

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

(21) **PI 0717683-0 A2**

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



(51) *Int.Cl.:*

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

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

(30) **Prioridade Unionista:** 01/12/2006 US 60/872,137

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

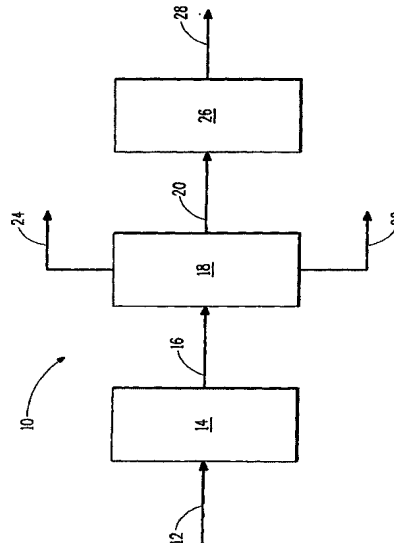
(72) **Inventor(es):** EDWARD S. MILLER JR., JEFFREY P. KNAPP, Leo Ernest Manzer, MICHAEL B.D'AMORE

(74) **Procurador(es):** Artur Francisco Schaal

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007014209 de 15/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/069841 de 12/06/2008

(57) **Resumo:** PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO, UM PRODUTO DE REAÇÃO, DE PELO MENOS UM ISO-OCTENO, DE PELO MENOS UM COMPOSTO AROMÁTICO E DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER. A presente invenção refere-se a um processo de fabricação de butenos utilizados 2-butanol seco obtido a partir de caldo de fermentação. Os aromáticos produzidos desta forma podem ser convertidos em isoalcanos, aromáticos alquila substituídos, iso-octanos, iso-octanóis e octil éteres que são úteis em combustíveis de transporte.



**“PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO, UM
PRODUTO DE REAÇÃO, DE PELO MENOS UM ISO-OCTENO, DE PELO
MENOS UM COMPOSTO AROMÁTICO E DE PELO MENOS UM BUTIL
ALQUIL ÉTER”**

5 **REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO**

O presente pedido reivindica prioridade com base em 35 U. S. C.
§119 do Pedido Provisório Norte-Americano com número de série 60/872.137
(depositado em primeiro de dezembro de 2006), cujo relatório descritivo é
incorporado ao presente como referência para todos os propósitos como se
10 fosse totalmente descrito.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo de fabricação de
butenos utilizando 2-butanol seco obtido de caldo de fermentação.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

15 Butenos são intermediários úteis para a produção de polietileno
linear de baixa densidade (LLDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE),
bem como para a produção de combustíveis de transporte e aditivos de
combustíveis. A maior parte dos butenos (1-buteno, 2-buteno, isobuteno) é
produzida atualmente na forma de subprodutos do refino de combustível de
20 motores e por meio dos diversos processos de decomposição de butano, nafta
ou petróleo (Weissermel, K. e Arpe, H.-J. (traduzido por Lindley C. R. e
Hawkins, S.) em *Industrial Organic Chemistry*, quarta edição (2003), págs. 66-
667, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha).

Os esforços dirigidos à melhoria da qualidade de ar e aumento da
25 produção de energia a partir de recursos renováveis resultaram em interesse
renovado em combustíveis alternativos, tais como etanol e butanol, que
poderão substituir a gasolina e o óleo diesel. Estão atualmente sendo
concentrados esforços para aumentar a eficiência da produção de 2-butanol

por micro-organismos fermentativos utilizando estoques de alimentação renováveis, tais como resíduos de milho e bagaço de cana de açúcar, como fontes de carbono. Seria desejável poder utilizar esses fluxos de 2-butanol para a produção de butenos e para a produção adicional de aditivos de combustível a partir dos mencionados butenos.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

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

- (a) obtenção de um caldo de fermentação que compreende 2-butanol;
- (b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;
- (c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um produto de reação que compreende o mencionado pelo menos um buteno; e
- (d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do mencionado produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado.

A expressão “2-butanol seco”, da forma utilizada no presente relatório descritivo e nas reivindicações, indica um material que é predominantemente 2-butanol, mas pode conter pequenas quantidades de água (abaixo de cerca de 5% em peso com relação ao peso do 2-butanol mais água) e pode conter pequenas quantidades de outros materiais, desde que não afetem materialmente a reação catalítica descrita anteriormente quando realizada com 2-butanol em grau de reagente.

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

Particularmente, o pelo menos um buteno recuperado pode ser convertido em isoalcanos, compostos aromáticos alquila C₁₀ a C₁₃ substituídos e butil alquil éteres. Além disso, o pelo menos um buteno recuperado pode ser convertido em iso-octenos, que podem ser convertidos adicionalmente em aditivos de combustível úteis adicionais, tais como iso-octanos, iso-octanóis ou iso-octil alquil éteres.

Em realizações alternativas, o produto de reação gerado por meio do contato de 2-butanol com pelo menos um catalisador ácido pode ser utilizado em reações subsequentes para produzir compostos úteis em combustíveis de transporte sem a recuperação, em primeiro lugar, do pelo menos um buteno do produto de reação. O produto de reação é útil, por exemplo, para a produção de compostos aromáticos alquila C₁₀ a C₁₃ substituídos e butil alquil éteres.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

O Desenho consiste de seis figuras.

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

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

A Figura 3 ilustra um método de produção de um fluxo de 2-butanol e água utilizando extração de gases, em que o caldo de fermentação que compreende 2-butanol e água é utilizado como o fluxo de alimentação.

A Figura 4 ilustra um método de produção de um fluxo de 2-butanol e água utilizando extração de líquidos, em que o caldo de fermentação que compreende 2-butanol e água é utilizado como o fluxo de alimentação.

A Figura 5 ilustra um método de produção de um fluxo de 2-butanol e água utilizando adsorção, em que o caldo de fermentação que

compreende 2-butanol e água é utilizado como o fluxo de alimentação.

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

5

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo de fabricação de pelo menos um buteno a partir de 2-butanol seco derivado de caldo de fermentação. O pelo menos um buteno produzido desta forma é útil como um intermediário para a produção de combustíveis de transporte, em que os combustíveis de transporte incluem, mas sem limitações, gasolina, óleo diesel e combustível de jato. A presente invenção refere-se ainda à produção de aditivos de combustível de transporte utilizando butenos produzidos por meio do processo de acordo com a presente invenção.

Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo de fabricação de pelo menos um buteno que compreende o contato de 2-butanol seco com pelo menos um catalisador ácido para gerar um produto de reação que compreende pelo menos um buteno e recuperar o mencionado pelo menos um buteno do mencionado produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado. O termo "buteno" inclui 1-buteno, isobuteno e/ou cis e trans 2-buteno.

O 2-butanol seco utilizado como reagente para o processo de acordo com a presente invenção é derivado de caldo de fermentação. Uma vantagem da produção microbiana (fermentativa) de butanol é a capacidade de utilizar estoques de alimentação derivados de fontes renováveis, tais como hastes de milho, grãos de milho, espigas de milho, cana de açúcar, beterraba ou trigo, para o processo de fermentação. Esforços são atualmente concentrados para elaborar (por meios recombinantes) ou selecionar organismos que produzam butanol com mais eficiência que a obtida com micro-

organismos atuais. Espera-se que esses esforços sejam bem sucedidos e o processo de acordo com a presente invenção será aplicável a qualquer processo de fermentação que produza 2-butanol em níveis observados atualmente com micro-organismos do tipo selvagem ou com micro-organismos geneticamente modificados dos quais obtém-se produção aprimorada de 2-butanol.

2-Butanol pode ser elaborado por meio de produção fermentativa de 2,3-butanodiol, seguido por conversão química do 2,3-butanodiol em 2-butanol, conforme descrito no Pedido de Patente depositado em conjunto e de propriedade comum com número de pasta CL-3082. Segundo CL-3082, 2,3-butanodiol é convertido em 2-butanol por meio de um processo que compreende o contato de um reagente que compreende 2,3-butanodiol seco ou úmido, opcionalmente na presença de pelo menos um solvente inerte, com hidrogênio na presença de um sistema catalisador que pode funcionar tanto como um catalisador ácido quanto como um catalisador de hidrogenação em uma temperatura de cerca de 75 a cerca de 300 °C e uma pressão de hidrogênio de cerca de 345 kPa a cerca de 20,7 MPa, para gerar um produto de reação que compreende 2-butanol; e recuperação de 2-butanol do produto de reação.

Os solventes inertes apropriados para a conversão de 2,3-butanodiol em 2-butanol conforme descrito em CL-3082 incluem hidrocarbonetos líquidos, compostos aromáticos líquidos, éteres líquidos, 2-butanol e suas combinações. Os solventes preferidos incluem hidrocarbonetos líquidos de cadeia linear, ramificados ou cíclicos C₅ a C₂₀, compostos aromáticos líquidos C₆ a C₂₀ e dialquil éteres líquidos em que os grupos alquila individuais do dialquil éter são de cadeia linear ou ramificados, em que o número total de carbonos do dialquil éter é de 4 a 16.

O 2,3-butanodiol (BDO) para o processo descrito em CL-3082

pode ser obtido por meio de fermentação; a fermentação microbiana para a produção de BDO foi analisada em detalhes por Syu, M.-J. (*Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2001) 55: 10-18). Linhagens de bactérias úteis para a produção de BDO incluem *Klebsiella pneumoniae* e *Bacillus polymyxa*, bem como linhagens recombinantes de *Escherichia coli*. Fontes de energia e de carbono, meios de cultivo e condições de crescimento (tais como pH, temperatura, aeração e inoculado) dependem da linhagem microbiana utilizada e são descritos por Ledingham, G. A. e Neish, A. C. (*Fermentative Production of 2,3-Butanediol*, em Underkofler, L. A. e Hickey, R. J., *Industrial Fermentations*, Volume II, Chemical Publishing Co., Inc., Nova Iorque, 1954, págs. 27-93), Garg, S. K. e Jain, A. (*Bioresource Technology* (1995) 51: 103-109) e Syu (acima). Estas referências também descrevem o uso de biomassa como fonte de carbono (ou seja, açúcar), bem como os biorreatores e equipamento de fermentação adicional e condições necessárias de fermentação. Um exemplo em que *K. pneumoniae* foi utilizado para a produção de BDO foi fornecido por Grover, B. S. et al (*World J. Microbiol. and Biotech.* (1990) 6:328-332). Grover, B. S. et al descreveram a produção de BDO utilizando *K. pneumoniae* NRRL B-199 cultivado sobre os açúcares redutores em hidrolisado de madeira. As condições ideais para uma fermentação de 48 horas foram pH 6,0, temperatura de 30 °C e 50 gramas de açúcares redutores por litro de meio.

BDO pode ser recuperado do caldo de fermentação por meio de uma série de métodos bem conhecidos dos técnicos no assunto, que incluem destilação, destilação de membrana a vácuo utilizando uma membrana de politetrafluoroetileno microporosa e extração de solvente utilizando solventes tais como acetato de etila, dietil éter e *n*-butanol conforme analisado por Syu (acima).

O sistema catalisador heterogêneo útil para a conversão de 2,3-butanodiol em 2-butanol conforme descrito em CL-3082 é um sistema

catalisador que pode funcionar tanto como um catalisador ácido quanto como um catalisador de hidrogenação. O sistema catalisador heterogêneo pode compreender catalisadores independentes, ou seja, pelo menos um catalisador ácido sólido mais pelo menos um catalisador de hidrogenação sólido.

5 Alternativamente, o sistema catalisador heterogêneo pode compreender um catalisador de função dupla. Um catalisador de função dupla é definido em CL-3082 como um catalisador em que pelo menos um catalisador ácido sólido e pelo menos um catalisador de hidrogenação sólido são combinados em um material catalítico.

10 Os catalisadores ácidos apropriados são catalisadores ácidos heterogêneos (ou sólidos). O pelo menos um catalisador ácido sólido pode ser sustentado sobre pelo menos um suporte catalisador (denominado no presente um catalisador ácido sustentado). Os catalisadores ácidos sólidos incluem, mas sem limitar-se a (1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs) e seus sais, (2)
 15 minerais de argila natural, tais como os que contêm alumina ou sílica (incluindo zeólitos), (3) resinas de troca de cátions, (4) óxidos metálicos, (5) óxidos metálicos misturados, (6) sais metálicos tais como sulfetos metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstatos metálicos, boratos
 20 metálicos e (7) combinações de grupos 1 a 6. Quando presentes, os componentes metálicos dos grupos 4 a 6 podem ser selecionados a partir de elementos dos Grupos I, IIa, IIIa, VIIa, VIIIa, Ib e IIb da Tabela Periódica de Elementos, bem como alumínio, cromo, estanho, titânio e zircônio.

Os catalisadores ácidos sólidos preferidos incluem resinas de
 25 troca de cátions, tais como Amberlyst® 15 (Rohm and Haas, Filadélfia PA), Amberlite® 120 (Rohm and Haas), Nafion® e materiais de argila natural, incluindo zeólitos tais como mordenite.

O sistema catalisador heterogêneo útil para a conversão de 2,3-

butanodiol em 2-butanol deve também compreender pelo menos um catalisador de hidrogenação sólido. O pelo menos um catalisador de hidrogenação sólido pode ser sustentado sobre pelo menos um suporte catalisador (denominado no presente um catalisador de hidrogenação sustentado).

O catalisador de hidrogenação pode ser um metal selecionado a partir do grupo que consiste de níquel, cobre, cromo, cobalto, ródio, rutênio, rênio, ósmio, irídio, platina, paládio, pelo menos um metal Raney®, preto de platina; seus compostos e suas combinações. Um promotor tal como, sem limitações, estanho, zinco, cobre, ouro, prata e suas combinações pode ser utilizado para afetar a reação, aumentando, por exemplo, a atividade e a vida útil do catalisador.

