



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

**(11) BR 112015005753-5 B1**



**(22) Data do Depósito: 12/09/2013**

**(45) Data de Concessão: 06/08/2019**

---

**(54) Título:** REMOÇÃO DE IMPUREZAS CONTENDO NITROGÊNIO A PARTIR DE COMPOSIÇÕES DE ÁLCOOL

**(51) Int.Cl.:** C07C 1/24; C07C 29/76; C07C 31/08; C07C 11/04.

**(30) Prioridade Unionista:** 14/09/2012 EP 12184421.1.

**(73) Titular(es):** TECHNIP E&C LIMITED.

**(72) Inventor(es):** THOMAS MARK DOUGLAS; NAKUL THAKAR.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2013068944 de 12/09/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2014/041091 de 20/03/2014

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 16/03/2015

**(57) Resumo:** RESUMO REMOÇÃO DE IMPUREZAS CONTENDO NITROGÊNIO A PARTIR DE COMPOSIÇÕES DE ÁLCOOL Um processo para tratamento de uma composição de álcool compreendendo contaminantes contendo azoto, o processo compreendendo o contato da composição de álcool na fase de vapor com um adsorvente numa zona de adsorção.

**REMOÇÃO DE IMPUREZAS CONTENDO NITROGÊNIO A PARTIR DE  
COMPOSIÇÕES DE ÁLCOOL**

[001] Esta invenção fornece um processo para o processamento de composições de álcool para remover contaminantes contendo nitrogênio. Também é fornecido um processo para a preparação de olefinas a partir de álcoois por desidratação, o processo compreendendo tratamento de uma composição de álcool para remover contaminantes contendo nitrogênio antes da desidratação dos álcoois. Também são fornecidas composições de álcool que podem ser obtidas pelo processo de processamento da presente invenção.

[002] Álcoois, tais como álcoois monossaturados, são produtos químicos importantes que podem ser utilizados como combustível ou como componentes de combustíveis, como solventes, e como matéria-prima para a preparação de outros produtos químicos importantes. Etanol em particular é amplamente utilizado comercialmente como aditivo à gasolina ou como combustível por si só, como um solvente, tal como um germicida, como um anticongelante, como um componente na indústria alimentar e de bebidas, e como matéria-prima química.

[003] Etanol, e, em menor extensão propanol e butanol, são de uma importância crescente como matéria-prima química, uma vez que são facilmente obtidos a partir de fontes biológicas, em particular a partir da fermentação de açúcares e / ou de biomassa. Álcoois de fontes biológicas, os chamados bioálcoois, oferecem, portanto, uma forma de reduzir a dependência de petróleo bruto para usos de combustíveis e como matérias-primas químicas.

[004] Bioálcoois, e bioetanol, em particular, são tipicamente produzidos por processos de fermentação realizados na biomassa e / ou seus derivados. Tal como aqui utilizado, o termo "biomassa" inclui fontes de açúcar, por exemplo beterraba, cana de açúcar, melaço e xarope de milho, amido e materiais celulósicos, tais como a lignocelulose. Amidos e materiais celulósicos são geralmente convertidos por hidrólise enzimática ou química para produzir açúcares simples, que podem então ser convertidos em álcoois por biofermentação. Etanol obtido a partir de materiais celulósicos é comumente referido como etanol celulósico ou etanol lignocelulósico.

[005] Álcoois obtidos por fermentação contêm baixos níveis de contaminantes contendo nitrogênio. Uma fonte possível de contaminantes contendo nitrogênio pode ser amoníaco, que pode ser introduzido durante a fase de fermentação. Uma vez que no processo, o amoníaco pode reagir com etanol e outras impurezas para formar uma variedade de compostos contendo nitrogênio. Contaminantes contendo nitrogênio são também muitas vezes presentes em álcoois a partir de outras fontes.

[006] A presença de contaminantes contendo nitrogênio em composições de álcool é indesejável uma vez que estes compostos podem interferir com a subsequente transformação química em que a composição de álcool é utilizada como matéria-prima. Por exemplo, contaminantes contendo nitrogênio podem envenenar, desativar ou interferir com uma série de catalisadores que podem ser utilizados no processamento de matérias-primas de álcool, por exemplo por neutralizar sítios ácidos em catalisadores ácidos

heterogêneos.

[007] Um exemplo da utilização de catalisadores ácidos heterogêneos para o processamento dos álcoois, é a desidratação de álcoois para formar olefinas. Olefinas, tais como etileno, têm historicamente sido produzidas por craqueamento catalítico ou vapor de hidrocarbonetos derivados do petróleo bruto. No entanto, como o petróleo é um recurso finito, têm sido propostos métodos para a preparação de olefinas por desidratação de álcoois. Por exemplo, o documento WO 2009/098262 divulga um processo para a desidratação catalítica de um álcool para a olefina correspondente em que o catalisador é selecionado a partir de um silicato cristalino, um silicato cristalino sem alumínio ou um zeólito modificado de fósforo; WO 2008/138775 divulga um processo para a desidratação de um ou mais álcoois compreendendo contatar um ou mais álcoois com um catalisador de heteropoliácido suportado na presença de um ou mais éteres; e WO 2008/062157 divulga um catalisador de heteropoliácido e a sua utilização em um processo para produção de olefinas a partir de oxigenados.

[008] Olefinas produzidas desta maneira possuem uma variedade de aplicações potenciais, por exemplo, como matérias-primas para a produção de materiais poliméricos. Em particular, etileno obtido por desidratação do etanol pode ser vantajosamente processado em polietileno. Da mesma forma, a desidratação de propanóis fornece uma via para o propileno que pode posteriormente ser transformado em polipropileno.

[009] Tem sido observado que catalisadores utilizados para a desidratação de álcoois, tais como o silicato

cristalino, silicato cristalino sem alumínio, zeólito modificado de fósforo ou catalisadores de heteropoliácido suportado, são sensíveis à presença de níveis baixos de contaminantes contendo nitrogênio em matérias-primas de álcool. Por conseguinte, a fim de garantir desempenho e tempo de vida do catalisador comercialmente aceitável, é altamente desejável processar matérias-primas de álcool para remover contaminantes contendo nitrogênio antes da reação de desidratação. Como observado acima, a presença de níveis baixos de contaminantes contendo nitrogênio é um recurso de composições de álcool obtidas a partir de pelo menos fontes biológicas.

[0010] A utilização de resinas de troca catiônica e adsorventes para a remoção de compostos contendo nitrogênio a partir de correntes de hidrocarbonetos é conhecida na indústria petroquímica. No entanto, a sensibilidade de diversos catalisadores ácidos, tais como os catalisadores de heteropoliácido suportado mencionados acima, para os contaminantes contendo nitrogênio é de tal modo que a remoção muito rigorosa desses compostos é necessária, por exemplo, para 1 ppm ou menos, de preferência de 0,5 ppm ou menos, e mais preferivelmente de 0,2 ppm ou menos; concentrações muito baixas de contaminantes contendo nitrogênio são desejáveis a fim de se obter um tempo de vida de catalisador útil. Tem sido observado que a utilização de resinas de troca catiônica por si só pode ser insuficiente para obter remoção rigorosa de tais contaminantes contendo nitrogênio de composições de álcool e que processamento adicional da composição de álcool pode ser necessário. É, portanto, de interesse comercial

significativo ser capaz de identificar novos processos que possam remover contaminantes contendo nitrogênio a partir de álcoois, em particular bioálcoois, tais como bioetanol.

[0011] O documento WO 1997045392 descreve um processo para a produção de éteres em que desativação de um catalisador de eterificação de resina de troca de iônica ácido é reduzida pela separação de nitrilas de uma matéria-prima de olefina por extração aquosa. Os nitrilas são subsequentemente separados para uma fase de álcool e hidrogenados para formar aminas que são mais facilmente separáveis da fase de álcool por fracionamento.

[0012] EP 1 176 132 A1 descreve um processo para a preparação de éteres compreendendo a reação de um álcool e de uma olefina na presença de um catalisador ácido. O excesso de álcool é reciclado para a zona de reação em conjunto com os compostos de nitrila originários da carga de olefina. Para evitar a acumulação de nitrilas no sistema e a desativação do catalisador, o excesso de álcool compreendendo compostos de nitrila é contatado na fase líquida com um ácido sólido antes de ser reciclado para a zona de reação. Relata-se que isto reduz o nível de nitrilas na corrente de álcool reciclada por pelo menos 50%.

[0013] US 6.770.790 revela um processo para a remoção de impurezas contendo oxigênio a partir de álcool butílico terciário compreendendo contatar o álcool butílico terciário na fase líquida com pelo menos dois adsorventes sólidos, em que os pelo menos dois adsorventes sólidos compreendem óxido de alumínio e um zeólito de poro grande.

[0014] WO 2010/060981 divulga um processo para a

purificação de um álcool no decurso de um processo para a preparação de olefinas por desidratação catalisada por ácido do álcool, o processo compreendendo contatar o álcool com um ou mais materiais adsorventes. É revelado em WO 2010/060981 que enquanto amoníaco e aminas podem ser adsorvidos, impurezas de nitrila tais como acetonitrilas devem ser hidrogenadas para fornecer impurezas modificadas que são mais facilmente adsorvidas. Assim, de acordo com o documento WO 2010/060981, a alimentação de álcool é submetida a um passo de hidrogenação antes do contato do álcool com um ou mais materiais adsorventes. Os Exemplos de WO 2010/060981 ensinam a remoção de compostos básicos a partir de bioetanol por adsorção em uma resina de ácido sulfônico à temperatura e pressão ambiente.

[0015] Continua a existir uma necessidade na técnica para processos que são capazes de remover contaminantes contendo nitrogênio a partir de álcoois, em particular bioálcoois tais como bioetanol. De preferência, um tal processo proporcionaria uma maior redução no conteúdo residual de compostos contendo nitrogênio do álcool tratado durante o que tem sido relatado na técnica até esta data e/ou iria evitar a necessidade de pré-processamento dos álcoois (por exemplo, através de hidrogenação) para converter os contaminantes contendo nitrogênio, em contaminantes modificados que são mais facilmente removidos.

[0016] Em um primeiro aspecto, a presente invenção fornece um processo para o tratamento de uma composição de álcool compreendendo contaminantes contendo nitrogênio, o processo compreendendo contatar a composição de álcool na

fase de vapor com um adsorvente em uma zona de adsorção.

[0017] A seguir ao contato com o adsorvente, uma composição de álcool tratada pode ser recuperada que tem um conteúdo reduzido de contaminantes contendo nitrogênio em comparação com a composição de álcool não tratada. Esta composição de álcool tratada é adequada para uso em um número de processos químicos, e, em particular, aqueles tipos de processos químicos que são sensíveis à presença de contaminantes contendo nitrogênio em matérias-primas de álcool.

[0018] Assim, em um outro aspecto (aqui também referido como o "segundo aspecto" da presente invenção), a presente invenção fornece um processo para a preparação de olefinas a partir de uma composição de álcool compreendendo um álcool de-hidratável e contaminantes contendo nitrogênio, o processo compreendendo:

(i) contatar a composição de álcool na fase de vapor com um adsorvente em uma zona de adsorção para produzir uma composição de álcool tratada; e

(ii) contatar a composição de álcool tratada com um catalisador de desidratação de álcool em uma zona de desidratação de álcool sob condições eficazes para desidratar o álcool para a olefina correspondente.

[0019] Em um outro aspecto, a presente invenção fornece uma composição de álcool derivada da fermentação de biomassa e / ou derivados de biomassa e tendo uma concentração total de nitrogênio de 0,25 ppm em peso (partes por milhão em peso) ou menos, tal como 0,1 ppm em peso ou menos ou 0,05 ppm em peso ou menos. Tal composição de álcool pode ser obtida pelo processo de acordo com o

primeiro aspecto da invenção.

[0020] Em um outro aspecto, a presente invenção fornece a utilização de um aluminossilicato tal como um zeólito, ou uma sílica-alumina como um adsorvente para remover contaminantes contendo nitrogênio de uma composição de álcool contendo referido contaminantes contendo nitrogênio por contatar referida composição de álcool na fase de vapor com referido aluminossilicato ou sílica-alumina.

[0021] Os presentes inventores descobriram inesperadamente que a remoção de contaminantes contendo nitrogênio de composições de álcool é mais eficaz quando a composição de álcool está na fase de vapor quando é colocada em contato com o adsorvente, ao passo que seria esperado que as temperaturas mais elevadas e / ou reduzidas pressões necessárias para a composição de álcool estar na fase de vapor poderiam promover dessorção dos contaminantes contendo nitrogênio a partir do adsorvente.

[0022] Inesperadamente, modalidades do processos da presente invenção podem ser capazes de remover de forma eficaz os compostos contendo nitrogênio de composições de álcool sem a necessidade de quaisquer passos de pré-tratamento serem realizados na composição de álcool antes do contato com a composição de álcool com um adsorvente, tal como um passo de hidrogenação para reduzir compostos tais como as nitrilas. Além disso, uma vez que a desidratação de álcoois é tipicamente realizada na fase de vapor, o processo da presente invenção pode ser facilmente integrado em um processo global para a produção de olefinas a partir de álcoois, em particular bioálcoois, tais como

bioetanol.

