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

(21) PI 0815408-2 A2

(22) Data do Depósito: 05/12/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 04/08/2020

(54) Título: PROCESSO INTEGRADO PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE ETILENO E BUTILENO, COPOLÍMERO DE ETILENO E BUTILENO, E, USO DE ETILENO E 1-BUTILENO.

(51) Int. Cl.: C08F 210/16.

(30) Prioridade Unionista: 05/12/2007 BR PI0704605-7.

(71) Depositante(es): BRASKEM S.A..

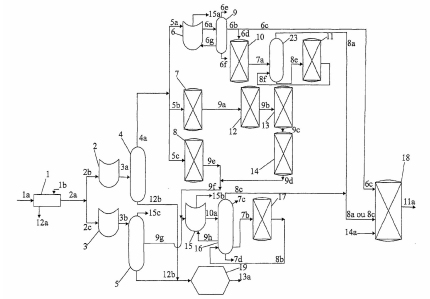
(72) Inventor(es): ANTONIO LUIZ RIBEIRO DE CASTRO MORSCHBACKER.

(86) Pedido PCT: PCT BR2008000372 de 05/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/070858 de 11/06/2009

(85) Data da Fase Nacional: 12/02/2010

(57) Resumo: PROCESSO INTEGRADO PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE ETILENO E BUTILENO, COPOLÍMERO DE ETILENO E BUTILENO, E, USO DE ETILENO E 1-BUTILENO A presente invenção se refere a processos integrados de produção de copolímeros de etileno e butileno a partir de pelo menos uma matéria-prima natural renovável. Mais especificamente, a presente invenção trata de processos onde o monômero de etileno, utilizado na polimerização para produção de um copolímero de etileno e 1-butileno, como o comonômero, é obtido através da reação de desidratação de etanol produzido a partir da fermentação de açúcares, e o 1-butileno é obtido através de pelo menos uma das seguintes reações: (i) reação de desidratação do 1-butanol produzido diretamente por fermentação de açúcares; (ii) reação de desidratação do 1-butanol produzido por rota química a partir do etanol obtido por fermentação de açúcares; e/ou (iii) reação de dimerização de etileno proveniente da etapa de. desidratação do etanol obtido a partir da fermentação de açúcares, e posterior reação de isomerização dos isômeros de 2-butileno formados. O copolímero de etileno-butileno assim produzido é completamente baseado em átomos de carbono originados de matérias primas naturais renováveis e, durante incineração é produzido CO2 de uma origem não fóssil.



"PROCESSO INTEGRADO PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE ETILENO E BUTILENO, COPOLÍMERO DE ETILENO E BUTILENO, E, USOS DE ETILENO E 1-BUTILENO E DE COPOLÍMEROS DE ETILENO E 1-BUTILENO"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a processos integrados de produção de copolímeros de etileno e butileno a partir de pelo menos uma matéria-prima natural renovável. Mais especificamente, a presente invenção trata de processos onde o monômero de etileno, utilizado na polimerização para produção de um copolímero de etileno e 1-butileno, como o comonômero, é obtido através da reação de desidratação de etanol produzido a partir da fermentação de açúcares, e o 1-butileno é obtido através de pelo menos uma das seguintes reações: (i) reação de desidratação do 1-butanol produzido diretamente por fermentação de açúcares; (ii) reação de desidratação do 1-butanol produzido por rota química a partir do etanol obtido por fermentação de açúcares; e/ou (iii) reação de dimerização de etileno proveniente da etapa de desidratação do etanol obtido a partir da fermentação de açúcares, e posterior reação de isomerização dos isômeros de 2-butileno formados.

O copolímero de etileno e butileno assim produzido é totalmente composto de carbono originário de matérias-primas naturais renováveis e ao ser incinerado emite CO_2 de origem não-fóssil.

DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

Os diversos tipos de polietilenos representam a resina termoplástica de maior produção e utilização em todo o mundo. Eles são obtidos através da homopolimerização do etileno ou da copolimerização do etileno com pelo menos um comonômero, sendo os mais utilizados o 1-butileno, o 1-hexeno e o 1-octeno (LLDPE, Andrea Borruso, CEH -2007, Chemical Economics Handbook-SRI International).