Os catalisadores de hidrogenação preferidos incluem rutênio, irídio, paládio, seus compostos e suas combinações.

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

O produto de reação compreende 2-butanol, bem como água, e

pode compreender BDO não reagido e/ou metil etil cetona (MEK). 2-Butanol seco pode ser recuperado conforme descrito abaixo por meio de um processo de refino que inclui pelo menos uma etapa de destilação (Doherty, M. F. e M. F. Malone, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 5 2001) ou utilizando peneiras moleculares. Como sabem os técnicos no assunto, peneiras moleculares são materiais adsorventes que possuem uma afinidade mais forte para um tipo de átomo ou molécula em um fluxo que para outros tipos no fluxo. Um uso comum de peneiras moleculares é a desidratação de etanol, conforme descrito, por exemplo, em R. L. B. Swain (*Molecular sieve 10 dehydrators, how they became the industry standard and how they work*, em Jacques, K. A. et al (eds), *The Alcohol Textbook*, terceira edição, Capítulo 19, 1999, Nottingham University Press, Reino Unido).

2-Butanol para uso na presente invenção pode também ser produzido fermentativamente por micro-organismos recombinantes, conforme 15 descrito no Pedido de Patente Norte-Americano copendente e de propriedade comum nº 60/796816, pág. 4, linha 7 até pág. 42, linha 26, incluindo a listagem de sequências. Em uma realização, a invenção descrita em 60/796816 fornece uma célula hospedeira microbiana que compreende pelo menos uma molécula de DNA que codifica um polipeptídeo que catalisa um substrato para conversão 20 de produto selecionado a partir do grupo que consiste de:

- i) piruvato em alfa-acetolactato;
- ii) alfa-acetolactato em acetoína;
- iii) acetoína em 2,3-butanodiol;
- iv) 2,3-butanodiol em 2-butanona; e
- 25 v) 2-butanona em 2-butanol;

em que a pelo menos uma molécula de DNA é heteróloga para a mencionada célula hospedeira microbiana e em que a mencionada célula hospedeira microbiana produz 2-butanol. Métodos de geração de micro-

organismos recombinantes, que incluem o isolamento de genes, construção de vetores, transformação de hospedeiros e análise da expressão de genes do processo biossintético são descritos em detalhes por Donaldson et al em 60/796816.

5 A metodologia de fermentação é bem conhecida na técnica e pode ser conduzida em forma de bateladas, contínua ou semicontínua. Como bem sabem os técnicos no assunto, a concentração de 2-butanol no caldo de fermentação produzido por meio de qualquer processo dependerá da linhagem microbiana e das condições, tais como temperatura, meio de crescimento,
10 mistura e substrato, sob as quais o micro-organismo é cultivado.

 Após a fermentação, o caldo de fermentação do fermentador pode ser utilizado para o processo de acordo com a presente invenção. Em uma realização preferida, o caldo de fermentação é submetido a um processo de refino para produzir um fluxo aquoso que compreende uma concentração
15 enriquecida de 2-butanol. Por "processo de refino", indica-se um processo que compreende uma operação unitária ou uma série de operações unitárias que permite a purificação de um fluxo aquoso impuro que compreende 2-butanol para gerar um fluxo que compreende 2-butanol substancialmente puro.

 Os processos de refino utilizam uma ou mais operações unitárias
20 e empregam tipicamente pelo menos uma etapa de destilação como meio de recuperação de um produto de fermentação. Espera-se, entretanto, que os processos fermentativos produzam 2-butanol em concentrações muito baixas com relação à concentração de água no caldo de fermentação. Isso pode gerar grandes gastos de capital e de energia para recuperar o 2-butanol unicamente
25 por meio de destilação. Desta forma, podem ser utilizados outros métodos em combinação com destilação como meio de concentração do produto 2-butanol diluído. Nos processos em que os métodos de separação são integrados com a etapa de fermentação, as células podem ser opcionalmente removidas do fluxo

a ser refinado por meio de centrifugação ou métodos de separação de membranas, gerando um caldo de fermentação clarificado. Estas células retornam em seguida para o fermentador, para aumentar a produtividade do processo de fermentação de 2-butanol. O caldo de fermentação clarificado
5 pode ser submetido em seguida a métodos tais como pervaporação, extração de gases, extração de líquidos, perstração, adsorção ou suas combinações. Dependendo da mistura de produtos, estes outros métodos podem fornecer um fluxo que compreende água e 2-butanol apropriado para purificação adicional por meio de destilação para gerar um fluxo de 2-butanol.

SEPARAÇÃO DE 2-BUTANOL DE ÁGUA

1-Butanol e 2-butanol possuem muitas características comuns que permitem a aplicação dos esquemas de separação idealizados para a separação de 1-butanol e água no sistema de 2-butanol e água. 1-Butanol e 2-butanol, por exemplo, são moléculas hidrofóbicas que possuem baixos
15 coeficientes log Kow de 0,88 e 0,61, respectivamente. Kow é definido como o coeficiente de partição de uma substância em equilíbrio em um sistema de octanol e água. Como 1-butanol e 2-butanol são ambos moléculas hidrofóbicas (Kow = 7,6 e 4,1, respectivamente), esperar-se-ia que as duas moléculas se particionassem favoravelmente em uma fase não aquosa separada tal como
20 decanol ou fossem adsorvidas sobre várias fases sólidas hidrofóbicas, tais como silicone ou silicalite. Neste particular, a extração de líquidos e adsorção são opções viáveis de separação para 2-butanol a partir de água.

Além disso, tanto 1-butanol quanto 2-butanol são moléculas relativamente voláteis em concentração diluída e possuem valores K, ou
25 coeficientes de partição entre vapor e líquido, favoráveis com relação a etanol, quando em solução com água. Um outro termo termodinâmico útil é α , ou volatilidade relativa, que é a razão entre coeficientes de partição, valores K, para um dado sistema binário. Para uma dada concentração e temperatura de

menos de 100 °C, os valores de K e α são maiores para 2-butanol em comparação com 1-butanol nos seus sistemas de butanol e água correspondentes, ou seja, 5,3 x 4,6 e 43 x 37, respectivamente. Isso indica que, em esquemas de separação evaporativa tais como extração de gases, pervaporação e destilação, 2-butanol deverá separar-se mais eficientemente de água que 1-butanol de água em uma dada temperatura. A 100 °C, os valores K e α são muito similares entre 2-butanol e 1-butanol, 31 x 30 e 31 x 30, respectivamente, o que indica que processos de separação com base em meios evaporativos e projetados para operação nesta faixa de temperatura deverão ser realizados com eficiência igual.

A separação de 1-butanol de água e a separação de 1-butanol de uma mistura de acetona, etanol, 1-butanol e água por meio de destilação foram descritas como parte da literatura do processo de fermentação de ABE. Particularmente, em um sistema de 1-butanol e água, 1-butanol forma um azeotropo heterogêneo com baixa ebulição em equilíbrio com duas fases líquidas compostas de 1-butanol e água. Este azeotropo é formado em uma composição de fase de vapor de cerca de 58% em peso de 1-butanol (com relação ao peso de água mais 1-butanol) quando o sistema encontrar-se sob pressão atmosférica (conforme descrito por Doherty, M. F. e Malone, M. F. em *Conceptual Design of Distillation Systems* (2001), capítulo 8, págs. 365-366, McGraw-Hill, Nova Iorque). As fases líquidas são de cerca de 6% em peso de 1-butanol (com relação ao peso de água mais 1-butanol) e 80% em peso de 1-butanol (com relação ao peso de água mais 1-butanol), respectivamente.

Ao contrário de 1-butanol, 2-butanol forma um azeotropo homogêneo com ebulição mínima com água. Neste particular, 2-butanol comporta-se mais como etanol que 1-butanol. No sistema de 2-butanol e água, a fase de vapor encontra-se em equilíbrio com uma fase líquida isolada da mesma composição. O azeotropo é formado em uma composição de fase de

vapor de 73% em peso de 2-butanol (conforme descrito por Doherty, M. F. e Malone, M. F. em *Conceptual Design of Distillation Systems* (2001), capítulo 8, págs. 365-366, McGraw-Hill, Nova Iorque). Embora a alta volatilidade relativa de 2-butanol sobre água torne a destilação uma opção de separação atraente, o azeotropo homogêneo fornece uma fronteira para o aumento adicional da pureza do fluxo de produto butanol por meio de destilação simples. Em sistemas em que os azeotropos homogêneos estão presentes, um componente separado pode ser adicionado para modificar as características de separação do material a ser separado do meio a granel. O componente adicionado é tipicamente denominado carreador e o processo de destilação utilizando o carreador é denominado destilação extrativa. Esses sistemas foram descritos para a separação de 2-butanol de água e são mencionados como referência abaixo.

DESTILAÇÃO

Antes da entrada em utilização de peneiras moleculares, etanol era comumente purificado utilizando destilação azeotrópica com um carreador especialmente selecionado. Alguns dos carreadores utilizados ou propostos para a separação de etanol incluíram benzeno, ciclo-hexano, iso-octano, pentano, tetracloreto de carbono, tricloroetileno, dietil éter, 1-butanol e acetato de etila, conforme descrito de forma geral em Doherty, M. F. e M. F. Malone, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 2001. O processo comercial de elaboração de 2-butanol a partir de n-bútenos utiliza destilação azeotrópica para remover impurezas, incluindo água. O esquema de separação subjacente ao processo de 2-butanol comercial foi descrito por Takaoka, S., *Acetone, Methyl Ethyl Ketone and Methyl Isobutyl Ketone*, Relatório nº 77, *Process Economics Program*, Stanford Research Institute, Menlo Park CA, maio de 1972; Kovach III, J. W. e W. D. Seider, *Heterogeneous Azeotropic Distillation: Experimental and Simulation Results*, *AIChE J.*, 33 (8),

1300-1314, 1987; Kovach III, J. W. e W. D. Seider, *Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for the System sec-Butyl Alcohol-Di-sec-Butyl Ether-Water*, *J. Chem. Eng. Data*, 33, 16-20, 1988; e Baumann, G. P., *Secondary Butanol Purification Process*, Patente Norte-Americana nº 3.203.872, 31 de agosto de 5 1965. Neste último exemplo, o carreador utilizado é um subproduto de reação (di-sec-butil éter) já na alimentação da coluna.

Um fluxo de 2-butanol puro derivado de caldo de fermentação aquoso que contém 2-butanol pode ser obtido por meio de um processo de destilação extrativa similar conforme descrito nas referências acima. No projeto 10 do esquema de destilação, é necessária seleção cuidadosa do carreador a ser utilizado no processo. Um carreador bem sucedido deve formar um ou mais azeotropos binários e/ou ternários com água e possivelmente 2-butanol que possui um ponto de ebulição mais baixo que o azeotropo de 2-butanol e água. Desta forma, o(s) azeotropo(s) que contém(êm) carreador destilará(ão) a parte 15 superior. O ponto de ebulição do carreador não necessita ficar abaixo do azeotropo de 2-butanol e água, mas apenas os seus azeotropos. Os azeotropos formados pelo carreador deverão também ser heterogêneos, de forma que a decantação possa ser utilizada para cruzar os azeotropos e as fronteiras de destilação. É preferível que o carreador possua solubilidade com 20 água muito baixa. Além disso, a composição da alimentação para a coluna de destilação azeotrópica pode afetar a viabilidade e/ou o projeto do processo. Vários dos compostos conhecidos por trabalharem para a desidratação de etanol também são propensos a funcionar como carreadores para 2-butanol. Uma realização específica da presente invenção utiliza tolueno como carreador 25 em um processo de destilação extrativa. O exemplo não se destina a ser limitador da presente invenção, mas sim descritivo.

Um processo de destilação extrativa de três colunas pode ser empregado para a recuperação de 2-butanol de água. Neste processo, a

primeira coluna de destilação é utilizada para enriquecer o 2-butanol no sistema superior para aproximar-se da sua composição azeotrópica, de forma a reduzir o teor de água e a massa do fluxo a ser enviado para o sistema de coluna de destilação extrativa. Este fluxo é resfriado em seguida e alimentado para uma segunda coluna de destilação azeotrópica, na qual também é alimentado um fluxo carreador rico em tolueno. Tolueno atende aos critérios necessários descritos acima para uso como carreador em um sistema de destilação extrativa. Ele forma azeotropos com ebulição mínima com água e 2-butanol, respectivamente, e também forma um azeotrope de ebulição mínima ternário com 2-butanol e água juntos. O ponto de ebulição do azeotrope ternário está abaixo dos demais azeotropos. A adição do fluxo de carreador tolueno move efetivamente a composição geral da alimentação para a coluna de destilação azeotrópica através da fronteira de destilação definida pelos azeotropos ternários de 2-butanol/água e tolueno/2-butanol/água. Na coluna de destilação azeotrópica, 2-butanol pode ser obtido na forma de um fluxo de produto inferior. O fluxo de produto butanol proveniente da coluna azeotrópica pode ser utilizado diretamente em seguida como o reagente para o processo de acordo com a presente invenção. O fluxo superior da coluna de destilação azeotrópica é um azeotrope ternário vaporoso de 2-butanol, tolueno e água. A composição do azeotrope ternário repousa na região de imiscibilidade do equilíbrio de fase aquosa de tolueno, água e 2-butanol. Desta forma, o azeotrope ternário formado é um azeotrope heterogêneo com ebulição mínima. Pode-se aproveitar este sistema por meio de simples subresfriamento do fluxo superior na região bifásica. O subresfriamento nesta região permite a divisão da mistura em duas fases que podem ser decantadas. A fase superior, uma fase rica em tolueno orgânico, é a fonte da alimentação de tolueno para a coluna de destilação azeotrópica. A fase inferior, uma fase aquosa livre de tolueno, é enviada para uma terceira coluna de destilação para recuperar o

tolueno residual e remover água adicional do sistema.

