recuperado produzido pela reação de dimerização é colocado em contato com pelo menos

um catalisador ácido na presença de pelo menos um álcool de cadeia linear ou ramificado C₁ a C₅ para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um isooctil alquil éter. Um técnico no assunto irá reconhecer que os alcoóis C₁ e C₂ não podem ser ramificados. A reação de eterificação é descrita por Stüwe, A., et al., (Synthesis of MTBE and TAME e reações relacionadas, seções 3.11, em *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 4, (Ertl, G., Knözinger, H., e Weitkamp, J. (eds), 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemanha)) para a produção de metil-*t*-butil éter. A reação de eterificação é, em geral, realizada em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 200° C em uma pressão de cerca de 0,1 a cerca de 20,7 MPa. Os catalisadores ácidos apropriados incluem, mas não estão limitados a, resinas de troca iônica ácidas. Onde um catalisador ácido sólido é utilizado, tal como uma resina de troca iônica, pelo menos um isooctil alquil éter pode ser separado de pelo menos um catalisador ácido por qualquer método apropriado, incluindo a decantação. Pelo menos um isooctil alquil éter pode, então, ser recuperado a partir do produto da reação por destilação (vide, Seader, J. D., acima) para obter um isooctil alquil éter recuperado, e adicionado a um combustível de transporte. Alternativamente, o produto da reação por si pode ser adicionado a um combustível de transporte. Se presente, os isooctenos não reagidos podem ser utilizados em reações subseqüentes para produzir o isooctil alquil éteres.

De acordo com as realizações descritas acima, os butenos produzidos pela reação de isobutanol com pelo menos um catalisador ácido são primeiro recuperados a partir do produto da reação antes de serem convertidos em compostos úteis nos combustíveis de transporte. Entretanto, conforme descrito nas seguintes realizações, o produto da reação que compreende os butenos também pode ser utilizado nas reações subseqüentes sem primeiro recuperar ditos butenos.

Portanto, uma realização alternativa da presente invenção é um processo para a fabricação de pelo menos um composto aromático substituído por C₁₀ a C₁₃ que compreende:

- (a) obter um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol;
- 5 (b) separar o 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para formar separadamente o 1-butanol seco;
- (c) colocar em contato o 1-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente, na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão
- 10 de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;
- (d) colocar em contato dito primeiro produto da reação com benzeno, um benzeno substituído por alquila C₁ a C₃, ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos um
- 15 catalisador básico em uma temperatura de cerca de 100° C a cerca de 450° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um composto aromático substituído por C₁₀ a C₁₃; e
- (e) recuperar pelo menos um composto aromático substituído por
- 20 C₁₀ a C₁₃ do segundo produto de reação para obter pelo menos um composto aromático substituído por C₁₀ a C₁₃ recuperado.

Pelo menos um composto aromático substituído por C₁₀ a C₁₃ recuperado pode, então, ser adicionado a um combustível de transporte.

Outra realização da presente invenção é um processo para a

25 fabricação de pelo menos um butil alquil éter, que compreende:

- (a) obter um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol;
- (b) separar o 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente o 1-butanol seco;

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

(d) colocar em contato dito primeiro produto da reação com metanol, etanol, um álcool de cadeia linear, ramificada ou cíclica C₃ a C₁₅, ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 200° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter; e

(e) recuperar pelo menos um butil alquil éter do segundo produto de reação para obter pelo menos um butil alquil éter recuperado.

Pelo menos um butil alquil éter recuperado por ser adicionado a um combustível de transporte.

Um processo alternativo para a fabricação de pelo menos um butil alquil éter compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol;

(b) separar o 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente o 1-butanol seco;

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

(d) colocar em contato dito primeiro produto da reação com pelo menos um catalisador ácido e, opcionalmente, com metanol, etanol, um álcool

de cadeia linear, ramificada ou cíclica C_3 a C_{15} , ou uma combinação dos mesmos, em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 200°C , e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter; e

- 5 (e) recuperar pelo menos um butil alquil éter do segundo produto de reação para obter um butil alquil éter recuperado.

Pelo menos um butil alquil éter recuperado também pode ser, então, adicionado a um combustível de transporte.

- 10 Outra realização da presente invenção é um processo para a fabricação de pelo menos um isooctano que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol;

(b) separar o 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para formar separadamente o 1-butanol seco;

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

- 20 (d) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado;

(e) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um isoocteno;

- 25 (f) colocar em contato dito segundo produto de reação com hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para produzir um terceiro produto de reação que compreende pelo menos um isooctano; e

(g) recuperar, opcionalmente, pelo menos um isooctano do terceiro

produto da reação para obter pelo menos um isooctano recuperado.

