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

(11) **PI 0814291-2 B1**

(22) Data do Depósito: 12/06/2008

(45) Data de Concessão: 26/12/2017

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ALCOÓIS

(51) Int.Cl.: C12P 3/00; C12P 7/06

(30) Prioridade Unionista: 19/07/2007 EP 07252869.8

(73) Titular(es): INEOS BIO SA

(72) Inventor(es): PETER BELL

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ALCOÓIS

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a produção de um ou mais alcoóis C2+. Em particular, a presente invenção refere-se a um processo para a produção de um ou mais alcoóis C2+ de uma matéria-prima contendo metano através da formação de monóxido de carbono e hidrogênio e subsequente fermentação do monóxido de carbono e hidrogênio em um ou mais alcoóis C2+.

[002] A produção de alcoóis a partir de óxidos de carbono e hidrogênio é bem conhecida na técnica. Por exemplo, diversos processos são conhecidos que utilizam catalisadores os quais são conhecidos por catalisar a reação, incluindo aqueles baseados em metais do Grupo VI, especialmente molibdênio, como descrito, por exemplo, em US 4.752.623 e US 4.831.060, e aqueles baseados em óxidos de metal misturado, especialmente baseado em catalisadores contendo cobalto e cobre como descrito, por exemplo, em US 4.122.110 e US 4.780.481. Publicações mais recentes incluem WO 2007/003909 A1, que também descreve um processo para a conversão de óxido(s) de carbono e matériaa-primas contendo hidrogênio em alcoóis na presença de um catalisador em partículas.

[003] As rotas catalíticas produzem genericamente uma lista de produtos de alcoóis misturados, incluindo metal, etanol e alcoóis mais pesados, especialmente propanol e butanóis. A seletividade para os vários produtos de álcool depende do catalisador específico e condições de processo empregadas e, embora tanto metanol com alcoóis mais elevados (etanol e acima) sejam normalmente formados em

qualquer reação específica, a técnica procura genericamente maximizar metanol ou os alcoóis mais elevados à custa do outro.

[004] Há também processos conhecidos para a conversão de monóxido de carbono e hidrogênio em alcoóis C2+ com base em processos de fermentação utilizando bactérias. Os exemplos de processos de fermentação podem ser encontrados, por exemplo, em WO 02/08438 e WO 00/68407, e são também descritos em relatório DOE de acordo com o Contrato DOE número DE-AC22-92PC92118, como "Bench-scale demonstration of biological production of ethanol from coal synthesis gas", Topical Report 5, novembro de 1995.

[005] Em geral tais processos são muito mais seletivos para alcoóis específicos, como etanol, em comparação com processos catalíticos, com quantidade muito menor, se alguma, de outros alcoóis sendo formados.

[006] O monóxido de carbono e o hidrogênio para tais processos podem ser obtidos por reformar matérias-primas contendo metano, como gás natural, para produzir uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio e dióxido de carbono (gás de síntese). Diversos processos de reformar metano e variantes dos mesmos são conhecidos na técnica principalmente:

(1) reformação de metano a vapor (SMR), na qual a matéria-prima que contém metano é reformada em um reformador queimado externamente na presença de razão >2:1 molar de vapor:metano (normalmente >2,5:1),

(2) reformação autotérmica (ATR), na qual a matéria-prima que contém metano é reformada na presença de vapor e

oxigênio, e

(3) oxidação parcial (POX), na qual a matéria-prima que contém metano é reforçada na presença de oxigênio e concentrações relativamente baixas ou zero de vapor.

[007] Variações significativas nos 3 processos acima são também conhecidas, e desse modo, por exemplo, dióxido de carbono pode ser adicionado à reformação de metano a vapor ou reformação autotérmica para ajustar a razão de hidrogênio para monóxido de carbono obtido. Em um exemplo específico, a reformação de gás seco é uma variação de reformação de metano a vapor na qual a matéria-prima que contém é reformada na presença de concentrações significativas de dióxido de carbono e concentração zero ou baixa de vapor de alimentação – o CO_2 de alimentação tem o efeito de reduzir a razão de H_2 : CO; e o baixo teor de água permite a conversão mais eficaz de CO_2 em CO.

[008] Em geral, entretanto, a razão de hidrogênio para monóxido de carbono obtida é diminuída na ordem (1) > (2) > (3), com um reformador SMR típico (1) tendo uma razão molar de H_2:CO de aproximadamente 4,5:1 versus 2:1 para um reformador de ATR (2) e 1,7 ou 1,8:1 para um reformador POX (3). (A menos que mencionado de outro modo, todas as razões aqui são razões molares).

[009] Cada um dos processos acima também produz dióxido de carbono. Além das razões mais elevadas de monóxido de carbono para hidrogênio, ATR e POX também resultam no dióxido de carbono mais baixo e metano no gás de síntese resultante. Tipicamente, um SMR produz syngas com uma razão molar de CO_2:CO na região de 0,35:1 versus

0,2:1 para um ATR e <0,1:1 para um POX.

