



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

(11) PI 0805612-9 B1

(22) Data do Depósito: 30/12/2008

(45) Data de Concessão: 21/11/2017



(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UMA MISTURA DE N-BUTENOS ADEQUADA PARA A PRODUÇÃO DE PROPENO POR REAÇÃO DE METÁTESE COM ETENO, E, MISTURA DE N-BUTENOS

(51) Int.Cl.: C07C 1/24; C07C 11/08

(73) Titular(es): BRASKEM S.A.

(72) Inventor(es): ANTONIO LUIZ RIBEIRO DE CASTRO MORSCHBACKER; MARIA AUXILIADORA PINHO DE CARVALHO; SÉRGIO BELLO NEVES

“PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UMA MISTURA DE N-BUTENOS ADEQUADA PARA A PRODUÇÃO DE PROPENO POR REAÇÃO DE METÁTESE COM ETENO, E, MISTURA DE N-BUTENOS”

CAMPO TÉCNICO

[1] A presente invenção relata um processo de produção de butenos a partir de pelo menos uma matéria prima natural renovável. Mais especificamente, a presente invenção trata de um processo onde uma mistura de n-butenos é obtida com alta conversão e elevada seletividade, especialmente para isômeros de 2-buteno, através da reação de desidratação de 1-butanol, produzido a partir da fermentação de açúcares ou por rota química a partir do etanol, obtido a partir de matérias primas naturais renováveis, e remoção de água da corrente de produtos gerados na reação de desidratação.

[2] A mistura de n-butenos assim produzida é adequada para a produção de propeno por reação de metátese com eteno, sendo totalmente à base de carbono originário de matérias primas naturais e renováveis. Os materiais produzidos a partir desses n-butenos são capazes de capturar CO₂ da atmosfera e, quando incinerados, emitir CO₂ de origem não-fóssil.

DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

[3] Atualmente, butenos lineares ou n-butenos (1-buteno, cis-2-buteno e trans-2-buteno) e butenos ramificados (isobuteno) podem ser produzidos principalmente a partir do refino de petróleo, através da reforma com vapor ou do craqueamento catalítico, gerando uma corrente de corte C₄, que contém butanos, n-butenos, isobutenos e butadienos. Após o craqueamento, os butenos são separados, resultando em uma corrente rica em butenos. Essa corrente pode ser hidrogenada, a fim de obter 1-buteno de elevada pureza.

[4] O 1-buteno é usado, por exemplo, na polimerização de copolímeros de eteno e 1-buteno na presença de catalisadores Ziegler-Natta

ou como matéria prima para produção de 1,2-óxido de buteno ou valeraldeído.

[5] Por sua vez, o 2-butenos pode ser usado, por exemplo, na síntese de propeno através da reação conhecida como metátese, na qual o propeno é obtido a partir da troca de átomos e grupos entre moléculas de buteno e eteno, como descrito no documento US 6.075.173. Uma mistura de n-butenos, contendo 1-butenos, cis-2-butenos e trans-2-butenos também pode ser usada, com alto rendimento, para a produção de propeno via metátese. O isobutenos, contudo, não é adequado para a produção de propeno através dessa rota, uma vez que é facilmente dimerizado pelos catalisadores usualmente empregados na reação de metátese, formando produtos indesejados, que geram dificuldades na purificação do propeno obtido. Assim, freqüentemente promove-se a remoção do isobutenos da fração C4, antes de submetê-la à reação de metátese. Mais informações podem ser obtidas em “Technology for the Production of Secondary Propylene”, de Yu-Ren Chin, PEP Report – Novembro 2004, SRI Internacional, 128D.

[6] O propeno assim obtido pode ser polimerizado para produção de polipropileno, que é amplamente usado na confecção de embalagens, garrafas e fibras, entre outras aplicações. O 2-butenos pode também ser consumido na produção de alquilato de gasolina, ou ainda, como matéria prima para produção de 2-butanol e metiletilcetona.

[7] No entanto, o interesse global por produtos orgânicos de origem renovável tem crescido imensamente nos últimos anos, especialmente no caso de plásticos. O uso de produtos obtidos a partir de produtos naturais, em detrimento dos obtidos a partir de fontes fósseis de matéria prima, tem sido uma proposta cada vez mais aceita como uma forma efetiva para reduzir o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera e assim combater de modo eficaz a intensificação do

efeito estufa.

[8] Os produtos obtidos a partir de materiais naturais têm um diferencial em relação aos produtos de origem fóssil que é o seu teor de carbono renovável. O teor de carbono renovável é determinado conforme a metodologia descrita pela norma técnica ASTM D 6866-06, “Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis”.