[0023] Tal como aqui utilizado, o termo "composição de álcool" refere-se a uma composição compreendendo pelo menos 50% em peso de álcool. De preferência, uma composição de álcool a ser tratada de acordo com o processo da presente invenção compreende pelo menos 90% em peso de álcool, mais preferencialmente pelo menos 95% em peso de álcool, tal como pelo menos 98% em peso de álcool ou pelo menos 99% em peso de álcool.

[0024] A composição de álcool pode compreender adicionalmente um componente inerte, em que o referido componente inerte é qualquer componente que não reage com álcoois ou afeta negativamente o passo de tratamento de álcool sob as condições utilizadas e não afeta negativamente um processo para a desidratação de álcoois. A título de exemplo, o componente inerte pode ser selecionado a partir de compostos de hidrocarbonetos saturados tendo desde 1 até 10 átomos de carbono, naftenos, água e gases inertes tais como nitrogênio. Vantajosamente, a composição de álcool pode compreender água. Por exemplo, a composição de álcool pode ser uma composição de álcool hidratada que não tenha sido submetida a um passo de desidratação.

[0025] A composição de álcool pode compreender um único tipo de álcool, ou pode compreender uma mistura de dois ou mais álcoois diferentes. Em uma modalidade particular, os álcoois presentes na composição de álcool são substancialmente um único tipo de álcool, isto é, pelo menos 95% em peso de álcoois presentes na composição de álcool são os álcoois que possuem o mesmo número de átomos de carbono, de preferência pelo menos 98 % em peso, tal

como pelo menos 99% em peso ou pelo menos 99,5% em peso, de álcoois presentes na composição de álcool são álcoois tendo o mesmo número de átomos de carbono. Nesta modalidade, é de preferência que os álcoois que possuem o mesmo número de carbono também são substancialmente de uma única forma isomérica dos álcoois que possuem o mesmo número de carbonos.

[0026] A composição de álcool de preferência compreende um ou mais álcoois selecionados a partir de álcoois monohídricos saturados  $C_1$  a  $C_6$ , mais preferivelmente álcoois monohídricos saturados  $C_2$  a  $C_6$ , e ainda mais preferencialmente álcoois monohídricos saturados  $C_2$  a  $C_4$ .

[0027] De preferência, o um ou mais álcoois são selecionados a partir de álcoois monohídricos saturados  $C_2$  a  $C_6$  de-hidratáveis, e mais preferencialmente de álcoois monohídricos saturados  $C_2$  a  $C_4$  de-hidratáveis. Por álcool de-hidratável, entenda que o álcool é capaz de ser convertido na olefina correspondente através da perda de uma molécula de água.

[0028] Em uma modalidade particular, a composição de álcool compreende um ou mais álcoois selecionados a partir de etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol e isobutanol (2-metil-propan-1-ol), mais preferencialmente um álcool selecionado a partir de etanol, 1-propanol e isobutanol, e mais preferencialmente a composição de álcool compreende etanol.

[0029] Em uma modalidade particular, a composição de álcool compreende um ou mais álcoois produzidos a partir de uma fonte biológica, por exemplo, através da fermentação

de biomassa e / ou um seu derivado. O termo "biomassa" tal como aqui utilizado refere-se a qualquer fonte biológica de um carboidrato que pode ser convertido em um álcool por fermentação da biomassa diretamente ou fermentação de um derivado da biomassa; por exemplo fontes biológicas de açúcares, amidos e celulose. Por exemplo, bioálcoois, tais como bioetanol, podem ser obtidos a partir da fermentação de açúcares a partir de fontes tais como a beterraba, cana de açúcar, melaços ou xarope de milho. Exemplos de álcoois produzidos a partir de fontes biológicas incluem bioetanol, biopropanol e biobutanol. Em uma modalidade particular, a composição de álcool compreende bioetanol, como obtido por fermentação de matérias-primas derivadas da cana de açúcar, tais como melaço de cana de açúcar e suco de cana de açúcar; beterraba, como o melaço de beterraba e suco de beterraba; culturas de cereais, tais como matérias-primas derivadas de milho ou trigo, como o xarope de milho; e materiais lignocelulósicos, como gramíneas de rápido crescimento ou "gramíneas energéticas".

[0030] Em uma modalidade particular, a composição de álcool compreende pelo menos 50% em peso de etanol, de preferência pelo menos 90% em peso de etanol, mais preferivelmente pelo menos 95% em peso de etanol, tal como pelo menos 98% em peso de etanol ou pelo menos 99% em peso de etanol. Em um aspecto da presente modalidade, o etanol é bioetanol.

[0031] Em uma modalidade da presente invenção, a composição de álcool é uma composição de etanol hidratada. Tais composições de etanol hidratadas pode ser a composição de etanol bruta ou crua que é o produto resultante da

destilação de um produto de etanol que foi obtido a partir da fermentação de biomassa sem sujeitar adicionalmente o etanol obtido a um passo de desidratação. Tais composições de etanol hidratadas podem conter uma quantidade de água que é igual a ou maior do que a quantidade de água que é determinada pelo azeótropo da composição de água de etanol produzida durante o processo de fermentação.

[0032] A concentração de contaminantes contendo nitrogênio na composição de álcool a ser tratada de acordo com o processo da presente invenção será geralmente em um nível que é prejudicial para o desempenho de um catalisador de desidratação de álcool ácido, tal como um catalisador de heteropoliácido suportado. Na presente divulgação, a concentração de contaminantes contendo nitrogênio é classificada como partes por milhão em peso (ppm) do conteúdo total de nitrogênio dos referidos contaminantes contendo nitrogênio. Referências aqui feitas a ppm em peso de nitrogênio devem ser interpretadas como ppm em peso de nitrogênio na forma de contaminantes contendo nitrogênio.

[0033] Assim, a composição de álcool a ser tratada de acordo com o processo da invenção compreende, preferencialmente, pelo menos 0,2 ppm em peso (partes por milhão em peso) de nitrogênio, mais preferivelmente pelo menos 0,25 ppm em peso de nitrogênio, mais preferivelmente pelo menos 0,3 ppm em peso de nitrogênio, ainda mais preferencialmente, pelo menos 0,4 ppm em peso de nitrogênio, e mais preferivelmente pelo menos 0,5 ppm em peso de nitrogênio. Por exemplo, a composição de álcool a ser tratada de acordo com o processo da invenção pode compreender pelo menos 0,6 ppm em peso, pelo menos 0,7 ppm

em peso, pelo menos 0,8 ppm em peso, pelo menos 0,9 ppm em peso ou pelo menos 1,0 ppm em peso de nitrogênio.

[0034] O limite superior da concentração de nitrogênio da composição de álcool não é crítico para a invenção. Assim, concentrações de contaminantes contendo nitrogênio de mais de 100 ppm em peso de nitrogênio, tal como mais de 200 ppm em peso de nitrogênio, mais de 500 ppm em peso de nitrogênio, ou mesmo mais de 1000 ppm em peso de nitrogênio, são prontamente tratáveis pelo processo da presente invenção. No entanto, a fim de evitar o esgotamento rápido do adsorvente pode ser preferível que a composição de álcool compreenda 50 ppm em peso ou menos de nitrogênio, mais preferivelmente 25 ppm em peso ou menos de nitrogênio, mais preferivelmente 10 ppm em peso ou menos de nitrogênio, mais preferivelmente 8 ppm em peso ou menos de nitrogênio, por exemplo, 6 ppm em peso ou menos de nitrogênio, 4 ppm em peso ou menos de nitrogênio, ou 2 ppm em peso ou menos de nitrogênio. Assim, dependendo da concentração inicial de nitrogênio na composição de álcool a ser tratada, pode ser desejável submeter as composições de álcool compreendendo níveis muito elevados de contaminantes contendo nitrogênio para um passo de pré-processamento para reduzir o nível de contaminantes contendo nitrogênio. Tal pré-processamento pode ser realizado por qualquer técnica apropriada, por exemplo por contato da composição de álcool com um adsorvente na fase líquida, tal um adsorvente pode ser um adsorvente tal como aqui listado para utilização na fase de vapor ou uma resina de troca iônica ácida.

[0035] A concentração de contaminantes contendo

nitrogênio na composição de álcool a ser tratada de acordo com o processo da invenção pode ser determinada através de qualquer técnica analítica adequada conhecida dos peritos na arte. As técnicas adequadas incluem cromatografia de gás em conjunto com um detector de nitrogênio / fósforo (GC-NPD), métodos de quimiluminescência e cromatografia de troca iônica. Verificou-se que GC-NPD é uma técnica particularmente eficaz para a observação de espécies contendo nitrogênio individuais na composição de álcool. A utilização de um detector de nitrogênio / fósforo fornece intensidade de sinal significativamente melhorada dos compostos contendo nitrogênios em comparação com as espécies de carbono (aproximadamente melhoria de  $10^4$ ). Como resultado, compostos de nitrogênio são claramente visíveis na cromatogramaa GC juntamente com os sinais para o álcool e, em alguns casos, o éter de dialquila correspondente.

[0036] Uma técnica de quimioluminescência adequada pode envolver a oxidação e vaporização de uma composição de álcool, medição da concentração de óxidos de nitrogênio na composição de álcool vaporizada e oxidada por quimioluminescência e, então, a determinação da concentração de átomos de nitrogênio na composição de álcool a partir da concentração medida de óxidos de nitrogênio. Tais técnicas são descritas em mais detalhe em US 4.018.562 e GB 2.373.856.

[0037] Os contaminantes contendo nitrogênio podem incluir um número de diferentes tipos de compostos contendo nitrogênio, por exemplo, nitrilas (isto é, compostos contendo um ou mais radicais nitrila, tal como acetonitrila), aminas (isto é, compostos contendo um ou

mais radicais amina, tal como amoníaco, metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trietilamina, trimetilamina, etanolamina), cátions de amônio, amidas, imidas e suas misturas; além disso, compostos mais complexos e heterocíclicos contendo nitrogênio, tais como azinas, diazinas, pirrolas, diazolas, triazolas e tetrazolas e suas misturas, e moléculas mais complexas contendo um ou mais diferentes radicais contendo nitrogênio e outros grupos funcionais opcionais, tais como aminoácidos, podem também estar presentes na composição de álcool. Nitrilas têm baixa basicidade devido à hibridação  $sp$  do átomo de nitrogênio o que coloca a densidade de elétrons do nitrogênio de par solitário perto do núcleo de nitrogênio, tornando assim o par solitário relativamente não reativo. Conseqüentemente, nitrilas em particular passam através de resinas de troca iônica ácidas fortes com substancialmente nenhuma adsorção. No entanto, nitrilas são encontrados para serem capazes de quantitativamente desativar catalisadores ácidos utilizados para processos de desidratação de álcool. Foi anteriormente proposto a realização de um passo de pré-processamento para converter nitrilas a aminas por meio de hidrogenação, como aminas são mais facilmente adsorvidas. Empregando o processo da presente invenção, uma redução na concentração de todos os compostos contendo nitrogênio para níveis muito baixos sem a necessidade de pré-tratar a composição de álcool para modificar contaminantes de nitrila pode ser obtida.

[0038] Em modalidades preferidas da invenção, a composição de álcool tratada tem um conteúdo de nitrogênio inferior a 2 ppm em peso, mais preferencialmente menos do

que 1 ppm em peso, ainda mais preferencialmente menos do que 0,5 ppm em peso, ainda mais preferencialmente menos do que 0,25 ppm em peso, tal como menos do que 0,1 ppm em peso ou menos do que 0,05 ppm em peso (50 partes por bilhão em peso, ppb em peso).

[0039] O adsorvente utilizado para o tratamento da composição de álcool pode ser qualquer adsorvente capaz de adsorver compostos contendo nitrogênio e é estável sob as condições em que a composição de álcool é posta em contato com ele. Preferivelmente, o adsorvente utilizado para o tratamento da composição de álcool é um adsorvente ácido sólido poroso. Os exemplos de materiais adsorventes apropriados incluem os aluminossilicatos, tais como zeólitos, sílica-alumina; silicatos; sílicas; aluminatos; aluminas, tais como aluminas ativadas; peneiras moleculares; materiais adsorventes à base de carbono, tais como os carvões ativados; argilas; e, aluminofosfatos. O adsorvente utilizado no tratamento da composição de álcool pode opcionalmente ser tratado ou impregnado com um ácido, tal como ácido fosfórico, ácido fosfônico, ácido sulfúrico ou um ácido sulfônico, e / ou pode opcionalmente ser modificado com um metal de transição. Preferivelmente, o adsorvente utilizado no tratamento da composição de álcool é selecionado a partir de um aluminossilicato microporoso, um aluminossilicato mesoporoso ou uma sílica-alumina. Mais preferivelmente, o material adsorvente utilizado para o tratamento da composição de álcool é selecionado a partir do grupo que consiste em zeólitos, sílica-aluminas e as suas misturas. O material adsorvente pode ser utilizado individualmente ou em mistura com outros materiais

adsorventes e / ou materiais inertes.