PERVAPORAÇÃO

Geralmente, existem duas etapas envolvidas na remoção de componentes voláteis por meio de pervaporação. Uma é a sorção do componente volátil na membrana e a outra é a difusão do componente volátil através da membrana devido a um gradiente de concentração. O gradiente de concentração é criado por um vácuo aplicado ao lado oposto da membrana ou utilizando um gás de varrimento, tal como ar ou dióxido de carbono, também aplicado ao longo do lado traseiro da membrana. A pervaporação para a separação de 1-butanol de um caldo de fermentação foi descrita por Meagher, M. M. et al na Patente Norte-Americana nº 5.775.967 (coluna 5, linha 20 até coluna 20, linha 59) e por Liu, F. et al (*Separation and Purification Technology* (2005) 42: 273-282). Segundo US 5.775.967, acetona e/ou 1-butanol foram removidos seletivamente de um caldo de fermentação de ABE utilizando uma membrana de pervaporação que compreende partículas de silicalite embutidas em uma matriz de polímero. Exemplos de polímeros incluem polidimetilsiloxano e acetato de celulose e utilizou-se vácuo como meio de criação do gradiente de concentração. O método de acordo com US 5.755.967 pode ser utilizado de forma similar para recuperar um fluxo que compreende 2-butanol e água de caldo de fermentação e este fluxo pode ser adicionalmente tratado por meio de destilação para produzir um fluxo de 2-butanol que pode ser utilizado como reagente de acordo com a presente invenção.

EXTRAÇÃO DE GÁS

De forma geral, extração de gás designa a remoção de compostos voláteis, tais como butanol, de caldo de fermentação por meio de passagem de um fluxo de gás de extração, tal como dióxido de carbono, hélio, hidrogênio, nitrogênio ou suas misturas, através do cultivo de fermentador ou de uma coluna de extração externa para formar um gás de extração

enriquecido. A extração de gás para remover 1-butanol durante o processo de fermentação de ABE foi exemplificada por Ezeji, T. et al (Pedido de Patente Norte-Americano nº 2005/0089979, parágrafos 16 a 84). Segundo US 2005/0089979, um gás de extração (dióxido de carbono e hidrogênio) foi alimentado para um fermentador por meio de um pulverizador. A velocidade de fluxo do gás de extração através do fermentador foi controlada para gerar o nível desejado de remoção de solvente. A velocidade de fluxo do gás de extração depende de fatores tais como a configuração do sistema, concentração celular e concentração de solvente no fermentador. Este processo pode também ser utilizado para produzir um gás de extração enriquecido que compreende 2-butanol e água e este fluxo pode ser adicionalmente tratado por meio de destilação para produzir um fluxo de 2-butanol que pode ser utilizado como reagente de acordo com a presente invenção.

ADSORÇÃO

Utilizando a adsorção, os compostos orgânicos de interesse são removidos de soluções aquosas diluídas por meio de sorção seletiva do composto orgânico por um solvente, tal como uma resina. Feldman, J. na Patente Norte-Americana nº 4.450.294 (coluna 3, linha 45 até coluna 9, linha 40 (Exemplo 6)), descreve a recuperação de um composto orgânico oxigenado de uma solução aquosa diluída com uma resina de polivinilpiridina reticulada ou seu derivado substituído nuclear. Compostos orgânicos oxigenados apropriados incluíram etanol, acetona, ácido acético, ácido butírico, n-propanol e n-butanol. O composto adsorvido foi dessorvido utilizando um gás inerte quente tal como dióxido de carbono. Este processo pode também ser utilizado para recuperar um fluxo aquoso que compreende 2-butanol dessorvido e este fluxo pode ser adicionalmente tratado por meio de destilação para produzir um fluxo de 2-butanol que pode ser utilizado como reagente de acordo com a

presente invenção.

EXTRAÇÃO DE LÍQUIDOS

Extração de líquidos é uma operação de transferência de massa na qual uma solução líquida (a alimentação) é colocada em contato com um líquido imiscível ou quase imiscível (solvente) que exhibe afinidade preferencial ou seletividade para um ou mais dos componentes na alimentação, o que permite separação seletiva dos mencionados um ou mais componentes da alimentação. O solvente que compreende um ou mais componentes de alimentação pode ser separado em seguida, se necessário, dos componentes por meio de métodos padrão, tais como destilação ou evaporação. Um exemplo do uso de extração de líquidos para a separação de ácido butírico e butanol de caldo de fermentação microbiana foi descrito por Cenedella, R. J. na Patente Norte-Americana nº 4.628.116 (coluna 2, linha 28 até coluna 8, linha 57). Segundo US 4.628.116, caldo de fermentação que contém ácido butírico e/ou butanol foi acidificado até pH de cerca de 4 a cerca de 3,5 e o caldo de fermentação acidificado foi introduzido em seguida no fundo de uma série de colunas de extração que contêm brometo de vinila como solvente. O caldo de fermentação aquoso, que é menos denso que o brometo de vinila, flutuou até o topo da coluna e foi retirado. Qualquer ácido butírico e/ou butanol presente no caldo de fermentação foi extraído no brometo de vinila na coluna. A coluna foi retirada em seguida e o brometo de vinila foi evaporado, resultando em ácido butírico purificado e/ou butanol.

Outros sistemas de solvente para extração de líquidos, tais como decanol, foram descritos por Roffler, S. R. et al (*Bioprocess Eng.* (1987) 1: 1-12) e Taya, M. et al (*J. Ferment. Technol.* (1985) 63: 181). Nestes sistemas, foram formadas duas fases após a extração: uma fase menos densa superior que compreende decanol, 1-butanol e água e uma fase mais densa que compreende principalmente decanol e água. 1-Butanol aquoso foi recuperado a

partir da fase menos densa por meio de destilação.

Estes processos de extração podem também ser utilizados para obter um fluxo que compreende 2-butanol que pode ser adicionalmente tratado por meio de destilação para produzir um fluxo de 2-butanol que pode ser utilizado como reagente de acordo com a presente invenção.

O fluxo de 2-butanol seco obtido por meio de qualquer dos métodos acima pode ser o reagente para o processo de acordo com a presente invenção. A reação para formar pelo menos um buteno é realizada sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C. Em uma realização mais específica, a temperatura é de cerca de 100 °C a cerca de 250 °C.

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

A reação pode ser conduzida em fase de líquido ou vapor e pode ser conduzida em modo de bateladas ou contínuo conforme descrito, por exemplo, em H. Scott Fogler, (*Elements of Chemical Reaction Engineering*, segunda edição (1992), Prentice-Hall Inc., CA).

O pelo menos um catalisador ácido pode ser um catalisador homogêneo ou heterogêneo. A catálise homogênea é a catálise em que todos os reagentes e o catalisador são dispersos de forma molecular em uma fase. Os catalisadores ácidos homogêneos incluem, mas sem limitar-se a ácidos inorgânicos, ácidos sulfônicos orgânicos, heteropoliácidos, ácidos fluoroalquil sulfônicos, sulfonatos metálicos, trifluoroacetatos metálicos, seus compostos e suas combinações. Exemplos de catalisadores ácidos homogêneos incluem ácido sulfúrico, ácido fluorossulfônico, ácido fosfórico, ácido *p*-toluenossulfônico, ácido benzenossulfônico, fluoreto de hidrogênio, ácido

fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido trifluorometanossulfônico.

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

O catalisador ácido heterogêneo pode também ser sustentado sobre um suporte de catalisador. Um suporte é um material sobre o qual o catalisador ácido é disperso. Suportes de catalisadores são bem conhecidos na técnica e são descritos, por exemplo, em Satterfield, C. N. (*Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, segunda edição, Capítulo 4 (1991), McGraw-Hill, Nova Iorque).

Os técnicos no assunto saberão que condições tais como temperatura, metal catalítico, suporte, configuração do reator e tempo podem afetar a cinética da reação, rendimento de produto e seletividade de produto. Dependendo das condições de reação, tais como o catalisador específico utilizado, produtos diferentes de butenos podem ser produzidos quando 2-butanol for colocado em contato com um catalisador ácido. Produtos adicionais compreendem dibutil éteres (tais como di-1-butil éter) e iso-octenos. Experimentação padrão, realizada conforme descrito nos Exemplos do presente, pode ser utilizada para otimizar o rendimento de butenos da reação.

Após a reação, se necessário, o catalisador pode ser separado do produto de reação por meio de qualquer método apropriado conhecido dos técnicos no assunto, tal como decantação, filtragem, extração ou separação de membranas (vide Perry, R. H. e Green D. W. (Eds.), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, sétima edição, Capítulo 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque, Capítulos 18 e 22).

O pelo menos um buteno pode ser recuperado do produto de reação por meio de destilação conforme descrito por Seader, J. D. et al (*Distillation*, em Perry, R. H. e Green, D. W. (Eds.), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, sétima edição, Capítulo 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque). Alternativamente, o pelo menos um buteno pode ser recuperado por meio de separação de fases, ou extração com um solvente apropriado, tal como trimetilpentano ou octano, como é bem conhecido na técnica. 2-Butanol não reagido pode ser recuperado após separação do pelo menos um buteno e utilizado em reações subsequentes.

O processo do presente e certas realizações para atingi-lo são exibidos com mais detalhes nas figuras.

Com referência agora à Figura 1, é exibido um diagrama de bloco que ilustra, de forma muito geral, o aparelho 10 para derivação de butenos a partir de 2-butanol produzido por meio de fermentação. Um fluxo aquoso 12 de carbo-hidratos derivados de biomassa é introduzido em um fermentador 14. O fermentador 14 contém pelo menos um micro-organismo (não exibido) capaz de fermentar os carbo-hidratos para produzir um caldo de fermentação que compreende 2-butanol e água. Um fluxo 16 do caldo de fermentação é introduzido no aparelho de refino 18, a fim de elaborar um fluxo de 2-butanol seco. O 2-butanol seco é removido do aparelho de refino 18 na forma de fluxo 20. A água é removida do aparelho de refino 18 na forma de fluxo 22. Outros componentes orgânicos presentes no caldo de fermentação podem ser

removidos na forma de fluxo 24. O fluxo de 2-butanol seco 20 é introduzido no veículo de reação 26 que contém um catalisador ácido (não exibido) capaz de converter o 2-butanol em um produto de reação que compreende pelo menos um buteno. O produto de reação é removido na forma de fluxo 28.

5 Com referência agora à Figura 2, é exibido um diagrama de bloco de aparelho de refino 100, apropriado para a produção de um fluxo de 2-butanol, quando o caldo de fermentação compreender 2-butanol e água. Um fluxo 102 de caldo de fermentação é introduzido em um aquecedor prévio de alimentação 104 para elevar o caldo a uma temperatura de cerca de 95 °C para
10 produzir um fluxo de alimentação aquecido 106 que é introduzido em uma coluna de cerveja 108. O projeto da coluna de cerveja 108 necessita possuir uma quantidade suficiente de estágios teóricos para causar a separação de 2-butanol de água, de tal forma que um azeotrope de 2-butanol e água possa ser removido como um fluxo superior de azeotrope de 2-butanol e água vaporoso
15 110 e água quente na forma de um fluxo inferior 112. O fluxo inferior 112 é utilizado para fornecer calor para o aquecedor prévio de alimentação 104 e deixa o aquecedor prévio de alimentação 104 na forma de um fluxo inferior sob temperatura inferior 116. A rechaleira 114 é utilizada para fornecer calor para a coluna de cerveja 108. Fluxo superior de azeotrope de 2-butanol e água vaporoso 110 é cerca de 73% em peso com relação ao peso total do 2-butanol
20 mais água no fluxo. Fluxo de azeotrope de 2-butanol e água vaporoso 110 pode ser alimentado para o condensador 118, que reduz a temperatura do vapor, causando a condensação do fluxo superior de azeotrope de 2-butanol e água vaporoso 110 em fluxo de azeotrope de 2-butanol e água líquido 120 com a mesma composição. Fluxo de azeotrope de 2-butanol e água líquido 120 é
25 alimentado em seguida para a coluna azeotrópica 122 que é equipada com rechaleira 124 para fornecer o calor necessário para a coluna. A coluna azeotrópica 122 contém uma quantidade suficiente de etapas teóricas

necessárias para efetuar a separação de 2-butanol na forma de um produto de fundo de uma mistura azeotrópica ternária de 2-butanol, tolueno e água. Na coluna azeotrópica 122, adiciona-se tolueno na forma de fluxo orgânico rico em tolueno 138, que altera a composição de fluxo de azeotropo de 2-butanol e água líquido 120 alimentado para a coluna azeotrópica 122 e permite a recuperação de butanol na forma de fluxo de butanol 140 que deixa o fundo da coluna azeotrópica 122. O fluxo de butanol 140 pode ser utilizado em seguida como o fluxo de alimentação para um recipiente de reação (não exibido) no qual o 2-butanol é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um buteno. Deixando o topo da coluna azeotrópica 122, encontra-se um fluxo azeotrópico ternário de tolueno vaporoso 126, que é alimentado em seguida para o condensador 128 que reduz a temperatura de fluxo azeotrópico ternário de tolueno vaporoso 126, causando a sua condensação em fluxo azeotrópico ternário de tolueno bifásico 130, que é alimentado em seguida para o decantador 132. O decantador 132 conterá uma fase aquosa limpa de tolueno 136 que é de cerca de 95% em peso de água, cerca de 5% em peso de 2-butanol e menos de cerca de 1% em peso de tolueno. O decantador 132 também conterá uma fase orgânica rica em tolueno superior 134 que é de cerca de 47% em peso de 2-butanol, cerca de 28% em peso de água e cerca de 25% em peso de tolueno. Fluxo orgânico rico em tolueno 138 de fase orgânica rica em tolueno superior 134 é introduzido perto do topo da coluna azeotrópica 122 para fornecer refluxo para esta coluna. Deixando o fundo do decantador 132, encontra-se fluxo aquoso limpo de tolueno 142 que é alimentado para a coluna de recuperação de carreador 144 equipada com rechaleira 146 para fornecer o calor necessário para a coluna. A coluna de recuperação de carreador 144 contém uma quantidade suficiente de etapas teóricas necessárias para efetuar a separação de água de uma mistura azeotrópica ternária de 2-butanol, tolueno e água. Deixando o topo da coluna

de recuperação de carreador 144, encontra-se um fluxo azeotrópico ternário de tolueno vaporoso 148, que é alimentado para o condensador 150 que reduz a temperatura de fluxo azeotrópico ternário de tolueno vaporoso 148, causando a sua condensação em fluxo azeotrópico ternário de tolueno bifásico 152, que é alimentado em seguida para o decantador 132. Deixando o fundo da coluna de recuperação de carreador 144, encontra-se o fluxo de água 154.