[9] Conseqüentemente, produtos obtidos a partir de matérias primas naturais possuem a propriedade adicional de poderem ser incinerados ao final de sua vida útil, com emissão de CO₂ de origem não-fóssil para a atmosfera. O CO₂ de origem não-fóssil não contribui para o aumento do efeito estufa.

[10] Os exemplos mais conhecidos dentre os produtos industriais obtidos a partir de materiais naturais são os combustíveis de origem natural, como o bioetanol ou o biodiesel. Outras alternativas já disponíveis no mercado são os biopolímeros, como o poli-(ácido láctico) e o poli-hidroxibutirato, que podem ser obtidos a partir de fontes de açúcares. Os biopolímeros apresentam um grande potencial de crescimento, mas ainda apresentam limitações em suas propriedades e possuem um custo de produção mais elevado, o que inibe a sua aplicação de uma maneira mais disseminada. Outras informações podem ser obtidas em “Biodegradable Polymers”, Gregory M. Bohlmann, CEH, Marketing Research Report-2004, SRI International.

[11] O 1-butanol pode ser produzido diretamente por fermentação de açúcares (incluindo amido e celulose hidrolisados) através de bactérias do gênero *Clostridium*, como a espécie *Clostridium acetobutylicum*. O uso desta bactéria no processo de produção de 1-butanol por fermentação, conhecido como processo Weizmann, é conhecido há quase 100 anos. Outras rotas conhecidas para a produção de 1-butanol por

fermentação são ensinadas pelos documentos de patentes US 4.539.293 e US 5.753.474. Nos processos divulgados por estes documentos, os açúcares são primeiramente utilizados na produção de ácido butírico, que é posteriormente convertido a 1-butanol. Maiores detalhes estão descritos nos seguintes estudos: “Acetone, Isopropanol, and Butanol Production by *Clostridium beijerinckii* (syn. *Clostridium butylicum*) and *Clostridium aurantibutylicum*”, George *et al.*, Applied and Environmental Microbiology, American Society for Microbiology, 1983; “Acetone-Butanol Fermentation Revisited”, D. T. Jones *et al.*, Microbiological Reviews, American Society for Microbiology, 1986; e “Clostridia, Solvent formation”, Encyclopedia of Bioprocess Technology – Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation, Flickinger, Michael C.; Drew, Stephen W. 1999 John Wiley & Sons.

[12] Adicionalmente, o documento de patente WO2007/041269 revela um método de produção de 1-butanol por via fermentativa, com alto rendimento, por meio de bactérias recombinantes.

[13] Outra rota conhecida para a produção de 1-butanol é a rota química ensinada no documento EP 1 829 851 A1, e no artigo Tsuchida, T. *et al.*, “Direct Synthesis of n-butanol from ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite” Industrial Engineering Chemistry Research; Vol 45; Nº 25; páginas 8634-8642, nos quais o etanol é dimerizado para formação de 1-butanol na presença de catalisadores de hidroxiapatita. De modo análogo, o etanol, se obtido por fermentação de açúcares, gerará 1-butanol de origem natural renovável.

[14] Ao contrário da desidratação de etanol, propanol ou isopropanol, a desidratação de álcoois com 4 ou mais carbonos não é seletiva, sendo gerada uma gama de produtos isômeros. Como exemplo, a partir da desidratação de 1-butanol podem ser gerados 1-butenos, cis-2-butenos, trans-2-butenos e isobutenos. Outros subprodutos normalmente

formados são produtos oxigenados, como dibutiléter, butiraldeído, monóxido de carbono e dióxido de carbono, além de outros hidrocarbonetos de 1 a 3, ou 5 ou mais, carbonos.

[15] A produção de butenos a partir de 1-butanol não é empregada comercialmente até o momento. Os documentos US 2008/0015395A1 e US2008/0045754A1 descrevem processos de desidratação de 1-butanol para a produção de butenos, na presença de catalisadores ácidos. O processo conforme definido no documento US 2008/0015395A1 utiliza como matéria prima uma corrente compreendendo 1-butanol e água, enquanto o documento US2008/0045754A1 sugere o emprego de 1-butanol anidro obtido por fermentação. Os processos apresentados por esses documentos são de baixo rendimento em butenos, devido à baixa conversão e/ou baixa seletividade. Mais ainda, tais processos não incluem, dentre os seus objetivos, o aumento da seletividade para butenos específicos, mantendo-se silentes no que refere-se às frações dos diferentes butenos obtidos e os subprodutos formados. O artigo de Miller, D.N. e Kirk, R.S. (“Kinetics of the Catalytic Dehydration of Primary Alcohols”. A.I.Ch.E. Journal, Vol. 8, No. 2, páginas 183-189, 1962) apresenta a cinética de desidratação de 1-butanol, mas igualmente não cita os diferentes produtos formados.