[0040] Em uma modalidade particular da presente invenção, o material adsorvente é uma zeólito. O zeólito pode ser qualquer zeólito que é eficaz para remover os contaminantes contendo nitrogênio a partir de uma composição de álcool. No entanto, em modalidades preferidas, o zeólito tem pelo menos um canal definido por um anel de 10 membros ou 12 membros, e mais de preferência, o zeólito tem pelo menos um canal definido por um anel de 12 membros.

[0041] O zeólito é preferivelmente um zeólito de poros grandes possuindo pelo menos um canal tendo um diâmetro de pelo menos 5 Angstrom, de preferência pelo menos um canal tendo um diâmetro de pelo menos 6 Angstrom, e o mais preferivelmente pelo menos um canal tendo um diâmetro de pelo menos 7 Angstrom.

[0042] De preferência, o zeólito tem o tipo de estrutura FAU ou MOR, e é de preferência uma faujasita ou um zeólito de mordenita. Ainda mais preferivelmente, o zeólito tem o tipo de estrutura FAU, e é mais preferencialmente uma faujasita. Exemplos de faujasitas são zeólito Y e zeólito X. De preferência, o zeólito Y é usado.

[0043] O zeólito é preferencialmente na forma ácida (H). Assim, em uma modalidade particular, os zeólitos preferidos incluem H-faujasitas e H-mordenitas, mais preferencialmente o zeólito é zeólito H-Y ou zeólito H-X, e mais preferencialmente é zeólito H-Y.

[0044] A densidade de sítios ácidos em zeólitos é dependente da proporção de sílica para alumina (SAR) do zeólito. Quanto mais baixo o valor de SAR maior a proporção

de átomos de alumínio e maior a densidade de sítios ácidos. Verificou-se que a remoção de contaminantes contendo nitrogênio de composições de álcool desativa quantitativamente os sítios ácidos do adsorvente de zeólito. Assim, para a capacidade de adsorção ideal é preferível utilizar os zeólitos que têm valores baixos de SAR. Assim, em modalidades preferidas, o zeólito tem uma SAR de, no máximo, 100, por exemplo, no intervalo de 1 a 100, mais preferencialmente tem uma SAR de no máximo 50, por exemplo no intervalo de 1 a 50, mais preferencialmente tem uma SAR de no máximo 20, por exemplo no intervalo de 1 a 20, ainda mais preferencialmente tem uma SAR de no máximo 15, por exemplo no intervalo de 1 a 15, e mais preferivelmente tem uma SAR de no máximo 10, por exemplo no intervalo de 1 a 10.

[0045] Em uma modalidade particular, o adsorvente de zeólito é zeólito H-Y com um valor de SAR na gama de desde cerca de 2 a cerca de 10, por exemplo cerca de 4 a cerca de 8.

[0046] A temperatura a que a composição de álcool contata o adsorvente é, de preferência, pelo menos 0 ° C, mais de preferência pelo menos 25 ° C, ainda mais preferivelmente pelo menos 50 ° C, tal como pelo menos 75 ° C ou pelo menos 100 ° C. De preferência, a temperatura à qual a composição de álcool contata o adsorvente é, no máximo, 300 ° C, mais preferivelmente no máximo 275 ° C, ainda mais preferivelmente no máximo 250 ° C, tal como no máximo 225 ° C ou, no máximo, 200 ° C; temperaturas máximas mais baixas podem ser empregues, tais como a utilização de uma temperatura máxima de, no máximo, 175 ° C ou, no

máximo, 150 ° C. Intervalos de temperatura preferidos para contatar a composição de álcool com o adsorvente podem ser selecionados a partir das combinações das temperaturas mínimas acima identificadas preferenciais com as temperaturas máximas acima identificadas. Exemplos de intervalos de temperatura adequados em que a composição de álcool pode contatar o adsorvente incluem intervalos de temperatura compreendidos entre 0 ° C a 300 ° C, a partir de 25 ° C a 300 ° C, a partir de 50 ° C a 300 ° C, a partir de 75 ° C a 300 ° C, a partir de 100 ° C a 300 ° C, 0 ° C a 275 ° C, a partir de 25 ° C a 275 ° C, a partir de 50 ° C a 275 ° C, a partir de 75 ° C a 275 ° C, a partir de 100 ° C a 275 ° C, 0 ° C a 250 ° C, a partir de 25 ° C a 250 ° C, a partir de 50 ° C a 250 ° C, a partir de 75 ° C a 250 ° C, a partir de 100 ° C a 250 ° C, 0 ° C a 225 ° C, a partir de 25 ° C a 225 ° C, a partir de 50 ° C a 225 ° C, a partir de 75 ° C a 225 ° C, a partir de 100 ° C a 225 ° C, 0 ° C a 200 ° C, a partir de 25 ° C a 200 ° C, a partir de 50 ° C a 200 ° C, a partir de 75 ° C a 200 ° C, a partir de 100 ° C a 200 ° C, 0 ° C a 175 ° C, a partir de 25 ° C a 175 ° C, a partir de 50 ° C a 175 ° C, a partir de 75 ° C a 175 ° C, a partir de 100 ° C a 175 ° C, 0 ° C a 150 ° C, a partir de 25 ° C a 150 ° C, a partir de 50 ° C a 150 ° C, a partir de 75 ° C a 150 ° C, a partir de 100 ° C a 150 ° C. Verificou-se que, embora a remoção de contaminantes contendo nitrogênio seja eficaz ao longo destes intervalos de temperaturas, alguns adsorventes podem catalisar a desidratação dos álcoois em temperaturas mais elevadas. Se for desejado evitar qualquer desidratação da composição de álcool, temperaturas adequadas podem ser prontamente

selecionadas para minimizar qualquer desidratação do álcool indesejada.

[0047] Em uma modalidade particular, a composição de álcool é posta em contato com o adsorvente a uma temperatura que seja pelo menos 5 ° C, de preferência pelo menos 10 ° C, acima da temperatura do ponto de orvalho da composição de álcool à pressão de operação da zona de adsorção.

[0048] A pressão é selecionada de modo que a composição de álcool está na fase de vapor quando é posta em contato com o adsorvente. O perito na especialidade é prontamente capaz de selecionar as pressões de operação adequadas dependendo da composição de álcool. Em geral, no entanto, a pressão à qual a composição de álcool contata o adsorvente é, de preferência, pelo menos 0,1 bara (bar absoluto), com maior preferência pelo menos 0,25 bara, ainda mais preferivelmente pelo menos 0,5 bara, ainda mais preferencialmente pelo menos 0,75 bara e mais de preferência pelo menos 1,0 bara (isto é, pressão ambiente). De preferência, a pressão à qual a composição de álcool contata o adsorvente é, no máximo, 25 bara, mais preferivelmente no máximo 20 bara, ainda mais preferivelmente no máximo 15 bara, pressões máximas mais baixas podem ser vantajosamente empregues, tais como o uso de uma pressão máxima de pelo mais 10 bara ou mesmo 5 bara.

[0049] Gamas de pressão preferidas para contatar a composição de álcool com o adsorvente podem ser selecionadas a partir das combinações das pressões mínimas acima identificadas preferenciais com as pressões máximas acima identificadas. Exemplos de intervalos de pressão

adequados em que a composição de álcool pode contatar o adsorvente incluem intervalos de pressão de 0,1 a 25 bara, 0,25-25 bara, a partir de 0,5 a 25 bara, 0,75-25 bara, 1,0-25 bara, 0,1 a 20 bara, 0,25-20 bara, a partir de 0,5 a 20 bara, 0,75-20 bara, 1,0-20 bara, 0,1 a 15 bara, 0,25-15 bara, a partir de 0,5 a 15 bara, 0,75-15 bara, 1,0-15 bara, 0,1 a 10 bara, entre 0,25 e 10 bara, a partir de 0,5 a 10 bara, 0,75-10 bara, 1,0-10 bara, 0,1 a 5 bara, a partir de 0,25 a 5 bara, a partir de 0,5 a 5 bara, 0,75-5 bara, 1,0-5 bara.

[0050] Em uma modalidade particular, a composição de álcool é posta em contato com o adsorvente em uma pressão que é pelo menos de 0,1 bar, de preferência pelo menos 0,2 bar, abaixo da pressão de ponto de orvalho da composição de álcool na temperatura de funcionamento da zona de adsorção.

[0051] Tal como aqui utilizado, a temperatura de ponto de orvalho da composição de álcool é a temperatura, em uma dada pressão, em que o componente de álcool (s) da composição de álcool em fase de vapor começa a condensar para fora da fase gasosa. Do mesmo modo, tal como aqui utilizado, a pressão de ponto de orvalho da composição de álcool é a pressão, em uma determinada temperatura, em que o componente de álcool (s) da composição de álcool em fase de vapor começa a condensar para fora da fase gasosa.

[0052] A composição de álcool é de preferência posta em contato com o adsorvente em uma velocidade espacial horária de líquido em relação ao volume de adsorvente de 0,01 a 100 h<sup>-1</sup>, mais preferivelmente de 0,1 a 10 h<sup>-1</sup>, tal como de 0,5 a 2 h<sup>-1</sup>, com base no volume da

composição de álcool a 25 ° C e 1 bar. Será apreciado que, embora a taxa de fluxo seja aqui definida em termos de uma velocidade espacial horária de líquido, a composição de álcool estará na fase de vapor quando é contatada com o adsorvente.

[0053] Os processos da presente invenção podem ser operados como processos contínuos ou descontínuos, de preferência como processos contínuos. De um modo preferido, os processos da invenção são realizados por passagem da composição de álcool na fase de vapor através de um leito fixo, leito fluidizado ou leito móvel do adsorvente. Várias zonas de adsorção também podem ser usadas no processo da presente invenção, em que cada zona de adsorção pode conter os mesmos ou diferentes adsorventes e pode ser operada no mesmo ou em diferentes condições. Um exemplo particular da utilização de várias zonas de adsorção compreende o processamento do álcool em um sistema compreendendo pelo menos duas zonas de adsorção, em que pelo menos uma zona de adsorção está operando em condições tais que a composição de álcool é posta em contato com um adsorvente em fase líquida e pelo menos uma zona de adsorção está operando em condições tais que a composição de álcool é posta em contato com um adsorvente na fase de vapor.

[0054] A composição de álcool pode opcionalmente ser posta em contato com o adsorvente na presença de um gás transportador inerte. Exemplos de gases transportadores inertes adequados incluem nitrogênio (N<sub>2</sub>) e argônio.

[0055] Em uma outra modalidade do processo da presente invenção, antes do álcool estar em contato com o adsorvente em fase de vapor, isto está em contato com um

adsorvente ácido sólido na fase líquida em uma zona de adsorção em fase líquida. Nesta modalidade da invenção, o adsorvente utilizado na zona de adsorção em fase líquida pode ser qualquer adsorvente, tal como descrito aqui acima. Convenientemente, o adsorvente utilizado em tal zona de adsorção em fase líquida pode ser o mesmo que o adsorvente utilizado na zona de adsorção em que a composição de álcool é contatada com o adsorvente em fase de vapor. Preferivelmente, o adsorvente utilizado em tal zona de adsorção em fase líquida é selecionado de entre um aluminossilicato microporoso, um aluminossilicato mesoporoso, uma sílica-alumina ou uma resina de troca iônica ácida; mais preferivelmente, o adsorvente utilizado em tal zona de adsorção em fase líquida é selecionado a partir do grupo que consiste em zeólitos, sílica-aluminas e as suas misturas, ou uma resina de troca iônica ácida.

[0056] No caso em que uma composição de álcool compreende álcool de-hidratável, o processo para o tratamento de uma composição de álcool de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção pode ser integrado com um processo para a desidratação de álcoois para formar olefinas. Portanto, de acordo com um segundo aspecto da presente invenção é fornecido um processo para a preparação de olefinas a partir de uma composição de álcool compreendendo um álcool de-hidratável e contaminantes contendo nitrogênio, o processo compreendendo:

(i) contatar a composição de álcool na fase de vapor com um adsorvente em uma zona de adsorção de modo a formar uma composição de álcool tratada; e

(ii) contatar a composição de álcool tratada com um

catalisador de desidratação de álcool em uma zona de desidratação de álcool sob condições eficazes para desidratar o álcool para a olefina correspondente.

[0057] Como passo (i) do segundo aspecto da presente invenção corresponde com o primeiro aspecto da presente invenção, todas as preferências e modalidades expressas em relação ao primeiro aspecto da presente invenção são igualmente aplicáveis no segundo aspecto da presente invenção.

[0058] A composição de álcool tratada do passo (i) pode ser completamente ou parcialmente condensada antes de alimentar a zona de desidratação de álcool no passo (ii) do processo do segundo aspecto da invenção. Tipicamente, processos de desidratação de álcool são realizados na fase de vapor, portanto a composição de álcool tratada pode convenientemente passar da zona de adsorção do passo (i) para a zona de desidratação de álcool do passo (ii) com o álcool permanecendo na fase de vapor.