[0010] Em teoria, rotas tanto catalítica como de fermentação para alcoóis mais elevados (etanol e alcoóis mais pesados) podem utilizar CO_2 como reagente para a produção dos alcoóis mais elevados. Entretanto, na prática, as rotas tanto catalítica como de fermentação para alcoóis mais elevados tendem a serem produtores líquidos de dióxido de carbono.

[0011] No caso de conversões catalíticas, tais reações podem utilizar o dióxido de carbono via conversão “direta” ou via ocorrência em conjunto da reação de deslocamento de gás-água, $CO_2 + H_2 <-> CO + H_2O$. Entretanto, embora para produção de metanol, a produção possa ocorrer diretamente de CO_2, a maioria dos catalisadores de álcool mais elevado parece ser somente capaz de reagir CO_2 através de reação de deslocamento, e nas condições operacionais de catalisador de álcool mais elevado típicas de 250 – 400°C, o equilíbrio de deslocamento favorece CO_2 em relação à CO – e resulta na produção líquida de CO_2 em relação ao catalisador.

[0012] No caso de rotas de fermentação, as bactérias utilizadas para fermentação podem produzir alcoóis de acordo com uma das 2 reações a seguir

$6CO + 3H_20 -> C_2H_5OH + 4CO_2$

$2CO_2 + 6H_2 -> C_2H_5OH + 3H_2O$

[0013] Entretanto, a conversão de CO é tipicamente 70-90% por passagem enquanto a conversão de H_2 é tipicamente menor do que a conversão de CO – portanto, a fermentação também é um produtor líquido de CO_2.

[0014] Com base no acima, pode-se esperar que onde a

fermentação seja utilizada para produzir alcoóis de gás de síntese, tais processos operariam mais favoravelmente com gás de síntese com as concentrações mais elevadas de monóxido de carbono e proporção mais baixa de CO_2 para CO, que favoreceria ATR e POX em relação à SMR.

[0015] Entretanto, verificou-se agora que, ao contrário dessa expectativa, o processo integrado para a produção de alcoóis C2+ de uma matéria-prima contendo metano através de formação intermediária de gás de síntese e subsequente fermentação opera mais eficazmente com reformação na ausência de oxigênio.

[0016] Desse modo, em uma primeira modalidade, a presente invenção provê um processo para a produção de alcoóis C2+ de uma matéria-prima contendo metano, cujo processo compreende:

a. passar a matéria-prima contendo metano e dióxido de carbono para um processo de reformação não oxidativa para produzir um primeiro fluxo de produto compreendendo CO, H_2 e CO_2 opcionalmente na presença de vapor, porém com a condição de que onde vapor está presente na alimentação para o processo de reformação o vapor e CO_2 estão presentes em uma razão molar menor do que 5:1,

b. passar o primeiro fluxo de produto compreendendo CO, H_2 e CO_2 para uma etapa de fermentação bacteriana onde é convertido para produzir um segundo fluxo de produto que compreende um ou mais alcoóis C2+ na fase líquida e um terceiro fluxo de produto gasoso compreendendo CO, H_2 e CO_2, a etapa de fermentação sendo operada para fornecer uma conversão de CO de pelo menos 60%,

em que CO, H_2 e CO_2 são reciclados a partir do terceiro fluxo de produto gasoso para o processo de reformação da etapa (a).

[0017] A presente invenção provê um processo para a produção de alcoóis C2+. "Alcoóis C2+" como definido aqui, significa etanol e alcoóis mais pesados, especialmente alcoóis C2 a C6, e mais preferivelmente alcoóis C2 a C4, isto é, etanol, propanol e butanóis (iso-butanol e n-butanol). Alcoóis C2+ também podem ser genericamente mencionados como "alcoóis mais elevados."

[0018] No processo da presente invenção, dióxido de carbono e hidrogênio no fluxo de produto a partir do processo de fermentação é utilizado como pelo menos uma porção da alimentação para o processo de reformação. O processo de reformação é na ausência substancial de vapor, em cujo caso pode ser considerado como reformação de gás seco, ou uma quantidade limitada de vapor é utilizada, porém com a condição de que onde o vapor também está presente na alimentação para o processo de reformação o vapor e CO_2 estão presentes em uma razão molar menor do que 5:1 (a menos que mencionado de outro modo, como utilizado aqui todas as quantidades e razões sejam em mols).

[0019] Os processos ATR e POX produzem genericamente uma proporção mais elevada de monóxido de carbono para dióxido de carbono e seria esperada como sendo uma melhor adaptação com um processo de fermentação que é mais eficaz na conversão de monóxido de carbono / água do que dióxido de carbono / hidrogênio para etanol. Entretanto, verifica-se agora que quando o sistema de fermentação é integrado

com uma unidade ATR ou POX, o sistema opera em déficit de hidrogênio e resulta em acúmulo de dióxido de carbono no processo. Esse dióxido de carbono resulta em maiores reciclagens com uso de sua energia associada e o resultado líquido é que dióxido de carbono termina necessitando ser purgado do sistema fornecendo maior produção de dióxido de carbono líquido e seletividade mais deficiente de matéria-prima para o produto de álcool C2+ desejado.