[16] Os artigos de Macho, V. *et al* (“Dehydration of C₄ alkanols conjugated with a positional and skeletal isomerisation of the formed C₄ Alkenes”. Applied Catalysis A: General 214; 2001; 251-257. Elsevier) e Ashour, S. (“Factors affecting the activity and selectivity of alumina catalysts in the dehydration of 1-butanol”. Adsorption Science & Technology Vol. 22 nº 6; 2004) descrevem a desidratação de 1-butanol anidro em condições isotérmicas na presença de catalisadores a base de aluminas. O artigo de Ceckiewicz, S. *et al* (“Catalytic Reactivity of Phosphates with 1-Butanol, Pure and in a mixture with acetone, ethanol,

acetic acid and water”. Bull. Soc. Chim. Belg.; Vol. 96; nº 4; 1997) descreve a desidratação de 1-butanol anidro e 1-butanol em uma corrente bruta contendo outros componentes, em presença de água, ambos em condições isotérmicas, na presença de alguns catalisadores, entre os quais gama-alumina. Nesses artigos, é obtido uma mistura de produtos. Temperaturas em torno de 200°C a 250°C apresentam baixa conversão e favorecem a formação de dibutiléter, enquanto que em temperaturas entre 400°C e 470°C favorecem a formação de isobuteno. Assim, as reações descritas pelos artigos também apresentam baixa conversão e/ou baixa seletividade em n-butenos, especialmente em isômeros de 2-butenos.

[17] Outros exemplos de desidratação de álcoois são descritos na patente US 4.234.752, ou nos documentos WO 2004/078336A2 e GB576480A.

[18] Portanto, nenhuma das referências do estado da técnica descreve um processo de produção de butenos através da desidratação de 1-butanol, com alta conversão, notadamente desenvolvido para elevar a seletividade para n-butenos, especialmente isômeros de 2-buteno, minimizando a formação de isobutenos e outros produtos indesejáveis à produção de propeno por reação de metátese com eteno.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[19] Em vista do exposto, constitui um objetivo da invenção o provimento de um processo de produção de n-butenos a partir de pelo menos uma matéria prima natural renovável.

[20] Constitui um outro objetivo da invenção o provimento de um processo de produção de uma mistura de n-butenos através da desidratação de 1-butanol aquoso, obtido por fermentação de açúcares ou produzido por rota química a partir do etanol, obtido a partir de matérias primas naturais renováveis.

[21] Constitui outro objetivo da presente invenção o provimento

de um processo de produção de n-butenos simples, de baixo custo, com alta conversão e elevada seletividade, especialmente para isômeros de 2-buteno.

[22] Constitui outro objetivo da presente invenção o provimento de uma corrente contendo n-butenos, adequada para uso na produção de propeno por reação de metátese com eteno.

[23] Constitui outro objetivo o provimento de uma mistura de n-butenos, produzida a partir de matérias primas naturais e renováveis, como contendo um teor de 100% de carbono de origem renovável, conforme determinado pelo método de ensaio da norma técnica ASTM D 6866-06.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[24] A presente invenção relata um processo de produção de n-butenos, a partir de matérias primas naturais e renováveis, compreendendo: a) reação de desidratação de 1-butanol aquoso produzido por fermentação de açúcares, ou produzido por rota química a partir do etanol, obtido a partir de matérias primas naturais renováveis; e b) remoção de água da corrente de produtos gerados na reação de desidratação.

[25] O processo da presente invenção é simples, de baixo custo, e pode ser vantajosamente utilizado em locais que possuam grande disponibilidade de matérias primas naturais renováveis ricas em amido, como o milho, ricas em celulose e hemi-celulose, que estão contidas em materiais lignocelulósicos, e preferencialmente ricas em açúcares, como a cana-de-açúcar.

[26] O processo de produção da presente invenção é adequado à produção, com alto rendimento, de uma mistura de n-butenos, preferencialmente contendo mais de 50% molar de isômeros de 2-buteno, a partir de matérias primas renováveis, sendo certificado pela norma ASTM D 6866-06 como contendo 100% de carbono de origem renovável.