[0059] De preferência, no passo (ii) do processo de acordo com o segundo aspecto da invenção, a composição de álcool tratada é colocada em contato com o catalisador de desidratação de álcool na fase de vapor. Deste modo, vaporização do álcool para a remoção de contaminantes contendo nitrogênio pode ser integrada com a desidratação de álcool de fase de vapor. A temperatura e pressão do passo de desidratação de álcool (ii) podem ser maiores ou menores do que a temperatura e pressão da composição de álcool tratada resultante do passo (i) do processo de acordo com o segundo aspecto da invenção, portanto, a temperatura e pressão da composição de álcool tratada podem

necessitar ser ajustadas antes do contato com a composição de álcool tratada com o catalisador de desidratação de álcool; alternativamente, a temperatura e pressão do passo de tratamento de álcool (i) no segundo aspecto da presente invenção podem ser selecionadas de tal modo que a composição de álcool tratada resultante da zona de adsorção é na mesma temperatura e pressão que a zona de desidratação de álcool.

[0060] O catalisador de desidratação de álcool pode ser qualquer um dos catalisadores de desidratação de álcool que são conhecidos na arte. Por exemplo, o catalisador de desidratação de álcool pode ser um silicato cristalino, um silicato cristalino sem alumínio ou um zeólito modificado de fósforo, tal como descrito no documento WO 2009/098262, cujos conteúdos são aqui incorporados por referência.

[0061] Alternativamente, o catalisador de desidratação de álcool pode ser um catalisador heteropoliácido, por exemplo, como descrito por WO 2008/138775 e WO 2008/062157, cujos conteúdos são aqui incorporados por referência. Em modalidades preferidas, o catalisador de desidratação de álcool é um catalisador heteropoliácido. O catalisador heteropoliácido é suportado preferencialmente em um suporte inerte adequado, tal como sílica ou alumina.

[0062] Condições adequadas para a desidratação de álcoois são bem conhecidas na arte e o perito na arte, por exemplo, com referência aos documentos da arte anterior aqui citadas.

[0063] No entanto, no caso de um catalisador de desidratação de álcool de silicato cristalino ou zeólito,

condições de reação típicas incluem uma temperatura de 280-500 ° C, uma pressão total de 0,5 a 30 bara, e uma pressão parcial de álcool que é de preferência de 1,2 a 4 bara. No caso de um catalisador heteropoliácido, condições de reação típicas incluem uma temperatura de 180-270 ° C e uma pressão de 1-45 bara.

[0064] Um produto de olefina pode ser recuperado a partir da zona de desidratação de álcool e pode, subsequentemente, ser utilizado em uma ampla variedade de aplicações industriais, por exemplo na preparação de polímeros e oligômeros, como componentes de combustíveis e lubrificantes e na preparação de agentes tensoativos.

[0065] Em outras modalidades, a presente invenção fornece um produto polimérico obtido pela polimerização de olefinas produzidas de acordo com o segundo aspecto da invenção, um produto oligomérico obtido pela oligomerização de olefinas produzidas de acordo com o segundo aspecto da invenção, composições de combustíveis e lubrificantes compreendendo referidas olefinas e / ou referidos produtos oligoméricos ou poliméricos, e composições de tensoativos compreendendo referidas olefinas e / ou referidos produtos oligoméricos ou poliméricos.

[0066] A presente invenção será agora ilustrada, sem limitar o âmbito da mesma, com referência aos Exemplos seguintes e às Figuras anexas, em que:

A Figura 1 mostra um diagrama esquemático de um aparelho experimental para testar a remoção de compostos de nitrogênio a partir de composições de álcool na fase de vapor;

A Figura 2 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol

A antes do tratamento para a remoção de compostos contendo nitrogênio. A porção do cromatograma de ca. 0 a 5 min é mostrada aumentada na inserção;

A Figura 3 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol B antes do tratamento para a remoção de compostos contendo nitrogênio;

A Figura 4 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol A seguindo contatando com zeólito HY (SAR = 5,2) em 25 ° C na fase líquida;

A Figura 5 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol A seguindo contatar com zeólito HY (SAR = 5,2) a 130 ° C na fase líquida. A porção do cromatograma de ca. 1 a 3 min é mostrada aumentada na inserção;

A Figura 6 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol A seguindo contatar com zeólito HY (SAR = 5,2) a 200 ° C na fase de vapor;

A Figura 7 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol A seguindo contatar com zeólito HY (SAR = 5,2) em 150 ° C na fase de vapor. A porção do cromatograma de ca. 1 a 3 min é mostrada aumentada na inserção;

A Figura 8 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol A seguindo contatar com zeólito HY (SAR = 5,2) a 130 ° C na fase de vapor. A porção do cromatograma de ca. 1 a 3 min é mostrada aumentada na inserção;

A Figura 9 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol B seguindo contatar com zeólito HY (SAR = 5,2) em 150 ° C na fase de vapor. A porção do cromatograma de ca. 1 a 3 min é mostrada aumentada na inserção;

A Figura 10 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol B seguindo contatar com o zeólito H-mordenita

(SAR = 20) em 25 ° C na fase líquida. A porção do cromatograma de ca. 1 a 3 min é mostrada aumentada na inserção;

A Figura 11 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol B seguindo contatar com o zeólito H-mordenita (SAR = 20) em 100 ° C na fase líquida. A porção do cromatograma de ca. 1 a 3 min é mostrada aumentada na inserção;

A Figura 12 mostra um cromatograma GC-NPD para bioetanol B seguindo contatar com o zeólito H-mordenita (SAR = 20) em 150 ° C na fase de vapor. A porção do cromatograma de ca. 1 a 3 min é mostrada aumentada na inserção.

#### EXEMPLOS

[0067] Nos Exemplos seguintes, a remoção de contaminantes contendo nitrogênio utilizando adsorventes de zeólito foi examinada nas fases líquida e de vapor.

[0068] Experiências de fase líquida foram realizadas usando um aparelho reator Vapourtec (TM). O aparelho compreende um reservatório de alimentação, uma bomba de HPLC, um pré-aquecedor, um tubo de reator, uma secção de arrefecimento e um reservatório de produto. Em cada experimento, o tubo de reator foi carregado com 20 mL de adsorvente. O leito adsorvente foi lavado com aproximadamente 150 ml de etanol sintético puro utilizando vazões de até 7,5 ml / min. Este processo removeu bolhas de ar presas a partir do leito adsorvente, assim, evitando canalização. As reações foram todas realizadas com um LHSV de 1 h<sup>-1</sup> em relação ao volume de adsorvente (0,333 ml / min). O processo foi realizado ao longo de quatro dias

consecutivos e parou durante a noite (-24 horas total de tempo de execução). O primeiro dia de cada novo experimento utilizou uma alimentação de etanol sintético puro para garantir uma base confiável. Bioetanol foi alimentado nos subsequentes 3 dias. Ao reiniciar o processo de cada dia, o leito de adsorvente foi lavado com ~40 ml da alimentação de bioetanol antes da coleta para evitar resultados sendo distorcidos por possível vazamento de contaminantes contendo nitrogênio a partir do leito adsorvente para a fase de álcool líquida estacionária durante a noite. As amostras recolhidas em cada um dos quatro dias consecutivos, e analisadas por técnicas de quimiluminescência, íon-cromatografia, GC e GC-NPD.

[0069] A montagem experimental para reações de fase de vapor é mostrada na Figura 1. O aparelho compreende um tubo de reator de quartzo (5) equipado com uma frita de 1 quartzo de porosidade (não representada) e ligado a uma bomba de seringa (10) para fornecer a composição de álcool e para uma fonte de gás de transporte de nitrogênio (15). O tubo de reator foi carregado com 12 ml de carborundum (20), 5 ml do material de zeólito ativo (25) e mais 12 ml de carborundum (30) para agir como um vaporizador. A fim de garantir um fluxo de gás eficaz através do leito de zeólito todos os zeólitos foram prensados (12 toneladas, conjunto de molde de 32 milímetros) e peneirados (250-500 µm) antes da utilização. O tubo de reator foi fixado em um forno de tubo de Carbolite™ (35) e aquecido até à temperatura desejada. Uma armadilha de líquido arrefecida (40) foi fornecida para recolher o álcool tratado e um recipiente de recolha de gás (45) foi fornecido para recolher componentes

não condensáveis.

[0070] Em cada experimento de fase de vapor, a taxa de fluxo de N<sub>2</sub> era de 50 ml / min e a taxa de fluxo de líquido foi de 5 ml / hora (LHSV = 1). Reações de fase de vapor foram realizadas à pressão ambiente a menos que indicado de outra forma. As amostras líquidas e gasosas foram analisados por GC e GC-NPD.

#### COMPOSIÇÕES ÁLCOOL

[0071] Nos Exemplos seguintes, a limpeza de duas composições de bioetanol a partir de duas fontes diferentes é examinada. Detalhes das quantidades de contaminantes presentes nas duas composições de bioetanol são fornecidos na Tabela 1.

Tabela 1

Contaminante	Bioetanol A	Bioetanol B
Outros álcoois	720 ppm em peso	425 ppm em peso
Oxigenatos não álcoois	431 ppm em peso	1245 ppm em peso
Água	0,54 % em peso	0,15 % em peso
Nitrogênio total	1,0 ppm em peso	6,1 ppm em peso
Nitrogênio como acetonitrila	60 ppm em peso	240 ppm em peso
Acetonitrila total	180 ppm em peso	700 ppm em peso

[0072] Cromatogramas GC-NPD para bioetanol A e bioetanol B antes do tratamento para remover contaminantes contendo nitrogênio são apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. O pico em ca. 2,4 min é etanol, e os picos restantes são atribuídos aos compostos contendo nitrogênio.

#### EXEMPLOS COMPARATIVOS A E B - TESTE DE FASE LÍQUIDA

[0073] Nestes Exemplos, a remoção de contaminantes

contendo nitrogênio de bioetanol A foi analisada na fase líquida usando zeólito HY (SAR = 5,2) como o adsorvente em 25 ° C (Exemplo A) e a 130 ° C (Exemplo B).

[0074] O cromatograma GC-NPD para o teste em 25 ° C é mostrado na Figura 4, com o traçado de fundo no cromatógrafo correspondendo a uma composição de etanol sintética que não continha quantidades perceptíveis de contaminantes contendo nitrogênio; os restantes três traços nas cromatografias correspondem, de baixo para cima, ao primeiro, segundo e terceiro dia.. O cromatograma GC-NPD do líquido recolhido a partir do teste de 25 ° C apresentou um número de sinais consistente com a presença de contaminantes contendo nitrogênio a partir do bio-etanol. O conteúdo de nitrogênio residual verificou-se ser de 0,4 ppm por quimioluminescência.

[0075] O cromatograma GC-NPD para o teste a 130 ° C é mostrado na Figura 5, com resultados a partir de 1° a 4° dias mostrados na ordem de baixo para cima. O cromatograma mostrou uma redução do número de sinais que são consistentes com a presença de compostos contendo nitrogênio. O conteúdo de nitrogênio residual verificou-se ser de 0,3 ppm por quimioluminescência.

#### EXEMPLOS 1 A 3 - TESTES DE VAPOR DE FASE

[0076] Nestes Exemplos, a remoção de contaminantes contendo nitrogênio a partir de bioetanol A foi examinada na fase de vapor usando zeólito HY (SAR = 5,2) como o adsorvente a 200 ° C (Exemplo 1), 150 ° C (Exemplo 2) e 130 ° C (Exemplo 3) e à pressão ambiente.

[0077] Contaminantes contendo nitrogênio foram completamente removidos a partir de bioetanol B a 200 ° C.

No entanto, esta temperatura também resultou em etanol sofrendo tanto reações de eterificação e desidratação para dar uma mistura de água e os seguintes produtos contendo carbono; etanol (11,9%), éter dietílico (38,3%), etileno (49,1%) e etano (0,15%).

[0078] Reduzir a temperatura de reação para 150 ° C resultou em menor conversão do etanol para éter dietílico (18,9%) e quase nenhuma conversão de etileno (0,05%). Não foi observada etano a 150 ° C. O cromatograma GC-NPD da fração líquida mostra que quase todos os compostos de nitrogênio foram removidos eficazmente, a única exceção era acetonitrila a qual foi observada a 130 ppb em peso (40 ppb em peso de nitrogênio).

[0079] A 130 ° C a conversão de etanol a éter dietílico foi ainda menor (3,6%) sem formação observável de etileno ou o etano.

[0080] Pode ser claramente observado a partir da comparação dos resultados de GC-NPD de Exemplos comparativos A e B e os Exemplos 1 a 3, apresentados nas Figuras 4-5 e 6-8, respectivamente, que o contato da composição de álcool com o adsorvente em fase de vapor conduz a um melhoramento inesperado na remoção de impurezas contendo nitrogênio a partir da composição de álcool quando comparado a quando a composição de álcool é posta em contato com o adsorvente em fase líquida.

#### EXEMPLO 4 - TESTES DE FASE DE VAPOR

[0081] Neste Exemplo, a remoção de contaminantes contendo nitrogênio de bioetanol B foi analisada na fase de vapor usando zeólito HY (SAR = 5,2) como o adsorvente a 150 ° C e à pressão ambiente. O cromatograma GC-NPD é mostrado

na Figura 9.