[0020] Em contraste, o processo integrado da presente invenção opera com um excesso de hidrogênio e converte eficientemente o dióxido de carbono na alimentação para o processo de reformação em monóxido de carbono, e na realidade resulta em um inventário de processo mais baixo de dióxido de carbono. A presente invenção reduz desse modo significativamente a produção de dióxido de carbono líquido através de 3 mecanismos:

1. o hidrogênio em excesso é reagido no reformador com o CO_2 para formar CO e água (O CO pode ser fermentado em etanol em vez de CO_2 emitido para atmosfera)

2. o inventário mais baixo de CO_2 resulta em menor uso de energia no fluxo de reciclagem

3. a redução em uso de vapor no reformador reduz a carga de aquecimento de reformador

[0021] Em particular, é possível reciclar todo CO_2 a partir da reação de fermentação para o reformador e ainda operar o sistema em excesso de hidrogênio.

[0022] A presente invenção também tira proveito do fato de que fermentação bacteriana de gás de síntese em alcoóis pode ser operada com conversão de monóxido de

carbono relativamente elevada, de tal modo que o fluxo de produto tem uma quantidade relativamente baixa de monóxido de carbono no mesmo. Isso significa que monóxido de carbono pode ser economicamente reciclado para o processo de reformação anterior. Em uma modalidade mais preferida, isso evita a necessidade de qualquer separação específica de monóxido de carbono de dióxido de carbono no fluxo de produto antes de reciclagem. Preferivelmente, a etapa de fermentação é operada para fornecer uma conversão de CO de pelo menos 70%, mais preferivelmente pelo menos 80%.

[0023] A conversão de monóxido de carbono em um processo de fermentação bacteriana é o resultado de uma combinação de diversos fatores que podem ser controlados pelo operador do processo. Em geral, as exigências chave para obter conversão elevada de CO (>60%) são para assegurar bactérias saudáveis e contato apropriado das bactérias com os reagentes. Para uma bactéria específica isso significa assegurar eficazmente que nutrientes suficientes para a bactéria sejam fornecidos, assegurar que a fermentação ocorra na faixa de temperatura correta, e assegurar contato de gás suficiente com a bactéria, que é uma função de pressão de gás na reação de fermentação, tempo de residência na reação de fermentação e agitação de reação.

[0024] Para uma reação específica e taxa de produção desejada tais fatores podem ser otimizados pela pessoa versada na técnica. NO evento de que a conversão esteja abaixo de 60% (ou um limite mais elevado se exigido), então a conversão pode ser aumentada novamente por agir em um

desses parâmetros como poderia ser necessário, por exemplo, por aumentar a taxa de agitação, desse modo aumentando o contato de gás com a bactéria.

[0025] Tipicamente, a seletividade (baseada no CO total convertido e em uma base não CO_2) para alcoóis mais elevados do processo de fermentação é menos 60%, especialmente pelo menos 75% e mais preferivelmente pelo menos 90%. (CO_2 é um produto de reação líquido na conversão de CO em etanol, por exemplo, $6CO \rightarrow 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2$. A seletividade em uma base não CO_2 refere-se à conversão de CO em etanol em comparação com metanol ou alcanos).

[0026] Adequadamente, pelo menos 60% do monóxido de carbono e 60% do dióxido de carbono no terceiro fluxo de produto gasoso são reciclados, mais preferivelmente pelo menos 80% do monóxido de carbono e 80% do dióxido de carbono no terceiro fluxo de produto gasoso são reciclados, e mais preferivelmente pelo menos 90% do monóxido de carbono e 90% do dióxido de carbono no terceiro fluxo de produto gasoso são reciclados para o processo de reformação da etapa (a). (Pequenas quantidades podem ser perdidas para purgações ou durante qualquer separação de hidrogênio que poderia estar presente.)

[0027] Embora haja inúmeras “reivindicações” na literatura para processos catalíticos de “conversão elevada” para a produção de alcoóis a partir de gás de síntese, não se acredita que tais processos possam ser operados em conversão elevada e elevada seletividade para alcoóis mais elevados. Em particular à medida que a conversão é aumentada, a seletividade dos sistemas de

catalisador para alcoóis em comparação com alcanos é diminuída.

[0028] US 4.831.060, por exemplo, exemplifica somente conversões de CO menores do que 40%. Entretanto, sem elevada conversão de CO a quantidade de monóxido de carbono que permanece no terceiro fluxo de produto gasoso da presente invenção seria relativamente elevada, e seria necessário separar pelo menos um pouco do monóxido de carbono a partir do dióxido de carbono antes da reciclagem para manter uma força de acionamento para conversão de CO_2 em CO no processo de reformação. Isso é descrito, por exemplo, no Relatório SRI "Dow/Union Carbide Process for Mixed alcohols from syngas", PEP Review número 85-1-4, no qual monóxido de carbono é separado do fluxo de reciclagem e reciclado para o processo de produção de alcoóis catalíticos.