[27] A mistura de n-butenos rica em isômeros de 2-buteno obtida pelo processo da presente invenção é adequada para produção de propeno

por reação de metátese com eteno, preferencialmente obtido a partir da desidratação do etanol, que polimerizado, gera um polipropileno que possui a propriedade de capturar CO₂ e gerar CO₂ de origem não-fóssil ao ser incinerado após o término de sua vida útil.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[28] A presente invenção relata um processo de produção de uma mistura de n-butenos, compreendendo: a) reação de desidratação de 1-butanol de origem natural renovável, produzido por fermentação de açúcares, ou obtido por rota química a partir do etanol de origem natural renovável; e b) remoção de água da corrente de produtos gerados na reação de desidratação. O processo objeto da presente invenção é altamente seletivo, especialmente para isômeros de 2-butenos, gerando uma mistura de n-butenos adequada para a produção de propeno por reação de metátese com eteno.

[29] Ao longo do presente texto, entende-se por “açúcares” os açúcares em solução, proveniente, por exemplo, do caldo da cana-de-açúcar (contendo principalmente sacarose, glicose e frutose), podendo ainda ser utilizado hidrolisado de amido (contendo glicose) obtido do milho ou mandioca ou hidrolisado de componentes lignocelulósicos (contendo majoritariamente glicose e, em menor proporção, xilose e galactose, entre outros) obtidos de palha, bagaços e madeira.

[30] O processo empregado na produção de n-butenos da presente invenção é simples e pode ser vantajosamente empregado em locais que possuam grande disponibilidade de matérias primas naturais renováveis ricas em amido, como o milho, a batata e a mandioca, ricas em celulose e hemi-celulose, que estão contidas em materiais lignocelulósicos como a palha, o bagaço de cana e a madeira, e preferencialmente ricas em açúcares, como a cana-de-açúcar. Opcionalmente, outras matérias primas naturais renováveis podem ser utilizadas como fontes de açúcares.

[31] A produção de 1-butanol a partir do amido de milho ou da cana-de-açúcar como matéria prima é praticada há mais de 90 anos. No caso da cana, após a sua colheita, ela é embarcada em carretas na forma de toletes, sendo dirigida à usina de açúcar e/ou álcool para posterior processamento. Este processamento pode compreender os processos de moagem ou difusão, com a extração do caldo da cana com o auxílio de água e a produção do bagaço como subproduto. O caldo de cana obtido, após o devido tratamento para sua purificação, é destinado à produção de açúcar e de seus derivados, como o 1-butanol. Opcionalmente, uma solução de melaço, obtido como subproduto da produção do açúcar, também pode ser utilizada como fonte de açúcares para fermentação. A fermentação do caldo da cana-de-açúcar ou do melaço diluído é precedida por uma etapa de ajuste da concentração de açúcares e do pH do meio e de adição de nutrientes.

[32] O uso do milho como matéria prima passa por um processo ligeiramente similar ao da cana-de-açúcar. O grão do milho, rico em amido, é moído, passa por uma etapa de hidrólise formando um meio rico em glicose, no qual são adicionados nutrientes, que é então destinado à produção de 1-butanol e/ou outros produtos de fermentação.

[33] Em processos que usam materiais lignocelulósicos, como por exemplo, o bagaço e a palha da folha da cana-de-açúcar, a matéria prima passa por um processo de hidrólise mais rigoroso, podendo ser a fermentação conduzida através de microorganismos capazes de fermentar outros açúcares além da glicose.

[34] Em uma forma preferida da invenção, a matéria prima é constituída por materiais ricos em açúcares, utilizando-se na fermentação espécies do gênero *Clostridium*, tais como *C. acetobutylicum*, *C. butylicum*, *C. beijerinckii*, *C. aurantibutyricum*, *C. pasteurianum*, *C. sporogenes*, *C. cadaveris*. O 1-butanol é o produto principal desta fermentação, mas outros

componentes substanciais são também obtidos como sub-produtos, tais como acetona, iso-propanol, etanol e dióxido de carbono (CO₂). O 1-butanol assim obtido é separado e purificado por técnicas usuais de destilação.

[35] Um processo alternativo de produção de 1-butanol se dá em duas etapas, sendo a primeira a de fermentação da fonte de açúcar, que é convertida principalmente em ácido butírico e outros ácidos, pela ação de microorganismos. Na etapa subsequente, os ácidos são transferidos para um segundo estágio, que opera em condições diferenciadas, incluindo o uso de microorganismos diferentes dos utilizados na primeira etapa, com a função única de converter os ácidos a solventes (solvatogênese), produzindo 1-butanol, continuamente em um processo estável e com grande rendimento.