[0082] Contaminantes contendo nitrogênio foram quase completamente removidos a 150 ° C, com a única exceção de uma pequena quantidade de acetonitrila (290 ppb em peso, correspondendo a 100 ppb em peso de nitrogênio). Este resultado mostra que, embora a acetonitrila não tenha sido completamente removida, a concentração é significativamente reduzida e as grandes quantidades de outros contaminantes contendo nitrogênio em bioetanol B foram completamente removidas.

#### EXEMPLOS COMPARATIVOS C E D - TESTE DE FASE LÍQUIDA

[0083] Nestes Exemplos, a remoção de contaminantes contendo nitrogênio de bioetanol B foi examinada na fase líquida usando H-mordenita (H-MOR; SAR = 20) como o adsorvente a 25 ° C (exemplo comparativo C) e a 100 ° C (exemplo comparativo D); os cromatogramas GC-NPD são mostrados nas Figuras 10 e 11, respectivamente. Em cada uma das Figuras 10 e 11, o traço de fundo no cromatógrafo corresponde a uma composição de etanol sintética que não continha quantidades perceptíveis de contaminantes contendo nitrogênio; os restantes três traços nas cromatografias correspondem, de baixo para cima, ao primeiro, segundo e terceiro dia.

[0084] O experimento usando H-MOR (SAR 20) a 25 ° C com Bioetanol B mostrou um resultado incomum em que acetonitrila inferior a 100 ppb em peso foi detectada. No entanto, as concentrações de número significativo de outros compostos orgânicos de nitrogênio mantiveram-se inalteradas.

[0085] A 100 ° C H-MOR (SAR 20) mostrou melhorar a

remoção de compostos orgânicos de nitrogênio (em comparação com a experiência de 25 ° C), mas manteve níveis significativos (ver Figura 11). Acetonitrila foi removida inicialmente para um valor inferior a 100 ppb em peso (ver cromatograma 2 na Figura 11), mas nesta temperatura o efeito foi de curta duração com avanço observado apenas no segundo dia do teste (ver o terceiro e quarto cromatogramas na Figura 11).

#### EXEMPLO 5 - TESTE DE FASE DE VAPOR

[0086] Neste Exemplo, a remoção de contaminantes contendo nitrogênio de bioetanol B foi analisada na fase de vapor usando H-MOR (SAR = 20) como o adsorvente a 150 ° C. O cromatograma GC-NPD para este teste é apresentado na Figura 12.

[0087] Contaminantes contendo nitrogênio foram quase completamente removidos a 150 ° C com a única exceção de uma pequena quantidade de MeCN (250 ppb em peso, correspondente a 85 ppb em peso de nitrogênio).

**REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para o tratamento de uma composição de álcool compreendendo contaminantes contendo nitrogênio, o processo caracterizado pelo fato de que compreende o contato da composição de álcool na fase de vapor com um adsorvente em uma zona de adsorção.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de álcool compreende um ou mais álcoois selecionados a partir de álcoois mono-hídricos saturados C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, de preferência álcoois mono-hídricos saturados C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, e mais preferencialmente álcoois mono-hídricos saturados C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a composição de álcool compreende um ou mais álcoois selecionados a partir de etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol e isobutanol (2-metil-propan-1-ol), mais de preferência um ou mais álcoois selecionados a partir de etanol, 1-propanol e isobutanol, e mais preferencialmente a composição de álcool compreende etanol.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a composição de álcool compreende um ou mais álcoois produzidos a partir de uma fonte biológica.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a composição de álcool compreende bioetanol.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que os contaminantes contendo nitrogênio compreendem um ou

mais compostos contendo nitrogênio a partir do grupo consistindo de aminas, nitrilas, cátions de amônio, amidas, imidas e suas misturas.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que a composição de álcool tratada tem um conteúdo de nitrogênio inferior a 2 ppm em peso, mais preferencialmente menos do que 1 ppm em peso, ainda mais preferencialmente menos do que 0,5 ppm em peso, ainda mais preferencialmente menos do que 0,25 ppm em peso, tal como menos do que 0,1 ppm em peso ou menos do que 0,05 ppm em peso.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que o adsorvente é selecionado a partir de um aluminossilicato microporoso, um aluminossilicato mesoporoso ou uma sílica-alumina.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o adsorvente é uma zeólito.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o zeólito tem pelo menos um canal definido por um anel de 10 membros ou 12 membros.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o zeólito está na forma ácida (H).

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que a composição de álcool é posta em contato com o adsorvente a uma temperatura na gama a partir de 0 ° C a 300 ° C, ou a partir de 25 ° C a 275 °

C, ou a partir de 50 ° C a 250 ° C, ou a partir de 75 ° C a 225 ° C, ou a partir de 100 ° C a 200 ° C.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que as composições de álcool são contatadas com o adsorvente a uma pressão de 0,1 a 25 bara, ou de 0,5 a 20 bara, ou 0,75 a 15 bara, ou 1 a 15 bara.

14. Processo para a preparação de olefinas a partir de uma composição de álcool compreendendo um álcool desidratável e contaminantes contendo nitrogênio, o processo caracterizado pelo fato de que compreende:

(i) contatar a composição de álcool na fase de vapor com um adsorvente em uma zona de adsorção para produzir uma composição de álcool tratada; e

(ii) contatar a composição de álcool tratada com um catalisador de desidratação de álcool em uma zona de desidratação de álcool sob condições eficazes para desidratar o álcool para a olefina correspondente.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a composição de álcool tratada é colocada em contato com o catalisador de desidratação de álcool na fase de vapor.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que o catalisador de desidratação de álcool é selecionado a partir de silicatos cristalinos, silicatos cristalinos dealuminados, zeólitos modificados de fósforo e heteropolíácidos suportados.

17. Composição de álcool derivada da fermentação de biomassa e / ou um seu derivado, caracterizada pelo fato de que referida composição de álcool tem um total de

concentração de nitrogênio de 0,25 ppm em peso ou menos.

18. Composição de álcool, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que a referida composição de álcool tem uma concentração de nitrogênio total de 0,1 ppm em peso ou menos.

19. Composição de álcool, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que a referida composição de álcool tem uma concentração de nitrogênio total de 0,05 ppm em peso ou menos.

20. Composição de álcool caracterizada pelo fato de que é obtida por um processo como definido em qualquer das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13.

21. Utilização de um aluminossilicato ou uma sílica-alumina caracterizada pelo fato de que é como um adsorvente para remover os contaminantes contendo nitrogênio a partir de uma composição de álcool contendo referidos contaminantes contendo nitrogênio por contato da referida composição de álcool na fase de vapor com referido aluminossilicato ou sílica-alumina.

22. Utilização de um zeólito caracterizada pelo fato de que é como adsorvente para remover os contaminantes contendo nitrogênio a partir de uma composição de álcool contendo referidos contaminantes contendo nitrogênio por contato da referida composição de álcool na fase de vapor com referido zeólito.