[0029] Por "processo de reformação não oxidativo" na etapa (a) do processo da presente invenção se quer dizer um processo no qual nenhum oxigênio (molecular) está (deliberadamente) presente na alimentação. Desse modo, os processos de oxidação parcial e reformação autotérmica são explicitamente excluídos do processo da presente invenção. Os processos de reformação preferidos, de acordo com a presente invenção, são reformação de gás seco e reformação de metano a vapor (com vapor limitado como definido). Um processo particularmente preferido é reformação passivada por enxofre. Reformação passivada por enxofre (SPARG) é descrita em Hydrocarbon Processing, janeiro de 1986, pág. 71-74 ou Oil & Gas Journal, 9 de março de 1992, pág. 62-67.

Em tal processo, enxofre é adicionado para passivar o catalisador de reformação. O enxofre reduz formação de coque, que pode ser de outro modo um problema. É relatado que o enxofre bloqueia os locais grandes (que são necessários para formar coque), porém deixam os locais pequenos abertos que permitem que a reformação continue.

[0030] Não se acredita que o processo SPARG tenha sido amplamente utilizado para formação de gás de síntese. Sem desejar ser limitado por teoria, acredita-se que isso pode ser:

(1) porque a maioria dos processos que utilizam gás de síntese exige razões mais elevadas de H_2:CO do que são obtidas por reformação de SPARG, e

(2) porque enxofre é genericamente um veneno catalítico, o que significa que necessita ser removido antes de qualquer processamento subsequente do gás de síntese formado.

[0031] Em contraste, verificou-se que processos de fermentação bacteriana são tolerantes a enxofre presente na alimentação. Isso é descrito, por exemplo, no relatório DOE “Bench-scale Demonstration of biological production of ethanol from coal synthesis gas”, Topical Report 5, novembro de 1995 (Número de contrato DOE DE-AC22-92PC92118).

[0032] Não somente não há necessidade de remover enxofre antes da etapa de fermentação, portanto, como o enxofre pode ser prontamente reciclado no terceiro fluxo de produto gasoso.

[0033] Onde vapor está presente, a razão molar de

vapor:CO_2 preferida é menor do que 2:1, mais preferivelmente menor do que 1:1. Verificou-se que razões molares de vapor:CO_2 inferiores resultam em eficiência aumentada adicional em conversão de CO_2 durante a etapa de reformação, concentração de CO_2 de estado constante inferior em processo (bem como H_2O muito mais baixo), e inventário geral reduzido no processo.

[0034] O processo de reformação não oxidativo também produz H_2O. Vantajosamente, essa água também pode ser utilizada como parte do meio de fermentação na etapa de fermentação subsequente. Desse modo, no processo da presente invenção, todos os produtos da produção de gás de síntese podem ser utilizados, ou pelo menos passados para, a etapa de fermentação, reduzindo as exigências para separações.

[0035] O processo, de acordo com a presente invenção, opera com hidrogênio em excesso. Em uma modalidade, prefere-se separar pelo menos um pouco do hidrogênio no terceiro fluxo de produto gasoso. Além de fornecer uma fonte de um gás combustível (que pode ser utilizado para acionar o reformador, por exemplo, economizando custo de energia adicional) isso resulta em uma redução líquida em taxas de reciclagem para o reformador. Qualquer técnica de separação apropriada pode ser utilizada. Uma membrana, especialmente uma membrana seletiva de hidrogênio é mais preferida. Qualquer matéria-prima contendo metano apropriado pode ser utilizada.

[0036] A matéria-prima mais preferida é o gás natural (que pode ou não incluir também quantidades inerentes de

dióxido de carbono, nitrogênio e hidrocarbonetos superiores), porém outras matérias-primas apropriadas incluem gás de aterro de lixo, gás biodigestor e gás associado a partir de produção e processamento de petróleo.

[0037] Como observado anteriormente, a presente invenção também tira proveito do fato de que fermentação bacteriana de gás de síntese em alcoóis pode ser operada com conversão relativamente elevada de monóxido de carbono, de tal modo que o fluxo de produto tem uma quantidade relativamente baixa de monóxido de carbono no mesmo. Não somente isso significa que o terceiro fluxo de produto gasoso de monóxido de carbono pode ser economicamente reciclado para o processo de reformação anterior, como o monóxido de carbono inferior na alimentação para o processo de reformação favorece adicionalmente a conversão de dióxido de carbono de acordo com o equilíbrio de reformação ($CO_2 + CH_4 <-> 2CO + 2H_2$).