[36] Em uma outra alternativa, a produção de butanol ocorre por meio de fermentação, através do uso de bactérias recombinantes seletivas para 1-butanol, conforme o pedido WO 2007/041269.

[37] Em uma outra rota, 1-butanol é produzido por rota química a partir do etanol, com alta seletividade, na presença de catalisadores de hidroxiapatita. A reação é conduzida a temperaturas entre 200°C e 350°C e com tempo de residência entre 0,4 e 30 segundos. A seletividade a 1-butanol é elevada, normalmente acima de 50%. No contexto da presente invenção, o etanol é obtido preferencialmente a partir da fermentação de açúcares, gerando 1-butanol de origem natural renovável. Porém, qualquer etanol obtido a partir de matérias primas naturais renováveis é adequado para esta rota.

[38] A corrente de saída do reator de desidratação de 1-butanol é usualmente composta por uma mistura de componentes, podendo compreender: 1-butenos, éter dibutílico, cis-2-butenos, trans-2-butenos, isobutenos, butiraldeído, ácido butírico, além de outros hidrocarbonetos, CO, CO₂ e água.

[39] A reação de desidratação de 1-butanol da presente invenção utiliza 1-butanol aquoso como matéria prima para obter uma mistura de n-butenos, especialmente rica em isômeros de 2-buteno, com seletividade molar igual ou superior a 95% para n-butenos, calculada em base anidra (excluindo-se o teor de água encontrado na corrente de saída da reação de desidratação). Tal reação é conduzida em reator adiabático de leito fixo ou fluidizado, sendo a carga pré-aquecida. Como a reação de desidratação é endotérmica, a temperatura inicial da corrente de alimentação sofre redução dentro do reator. A reação ocorre com tempos de residência que variam preferencialmente entre 10 e 240 segundos, mais preferencialmente entre 60 e 150 segundos, e temperaturas iniciais de alimentação do reator variando entre 380°C e 500°C, preferencialmente entre 400°C e 480°C. A mistura obtida contém, na forma preferencial, mais de 50% molar, e mais preferencialmente acima de 60% molar, em base anidra, de isômeros de 2-buteno.

[40] A conversão do 1-butanol no processo da presente invenção é igual ou superior a 95%, preferencialmente igual ou superior a 98%. A pequena quantidade de 1-butanol eventualmente não reagida pode ser recuperada e recirculada para a alimentação do reator de desidratação.

[41] A reação de desidratação de acordo com a presente invenção ocorre na presença de catalisadores de baixa acidez, tais como: alumina, incluindo gama-alumina, sílica, sílica-alumina, zeólitas, e outros óxidos metálicos, como, por exemplo, aqueles de titânio, tungstênio ou zircônio. Os catalisadores preferidos dessa invenção são alumina, mais especificamente gama-alumina, sílica, sílica-alumina e zeólitas.

[42] O 1-butanol é alimentado no reator de desidratação na presença de, no mínimo, 1% (em peso) de água. A água presente na corrente de entrada do reator de desidratação promove a manutenção do calor no interior do reator e, juntamente com as demais condições

processuais consideradas essenciais para a presente invenção (reator adiabático de leito fixo ou fluidizado, tipo de catalisador e faixa de temperatura), aumenta a seletividade da reação para a mistura de n-butenos, especialmente isômeros de 2-butenos. O percentual de água presente na corrente de entrada do reator da presente invenção pode variar entre 1% e 90% (em peso), preferencialmente variando de 5% a 85% (em peso), mais preferencialmente de 8% a 70% (em peso). Como a água e o 1-butanol são parcialmente miscíveis, a vaporização dos dois componentes pode ser feita separadamente e seus vapores misturados após a vaporização. Uma outra alternativa consiste na vaporização em conjunto dos dois componentes, preferencialmente mantendo-se a proporção entre eles dentro do limite de solubilidade.

[43] Na presente invenção, a reação de desidratação pode, opcionalmente, ser realizada com mais de um reator, em um arranjo em série ou em paralelo. A configuração com mais de um reator permite a interrupção de operação de um deles para manutenção ou troca de leito, promovendo a continuidade do processo, sem interferir no desempenho dos demais. O seqüenciamento de dois ou mais reatores pode contar com uma carga adicional entre os reatores.