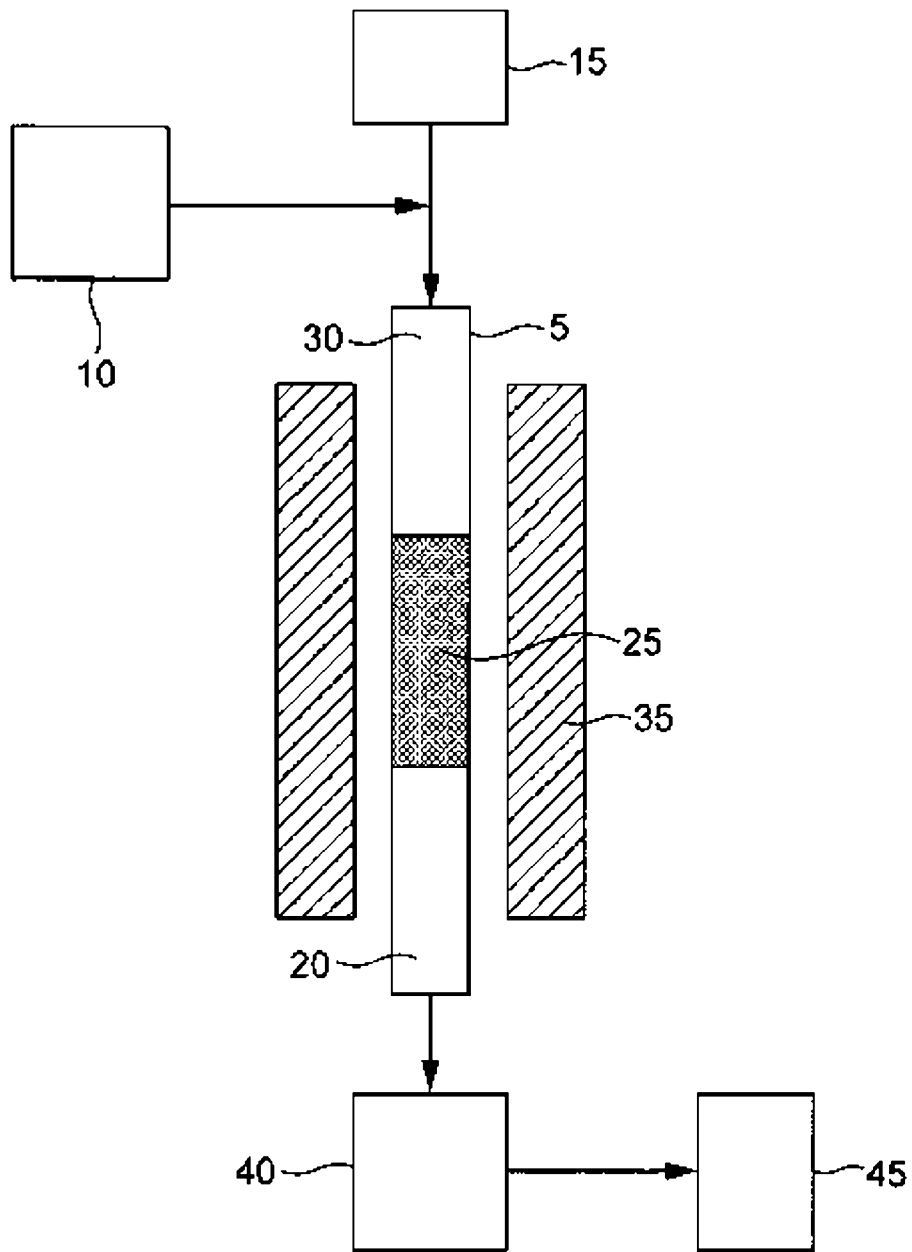


FIG. 1

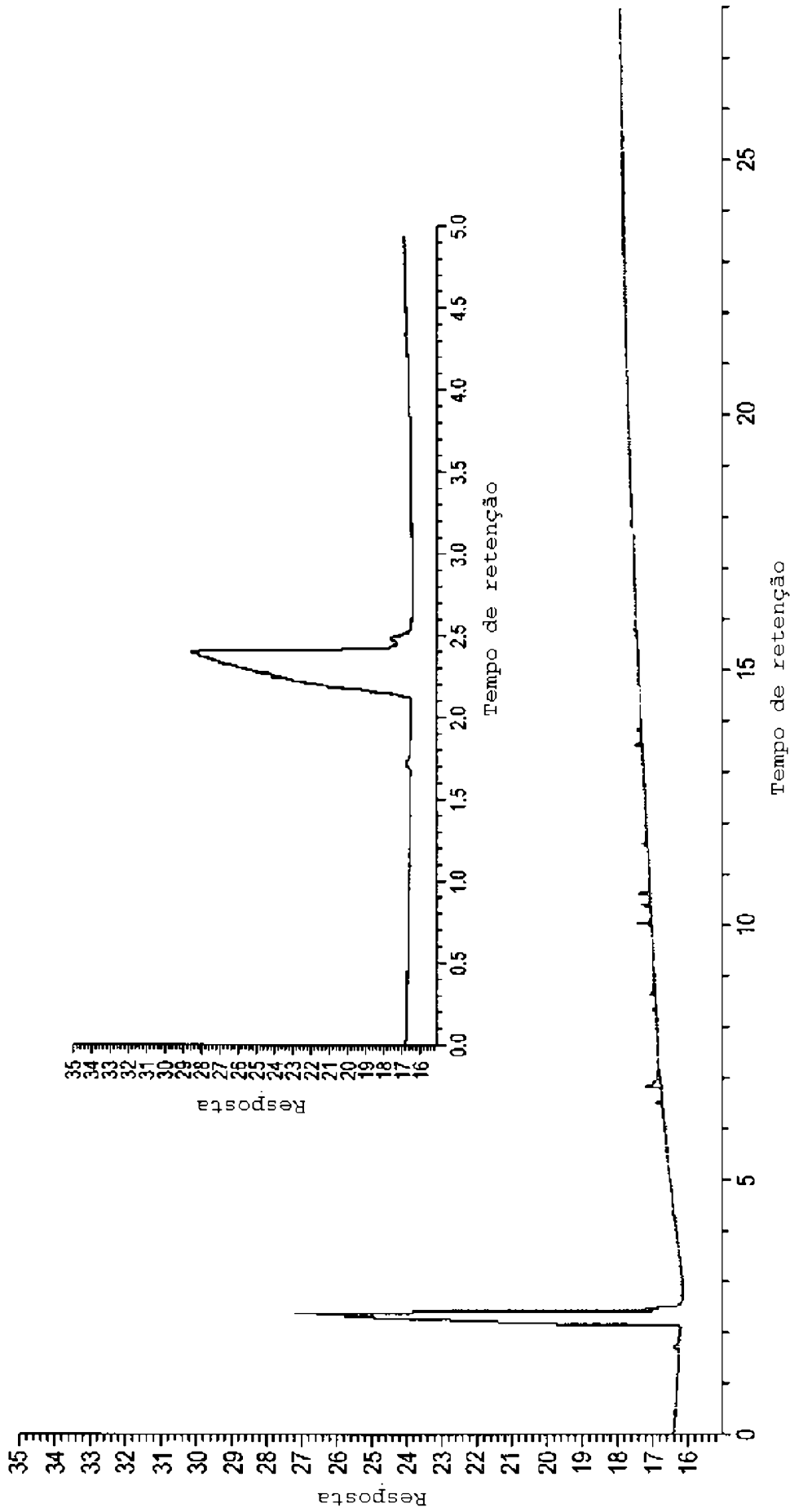


FIG. 2

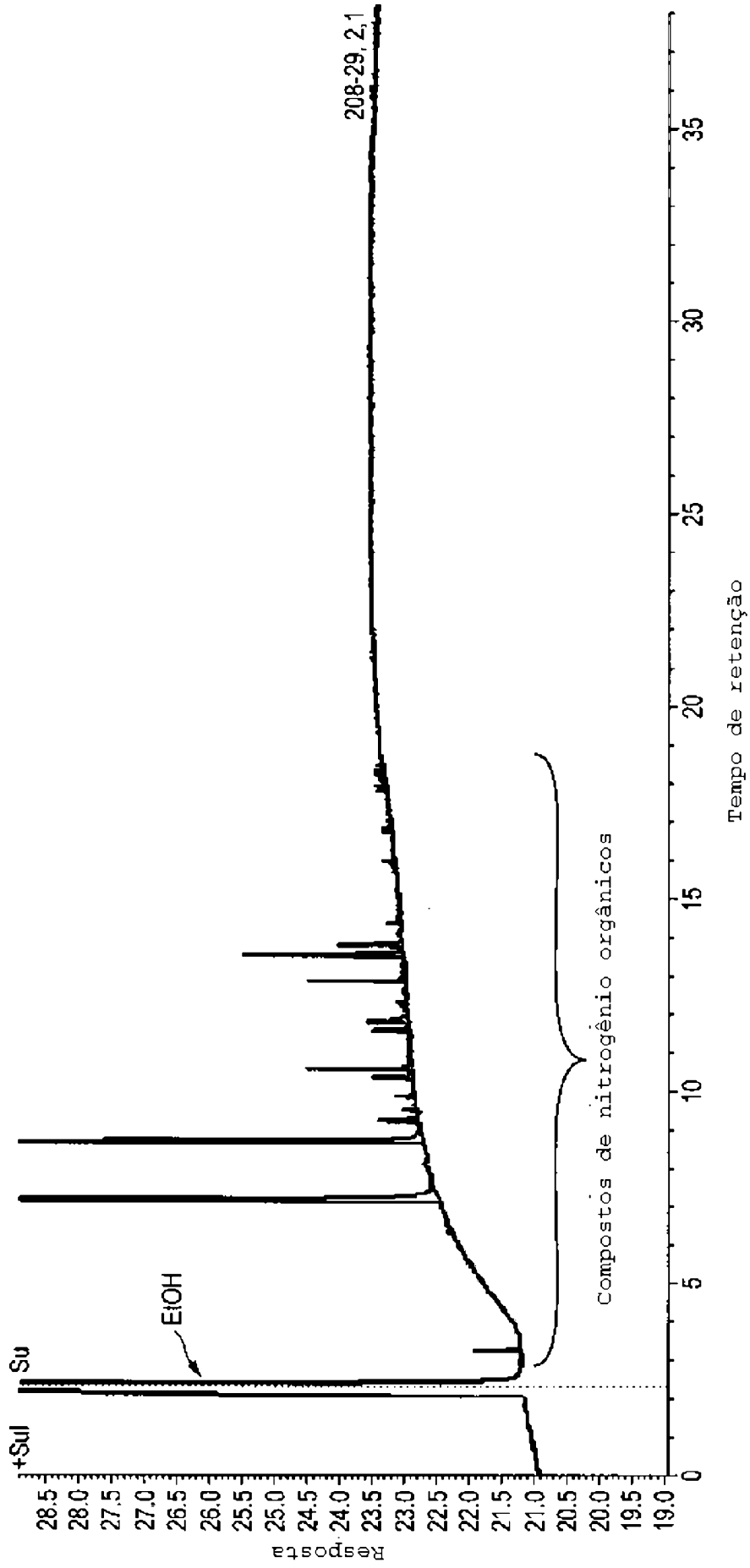


FIG. 3

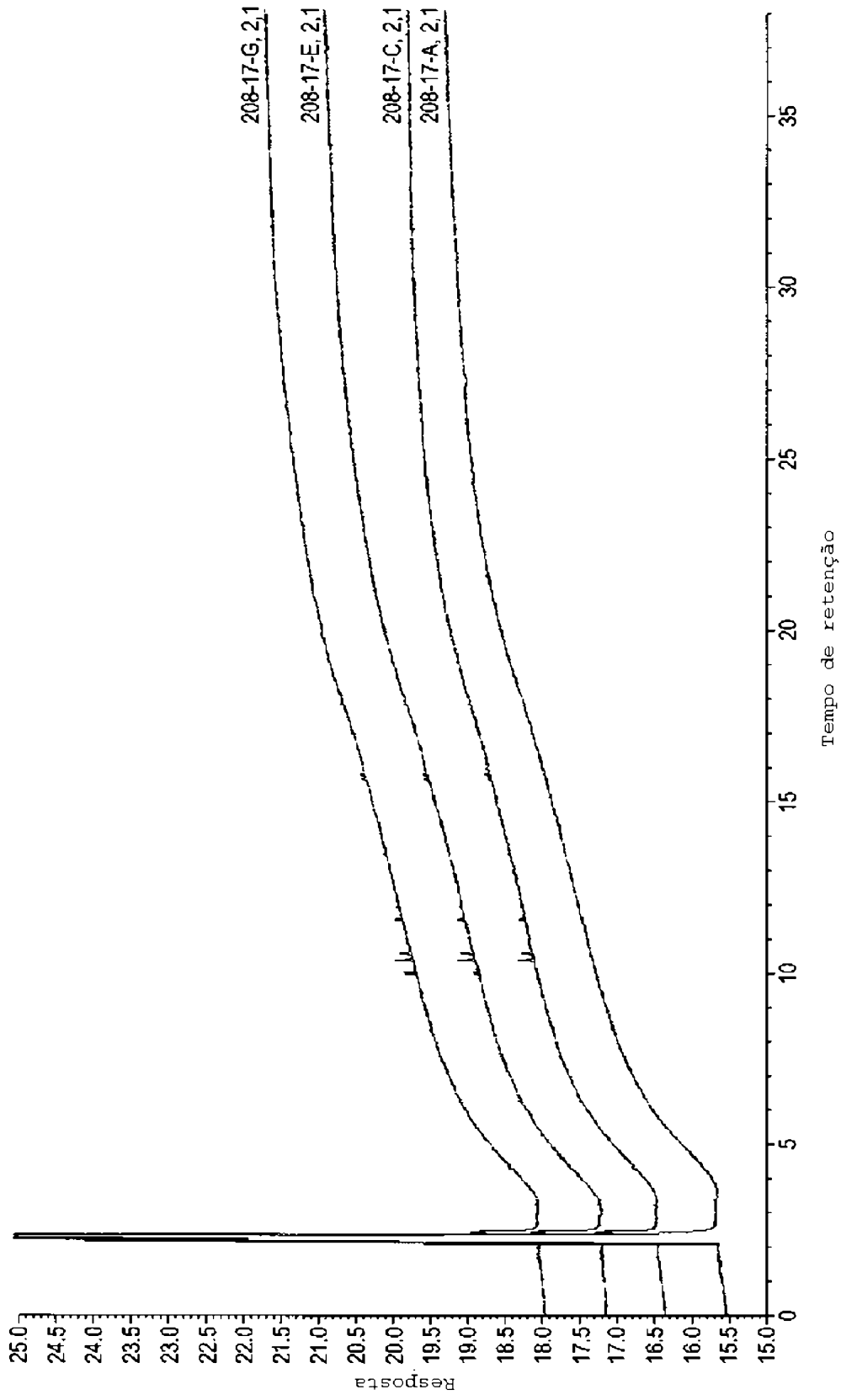


FIG. 4