Com referência agora à Figura 3, é exibido um diagrama de bloco de um aparelho de refino 300, apropriado para a produção de um fluxo de 2-butanol aquoso que pode ser seco, quando o caldo de fermentação compreender 2-butanol e água. O fermentador 302 contém um caldo de fermentação que compreende água e 2-butanol líquido e uma fase de gás que compreende CO_2 e, até um ponto menor, algum 2-butanol vaporoso e água. Um fluxo de CO_2 304 é misturado em seguida com fluxo de CO_2 combinado 307 para gerar um segundo fluxo de CO_2 combinado 308. Um segundo fluxo de CO_2 combinado 308 é alimentado em seguida para o aquecedor 310 e aquecido até 60 °C para gerar um fluxo de CO_2 aquecido 312. O fluxo de CO_2 aquecido 312 é alimentado em seguida para a coluna de extração de gases 314, na qual é colocado em contato com fluxo de caldo de fermentação clarificado aquecido 316. O fluxo de caldo de fermentação clarificado aquecido 316 é obtido por meio de aquecimento de fluxo de caldo clarificado 318 a 50 °C no aquecedor 320. O fluxo de caldo de fermentação clarificado 318 é obtido após a separação de células no separador celular 317. Também deixando o separador celular 317, encontra-se o fluxo celular concentrado 319 que é reciclado diretamente para o fermentador 302. O fluxo de alimentação 315 para o separador celular 317 compreende a fase líquida do fermentador 302. A coluna de extração de gases 314 contém uma quantidade suficiente de etapas teóricas necessárias para efetuar a transferência de 2-butanol da fase líquida para a fase de gás. O número de etapas teóricas depende do conteúdo dos

dois fluxos 312 e 316, bem como das suas velocidades de fluxo e temperaturas. Deixando a coluna de extração de gases 314, encontra-se um fluxo de caldo de fermentação clarificado esgotado de 2-butanol 322 que é recirculado para o fermentador 302. Um fluxo de gás enriquecido com 2-butanol 324 que deixa a coluna de extração de gases 314 é alimentado em
5 seguida para o compressor 326, no qual é comprimido. Após a compressão, um fluxo de gás comprimido 328 que compreende 2-butanol é alimentado em seguida para o condensador 330, no qual o 2-butanol no fluxo de gás é condensado em uma fase líquida que é separada de componentes não
10 condensáveis no fluxo 328. Deixando o condensador 330, encontra-se fluxo de gás esgotado de 2-butanol 332. Uma primeira parte de fluxo de gás 332 é retirada do sistema na forma de fluxo de gás de sangramento 334 e a segunda parte restante de fluxo de gás esgotado de 2-butanol 332, fluxo 336, é misturada em seguida com fluxo de gás CO_2 de composição 306 para formar o
15 fluxo de gás CO_2 combinado 307. A fase de 2-butanol condensada no condensador 330 deixa um fluxo de 2-butanol aquoso 342 e pode ser utilizada como alimentação para um aparelho de destilação (não exibido) para desidratação adicional do fluxo de 2-butanol aquoso para produzir um fluxo de 2-butanol seco, que pode ser utilizado em seguida como alimentação para um
20 recipiente de reação no qual 2-butanol seco é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um buteno.

Com referência agora à Figura 4, é exibido um diagrama de bloco de um aparelho de refino 400, apropriado para a produção de um fluxo de 2-butanol aquoso que pode ser seco, quando o caldo de fermentação
25 compreender 2-butanol e água. O fermentador 402 contém um caldo de fermentação que compreende 2-butanol e água e uma fase de gás que compreende CO_2 e, até um ponto menor, algum 2-butanol vaporoso e água. Um fluxo 404 de caldo de fermentação é introduzido em um aquecedor prévio

de alimentação 406 para elevar a temperatura do caldo para produzir um fluxo de caldo de fermentação aquecido 408 que é introduzido no extrator de solvente 410. No extrator de solvente 410, o fluxo de caldo de fermentação aquecido 408 é colocado em contato com fluxo de solvente resfriado 412, em
5 que o solvente utilizado neste caso é decanol. Deixando o extrator de solvente 410, encontra-se fluxo de refinato 414 que é esgotado de 2-butanol. O fluxo de refinato 414 é introduzido no refrigerador de refinato 416, no qual a sua temperatura é rebaixada e retorna para o fermentador 402 na forma de fluxo de refinato resfriado 418. Também deixando o extrator de solvente 410, encontra-
10 se fluxo de extrato 420 que compreende solvente, 2-butanol e água. O fluxo de extrato 420 é introduzido no aquecedor de solvente 422, onde é aquecido. O fluxo de extrato aquecido 424 é introduzido em seguida na coluna de destilação de recuperação de solvente 426, na qual é causada a separação do solvente do 2-butanol e água. A coluna de solvente 426 é equipada com rechaleira 428
15 necessária para fornecer calor à coluna de solvente 426. Deixando o fundo da coluna de solvente 426, encontra-se o fluxo de solvente 430. O fluxo de solvente 430 é introduzido em seguida no refrigerador de solvente 432, no qual é resfriado para 50 °C. O fluxo de solvente resfriado 412 deixa o refrigerador de solvente 432 e é devolvido para o extrator 410. Deixando o topo da coluna de
20 solvente 426, encontra-se o fluxo superior de solvente 434 que compreende uma mistura azeotrópica de 2-butanol e água com quantidades de traço de solvente. Isso representa o primeiro fluxo de 2-butanol e água substancialmente concentrado e parcialmente purificado, no qual uma parte do fluxo (fluxo de vapor azeotrópico 435) poderá ser alimentada para um aparelho
25 de destilação (não exibido) para desidratação adicional, para produzir um fluxo de 2-butanol seco para uso como alimentação para um recipiente de reação no qual 2-butanol seco é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um buteno. A parte restante de fluxo superior de

solvente 434 (fluxo 437) é alimentada em seguida para o condensador 436, no qual causa-se a condensação do fluxo superior de solvente vaporoso em um fluxo líquido 438 com composição similar. O fluxo 438 é opcionalmente dividido em seguida em dois fluxos, dependendo se o fluxo de vapor azeotrópico 435 é
5 utilizado como alimentação para desidratação adicional por meio de destilação para produzir um fluxo de 2-butanol seco. O fluxo de refluxo 442 é enviado de volta para a coluna de solvente 426, para fornecer retificação. Caso o fluxo de vapor azeotrópico 435 não seja utilizado como um fluxo de alimentação para o processo de acordo com a presente invenção, fluxo de produto intermediário
10 opcional 444 pode ser introduzido como alimentação para um aparelho de destilação (não exibido) que é capaz de desidratação adicional do fluxo de 2-butanol aquoso para produzir um fluxo de 2-butanol seco para uso como alimentação para um recipiente de reação no qual 2-butanol seco é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um
15 buteno.

Com referência agora à Figura 5, é exibido um diagrama de bloco de aparelho de refino 500, apropriado para a concentração de 2-butanol, quando o caldo de fermentação compreender 2-butanol e água. O fermentador 502 contém um caldo de fermentação que compreende 2-butanol e água e uma
20 fase de gás que compreende CO_2 e, até um ponto menor, algum 2-butanol vaporoso e água. Um fluxo de caldo de fermentação que contém 2-butanol 504 que deixa o fermentador 502 é introduzido no separador celular 506. O separador celular 506 pode ser composto de centrífugas ou unidades de membrana para realizar a separação de células do caldo de fermentação.
25 Deixando o separador celular 506, encontra-se um fluxo que contém células 508 que é reciclado de volta para o fermentador 502. Também deixando o separador celular 506, encontra-se um fluxo de caldo de fermentação clarificado 510. O fluxo de caldo de fermentação clarificado 510 é introduzido

em seguida em uma ou uma série de colunas de adsorção 512, em que o 2-butanol é preferencialmente removido do fluxo líquido e adsorvido sobre o adsorvente de fase sólida (não exibido). Diagramaticamente, isso é exibido na Figura 5 na forma de um sistema de duas colunas de adsorção, embora
5 possam ser utilizadas mais ou menos colunas. O fluxo de caldo de fermentação clarificado 510 é dirigido para a coluna de adsorção apropriada 512 utilizando a válvula de comutação 514. Deixando o topo da coluna de adsorção 512, encontra-se um fluxo esgotado de 2-butanol 516 que passa através da válvula de comutação 520 e é devolvido para o fermentador 502. Quando a coluna de
10 adsorção 512 atingir a capacidade, conforme evidenciado por um aumento da concentração de 2-butanol do fluxo esgotado de 2-butanol 516, o fluxo de caldo de fermentação clarificado 510 é dirigido em seguida através da válvula de comutação 522 fechando-se a válvula de comutação 514. Isso faz com que o
15 fluxo de caldo de fermentação clarificado 510 entre na segunda coluna de adsorção 518 na qual o 2-butanol é adsorvido sobre o adsorvente (não exibido). Deixando o topo da segunda coluna de adsorção 518, encontra-se um fluxo esgotado de 2-butanol que é essencialmente o mesmo fluxo esgotado de 2-butanol 516. As válvulas de comutação 520 e 524 desempenham a função de desvio do fluxo de 2-butanol esgotado 516 para que não retorne para uma das
20 outras colunas que atualmente estão sofrendo dessorção. Quando a coluna de adsorção 512 ou a segunda coluna de adsorção 518 atingir a capacidade, o 2-butanol e a água adsorvidos nos poros do adsorvente devem ser removidos. Isso é conseguido utilizando-se um fluxo de gás aquecido para efetuar a
25 dessorção de 2-butanol e água adsorvidos. O fluxo de CO₂ 526 que deixa o fermentador 502 é misturado em primeiro lugar com fluxo de gás de composição 528 para produzir o fluxo de gás combinado 530. O fluxo de gás combinado 530 é misturado em seguida com o fluxo de gás resfriado 532 que deixa o decantador 534 para formar o segundo fluxo de gás combinado 536. O

segundo fluxo de gás combinado 536 é alimentado em seguida para o aquecedor 538. Deixando o aquecedor 538, encontra-se o fluxo de gás aquecido 540 que é desviado para uma das duas colunas de adsorção por meio do controle de válvulas de comutação 542 e 544. Ao passar através da

5 coluna de adsorção 512 ou da segunda coluna de adsorção 518, o fluxo de gás aquecido 540 remove o 2-butanol e a água do adsorvente sólido. Deixando uma das colunas de adsorção, encontra-se um fluxo de gás rico em 2-butanol e água 546. O fluxo de gás rico em 2-butanol e água 546 entra em seguida no refrigerador de gás 548 que causa a condensação do 2-butanol vaporoso e

10 água em fluxo de gás rico em 2-butanol e água 546 em uma fase líquida que é separada da outra substância não condensável no fluxo. Deixando o refrigerador de gás 548, encontra-se um fluxo de gás bifásico 550 que é alimentado para o decantador 534. No decantador 534, a fase de 2-butanol e água condensada é separada do fluxo de gás. Deixando o decantador 534,

15 encontra-se um fluxo de 2-butanol aquoso 552 que é alimentado em seguida para um aparelho de destilação (não exibido) que é capaz de desidratação adicional do fluxo de 2-butanol aquoso para produzir um fluxo de 2-butanol seco para uso como alimentação para um recipiente de reação no qual 2-butanol seco é convertido cataliticamente em um produto de reação que

20 compreende pelo menos um buteno. Também deixando o decantador 534, encontra-se um fluxo de gás resfriado 532.