[44] A pressão no interior do reator pode variar entre 1 bar e 20 bar, desde que seja suficiente para manter os componentes dentro do reator em fase gás.

[45] Os sub-produtos indesejáveis gerados na desidratação do 1-butanol, sendo vantajosamente produzidos em baixas quantidades de acordo com o processo da presente invenção, dispensam o uso de processos complexos e dispendiosos de purificação, como a adsorção. Especificamente para a reação de metátese, o isobuteno representa um sub-produto notadamente indesejado, enquanto o éter dibutílico, o ácido butírico, o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, e o butiraldeído

são considerados venenos catalíticos.

[46] O teor de isobuteno observado na corrente de saída do processo de desidratação da presente invenção é inferior a 1% molar, em base anidra, sendo preferencialmente inferior a 0,05% molar. Os demais sub-produtos (éter dibutílico, ácido butírico, monóxido de carbono, dióxido de carbono e butiraldeído) são encontrados em teores inferiores a 5ppm, igualmente em base anidra.

[47] Sendo assim, de acordo com a presente invenção, a corrente de saída da reação de desidratação do 1-butanol é conduzida a um processo simples de remoção de água, deste modo já gerando uma mistura de n-butenos adequada para a produção de propeno por reação de metátese com eteno. O processo de remoção de água conforme a presente invenção compreende qualquer método capaz de promover a redução do teor de água do meio a um valor desejado, tal como sílica gel, condensação simples, condensação a baixa temperatura, secagem com leito de peneira molecular, cristalização, entre outros. Preferencialmente, o processo de remoção de água da presente invenção consiste em um processo de condensação seguido por um processo de secagem (idealmente com leito de peneira molecular). O teor de água presente na mistura de n-butenos produzida conforme a presente invenção, após o processo de remoção de água da corrente de saída da reação de desidratação do 1-butanol, é preferencialmente igual ou menor do que 80ppm, sendo mais preferencialmente inferior a 10ppm.

[48] Opcionalmente, o processo de purificação da presente invenção pode ainda compreender um ou mais dentre: lavagem com água, lavagem alcalina e destilação, para remoção de ácidos, como o ácido butírico, e compostos polares, hidrocarbonetos, além de monóxido de carbono e dióxido de carbono.

[49] Muito embora o emprego de processos mais complexos de

purificação seja possível no tratamento dos sub-produtos indesejáveis gerados conforme a presente invenção, tais processos complexos de purificação são desnecessários e excessivos, tendo em vista que a desidratação de 1-butanol, conduzida de acordo com a presente invenção, já resulta em uma corrente rica em n-butenos, especialmente isômeros de 2-butenos, contendo baixas quantidade de isobutenos e outros produtos indesejáveis à produção de propeno por reação de metátese com eteno.

[50] A mistura de n-butenos rica em isômeros de 2-butenos, produzida a partir do referido processo, apresenta 100% de carbono de origem natural renovável, conforme determinado pelo método de ensaio da Norma ASTM D 6866-06.

[51] Outro aspecto relevante da presente invenção compreende a produção maximizada de isômeros de 2-butenos, preferencialmente uma corrente com mais de 50% molar de isômeros de 2-butenos, e ainda mais preferencialmente mais de 60% molar de isômeros de 2-butenos, para ser utilizada na produção de propeno por reação de metátese com eteno, preferencialmente obtido a partir da desidratação do etanol, que polimerizado, gera um polipropileno possuindo a propriedade de capturar CO₂ da atmosfera e gerar CO₂ de origem não-fóssil ao ser incinerado após o término de sua vida útil.

EXEMPLOS

[52] Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção e demonstrar os avanços técnicos obtidos, são apresentados a seguir exemplos, cujos resultados constam da TABELA 1, na qual os Exemplos 1 e 2 representam a produção de butenos por desidratação de 1-butanol utilizando as condições do estado da técnica e os Exemplos 3 e 4 representam o processo da presente invenção.

EXEMPLOS 1 e 2 (EXEMPLOS COMPARATIVOS)

[53] O caldo obtido pelo esmagamento de cana-de-açúcar, depois

de submetido a tratamento de filtragem, lavagem da torta e ajuste de pH, foi alimentado em dornas de fermentação pelo processo de batelada alimentada na presença de um inóculo de *Clostridium Acetobutylicum*. Após o término da fermentação, foi produzido um mosto fermentado contendo, em peso, 1,2% de 1-butanol, 0,6% de acetona e 0,2% de etanol, o qual foi destilado a fim de obter 1-butanol com 99,2% de pureza e 0,4% de água.