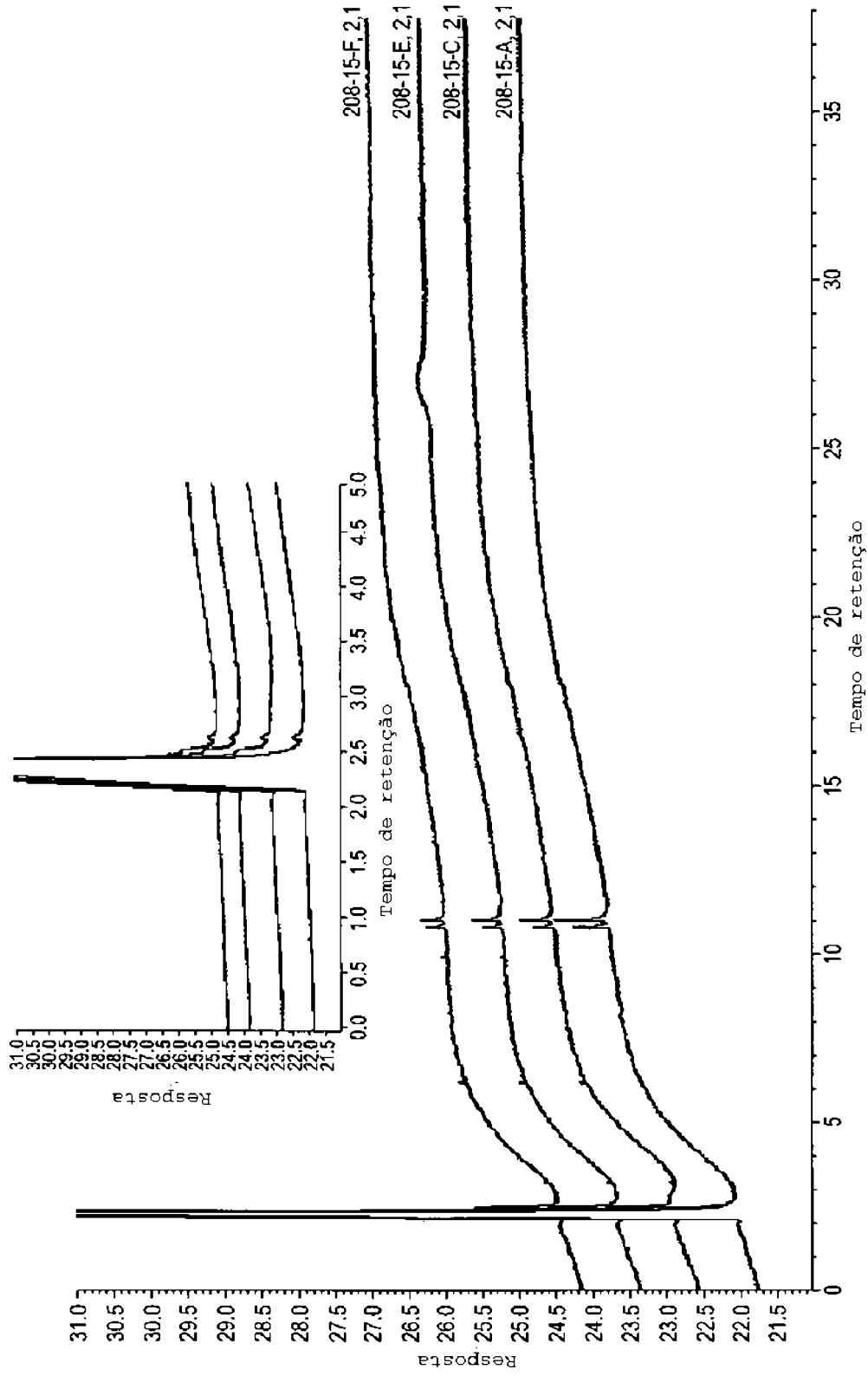


FIG. 5

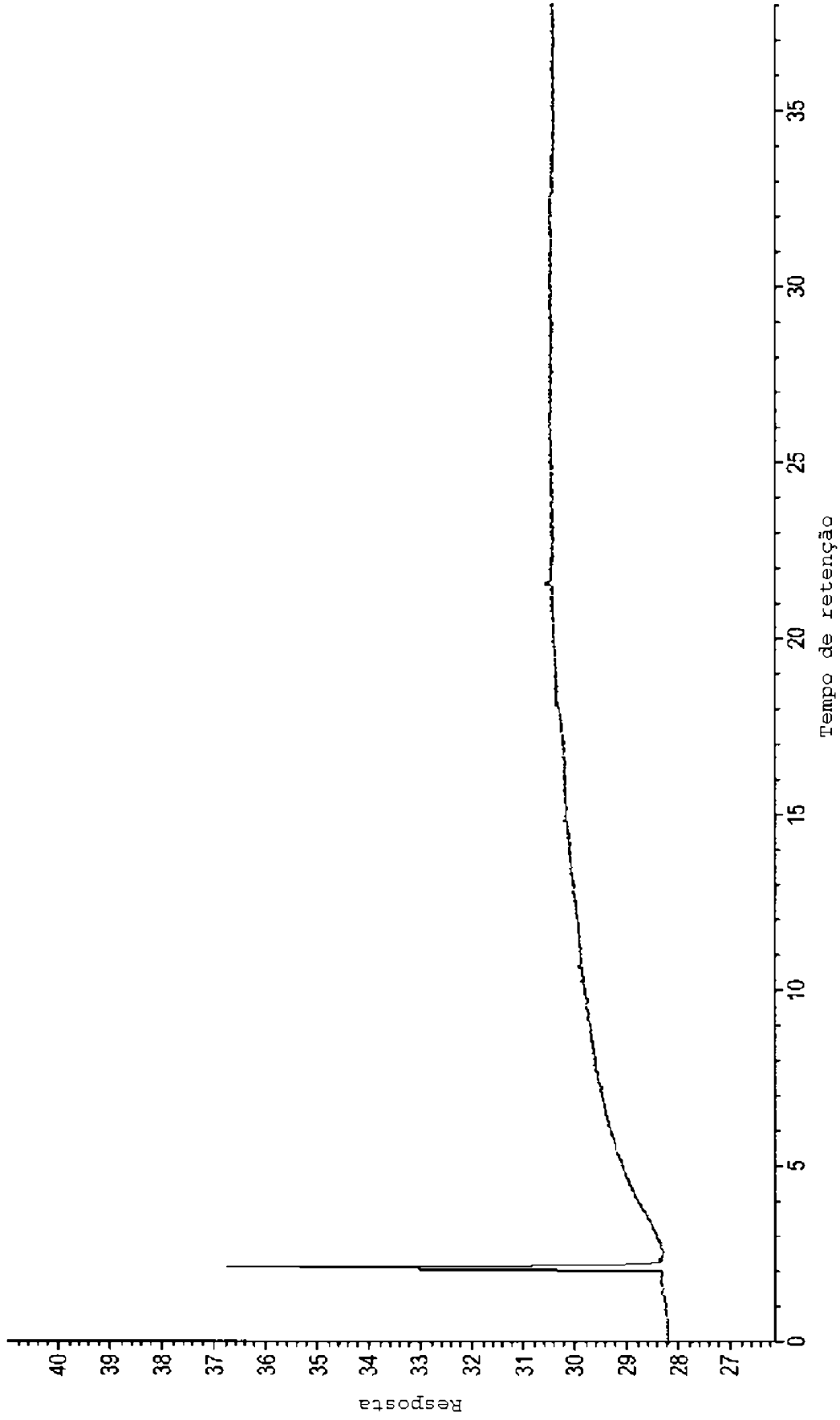


FIG. 6

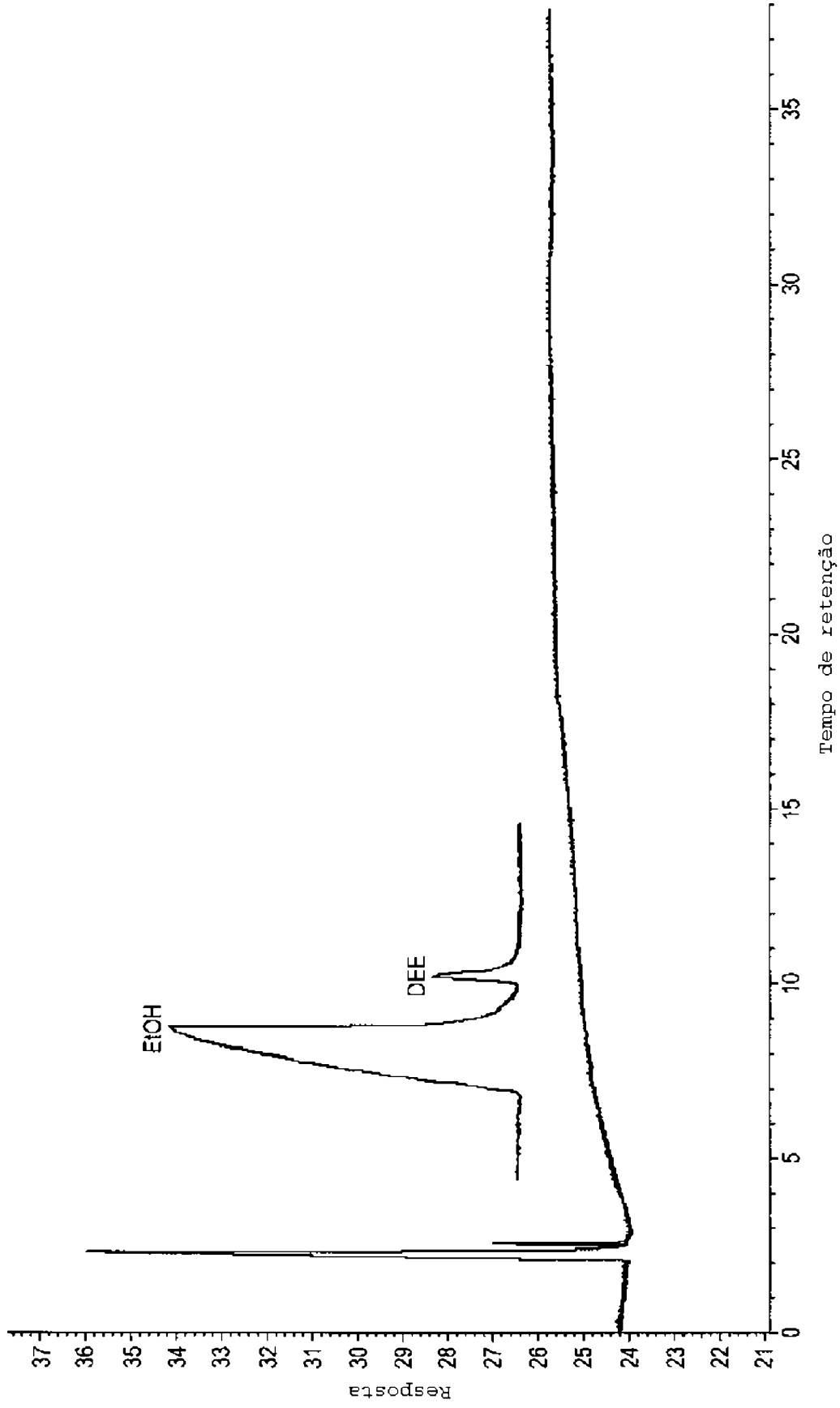


FIG. 7

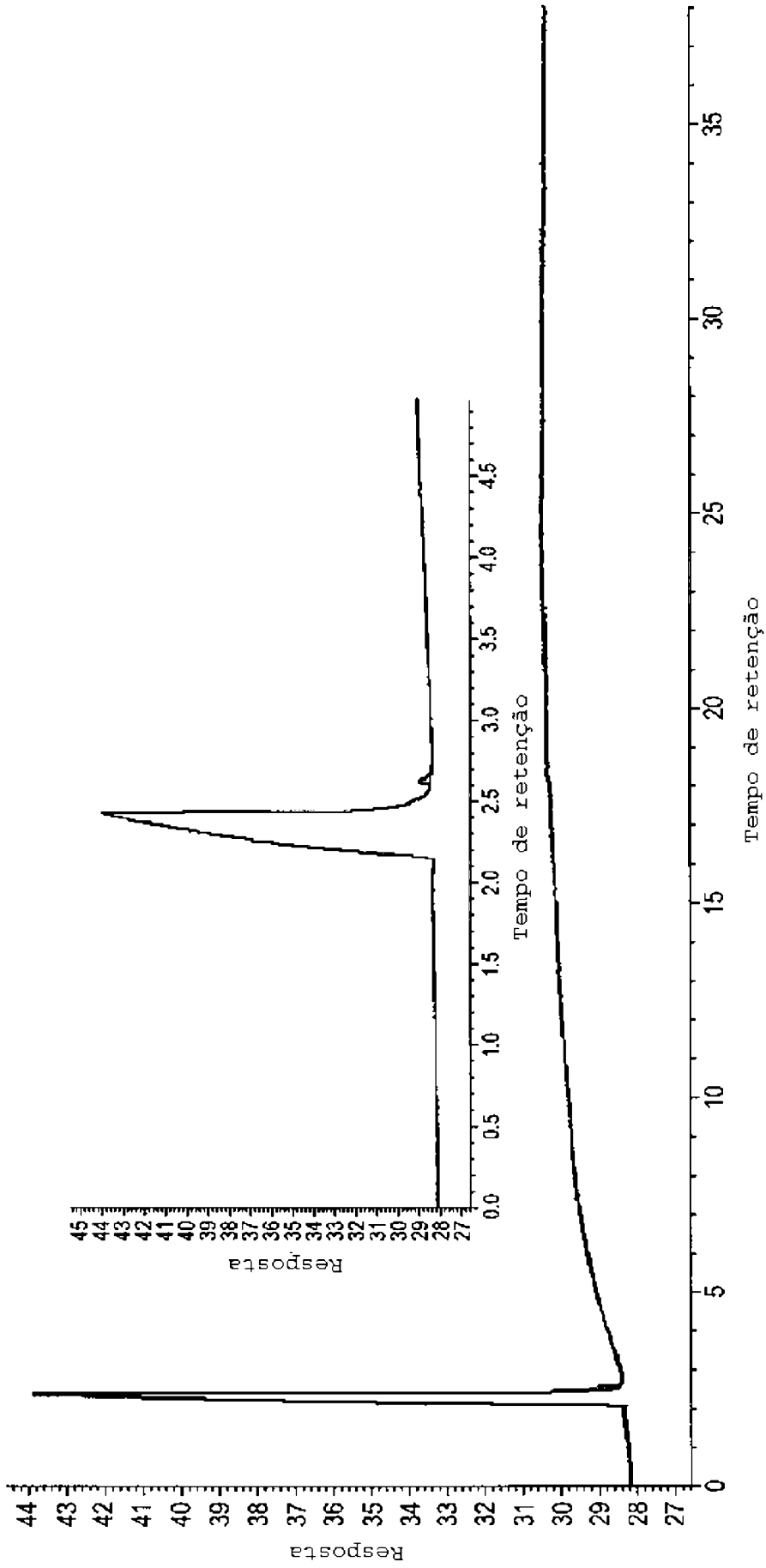


FIG. 8