[0038] Em uma modalidade mais preferida, o processo da presente invenção é operado em pressão elevada nas etapas tanto de reformação como fermentação. Preferivelmente a pressão está na faixa de 0,30 a 1,30 MPa (2 a 12 barg) para as duas etapas. A pressão é preferivelmente ajustada com base na pressão ótima para a etapa de fermentação, e o processo de reformação operado essencialmente na mesma pressão (exceto para perda de pressão pequena inerente entre etapas) para fornecer o primeiro fluxo de produto na pressão exigida para a etapa de fermentação, e com compressão mínima exigida para a reciclagem do terceiro fluxo de produto gasoso para o processo de reformação. Uma

vantagem adicional de tecnologia SPARG, por exemplo, é que se pode operar em uma ampla gama de pressões dependendo do processamento exigido a jusante sem variações significativas na distribuição de produto.

[0039] O processo de fermentação pode utilizar quaisquer bactérias apropriadas. O processo de fermentação preferido utiliza bactérias anaeróbicas acetogênicas, especialmente um anaeróbio não termofílico, gram positiva, no formato de haste. Bactérias úteis, de acordo com a presente invenção incluem Acetogenium kivui, Acetobacterium woodii, Acetoanaerobium noterae, Clostridium Aceticum, Butyribacterium methylotrophicum, Clostridium acetobutylicum, Clostridium thermoaceticum, Euba tgerium limosum, Peptostreptococcus productus, Clostridium ljungdahlii e Clostridium carboxydivorans. Uma bactéria particularmente apropriada é Clostridium carboxydivorans, cepas especialmente apropriadas sendo aquelas designadas “P7” e “P11”. Tais bactérias são descritas, por exemplo, em US 2007/0275447 e US 2008/0057554. Uma bactéria particularmente apropriada adicional é Clostridium ljungdahlii, cepas especialmente apropriadas sendo Clostridium ljungdahlii PETC, Clostridium ljungdahlii ERI2, Clostridium ljungdahlii CO1, Clostridium ljungdahlii O-52. Cloristridium ljungdahlii e processos utilizando tais bactérias são descritos no relatório DOE “Bench-scale demonstration of Biological production of ethanol from coal synthesis gas”, Topical Report 5, novembro de 1995 (Número de contrato DOE DE-AC22-92PC92118) e nos pedidos de patente WO 98/00558, WO 00/68407 e WO 02/08438. O processo

compreende genericamente contatar o primeiro fluxo de produto compreendendo CO, H_2 e CO_2 com as bactérias na presença de um meio nutriente em um reator apropriado, por exemplo, um reator de tanque continuamente agitado (CSTR). Temperaturas e pressões apropriadas podem ser determinadas pela pessoa versada na técnica, e são dependentes da bactéria e outras condições de processo utilizadas, porém temperaturas típicas para a fermentação estão entre 25°C e 85°C, especialmente 35°C a 45°C e pressões típicas estão na faixa atmosférica até 1,30MPa (12 barg), preferivelmente 0,30 a 1,30 MPa (2 a 12 barg).

[0040] "Meio nutriente" é utilizado genericamente para descrever meios de crescimento bacteriano que contêm vitaminas e minerais suficientes para permitir crescimento de uma bactéria selecionada. Nutrientes apropriados são bem conhecidos, por exemplo, como descrito em US 2003/211585, WO 08/00558, US 5.807.722, US 5.593.886 e US 5.821.111.

[0041] A taxa de agitação pode ser selecionada pela pessoa versada na técnica dependendo do recipiente de reação e robustez da bactéria. Em particular, a mistura de reação é genericamente agitada em uma taxa apropriada para assegurar dispersão adequada de gás e evitação substancial de aglomeração de bolhas de gás dispersas enquanto minimiza dano às células da bactéria, causado por quaisquer partes móveis, por exemplo, pontas de agitador.

[0042] Na prática isso normalmente significa que para uma unidade maior agitada com um agitador um RPM menor (giro por minuto) é utilizado do que para uma unidade menor correspondente (para um RPM fixo, a velocidade de ponta

para um agitador maior é mais rápida do que aquela de um agitador menor). Velocidades de 20 a 1000 RPM são típicas, com unidades maiores operando nas taxas mais baixas.

[0043] O tempo de permanência também pode ser selecionado pela pessoa versada na técnica dependendo dos detalhes da reação, e para obter a conversão desejada. O tempo de permanência está normalmente na faixa de 5 segundos a 20 minutos e mais tipicamente na faixa de 10 segundos a 5 minutos.

[0044] Genericamente, a etapa de fermentação produz um produto de fase de gás que compreende CO, H_2 e CO_2 (que forma o terceiro fluxo de produto gasoso de acordo com a presente invenção) e um caldo de reação líquida que compreende uma mistura de bactérias de fermentação, nutrientes, alcoóis, e subprodutos, como ácido acético, em >95% de água. O caldo de reação líquida é normalmente removido do fermentador e filtrado para remover células e outros sólidos, então destilado para produzir uma mistura de produto de água/álcool mais concentrada (que forma o segundo fluxo de produto de acordo com a presente invenção) e um fluxo de reciclagem que compreende nutrientes, água e ácido acético que é retornado ao fermentador.

[0045] A invenção será descrita agora com relação à figura 1, que mostra em forma esquemática um processo para a produção de alcoóis de uma matéria-prima contendo metano de acordo com o processo da presente invenção.