Com referência agora à Figura 6, é exibido um diagrama de bloco de um aparelho de refino 600, apropriado para a produção de um fluxo de 2-butanol aquoso que pode ser seco, quando o caldo de fermentação

25 compreender 2-butanol e água. O fermentador 602 contém um caldo de fermentação que compreende 2-butanol e água e uma fase de gás que compreende CO_2 e, até um ponto menor, algum 2-butanol vaporoso e água. Um fluxo de caldo de fermentação que contém 2-butanol 604 que deixa o

fermentador 602 é introduzido no separador celular 606. Fluxo que contém 2-butanol 604 pode conter alguma espécie de gás não condensável, tal como dióxido de carbono. O separador celular 606 pode ser composto de centrífugas ou unidades de membrana para realizar a separação de células do caldo de fermentação. Deixando o separador celular 606, encontra-se o fluxo celular concentrado 608 que é reciclado de volta para o fermentador 602. Também deixando o separador celular 606, encontra-se o fluxo de caldo de fermentação clarificado 610. O fluxo de caldo de fermentação clarificado 610 pode ser introduzido em seguida no aquecedor opcional 612, no qual é opcionalmente elevado a uma temperatura de 40 a 80 °C. Deixando o aquecedor opcional 612, encontra-se um fluxo de caldo clarificado opcionalmente aquecido 614. O fluxo de caldo clarificado opcionalmente aquecido 614 é introduzido em seguida no lado líquido do primeiro módulo de pervaporação 616. O primeiro módulo de pervaporação 616 contém um lado líquido que é separado de um lado de fase de gás ou baixa pressão por uma membrana (não exibida). A membrana serve para manter as fases separadas e também exibe uma certa afinidade para 2-butanol. No processo de pervaporação, qualquer número de módulos de pervaporação pode ser utilizado para efetuar a separação. O número é determinado pela concentração de substâncias a serem removidas e pelo tamanho dos fluxos a serem processados. Diagramaticamente, duas unidades de pervaporação são exibidas na Figura 6, embora qualquer número de unidades possa ser utilizado. No primeiro módulo de pervaporação 616, 2-butanol é removido seletivamente da fase líquida através de um gradiente de concentração causado durante a aplicação de vácuo ao lado de baixa pressão da membrana. Opcionalmente, pode ser aplicado um gás de varrimento ao lado não líquido da membrana para atingir um propósito similar. O primeiro fluxo esgotado de 2-butanol 618 que sai do primeiro módulo de pervaporação 616 entra em seguida no segundo módulo de pervaporação 620. O segundo fluxo

esgotado de 2-butanol 622 que sai do segundo módulo de pervaporação 620 é reciclado em seguida de volta para o fermentador 602. Os fluxos de baixa pressão 619, 621 que saem dos primeiro e segundo módulos de pervaporação 616 e 620, respectivamente, são combinados para formar fluxo de 2-butanol e água sob baixa pressão 624. O fluxo de 2-butanol e água sob baixa pressão 624 é alimentado em seguida para o refrigerador 626, no qual o 2-butanol e água em fluxo de 2-butanol e água sob baixa pressão 624 são forçados a condensar-se. Deixando o refrigerador 626, encontra-se um fluxo de 2-butanol e água sob baixa pressão condensado 628. O fluxo de 2-butanol e água sob baixa pressão condensado 628 é alimentado em seguida para o recipiente receptor 630 no qual o fluxo de 2-butanol e água condensado é recolhido e retirado na forma de fluxo 632. A bomba de vácuo 636 é conectada ao recipiente receptor 630 por um conector 634, de forma a fornecer vácuo para o aparelho 600. O fluxo de gás não condensável 634 sai do decantador 630 e é alimentado para a bomba a vácuo 636. Fluxo de 2-butanol aquoso 632 é alimentado em seguida para um aparelho de destilação (não exibido) que é capaz de desidratação adicional do fluxo de 2-butanol aquoso para produzir um fluxo de 2-butanol seco para uso como alimentação para um recipiente de reação no qual 2-butanol seco é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um buteno.

O pelo menos um buteno recuperado é útil como intermediário para a produção de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) ou polietileno de alta densidade (HDPE), bem como para a produção de combustíveis de transporte e aditivos de combustíveis. Butenos, por exemplo, podem ser utilizados para produzir alquilato, uma mistura de alcanos altamente ramificados, principalmente iso-octano, que possui números de octano de 92 e 96 RON (número de octano de pesquisa) (Kumar, P. et al (*Energy & Fuels* (2006) 20: 481-487). Em algumas refinarias, isobuteno é convertido em metil t-

butil éter (MTBE). Além disso, butenos são úteis para a produção de compostos alquil aromáticos. Butenos podem também ser dimerizados em iso-octenos e adicionalmente convertidos em iso-octanos, iso-octanóis e iso-octil alquil éteres que podem ser utilizados como aditivos de combustíveis para
5 aumentar o número de octano do combustível.

Em uma realização da presente invenção, o pelo menos um buteno recuperado é colocado em contato com pelo menos um alcano C_3 a C_5 de cadeia linear, ramificado ou cíclico na presença de pelo menos um catalisador ácido para gerar um produto de reação que compreende pelo
10 menos um isoalcano. Métodos de alquilação de olefinas são bem conhecidos na técnica e descrições do processo podem ser encontradas em Kumar, P. et al (acima) para alquilação de isobutano e refinato II (uma mistura que compreende principalmente butanos e butenos); e na Patente Norte-Americana nº 6.600.081 (coluna 3, linhas 42 a 63) para a reação de isobutano e
15 isobutileno para produzir trimetilpentanos (TMPs). Geralmente, os catalisadores ácidos úteis para estas reações são catalisadores homogêneos, tais como ácido sulfúrico ou fluoreto de hidrogênio, ou catalisadores heterogêneos, tais como zeólitos, heteropoliácidos, haletos metálicos, ácidos Lewis ou Bronsted sobre vários suportes e resinas orgânicas sustentadas ou não sustentadas. As
20 condições de reação e a seletividade do produto são dependentes do catalisador. Geralmente, as reações são conduzidas sob uma temperatura de cerca de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cerca de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sob pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa.

O pelo menos um isoalcano produzido pela reação pode ser
25 recuperado por meio de destilação (vide Seader, J. D., acima) e adicionado a um combustível de transporte. Alcanos ou butenos não reagidos podem ser reciclados e utilizados em reações subsequentes para produzir isoalcanos.

Em uma outra realização, o pelo menos um buteno recuperado é

colocado em contato com benzeno, um benzeno alquila C_1 a C_3 substituído ou sua combinação, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos um catalisador básico para gerar um produto de reação que compreende pelo menos um composto aromático C_{10} a C_{13} substituído.

- 5 Benzenos alquila C_1 a C_3 substituídos incluem tolueno, xilenos, etilbenzeno e trimetil benzeno.

Métodos de alquilação de compostos aromáticos são bem conhecidos na técnica; discussões destas reações podem ser encontradas em *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 5, Capítulo 4 (Ertl, G.,
10 Knözinger, H. e Weitkamp, J. (Eds.), 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemanha) e Vora, B. V. et al (*Alkylation*, em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 2, págs. 169-203, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque).

Na alquilação de compostos aromáticos, catalisadores ácidos
15 promovem a adição de butenos ao próprio anel aromático. Catalisadores ácidos típicos são catalisadores homogêneos, tais como ácido sulfúrico, fluoreto de hidrogênio, ácido fosfórico, $AlCl_3$ e fluoreto de boro, ou catalisadores heterogêneos, tais como aluminossilicatos, argilas, resinas de troca de íons, óxidos misturados e ácidos sustentados. Exemplos de catalisadores
20 heterogêneos incluem ZSM-5, Amberlyst® (Rohm and Haas, Filadélfia, PA) e sílica Nafion® (DuPont, Wilmington DE).

Em reações catalisadas por bases, os butenos são adicionados ao grupo alquila de um composto aromático. Os catalisadores básicos típicos são óxidos básicos, zeólitos com carga álcali, compostos organometálicos tais
25 como alquil sódio e potássio ou sódio metálico. Exemplos incluem zeólitos do tipo X e Y com cátions álcali trocados, óxido de manganês, óxido de titânio e misturas de óxido de magnésio ou óxido de cálcio com dióxido de titânio.

O pelo menos um composto aromático C_{10} a C_{13} substituído

produzido pela reação pode ser recuperado por meio de destilação (vide Seader, J. D., acima) e adicionado a um combustível de transporte. Butenos não reagidos, benzeno ou benzeno alquila substituído podem ser reciclados e utilizados em reações subsequentes para produzir compostos aromáticos substituídos.

Em ainda outra realização, o pelo menos um buteno recuperado é colocado em contato com metanol, etanol, um álcool C_3 a C_{15} de cadeia linear, ramificado ou cíclico, ou uma de suas combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido para gerar um produto de reação que compreende pelo menos um butil alquil éter. O grupo “butila” pode ser 1-butila, 2-butila ou isobutila e o grupo “alquila” pode ser de cadeia linear, ramificado ou cíclico. A reação de álcoois com butenos é bem conhecida e descrita em detalhes por Stüwe, A. et al (*Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 4, Capítulo 3.11, págs. 1986-1998 (Ertl, G., Knözinger, H. e Weitkamp, J. (Eds.), 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemanha)) para a produção de metil-t-butil éter (MTBE) e metil-t-amil éter (TAME). De forma geral, butenos são reagidos com álcoois na presença de um catalisador ácido, tal como uma resina de troca de íons. A reação de eterificação pode ser conduzida sob pressões de cerca de 0,1 a cerca de 20,7 MPa e sob temperaturas de cerca de 50 °C a cerca de 200 °C.

O pelo menos um butil alquil éter produzido pela reação pode ser recuperado por meio de destilação (vide Seader, J. D., acima) e adicionado a um combustível de transporte. Álcoois ou butenos não reagidos podem ser reciclados e utilizados em reações subsequentes para produzir butil alquil éter.

Em uma outra realização, o pelo menos um buteno recuperado pode ser dimerizado em iso-octenos e adicionalmente convertidos em iso-octanos, iso-octanóis ou iso-octil alquil éteres, que são aditivos de combustível

úteis. Os termos iso-octenos, iso-octanos e iso-octanóis destinam-se a indicar compostos com oito carbonos que contêm pelo menos um carbono secundário ou terciário. A expressão iso-octil alquil éter destina-se a indicar um composto cuja porção iso-octila contém oito carbonos, dos quais pelo menos um carbono é um carbono secundário ou terciário.

A reação de dimerização pode ser conduzida conforme descrito na Patente Norte-Americana Nº 6.600.081 (coluna 3, linhas 42 a 63) para a reação de isobutano e isobutileno para produzir trimetilpentanos (TMPs). O pelo menos um buteno recuperado é colocado em contato com pelo menos um catalisador de dimerização (tal como sílica-alumina) sob temperaturas e pressões moderadas e altos rendimentos para gerar um produto de reação que compreende pelo menos um iso-octeno. Operações típicas de um catalisador de sílica-alumina envolvem temperaturas de cerca de 150 °C a cerca de 200 °C, pressões de cerca de 2200 kPa a cerca de 5600 kPa e velocidades espaciais horárias de líquido de cerca de 3 a 10. Outros processos de dimerização conhecidos utilizam catalisadores de ácido sulfúrico ou fluoreto de hidrogênio. Utilizando estes dois últimos catalisadores, as temperaturas de reação são mantidas baixas (geralmente, cerca de 15 °C a cerca de 50 °C com fluoreto de hidrogênio e cerca de 5 °C a cerca de 15 °C com ácido sulfúrico) para garantir altos níveis de conversão. Após a reação, o pelo menos um iso-octeno pode ser separado de um catalisador de dimerização sólido, tal como sílica-alumina, por meio de qualquer método apropriado, incluindo decantação. O pelo menos um iso-octeno pode ser recuperado do produto de reação por meio de destilação (vide Seader, J. D., acima) para produzir pelo menos um iso-octeno recuperado. Butenos não reagidos podem ser reciclados e utilizados em reações subsequentes para produzir iso-octenos.

O pelo menos um iso-octeno recuperado produzido por meio da reação de dimerização pode ser colocado em contato em seguida com pelo

menos um catalisador de hidrogenação na presença de hidrogênio para gerar um produto de reação que compreende pelo menos um iso-octano. Solventes, catalisadores, aparelhos e procedimentos apropriados de hidrogenação em geral podem ser encontrados em Augustine, R. L. (*Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Decker, Nova Iorque, 1996, Capítulo 3); a

5 hidrogenação pode ser realizada conforme exemplificado no Pedido de Patente Norte-Americano nº 2005/0054861, parágrafos 17 a 36. De forma geral, a reação é conduzida sob temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 300 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20 MPa. O principal componente do

10 catalisador de hidrogenação pode ser selecionado a partir de metais do grupo que consiste de paládio, rutênio, rênio, ródio, irídio, platina, níquel, cobalto, cobre, ferro, ósmio; seus compostos e suas combinações. O catalisador pode ser sustentado ou não sustentado. O pelo menos um iso-octano pode ser separado do catalisador de hidrogenação por meio de qualquer método

15 apropriado, incluindo decantação. O pelo menos um iso-octano pode ser recuperado em seguida (tal como se a reação não terminar ou se for utilizado um catalisador homogêneo) do produto de reação por meio de destilação (vide Seader, J. D., acima) para obter um iso-octano recuperado e adicionado a um combustível de transporte. Alternativamente, o próprio produto de reação pode

20 ser adicionado a um combustível de transporte. Quando presente, iso-octenos não reagidos podem ser utilizados em reações subsequentes para produzir iso-octanos.

Em uma outra realização, o pelo menos um iso-octeno recuperado produzido por meio da reação de dimerização é colocado em

25 contato com água na presença de pelo menos um catalisador ácido para gerar um produto de reação que compreende pelo menos um iso-octanol. A hidratação de olefinas é bem conhecida e um método de condução da hidratação utilizando um catalisador de zeólito é descrito na Patente Norte-

Americana nº 5.288.924 (Coluna 3, linha 48 a Coluna 7, linha 66), em que são utilizadas uma temperatura de cerca de 60 °C a cerca de 450 °C e uma pressão de cerca de 700 kPa a cerca de 24.500 kPa. A razão entre água e olefina é de cerca de 0,05 a cerca de 30. Ao utilizar-se um catalisador ácido sólido, tal como zeólito, o pelo menos um iso-octanol pode ser separado do pelo menos um catalisador ácido por meio de qualquer método apropriado, incluindo decantação. O pelo menos um iso-octanol pode ser recuperado do produto de reação por meio de destilação (vide Seader, J. D., acima) e adicionado a um combustível de transporte. Alternativamente, o próprio produto de reação pode ser adicionado a um combustível de transporte. Quando presentes, iso-octenos não reagidos podem ser utilizados em reações subsequentes para produzir iso-octanóis.