[54] O 1-butanol assim produzido foi então vaporizado, pré-aquecido até à temperatura de reação, conforme a Tabela 1, e alimentado em um sistema de desidratação composto por um reator isotérmico tubular contendo, no interior de seus tubos, gama-alumina como catalisador na forma de cilindros de 1,6 mm de diâmetro. A temperatura da reação foi mantida através do aquecimento do lado externo dos tubos. O tempo de residência nos reatores foi de 30 segundos.

[55] A corrente gasosa na saída dos reatores foi analisada e apresentou os resultados contidos na Tabela 1, em função da temperatura de reação. As conversões e as seletividades apresentadas na Tabela 1 encontram-se representadas em base molar anidra, já que a água foi expurgada antes das medições e realização dos cálculos.

EXEMPLOS 3 E 4 (EXEMPLOS DA PRESENTE INVENÇÃO)

[56] Nestes exemplos, foi utilizado o mesmo 1-butanol obtido nos Exemplos Comparativos 1 e 2, acrescido de água, de modo que a mistura de alimentação do reator do Exemplo 3 compreende 40% em peso de 1-butanol e 60% em peso de água, enquanto a mistura do Exemplo 4 compreende 90% em peso de butanol e 10% em peso água.

[57] A mistura foi vaporizada, pré-aquecida até a temperatura de alimentação no reator, conforme a Tabela 1, e alimentada em um sistema de desidratação com um reator adiabático de leito fixo contendo, como catalisador, a mesma gama-alumina dos Exemplos comparativos 1 e 2, na

forma de cilindros de 1,6 mm de diâmetro. As temperaturas constantes da Tabela 1, referentes aos Exemplos 3 e 4, representam as temperaturas iniciais de alimentação do reator, já que a temperatura do interior do reator decaiu ao longo do leito catalítico em decorrência do caráter endotérmico da reação. A temperatura final no reator do Exemplo 3 foi de 350°C e do reator do Exemplo 4 foi de 340°C. O tempo de residência nos reatores nestes dois exemplos foi de 90 segundos.

[58] A corrente gasosa na saída dos reatores foi analisada e apresentou os resultados apresentados na Tabela 1, em função da temperatura de reação. Novamente, as conversões e as seletividades apresentadas na Tabela 1 encontram-se representadas em base molar anidra, já que a água foi expurgada antes das medições e realização dos cálculos.

TABELA 1

Exemplo No.	T (°C)	Conversão 1-butanol	Seletividade (%)					
			n-butenos		isobuteno	outros hidrocarbonetos	éter-dibutílico	CO + CO ₂
			1-buteno	cis + trans 2-butenos				
1 (comp.)	250	62%	21	35	6	1	35	2
2 (comp.)	450	97%	16	39	25	3	10	7
3	430	98%	36	62	0,5	1,5	<0,1	<0,1
4	470	98%	26	71	0,4	2,6	<0,1	<0,1

[59] O resultado do Exemplo Comparativo 1, realizado à temperatura mais baixa, apresenta baixa conversão, isobuteno em quantidades razoáveis e éter dibutílico em quantidades elevadas. O

resultado do Exemplo Comparativo 2, realizado à temperatura mais elevada, apresenta grande formação de isobuteno (não desejado), além de monóxido de carbono, dióxido de carbono e éter dibutílico (venenos catalíticos) em níveis expressivos. Estes resultados comprovam os baixos rendimentos e seletividades obtidos nas condições de reação descritas pelo estado da técnica.

[60] Os resultados dos Exemplos 3 e 4, conforme a presente invenção, apresentam seletividades bem superiores às obtidas nas condições de reação descritas pelo estado da técnica, mantendo-se elevada conversão e, conseqüentemente, elevado rendimento (conversão x seletividade).

[61] Os produtos dos exemplos representativos da presente invenção constituem misturas de n-butenos com mais de 95% de rendimento, pureza após remoção da água superior a 97% em n-butenos e com teores de dibutiléter, CO e CO₂ inferiores a 5ppm, o que é adequado à utilização como matéria prima em uma reação de metátese.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção de uma mistura de n-butenos com teor de isobutenos entre 0% e 1% molar para a produção de propeno por reação de metátese com eteno, caracterizado pelo fato de compreender:

a) reação de desidratação de 1-butanol de origem natural renovável com rendimentos de conversão entre 95% e 100%, alimentado a um reator adiabático de leito fixo ou fluidizado, na presença de 1% a 90% em peso de água, em que a reação é conduzida com catalisadores de baixa acidez e temperaturas de alimentação variando entre 380°C e 500°C; e