[0046] Em particular, a figura 1 mostra um processo de reformação não oxidativa (1) ao qual é passado uma matéria-prima contendo metano (2) e um fluxo de reciclagem (3)

compreendendo dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrogênio. Vapor, se necessário, pode ser fornecido através da linha (4). A reformação da matéria-prima contendo metano ocorre para produzir um primeiro fluxo de produto (5) que compreende CO, H_2 e CO_2, que é passado para uma etapa de fermentação bacteriana (6) em que é convertido na presença de uma bactéria apropriada para produzir um segundo fluxo de produto (7) compreendendo um ou mais alcoóis na fase líquida e um terceiro fluxo de produto gasoso (8) compreendendo CO, H_2 e CO_2, a etapa de fermentação sendo operada para fornecer uma conversão de CO de pelo menos 60% (etapas de separações no fermentador não mostradas). O terceiro fluxo de produto gasoso (8) compreendendo CO, H_2 e CO_2 é passado para um separador de membrana (9) em que uma porção do hidrogênio no mesmo é separado (10), para deixar um fluxo compreendendo dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrogênio restante que é reciclado como fluxo (3). Uma pequena purgação (não mostrada) também é tirada para evitar acúmulo de inertes como nitrogênio e argônio no fluxo de reciclagem.

Exemplos

[0047] Processos integrados para reformação e fermentação de acordo com a figura 1 foram modelados utilizando Aspen:

- o reformador é modelado como um reator de equilíbrio com o SMR especificado com uma temperatura de saída de 945°C e o ATR especificado com uma temperatura de saída de 1030°C.
- as seguintes reações são modeladas no fermentador

$6CO + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2$

$2CO_2 + 6H_2 \rightarrow C_2H_5OH + 3H_20$

Nos presentes exemplos, uma conversão de H_2 de metade daquele da conversão de CO é utilizada, fornecendo uma reação líquida de:

$6CO + 1.5\ H_2O + 3H_2 \rightarrow 1.5\ C_2H_5OH + 3CO_2$

[0048] A conversão de CO utilizada é 90%.

[0049] Toda modelagem assume uma entrada líquida de metano para o processo de 100 kmols por hora e, para simplicidade, zero mols de gases inertes como nitrogênio ou argônio (na realidade, alguma proporção desses estará sempre presente no metano), e procura produzir aproximadamente 40 kmols por hora de etanol.

Exemplo comparativo

[0050] Nesse exemplo, um reformador autotérmico é utilizado. Uma alimentação de metano (100 kmols por hora) e um fluxo de reciclagem de hidrogênio (26 kmols por hora), monóxido de carbono (17 kmols por hora), dióxido de carbono (227 kmols por hora), água (1 kmol por hora) e com uma quantidade menor de metano (< 1 kmol por hora) é passada para um pré-reformador onde é aquecida a >500°C na presença de um catalisador e na presença de vapor (60 kmols por hora) para reformar todos os compostos orgânicos maiores do que metano. O gás então passa para um reformador autotérmico onde ocorre a reformação autotérmica, através da adição de oxigênio (76 kmols por hora). A reformação produz um fluxo de produto que consiste em hidrogênio (110 kmols por hora), monóxido de carbono (182 kmols por hora), dióxido de carbono (162 kmols por hora), água (178 kmols

por hora) e uma quantidade menor de metano (< 1 kmol por hora) na fase de vapor. O fluxo de produto inicial é resfriado e a maior parte da água (176 kmols por hora) é separada para deixar um primeiro fluxo de produto que compreende os componentes restantes (separação não mostrada na figura 1). Tanto a água separada como o primeiro fluxo de produto são então passados para a etapa de fermentação (alimentação total igual ao fluxo de produto a partir da reformação), em que a fermentação ocorre para produzir 2 fluxos de produtos:

- um fluxo de gás (8) que consiste em hidrogênio (28 kmols por hora), monóxido de carbono (18 kmols por hora), dióxido de carbono (245 kmols por hora) e uma quantidade menor de metano (<1 kmol por hora).

- um fluxo líquido que consiste em água (137 kmols por hora), etanol (41 kmols por hora).

[0051] É necessário que dióxido de carbono (15 kmols por hora) seja separado para manter a razão exigida de hidrogênio para óxidos de carbono no fluxo de reciclagem, e essa purgação de gás também resulta na remoção de pequenas quantidades de hidrogênio (2 kmols por hora) e monóxido de carbono (1 kmol por hora) para refletir as concentrações de cada componente no fluxo 8. Os componentes restantes (hidrogênio (26 kmols por hora), monóxido de carbono (17 kmols por hora) e dióxido de carbono (228 kmols por hora), água (1 kmol por hora) e com uma quantidade menor de metano (<1 kmol por hora)) são reciclados para a etapa de reformação.