Em ainda outra realização, o pelo menos um iso-octeno recuperado produzido por meio da reação de dimerização é colocado em contato com pelo menos um catalisador ácido na presença de pelo menos um álcool C₁ a C₅ de cadeia linear ou ramificado para gerar um produto de reação que compreende pelo menos um iso-octil alquil éter. Os técnicos no assunto reconhecerão que os álcoois C₁ e C₂ não podem ser ramificados. A reação de eterificação é descrita por Stüwe, A. et al (*Synthesis of MTBE and TAME and Related Reactions*, Capítulo 3.11, em *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 4 (Ertl, G., Knözinger, H. e Weitkamp, J. (Eds.), 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemanha)) para a produção de metil-t-butil éter. A reação de eterificação é geralmente conduzida sob temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 200 °C e pressão de cerca de 0,1 a cerca de 20,7 MPa. Os catalisadores ácidos apropriados incluem, mas sem limitações, resinas de troca de íons ácidas. Ao utilizar-se um catalisador ácido sólido, tal como uma resina de troca de íons, o pelo menos um iso-octil alquil éter pode ser separado do pelo menos um catalisador ácido por meio de qualquer

método apropriado, incluindo decantação. O pelo menos um iso-octil alquil éter pode ser recuperado em seguida do produto de reação por meio de destilação (vide Seader, J. D., acima) para obter um iso-octil alquil éter recuperado e adicionado a um combustível de transporte. Alternativamente, o próprio produto de reação pode ser adicionado a um combustível de transporte. Quando presente, iso-octenos não reagidos podem ser utilizados em reações subsequentes para produzir iso-octil alquil éteres.

Segundo realizações descritas acima, butenos produzidos por meio da reação de 2-butanol com pelo menos um catalisador ácido são recuperados em primeiro lugar do produto de reação antes da conversão em compostos úteis em combustíveis de transporte. Conforme descrito nas realizações a seguir, entretanto, o produto de reação que compreende butenos pode também ser utilizado em reações subsequentes sem a recuperação dos mencionados butenos em primeiro lugar.

Desta forma, uma realização alternativa da presente invenção é um processo de elaboração de pelo menos um composto aromático C_{10} a C_{13} substituído que compreende:

- (a) obtenção de um caldo de fermentação que compreende 2-butanol;
- (b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;
- (c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um primeiro produto de reação que compreende pelo menos um buteno;
- (d) contato do mencionado primeiro produto de reação com benzeno, um benzeno alquila C_1 a C_3 substituído ou uma de suas

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

(e) recuperação do pelo menos um composto aromático C₁₀ a C₁₃ substituído do segundo produto de reação para obter pelo menos um composto aromático C₁₀ a C₁₃ substituído recuperado.

O pelo menos um composto aromático C₁₀ a C₁₃ substituído recuperado pode ser adicionado em seguida a um combustível de transporte.

Uma outra realização da presente invenção é um processo de elaboração de pelo menos um butil alquil éter que compreende:

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

(b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

(c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um primeiro produto de reação que compreende pelo menos um buteno; e

(d) contato do mencionado primeiro produto de reação com metanol, etanol, álcool cíclico, ramificado ou de cadeia linear C₃ a C₁₅ ou uma de suas combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido sob temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 200 °C e sob pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um segundo produto de reação que compreende pelo menos um butil alquil éter; e

(e) recuperação do pelo menos um butil alquil éter do

segundo produto de reação para obter pelo menos um butil alquil éter recuperado.

O pelo menos um butil alquil éter recuperado pode ser adicionado a um combustível de transporte.

5 Um processo alternativo de elaboração de pelo menos um butil alquil éter compreende:

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

10 (b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

(c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um primeiro produto de
15 reação que compreende pelo menos um buteno e pelo menos algum 2-butanol não reagido;

(d) contato do mencionado primeiro produto de reação com pelo menos um catalisador ácido e opcionalmente com metanol, etanol, álcool cíclico ou ramificado com cadeia linear C₃ a C₁₅ ou uma de suas combinações,
20 sob temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 200 °C e sob pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um segundo produto de reação que compreende pelo menos um butil alquil éter; e

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

25 O pelo menos um butil alquil éter recuperado pode também ser adicionado em seguida a um combustível de transporte.

Uma outra realização da presente invenção é um processo de elaboração de pelo menos um iso-octano que compreende:

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

(b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

5 (c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um primeiro produto de reação que compreende pelo menos um buteno;

10 (d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do mencionado primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado;

(e) contato do mencionado pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para gerar um segundo produto de
15 reação que compreende pelo menos um iso-octeno;

(f) contato do mencionado segundo produto de reação com hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para gerar um terceiro produto de reação que compreende pelo menos um iso-octano; e

20 (g) recuperação opcional do pelo menos um iso-octano do terceiro produto de reação para obter pelo menos um iso-octano recuperado.

O terceiro produto de reação ou o pelo menos um iso-octano recuperado pode ser também adicionado em seguida a um combustível de transporte.

MÉTODOS E MATERIAIS GERAIS

25 Nos exemplos a seguir, "C" é grau centígrado, "mg" é miligrama, "ml" é mililitro, "m" é metro, "mm" é milímetro, "min" é minuto, "temp" é temperatura, "MPa" é megaPascal e "GC/MS" é cromatografia de

gases/espectrometria de massa.

Amberlyst® (fabricado pela Rohm and Haas, Filadélfia, PA), ácido túngstico, 2-butanol, H_3PO_4 e H_2SO_4 foram obtidos por meio da Alfa Aesar (Ward Hill, MA); CBV-3020E (HZSM-5) foi obtido por meio da PQ Corporation (Berwyn, PA); Zircônia Sulfatada foi obtida por meio da Engelhard Corporation (Iselin, NJ); 13% Nafion®/ SiO_2 (SAC-13) pode ser obtido por meio da Engelhard; e H-Mordenite pode ser obtido por meio da Zeolyst Intl. (Valley Forge, PA).

PROCEDIMENTO GERAL DE CONVERSÃO DE 2-BUTANOL EM BUTENOS

Adicionou-se catalisador a 2-butanol (1 ml) em uma ampola de 2 ml equipada com uma barra de agitação magnética. A ampola foi vedada com uma tampa de membrana perfurada com uma agulha para facilitar a troca de gás. A ampola foi colocada em um aquecedor de bloco fechado em um recipiente sob pressão. O recipiente foi purgado com nitrogênio e a pressão foi definida conforme indicado abaixo. O bloco foi trazido para a temperatura indicada e mantido àquela temperatura pelo período indicado. Após resfriamento e ventilação, o conteúdo da ampola foi analisado por meio de GC/MS utilizando uma coluna capilar ((a) CP-Wax 58 [Varian; Palo Alto, CA], 25 m x 0,25 mm, 45 °C/6 min, 10 °C/min até 200 °C, 200 °C/10 min, or (b) DB-1701 [J&W (disponível por meio da Agilent; Palo Alto, CA)], 30 m x 0,25 mm, 50 °C/10 min, 10 °C/min até 250 °C, 250 °C/2 min).

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

EXEMPLOS 1 A 14

REAÇÃO DE 2-BUTANOL (2-BUOH) COM UM CATALISADOR ÁCIDO PARA PRODUZIR BUTENOS

As reações foram conduzidas por duas horas sob 6,9 MPa de N_2 .

Exemplo nº	Catalisador (50 mg)	Temp (°C)	% conversão 2-BuOH	% seletividade butenos
1	H ₂ SO ₄	120	67,5	90,0
2	Amberlyst 15	120	31,2	95,8
3	13% Nafion/SiO ₂	120	17,9	96,7
4	CBV-3020E	120	25,0	96,3
5	H-Mordenite	120	28,3	95,4
6	Ácido túngstico	120	28,0	96,0
7	Zircônia sulfatada	120	24,5	97,3
8	H ₂ SO ₄	120	75,6	100,0
9	Amberlyst 15	120	26,8	99,4
10	13% Nafion/SiO ₂	200	49,6	53,6
11	CBV-3020E	200	38,6	51,6
12	H-Mordenite	200	48,5	19,9
13	Ácido túngstico	200	24,4	69,9
14	Zircônia sulfatada	200	8,6	92,8

Como sabem os técnicos no assunto, ao trabalhar com qualquer catalisador, as condições de reação necessitam ser otimizadas. Os Exemplos 1 a 7 demonstram que os catalisadores indicados foram capazes de gerar os produtos buteno sob as condições indicadas. Alguns dos catalisadores exibidos nos Exemplos 1 a 7 foram ineficazes quando utilizados sob condições abaixo das ideais (dados não exibidos).

EXEMPLOS 15 A 19

REAÇÃO DE 2-BUTANOL (2-BUOH) COM UM CATALISADOR ÁCIDO NA PRESENÇA DE TRIMETILPENTANO (TMP) PARA PRODUZIR BUTENOS

As reações foram conduzidas a 120 °C e 6,9 MPa de N₂. O estoque de alimentação foi 30% 2-butanol em peso (com relação ao peso total

do 2-butanol mais TMP).

Exemplo nº	Catalisador (50 mg)	% conversão 2-BuOH	% seletividade butenos
15	H ₂ SO ₄	98,9	75,9
16	H ₃ PO ₄	50,5	87,5
17	Amberlyst®15	76,9	14,4
18	13%NAFION®/SiO ₂	16,9	75,0
19	CBV-3020E	19,6	87,6

REIVINDICAÇÕES

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

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

(b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

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

(d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do mencionado produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado.

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

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que a mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção e extração de líquidos.

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

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

(b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

(c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador

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

(d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do mencionado primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(e) contato do mencionado pelo menos um buteno recuperado com um alcano C₃ a C₅ de cadeia linear, ramificado ou cíclico na presença de pelo menos um catalisador ácido para gerar o mencionado produto de reação que compreende pelo menos um isoalcano.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, em que a etapa (e) é realizada sob temperatura de cerca de -20 °C a cerca de 300 °C e sob pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa.

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

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, em que a mencionada separação compreende a etapa de destilação.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, em que a mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção e extração de líquidos.

9. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um composto aromático C₁₀ a C₁₃ substituído que compreende:

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

(b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de

fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

(c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b),
opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador
ácido sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de
cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um primeiro produto de
reação que compreende pelo menos um buteno;

(d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do
mencionado primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno
recuperado; e

(e) contato do pelo menos um buteno recuperado com
benzeno, um benzeno alquila C_1 a C_3 substituído ou uma de suas
combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos
um catalisador básico sob uma temperatura de cerca de 100 °C a cerca de 450
°C e sob pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa para gerar o
mencionado segundo produto de reação que compreende pelo menos um
composto aromático C_{10} a C_{13} substituído.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, que
compreende adicionalmente o isolamento do pelo menos um composto
aromático C_{10} a C_{13} substituído do produto de reação para gerar pelo menos
um composto aromático C_{10} a C_{13} substituído recuperado.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, em que a
mencionada separação compreende a etapa de destilação.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, em que a
mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa
selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás,
adsorção e extração de líquidos.

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

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

(b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

5 (c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um primeiro produto de reação que compreende pelo menos um buteno;

10 (d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do mencionado primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(e) contato do pelo menos um buteno recuperado com metanol, etanol, álcool cíclico ou ramificado com cadeia linear C₃ a C₁₅ ou uma
15 de suas combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido sob temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 200 °C e sob pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar o mencionado produto de reação que compreende pelo menos um butil alquil éter.

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, que
20 compreende adicionalmente o isolamento do pelo menos um butil alquil éter do produto de reação para gerar pelo menos um butil alquil éter recuperado.

15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, em que a mencionada separação compreende a etapa de destilação.

16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 15, em que a
25 mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção e extração de líquidos.

17. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM

ISO-OCTENO, que compreende:

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

5 (b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

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

(d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do mencionado primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(e) contato do pelo menos um buteno recuperado com pelo
15 menos um catalisador ácido para gerar o mencionado produto de reação que compreende pelo menos um iso-octeno.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 17, que compreende adicionalmente o isolamento do pelo menos um iso-octeno do produto de reação para gerar pelo menos um iso-octeno recuperado.

20 19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 17, em que a mencionada separação compreende a etapa de destilação.

20. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 19, em que a mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás,
25 adsorção e extração de líquidos.

21. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um iso-octano que compreende:

(a) obtenção de um caldo de fermentação que compreende 2-

butanol;

(b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

(c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b),
5 opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um primeiro produto de reação que compreende pelo menos um buteno;

(d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do
10 mencionado primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado.

(e) contato do pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para gerar um segundo produto de reação que compreende pelo menos um iso-octeno;

(f) isolamento do pelo menos um iso-octeno do segundo
15 produto de reação para gerar pelo menos um iso-octeno recuperado;

(g) contato do pelo menos um iso-octeno recuperado com hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para gerar o mencionado produto de reação que compreende pelo menos um iso-
20 octano; e

(h) recuperação opcional do pelo menos um iso-octano do produto de reação para obter pelo menos um iso-octano recuperado.

22. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 21, em que a mencionada separação compreende a etapa de destilação.

25 23. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 22, em que a mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção e extração de líquidos.

24. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um iso-octanol que compreende:

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

5 (b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

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

(d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do mencionado primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado;

15 (e) contato do pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para gerar um segundo produto de reação que compreende pelo menos um iso-octeno;

(f) isolamento do pelo menos um iso-octeno do segundo produto de reação para gerar pelo menos um iso-octeno recuperado;

20 (g) contato do pelo menos um iso-octeno recuperado com água e pelo menos um catalisador ácido para gerar o mencionado produto de reação que compreende pelo menos um iso-octanol; e

(h) recuperação opcional do pelo menos um iso-octanol do produto de reação para obter pelo menos um iso-octanol recuperado.

25 25. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 24, em que a mencionada separação compreende a etapa de destilação.

26. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 25, em que a mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa

selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção e extração de líquidos.

27. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um iso-octil alquil éter que
5 compreende:

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

(b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

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

15 (d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do mencionado primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado;

(e) contato do pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para gerar um segundo produto de reação que
20 compreende pelo menos um iso-octeno;

(f) isolamento do pelo menos um iso-octeno do segundo produto de reação para gerar pelo menos um iso-octeno recuperado;

(g) contato do pelo menos um iso-octeno recuperado com pelo menos um álcool C₁ a C₅ de cadeia linear ou ramificado e pelo menos um
25 catalisador ácido para gerar o mencionado produto de reação que compreende pelo menos um iso-octil alquil éter; e

(h) recuperação opcional do pelo menos um iso-octil alquil éter do produto de reação para obter pelo menos um iso-octil alquil éter recuperado.

28. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 27, em que a mencionada separação compreende a etapa de destilação.

29. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 28, em que a mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa
5 selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção e extração de líquidos.

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

(a) obtenção de um caldo de fermentação que compreende 2-
10 butanol;

(b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

(c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b), opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador
15 ácido sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um primeiro produto de reação que compreende pelo menos um buteno;

(d) contato do mencionado primeiro produto de reação com benzeno, um benzeno alquila C_1 a C_3 substituído ou uma de suas
20 combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos um catalisador básico sob uma temperatura de cerca de 100 °C a cerca de 450 °C e sob pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa para gerar um segundo produto de reação que compreende pelo menos um composto aromático C_{10} a C_{13} substituído; e

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

31. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 30, em que a

mencionada separação compreende a etapa de destilação.

32. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 31, em que a mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção e extração de líquidos.

33. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER, que compreende:

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

(b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

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

(d) contato do mencionado primeiro produto de reação com metanol, etanol, álcool cíclico, ramificado ou de cadeia linear C₃ a C₁₅ ou uma de suas combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido sob temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 200 °C e sob pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um segundo produto de reação que compreende pelo menos um butil alquil éter; e

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

34. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 33, em que a mencionada separação compreende a etapa de destilação.

35. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 34, em que a mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa

selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção e extração de líquidos.

36. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER, que compreende:

- 5 (a) obtenção de um caldo de fermentação que compreende 2-butanol;
- (b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;
- (c) contato do 2-butanol seco separado da etapa (b),
10 opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um catalisador ácido sob uma temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um primeiro produto de reação que compreende pelo menos um buteno e pelo menos algum 2-butanol não reagido;
- 15 (d) contato do mencionado primeiro produto de reação com pelo menos um catalisador ácido e opcionalmente com metanol, etanol, álcool cíclico, ramificado ou de cadeia linear C₃ a C₁₅ ou uma de suas combinações, sob temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 200 °C e sob pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um segundo produto de reação
20 que compreende pelo menos um butil alquil éter; e
- (e) recuperação do pelo menos um butil alquil éter do segundo produto de reação para obter um butil alquil éter recuperado.

37. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 36, em que a mencionada separação compreende a etapa de destilação.

25 38. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 37, em que a mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção e extração de líquidos.

39. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um iso-octano que compreende:

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

5 (b) separação de 2-butanol seco do mencionado caldo de fermentação para produzir 2-butanol seco separado;

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

(d) recuperação do mencionado pelo menos um buteno do mencionado primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado;

15 (e) contato do mencionado pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para gerar um segundo produto de reação que compreende pelo menos um iso-octeno;

(f) contato do mencionado segundo produto de reação com hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para gerar
20 o mencionado produto de reação que compreende pelo menos um iso-octano; e

(g) recuperação opcional do pelo menos um iso-octano do produto de reação para obter pelo menos um iso-octano recuperado.

40. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 39, em que a mencionada separação compreende a etapa de destilação.

25 41. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 40, em que a mencionada separação compreende adicionalmente pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção e extração de líquidos.