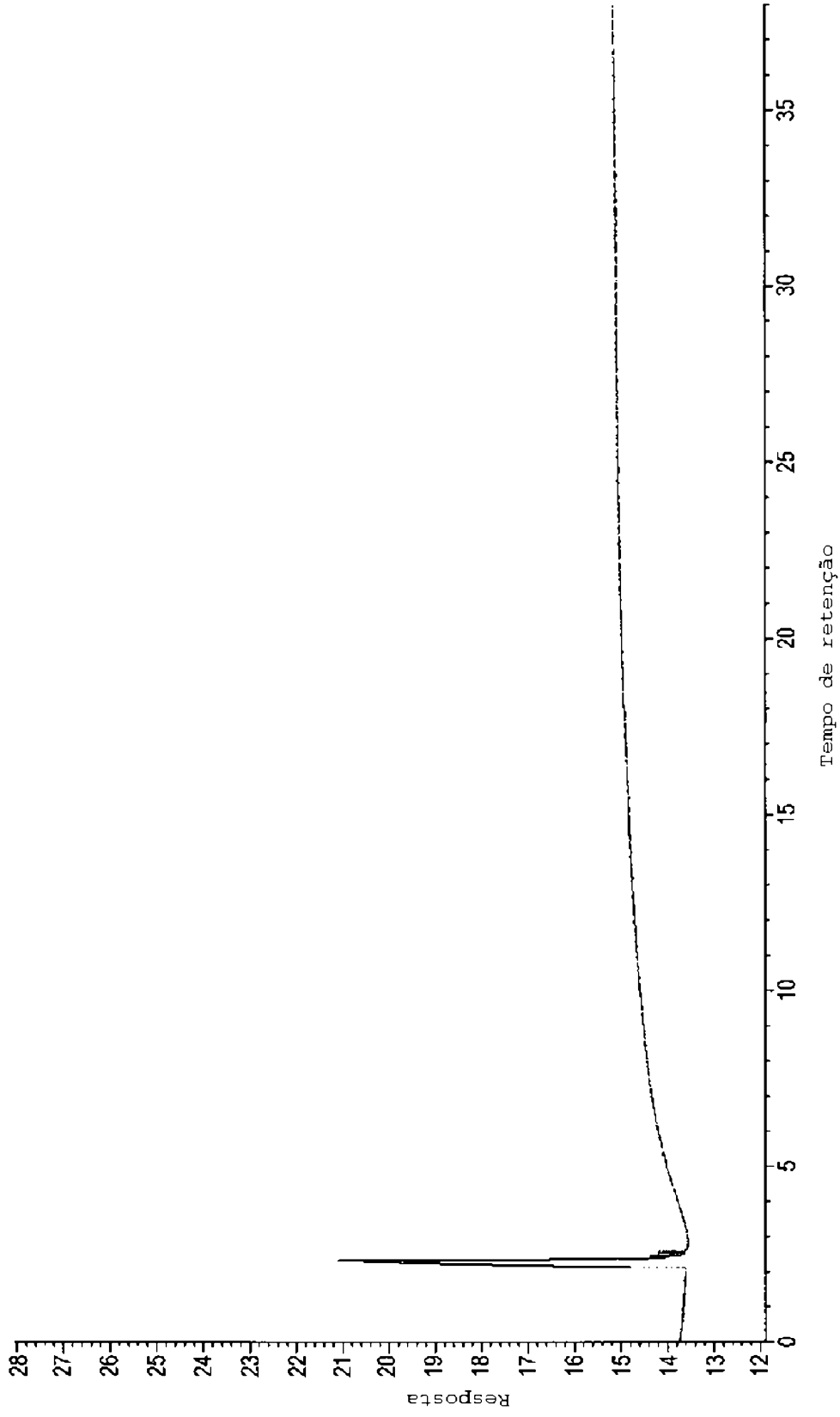


FIG. 9

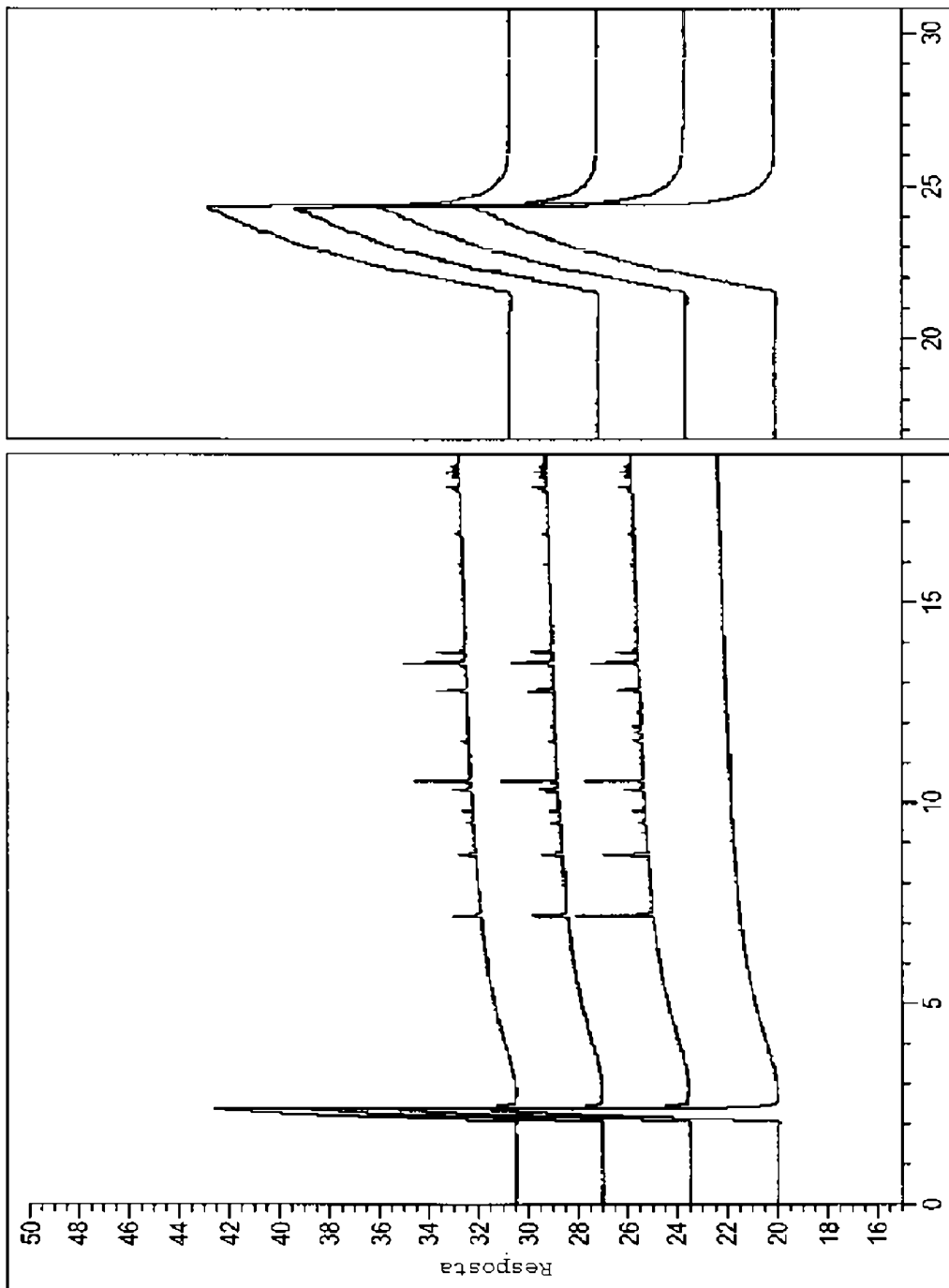


FIG. 10

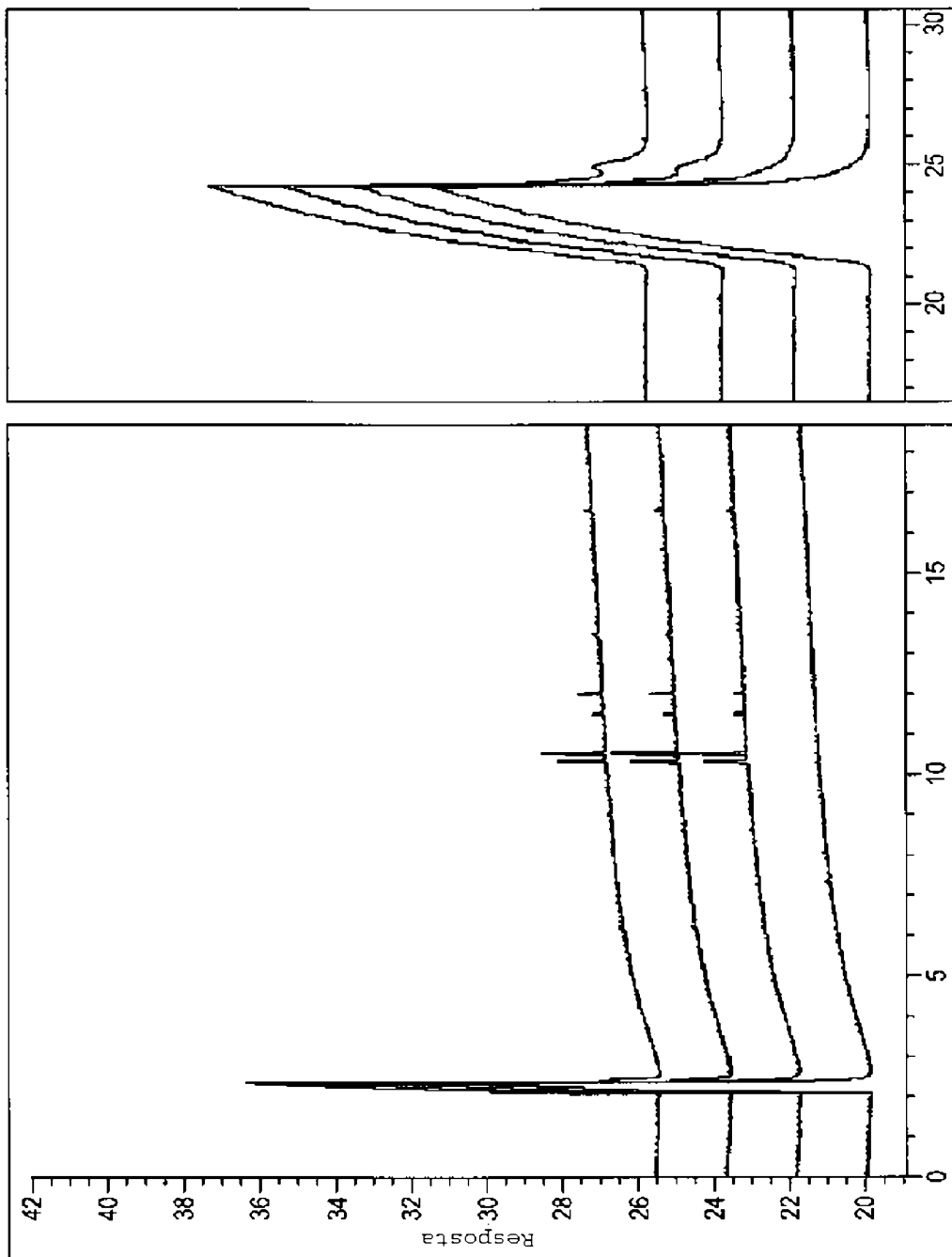
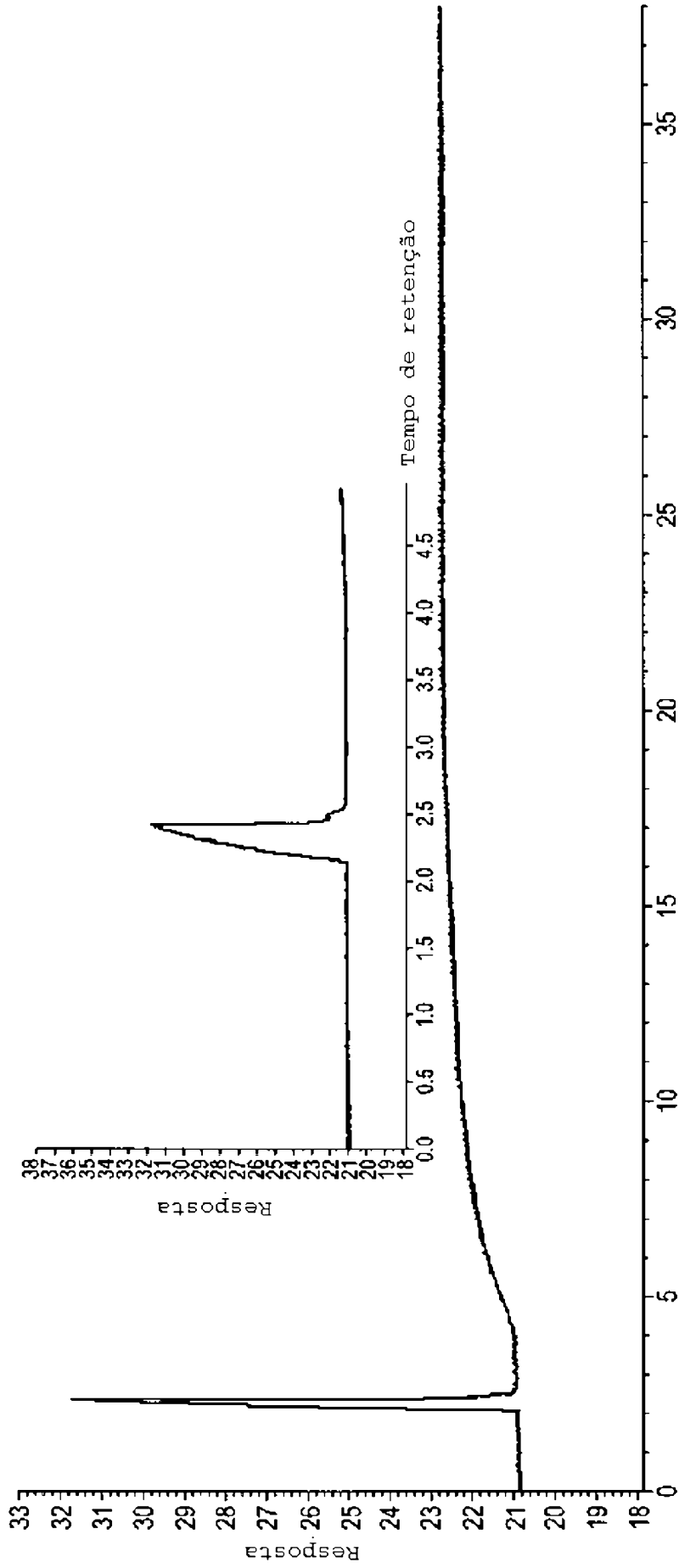


FIG. 11



Tempo de retenção

FIG. 12