b) remoção de água da corrente de produtos gerados na reação de desidratação.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o 1-butanol é alimentado ao reator de desidratação na presença de 5% a 85% em peso de água.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o 1-butanol é alimentado ao reator de desidratação na presença de 8% a 70% em peso de água.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a vaporização do 1-butanol e da água é feita separadamente e seus vapores são misturados após a vaporização, sendo conduzidos ao reator de desidratação.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o 1-butanol e a água são vaporizados em conjunto.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a temperatura de alimentação no reator de desidratação varia entre 400°C e 480°C.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o catalisador de baixa acidez é selecionado dentre alumina, sílica, sílica-alumina e zeólitas.

8. Processo, de acordo a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o catalisador é gama-alumina.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a reação de desidratação ocorre com tempo de residência que varia entre 10 e 240 segundos.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o tempo de residência varia entre 60 e 150 segundos.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a pressão no interior do reator de desidratação varia entre 1 bar e 20 bar.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato da desidratação ser realizada com mais de um reator, em um arranjo em série ou em paralelo.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o 1-butanol é produzido por fermentação de açúcares.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o 1-butanol é obtido por rota química a partir do etanol de origem natural renovável.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o etanol é obtido por fermentação de açúcares.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de apresentar seletividade molar igual ou superior a 95% para n-butenos, calculada em base anidra.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de a seletividade molar para isômeros de 2-buteno ser de mais de 50% molar, em base anidra.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de a seletividade para isômeros de 2-buteno ser superior a 60% molar, em base anidra.

19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que a conversão do 1-butanol é igual ou superior a 95%.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o 1-butanol não reagido é recuperado e recirculado para a alimentação do reator de desidratação.

21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de o teor de isobuteno observado na corrente de saída da reação de desidratação do 1-butanol é inferior a 1% molar, em base anidra.

22. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de que o teor dos subprodutos éter dibutílico, ácido butírico, monóxido de carbono, dióxido de carbono e butiraldeído encontrado na corrente de saída da reação de desidratação do 1-butanol é inferior a 5ppm, em base anidra.

23. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, caracterizado pelo fato de que a remoção de água da

corrente de produtos gerados na reação de desidratação consiste em condensação e secagem com peneira molecular.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 23, caracterizado pelo fato de que o teor de água presente na mistura de n-butenos, após a remoção de água da corrente de produtos gerados na reação de desidratação do 1-butanol, é igual ou menor do que 80ppm.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o teor de água é inferior a 10ppm.

26. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizado pelo fato de que ainda compreende um processo de purificação compreendendo um ou mais dentre: lavagem com água, lavagem alcalina e destilação.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o eteno empregado na reação de metátese é obtido a partir da desidratação do etanol.

28. Mistura de n-butenos, produzida pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 27, caracterizada pelo fato de apresentar 100% de carbono de origem natural renovável, conforme determinado pelo método de ensaio da Norma ASTM D 6866-06.

29. Mistura, de acordo com a reivindicação 28, caracterizada pelo fato de apresentar, no mínimo, 95% molar de n-butenos.

30. Mistura, de acordo com a reivindicação 29, caracterizada pelo fato de apresentar mais de 50% molar de isômeros de 2-butenos.

31. Mistura, de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de apresentar mais de 60% molar de isômeros de 2-butenos.

RESUMO

“PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UMA MISTURA DE N-BUTENOS ADEQUADA PARA A PRODUÇÃO DE PROPENO POR REAÇÃO DE METÁTESE COM ETENO, E, MISTURA DE N-BUTENOS”

A presente invenção refere-se a um processo de produção de uma mistura de n-butenos, a partir de pelo menos uma matéria prima natural renovável. Mais especificamente, a presente invenção trata de um processo onde uma mistura de n-butenos é obtida com alta conversão e alta seletividade, especialmente para isômeros de 2-buteno, através da reação de desidratação de 1-butanol, produzido a partir da fermentação de açúcares ou por rota química a partir do etanol, obtido a partir de matérias primas naturais renováveis, e remoção de água da corrente de produtos gerados na reação de desidratação. A mistura de n-butenos assim produzida é adequada para a produção de propeno por reação de metátese com eteno, sendo totalmente à base de carbono originário de matérias primas naturais e renováveis. Os materiais produzidos a partir desses n-butenos são capazes de capturar CO₂ da atmosfera e, quando incinerados, emitir CO₂ de origem não-fóssil.