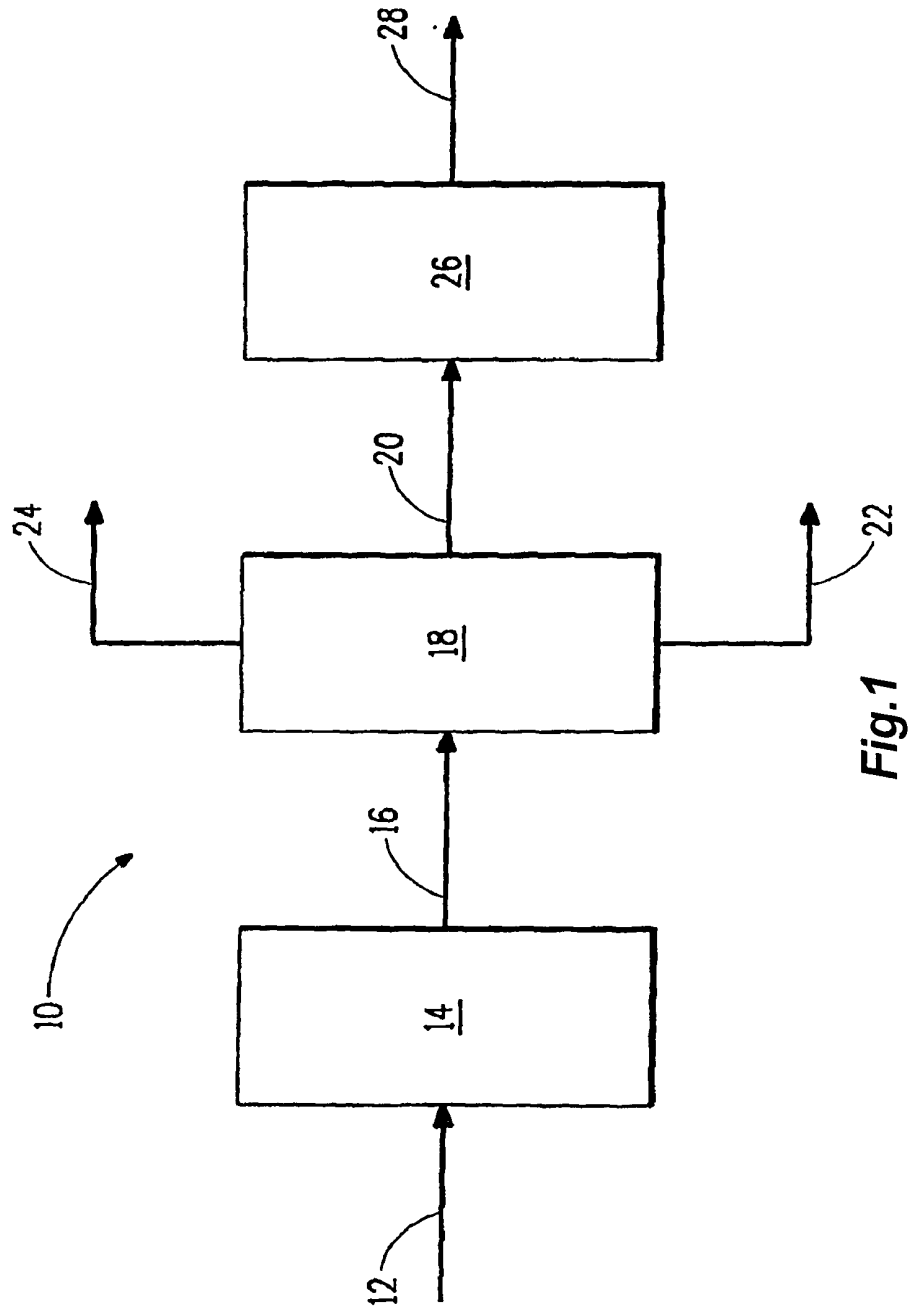


Fig.1

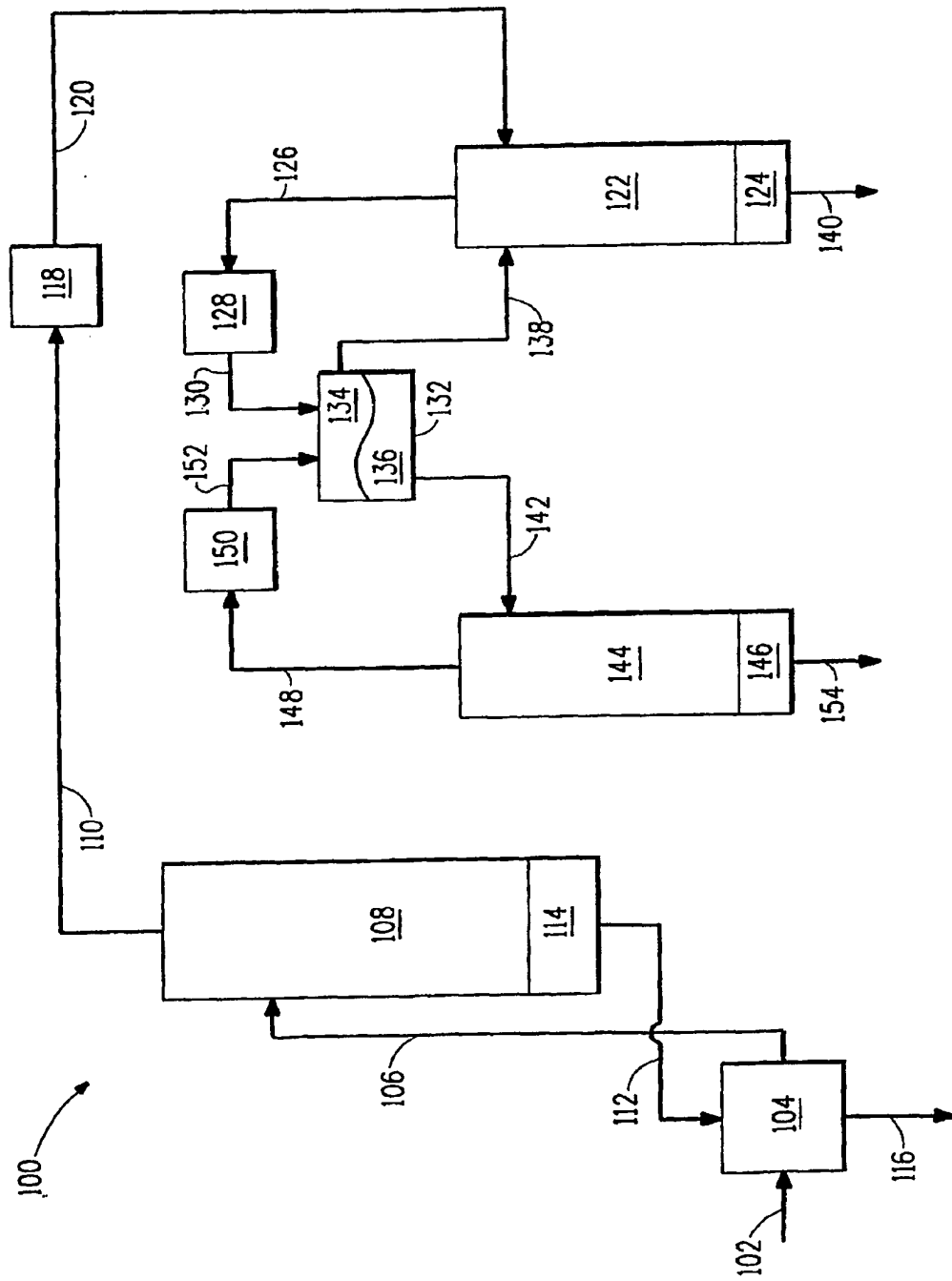


Fig.2

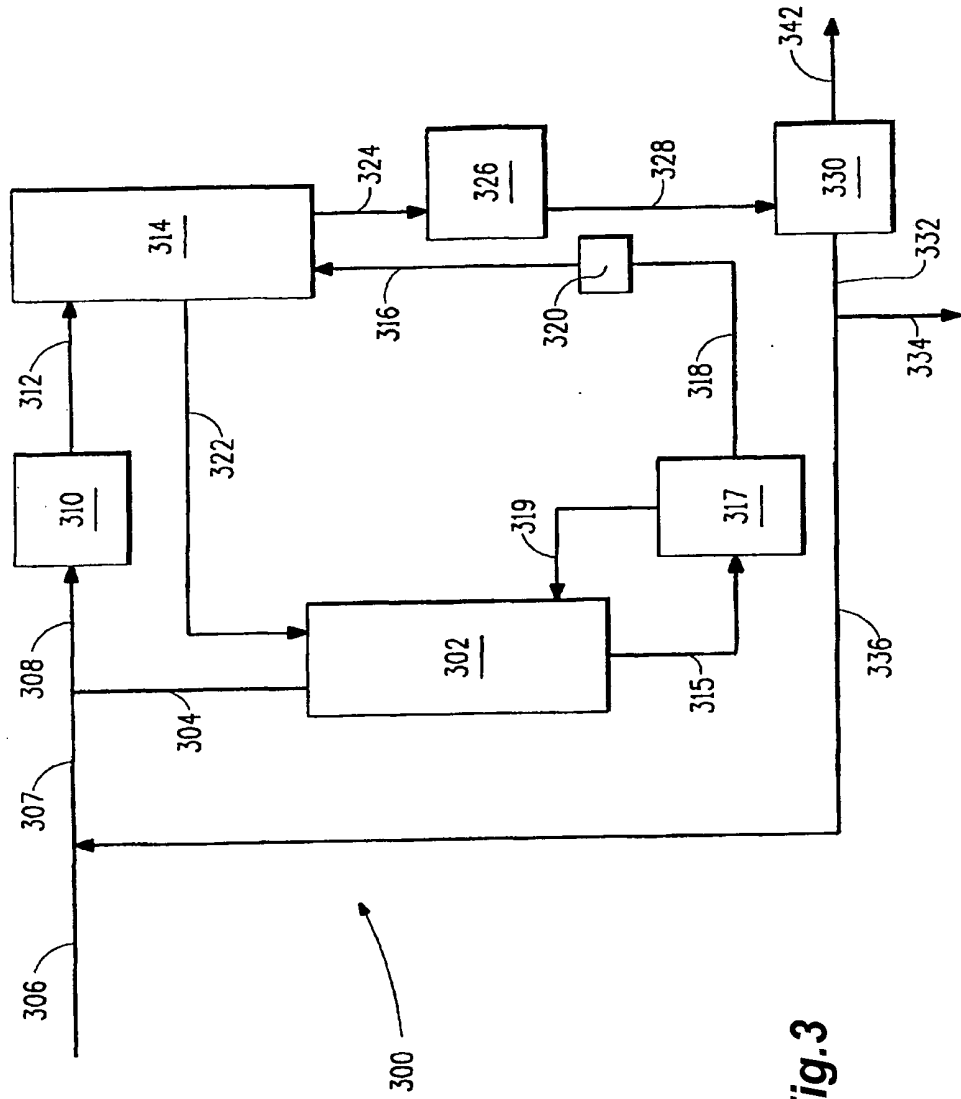


Fig.3

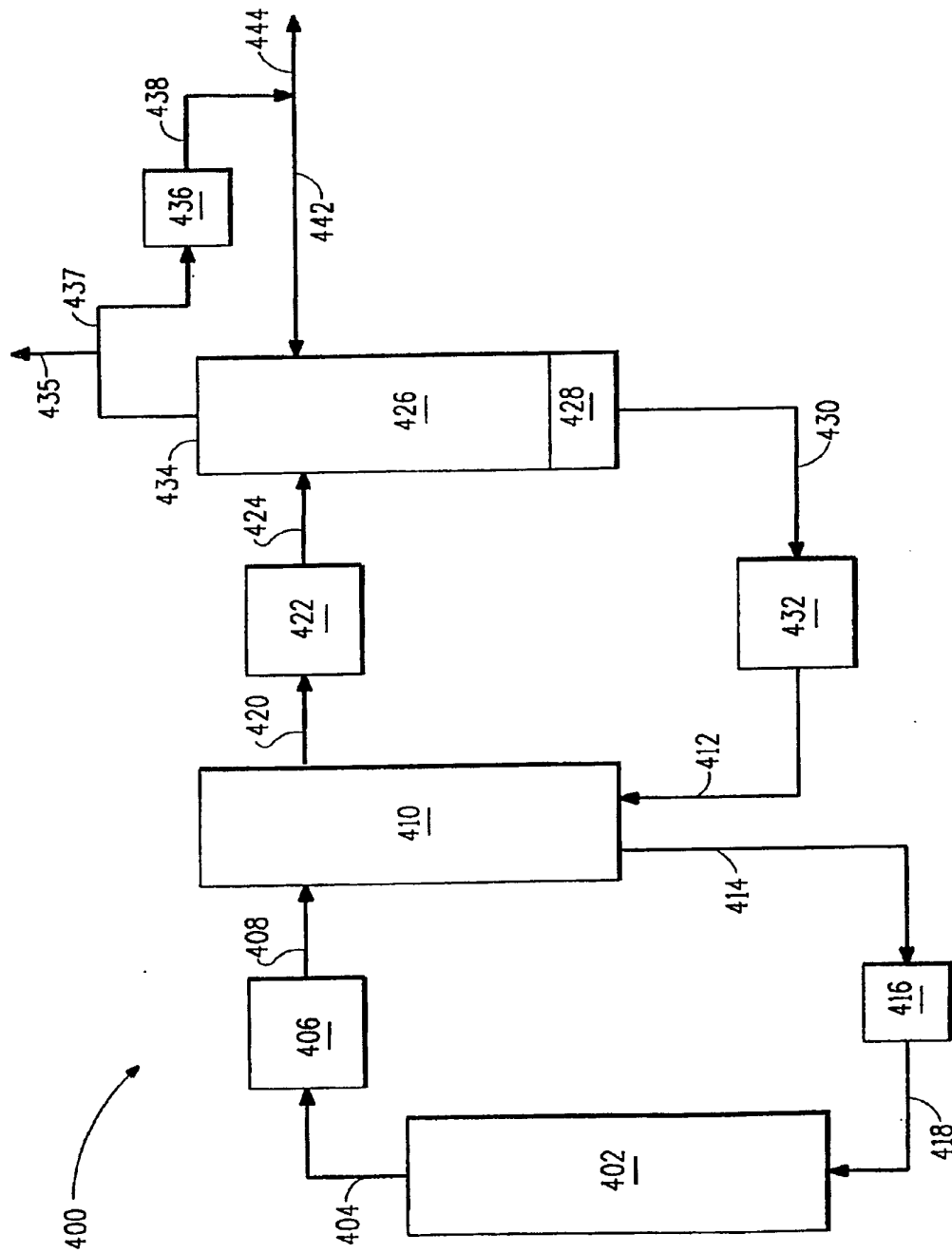


Fig.4

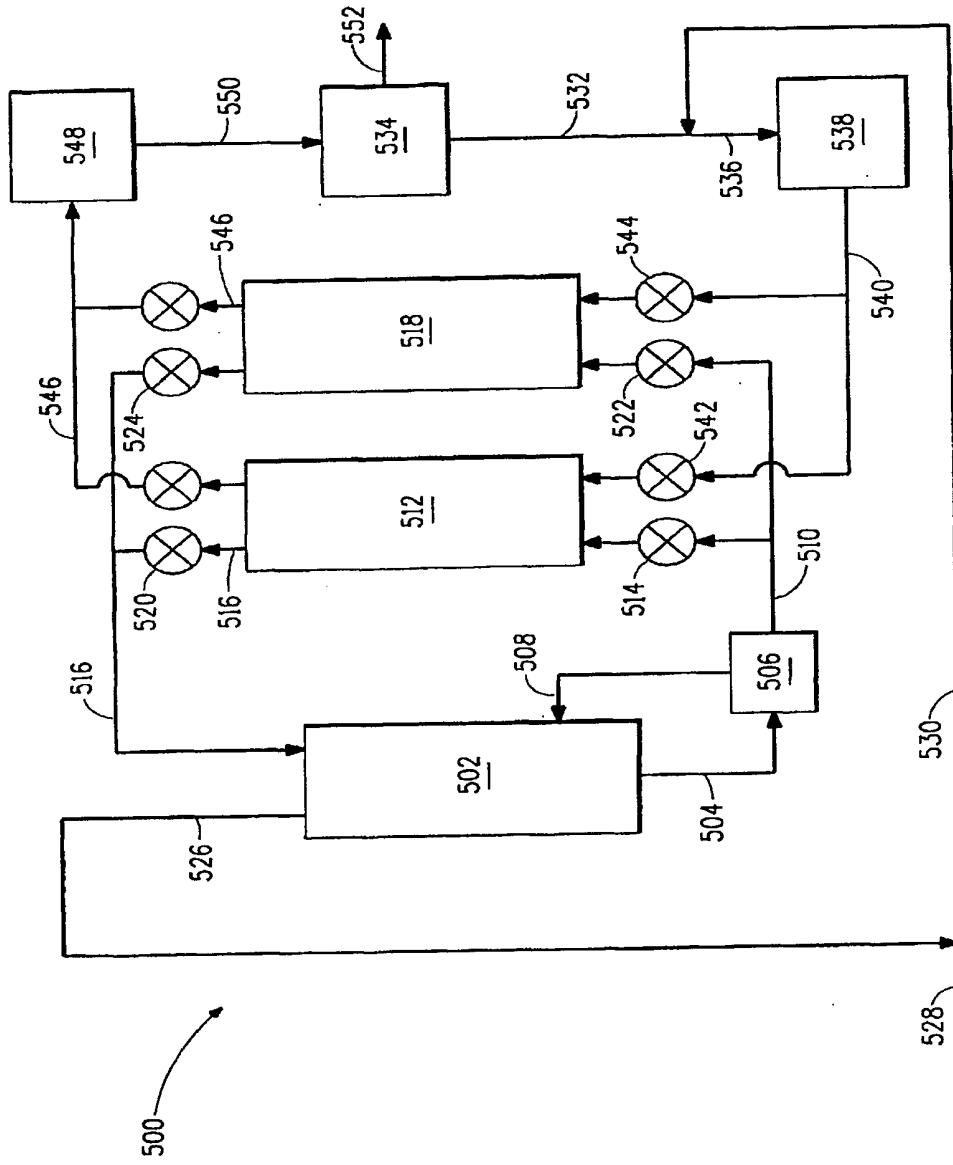
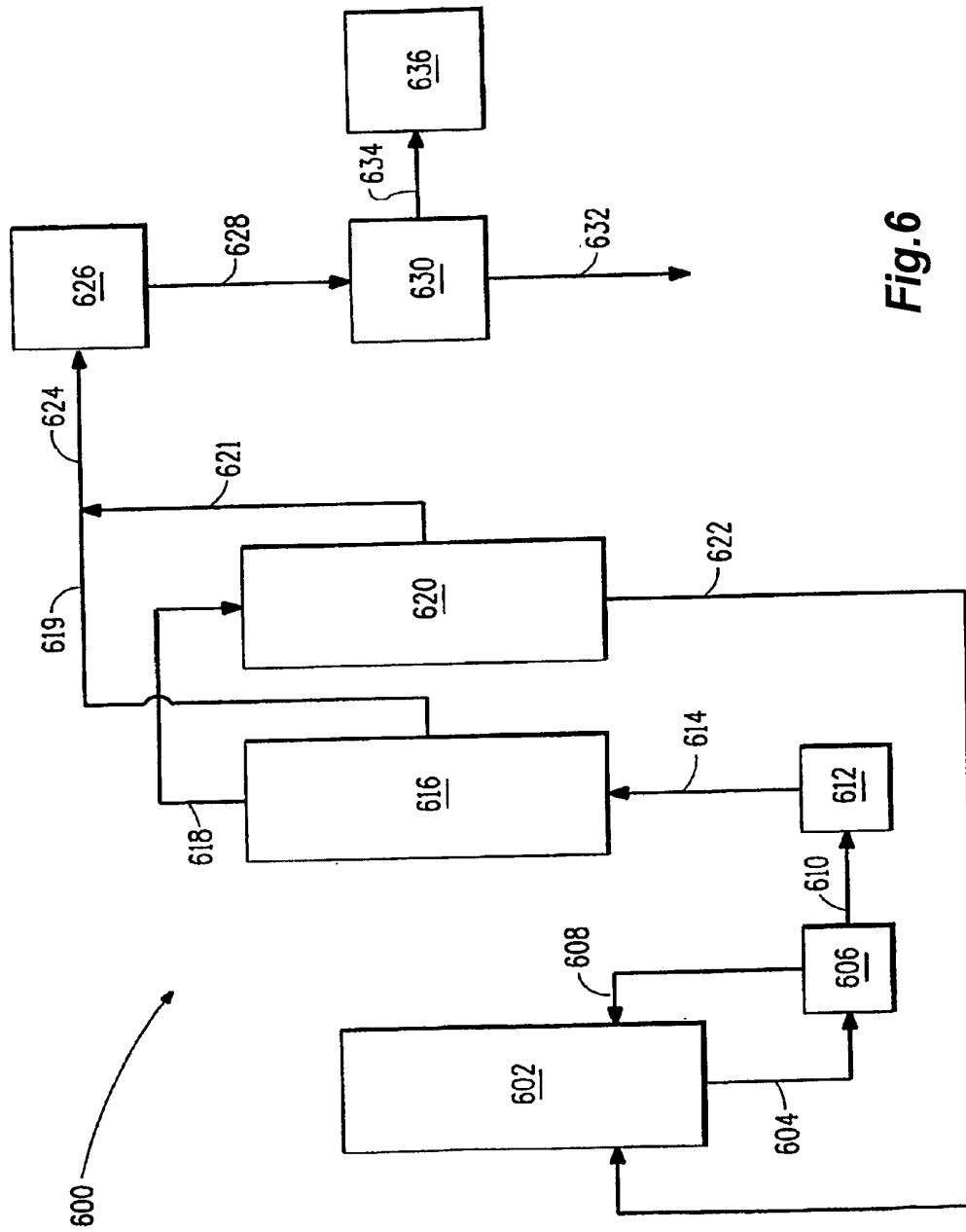


Fig.5

**Fig.6**

RESUMO**“PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO, UM
PRODUTO DE REAÇÃO, DE PELO MENOS UM ISO-OCTENO, DE PELO
MENOS UM COMPOSTO AROMÁTICO E DE PELO MENOS UM BUTIL
ALQUIL ÉTER”**

5

A presente invenção refere-se a um processo de fabricação de butenos utilizando 2-butanol seco obtido a partir de caldo de fermentação. Os butenos produzidos desta forma podem ser convertidos em isoalcanos, aromáticos alquila substituídos, iso-octanos, iso-octanóis e octil éteres que são

10

úteis em combustíveis de transporte.