O terceiro produto da reação ou pelo menos um isooctano recuperado pode, então, ser adicionado a um combustível de transporte.

MÉTODOS GERAIS E MATERIAIS

5 Nos seguintes exemplos, “C” é graus centígrados, “mg” é miligrama; “mL” é mililitro; “m” é metro; “mm” é milímetro; “min” é minuto; “temp” é temperatura; “MPa” é mega Pascal; “GC/MS” é cromatografia a gás/espectrometria de massa.

 O Amberlyst® (fabricado pela Rohm and Haas, Philadelphia, PA, EUA), o ácido túngstico, 1-butanol e H₂SO₄ foram obtidos pela Alfa Aesar (Ward Hill, MA); o CBV-3020E foi obtido pela PQ Corporation (Berwyn, PA, EUA); o zircônio sulfatado foi obtido pela Engelhard Corporation (Iselin, NJ); 13% de Nafion®/SiO₂ pode ser obtido pela Engelhard; e o H-Mordenite pode ser obtido pela Zeolyst Intl. (Valley Forge, PA). A gama alumina foi obtida pela
15 Strem Chemical, Inc. (Newburyport, MA).

PROCEDIMENTO GERAL PARA A CONVERSÃO DO 1-BUTANOL EM BUTENOS

 O catalisador foi adicionado ao 1-butanol (1 mL) em um frasco de 2 mL equipado com uma barra de agitação magnética. O frasco foi selado com uma tampa de soro perfurada com uma agulha para facilitar a troca gasosa. O
20 frasco foi colocado em um aquecedor em bloco fechado em um recipiente de pressão. O recipiente foi purgado com nitrogênio e a pressão foi estabelecida em conforme indicado abaixo. O bloco foi trazido para a temperatura indicada e controlado naquela temperatura pelo tempo indicado. Após o resfriamento e a ventilação, os conteúdos do frasco foram analisados pela GC/MS utilizando
25 uma coluna capilar (um (a) CP-Wax 58 [Varian; Palo Alto, CA], 25 m X 0,25 mm, 45 C/ 6 min, 10 C/ min até 200 C, 200 C /10 min, ou (b) DB-1701 [J&W (disponível pela Agilent; Palo Alto, CA)], 30 m X 0,25 mm, 50 C/ 10 min, 10 C/ min até 250 C, 250 C/ 2 min).

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

EXEMPLOS

EXEMPLOS DE 1 A 14

5 REAÇÃO DO 1-BUTANOL (1-BuOH) COM UM CATALISADOR ÁCIDO PARA PRODUIR OS

BUTENOS

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

TABELA 1

Ex. Nº	Catalisador (50 mg)	Temp (C)	1-BuOH % de conversão	Butenos % de seletividade
1	H ₂ SO ₄	200	93,6	24,1
2	Amberlyst® 15	200	65,8	18,8
3	13% de Nafion®/ SiO ₂	200	39,2	3,0
4	CBV-3020E	200	86,8	9,5
5	H-Mordenite	200	69,5	21,0
6	Ácido túngstico	200	9,3	38,6
7	Zircônio sulfatado	200	0,4	100,0
8	H ₂ SO ₄	120	6,9	34,9
9	Amberlyst® 15	120	1,0	47,0
10	13% de Nafion®/ SiO ₂	120	0,4	70,0
11	CBV-3020E	120	1,2	60,9
12	H-Mordenite	120	1,4	80,0
13	Ácido túngstico	120	1,2	73,9
14	Zircônio sulfatado	120	0,9	93,4

REIVINDICAÇÕES

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

(a) obter um caldo de fermentação que compreende 1-butanol;

5 (b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir 1-butanol seco separado;

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

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

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

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

20 4. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isoalcano, que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol;

(b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para formar separadamente 1-butanol seco;

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

da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

(d) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(e) colocar pelo menos um buteno recuperado com um alcano C₃ a C₅ de cadeia linear, ramificada ou cíclica na presença de pelo menos um catalisador ácido, para produzir dito produto da reação que compreende pelo menos um isoalcano.

5 5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, em que a reação é realizada em uma temperatura entre cerca de -20° C e cerca de 300°
10 C e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, que compreende ainda o isolamento de pelo menos um isoalcano do produto de reação para produzir pelo menos um isoalcano recuperado.

7. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO
15 DA REAÇÃO, que compreende um composto aromático substituído por C₁₀ a C₁₃, que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol;

(b) separar o 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente 1-butanol seco;

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

25 (d) recuperar pelo menos um buteno de dito produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(e) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com benzeno, um benzeno substituído por alquila C₁ a C₃ ou uma de suas

combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos um catalisador básico em uma temperatura de cerca de 100° C a cerca de 450° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa para produzir dito produto de reação que compreende pelo menos um composto aromático substituído C₁₀ a C₁₃.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, que compreende ainda isolar pelo menos um composto aromático substituído C₁₀ a C₁₃ do produto de reação para produzir pelo menos um composto aromático substituído C₁₀ a C₁₃ recuperado.

9. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um butil alquil éter, que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende 1-butanol;

(b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente 1-butanol seco;

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

(d) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto da reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(e) colocar pelo menos um buteno recuperado em contato com o metanol, etanol, um álcool de cadeia linear, ramificada ou cíclica C₃ a C₁₅, ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 200° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir dito produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, que compreende ainda o isolamento de pelo menos um butil alquil éter do produto de reação para produzir pelo menos um butil alquil éter recuperado.

11. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO
5 DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isoocteno, que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende 1-butanol;

(b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente 1-butanol seco;

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

(d) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto de
15 reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(e) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para produzir dito produto da reação que compreende pelo menos um isoocteno.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, que ainda
20 compreende o isolamento de pelo menos um isoocteno do produto de reação para produzir pelo menos um isoocteno recuperado.

13. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO
DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isooctano, que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende 1-butanol;

(b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação
25 para produzir separadamente 1-butanol seco;

(c) colocar em contato 1-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente, na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador

ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

(d) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(e) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um isoocteno;

(f) isolamento de pelo menos um isoocteno do segundo produto da reação para produzir pelo menos um isoocteno recuperado;

(g) colocar pelo menos um isoocteno recuperado em contato com hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para produzir dito produto de reação que compreende pelo menos um isooctano; e

(h) recuperar, opcionalmente, pelo menos um isooctano do produto da reação para obter pelo menos um isooctano recuperado.

14. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DA REAÇÃO, que compreende pelo menos um isooctanol, que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende 1-butanol;

(b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para formar separadamente 1-butanol seco;

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

(d) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(e) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com

pelo menos um catalisador ácido para produzir segundo produto da reação que compreende pelo menos um isoocteno;

(f) isolamento de pelo menos um isoocteno do segundo produto da reação para produzir pelo menos um isoocteno recuperado;

5 (g) colocar pelo menos um isoocteno recuperado em contato com a água e pelo menos um catalisador ácido para produzir dito produto de reação que compreende pelo menos um isooctanol; e

(h) recuperar, opcionalmente, pelo menos um isooctanol do produto da reação para obter pelo menos um isooctanol recuperado.

10 15. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isooctil alquil éter, que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende 1-butanol;

15 (b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente 1-butanol seco;

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

(d) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(e) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto da reação
25 que compreende pelo menos um isoocteno;

(f) isolamento de pelo menos um isoocteno do segundo produto da reação para produzir pelo menos um isoocteno recuperado;

(g) colocar pelo menos um isoocteno recuperado em contato com

a água e pelo menos um álcool C_1 a C_5 de cadeia linear ou ramificada e pelo menos um catalisador ácido para produzir dito produto de reação que compreende pelo menos um isooctil alquil éter; e

(h) recuperar, opcionalmente, pelo menos um isooctil alquil éter do produto da reação para obter pelo menos um isooctil alquil éter recuperado.

16. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM COMPOSTO AROMÁTICO, substituído por C_{10} a C_{13} , que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende 1-butanol;

(b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente 1-butanol seco;

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

(d) colocar em contato dito primeiro produto da reação com benzeno, um benzeno substituído por alquila C_1 a C_3 , ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos um catalisador básico em uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 450°C , e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um composto aromático substituído por C_{10} a C_{13} ; e

(e) recuperar pelo menos um composto aromático substituído por C_{10} a C_{13} do segundo produto de reação para obter pelo menos um composto aromático substituído por C_{10} a C_{13} recuperado.

17. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER, que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende 1-butanol;

(b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente 1-butanol seco;

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

(d) colocar em contato dito primeiro produto da reação com metanol, etanol, um álcool de cadeia linear, ramificada ou cíclica C₃ a C₁₅, ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 200° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter; e

(e) recuperar pelo menos um butil alquil éter do segundo produto de reação para obter pelo menos um butil alquil éter recuperado.

18. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER, que compreende:

(a) obter um caldo de fermentação que compreende 1-butanol;

(b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente 1-butanol seco;

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

(d) colocar em contato dito primeiro produto da reação com pelo menos um catalisador ácido e, opcionalmente, com metanol, etanol, um álcool

de cadeia linear, ramificada ou cíclica C_3 a C_{15} , ou uma combinação dos mesmos, em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 200°C , e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter; e

- 5 (e) recuperar pelo menos um butil alquil éter do segundo produto de reação para obter um butil alquil éter recuperado.

19. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DA REAÇÃO, que compreende pelo menos um isooctano, que compreende:

- 10 (a) obter um caldo de fermentação que compreende 1-butanol;
- (b) separar 1-butanol seco a partir de dito caldo de fermentação para produzir separadamente 1-butanol seco;
- (c) colocar em contato 1-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente, na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 450°C e uma pressão
- 15 de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;
- (d) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado;
- (e) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com
- 20 pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um isoocteno;
- (f) colocar em contato dito segundo produto de reação com hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para produzir dito produto de reação que compreende pelo menos um isooctano; e
- 25 (g) recuperar, opcionalmente, pelo menos um isooctano do terceiro produto da reação para obter pelo menos um isooctano recuperado.

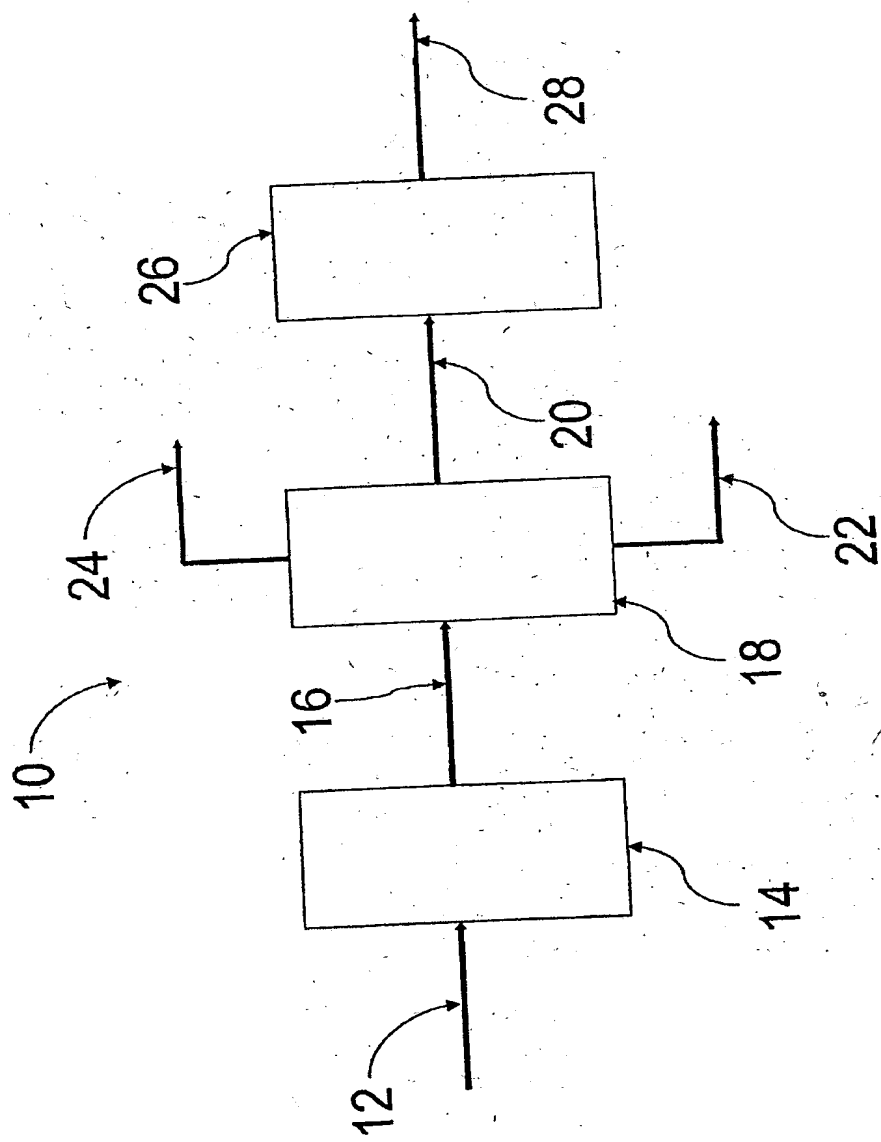


Fig. 1

RESUMO

**"PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO, DE
UM PRODUTO DE REAÇÃO, DE PELO MENOS UM COMPOSTO
AROMÁTICO E DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER"**

5

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de butenos utilizando 1-butanol seco obtido a partir do caldo de fermentação. Os butenos assim produzidos podem ser convertidos em isoalcanos, aromáticos substituídos por alquila, isooctanos, isooctanóis e octil éteres, que são úteis nos combustíveis de transporte.