Um dos mais importantes polietilenos é o polietileno de baixa

densidade linear (PEBDL). Porém, existem também copolímeros de alta densidade, média densidade e de densidade muito baixa.

O PEBDL possui uma ampla gama de aplicações, especialmente na produção de embalagens flexíveis. Dentre os principais usos estão a produção de filmes para fardos, sacaria industrial, absorventes higiênicos, embalagens para frigoríficos e uma série de outros produtos com uma ampla variedade.

Por sua vez, de forma exemplificativa, os polietilenos de alta densidade encontram aplicação em filmes e na conformação de peças moldadas por sopro e por injeção; os polietilenos de média densidade são usados no processo industrial de transformação de termoplásticos conhecido por "rotomoldagem"; enquanto os polietilenos de muito baixa densidade são empregados no revestimento de embalagens cartonadas e em camadas de adesão.

O etileno é uma olefina produzida principalmente como subproduto do refino de petróleo, através da reforma com vapor ou do craqueamento catalítico. Uma outra rota empregada na produção de etileno consiste na recuperação e desidrogenação do etano contido no gás natural.

O 1-butileno é também uma olefina, cuja produção é igualmente proveniente de derivados de petróleo.

As rotas convencionalmente utilizadas para a produção destas duas olefinas são avaliadas nos seguintes estudos: "Ethylene", de Michael T. Devanney, CEH Marketing Research Report–2005, SRI International, e "Butylenes", Edward R. Sporcic, Masahiro Yoneyama, Koon-Ling Ring, CEH, Marketing Research Report–2005, SRI International.

Por sua vez, 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 como 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.

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 através da 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".

Além disso, os produtos obtidos a partir de matérias-primas naturais possuem como propriedade adicional o fato de que poderão ser incinerados ao final de sua vida útil, emitindo CO_2 de origem não fóssil.

Os exemplos mais conhecidos dentre os produtos industriais obtidos a partir de materiais naturais são os combustíveis de origem natural, tais como o bioetanol e o biodiesel. Outras alternativas já disponíveis no mercado são os biopolímeros, como o poli-(ácido lático) e o poli-hidróxi-butirato, 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. Maiores informações podem ser obtidas em "Biodegradable Polymers", Gregory M. Bohlmann, CEH, Marketing Research Report-2004, SRI International.

O etanol de origem biológica, conhecido como bioetanol, é obtido pela fermentação dos açúcares existentes em culturas, tais como a cana-de-açúcar e a beterraba, ou do amido hidrolisado derivado de culturas como o milho. Uma alternativa atualmente em desenvolvimento é o uso de hidrolisados de celulose e hemi-celulose, contidos em diversos tipos de subprodutos agrícolas, tais como a palha e o bagaço de cana. Esta

fermentação ocorre na presença de diversos microorganismos sendo o principal deles a levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

Outro álcool primário, o 1-butanol, também pode ser produzido diretamente por fermentação de açúcares (incluindo amido e celulose) 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 Weiizmann, é conhecido há quase 100 anos.

Outras rotas químicas conhecidas para a produção de 1-butanol estão ensinadas nas patentes US 4.539.293 e US 5.753.474. Nos processos descritos nessas patentes, os açúcares são primeiramente utilizados na produção de ácido butírico, que é posteriormente convertido a 1-butanol. Outros produtos obtidos comercialmente por fermentação são, por exemplo, o ácido lático, a acetona, e até mesmo alguns polímeros, tais como os poli-hidróxi-alcanoatos.

A produção de etileno a partir da desidratação do etanol é um processo amplamente conhecido e que foi explorado comercialmente em algumas poucas unidades industriais. Neste processo, o etanol é transformado em etileno através de uma reação catalítica a temperaturas normalmente acima de 300°C. Uma grande diversidade de catalisadores pode ser utilizada com este fim, mas o tipo mais empregado é constituído por gama-alumina com elevada área superficial específica. Maiores detalhes sobre esta tecnologia podem ser obtidos no estudo "Ethylene from Ethanol", Harold W. Scheeline and Ryoji Itoh, PEP Review 79-3-4, January 1980, SRI International, nas patentes US 4.232.179, US 4.234.752, US 4.396.789 e US 4.529.827, e no pedido de patente WO 2004/078336.