Exemplo 1

[0052] Uma alimentação de metano (100 kmols por hora) é passada para um reformador de metano a vapor com vapor (285 kmols por hora) e um fluxo de reciclagem de hidrogênio (92 kmols por hora), monóxido de carbono (19 kmols por hora), dióxido de carbono (181 kmols por hora) e metano (2 kmols por hora). A razão de vapor:CO_2 na reformação é 1,56:1. A reformação produz um fluxo de produto que consiste em hidrogênio (318 kmols por hora), monóxido de carbono (193 kmols por hora), dióxido de carbono (107 kmols por hora), metano (2 kmols por hora) e água (259 kmols por hora) na fase de vapor. O fluxo de produto é resfriado e a maior parte da água (256 kmols por hora) é separada de um primeiro fluxo de produto que compreende os componentes restantes (separação não mostrada na figura 1). Tanto a água separada como o primeiro fluxo de produto são então passados para a etapa de fermentação (alimentação total igual ao fluxo de produto da reformação), em que a fermentação ocorre para produzir 2 fluxos de produtos

- um fluxo de gás que consiste em hidrogênio (231 kmols por hora), monóxido de carbono (19 kmols por hora), dióxido de carbono (194 kmols por hora), metano (2 kmols por hora),

- um fluxo líquido que consiste em água (216 kmols por hora) e etanol (44 kmols por hora).

[0053] O sistema resulta em hidrogênio em excesso, e desse modo hidrogênio (139 kmols por hora) é separado através da separação de membrana. Separações de membrana são imperfeitas e removem gases na seguinte ordem de preferência H_2 >> CO_2 >> CO assim uma quantidade menor de

dióxido de carbono (12 kmol por hora) é necessariamente também removida com o hidrogênio. Os componentes restantes (hidrogênio (92 kmols por hora), monóxido de carbono (19 kmols por hora), dióxido de carbono (181 kmols por hora) e metano (2 kmols por hora)) são reciclados para a etapa de reformação.

[0054] O exemplo 1 demonstra as vantagens de utilizar uma etapa de reformação não oxidativa. Em particular, embora tanto o Exemplo 1 como o Exemplo comparativo alimentem a mesma quantidade de metano, o Exemplo 1 gera mais etanol bem como uma quantidade de hidrogênio que pode ser separada de forma útil e utilizada como gás combustível.

Exemplo 2

[0055] Uma alimentação de metano (100 kmols por hora) é passada para um reformador de metano a vapor com vapor (70 kmols por hora) e um fluxo de reciclagem de hidrogênio (82 kmols por hora), monóxido de carbono (20 kmols por hora), dióxido de carbono (109 kmols por hora) e metano (20 kmols por hora). A razão de vapor:CO_2 na reformação é 0,65:1. A reformação produz um fluxo de produto que consiste em hidrogênio (298 kmols por hora), monóxido de carbono (205 kmols por hora), dióxido de carbono (25 kmols por hora), metano (20 kmols por hora) e água (54 kmols por hora) na fase de vapor. O fluxo de produto é resfriado e a maior parte da água (51 kmols por hora) é separada de um primeiro fluxo de produto que compreende os componentes restantes (separação não mostrada na figura 1). Tanto a água separada como o primeiro fluxo de produto são então

passados para a etapa de fermentação (alimentação total igual ao fluxo de produto da reformação), em que a fermentação ocorre para produzir 2 fluxos de produtos

- um fluxo de gás que consiste em hidrogênio (206 kmols por hora), monóxido de carbono (20 kmols por hora), dióxido de carbono (117 kmols por hora), metano (20 kmols por hora) e pequenas quantidades de água e etanol

- um fluxo líquido que consiste em 46 kmols de etanol e 8 kmols de água.

[0056] Hidrogênio (124 kmols por hora) é separado através de separação de membrana a partir do fluxo de gás. Como no exemplo 1, uma quantidade menor de dióxido de carbono (7 kmol por hora) também é removida com o hidrogênio. Os componentes restantes (hidrogênio (82 kmols por hora), monóxido de carbono (20 kmols por hora), dióxido de carbono (109 kmols por hora) e metano (20 kmols por hora)) são reciclados para a etapa de reformação.

[0057] O exemplo 2 tem as mesmas vantagens que o exemplo 1 em comparação com o exemplo comparativo, porém também demonstra as vantagens de vapor reduzido na etapa de reformação em comparação como exemplo 1. Em particular, embora tanto os exemplos 1 como 2 alimentem a mesma quantidade de metano, o exemplo 2 gera ligeiramente mais etanol. Embora ligeiramente menos hidrogênio seja separado para o gás de combustível no exemplo 2, na realidade a exigência mais baixa para vapor no reformador significa que combustão de hidrogênio como combustível pode contribuir uma maior percentagem da carga de aquecimento de reformador do que é o caso para o exemplo 1.

[0058] Finalmente, não somente significativamente menos vapor é necessário ser fornecido para a etapa de reformação 2, como as concentrações de estado constante de dióxido de carbono no processo também são menores em comparação como exemplo 1, significando que o inventário total de componentes passados para a etapa de reformação é reduzido de 680 kmols por hora para 402 kmols por hora, o inventário total de componentes passados para a etapa de fermentação é reduzido de 880 kmols por hora para 602 kmols por hora, e o inventário total do fluxo de reciclagem é reduzido de 295 kmols por hora para 232 kmols por hora.

[0059] Uma vantagem específica do processo da presente invenção é que as emissões de CO_2 do processo geral são consideravelmente reduzidas, particularmente no caso de reformação seca. As emissões de CO_2 do SMR com vapor relativamente elevado são similares ou inferiores ao ATR, porém o fluxograma de reformação seca tem vantagem evidente.

[0060] Em particular, os seguintes valores foram estimados (com base em exigências de energia e qualquer produção de CO_2 líquido):

. emissões de CO_2 do processo de ATR são estimadas como 0,52 – 0,75 Te CO_2 por Te C_2H_5OH (incluindo exigências de energia para produção de oxigênio e produção de CO_2 líquido. O limite mais baixo assume que o syngas quente provê calor suficiente para qualquer pré-reformador que possa estar presente, e o limite superior se aplica se um pré-reformador está presente e requer queima externa)

. emissões de CO_2 do processo SMR são estimadas como

0,6 Te CO_2 por Te C_2H_5OH (o motivo principal para o aumento em relação à reformação seca é a carga de reformador aumentada devido ao vapor e o fluxo de reciclagem aumentado mais CO_2 visto que necessita de mais força de acionamento no reformador para incorporar o vapor)

. emissões de CO_2 a partir do caso de reformação de gás seco são estimadas como 0,33 Te CO_2 por Te C_2H_5OH.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de alcoóis C2+ a partir de uma matéria-prima que contém metano, cujo processo é **caracterizado** por compreender:

a. passar a matéria-prima contendo metano e dióxido de carbono para um processo de reformação não oxidativa para produzir um primeiro fluxo de produto compreendendo CO, H_2 e CO_2 opcionalmente na presença de vapor, porém com a condição de que onde vapor está presente na alimentação para o processo de reformação o vapor e CO_2 estão presentes em uma razão molar menor do que 5:1,

b. passar o primeiro fluxo de produto compreendendo CO, H_2 e CO_2 para uma etapa de fermentação bacteriana onde é convertido para produzir um segundo fluxo de produto que compreende um ou mais alcoóis C2+ na fase líquida e um terceiro fluxo de produto gasoso compreendendo CO, H_2 e CO_2, a etapa de fermentação compreendendo contatar o primeiro fluxo de produto com bactéria anaeróbica acetogênica na presença de um meio nutriente em um reator e sendo operada para fornecer uma conversão de CO de pelo menos 60%,

em que CO, H_2 e CO_2 são reciclados a partir do terceiro fluxo de produto gasoso para o processo de reformação da etapa (a).

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o processo de reformação é reformação por gás seco ou reformação de metano a vapor.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o processo de reformação é uma reformação passivada por enxofre.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2 ou 3, **caracterizado** pelo fato de que nenhuma separação específica de monóxido de carbono do dióxido de carbono no fluxo de produto é executada antes da reciclagem.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos 80% do monóxido de carbono e 80% do dióxido de carbono no terceiro fluxo de produto gasoso são reciclados.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um pouco do hidrogênio no terceiro fluxo de produto gasoso é separado e utilizado como gás combustível.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, **caracterizado** pelo fato de que vapor está presente, sendo a razão molar preferida de vapor:CO_2 <1:1.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, **caracterizado** pelo fato de que as etapas tanto de reformação como de fermentação são operadas em uma pressão na faixa de 0,30 a 1,30 MPa (2 a 12 barg).
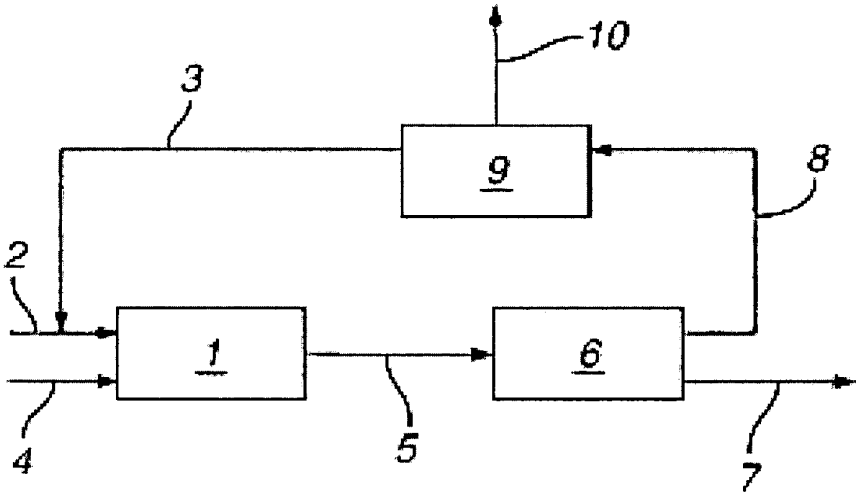
Fig. 1