A produção de butilenos a partir de 1-butanol não é empregada comercialmente até o momento. Os documentos US 2008/0015395A1 e US2008/0045754A1 descrevem a produção de uma mistura de butilenos na

presença catalisadores ácidos, porém sem informar os isômeros de butilenos obtidos. Além disso, os processos apresentados por esses documentos são de baixo rendimento em butilenos, devido à baixa conversão e/ou baixa seletividade, sem relatar, contudo, os subprodutos formados.

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 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 em presença de água, em condições isotérmicas, na presença de alguns catalisadores, entre os quais gama alumina. Nesses artigos, são obtidos uma mistura de produtos. Temperaturas em torno de 200°C a 250°C apresentam baixa conversão e favorecem a formação de dibutil-éter, enquanto que em temperaturas entre 400°C e 470°C favorecem a formação de isobutileno. Assim, as reações descritas pelos artigos também apresentam baixa conversão e/ou baixa seletividade a n-butilenos.

Outros exemplos de desidratação de álcoois são descritos na patente US 4.234.752, nos documentos WO 2004/078336A2 e GB 576480A.

No entanto, apesar dos inúmeros avanços realizados na área de biopolímeros, não existe, até o presente momento, nenhum documento que descreva a produção de um copolímero de etileno e butileno a partir da polimerização de etileno e 1-butileno integralmente produzidos a partir de pelo menos uma matéria-prima natural renovável. Os biopolietilenos assim produzidos apresentam baixo custo de produção e propriedades

comprovadamente adequadas para uma imensa variedade de aplicações.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

Em vista do exposto, constitui um objetivo da invenção o provimento de processos integrados de produção de um copolímero de etileno e butileno, em que ambos os monômeros são obtidos integralmente a partir de pelo menos uma matéria-prima natural renovável.

Constitui um outro objetivo da invenção o provimento de processos de produção de um copolímero de etileno e butileno, que utilizam 1-butileno como o comonômero, onde o etileno é obtido a partir da reação de desidratação de etanol produzido por fermentação de açúcares, e o 1-butileno é obtido através de pelo menos uma das seguintes reações: (i) reação de desidratação do 1-butanol produzido diretamente por fermentação de açúcares; (ii) reação de desidratação do 1-butanol produzido por rota química a partir do etanol obtido por fermentação de açúcares; e/ou (iii) reação de dimerização de etileno proveniente da etapa de desidratação do etanol obtido a partir da fermentação de açúcares, e posterior reação de isomerização dos isômeros de 2-butileno formados.

Constitui outro objetivo da presente invenção o provimento de processos de produção de copolímeros de etileno e butileno, aonde o produto de qualquer uma das reações i, ii, iii acima citadas, é submetido ao processo de separação do 1-butileno dos isômeros 2-butilenos, isobutileno, éter dibutílico, CO, CO_2, e outros eventuais impurezas, seguido de posterior reação de isomerização seletiva de *cis* 2-butileno e *trans* 2-butileno para 1-butileno.

Constitui um outro objetivo da presente invenção o provimento de processos de produção de copolímeros de etileno e butileno, os quais por serem totalmente integrados são de baixo custo, de operação simples, e versáteis devido às alternativas e às interligações entre suas etapas. Os novos processos integrados têm um alto aproveitamento energético e de

material, e em decorrência disso se atingem elevadas produtividades.

Constitui um outro objetivo da presente invenção o provimento de copolímeros de etileno e butileno, como comonômero, produzidos integralmente a partir de matérias-primas naturais renováveis, e que terão um teor de 100% de carbono de origem renovável, conforme certificação conferida pelo método de determinação descrito na Norma Técnica ASTM D 6866-06.

Constitui um outro objetivo da presente invenção o uso de etileno e 1-butileno originários apenas de fontes de carbono naturais renováveis, para a produção de copolímeros de etileno. Como conseqüência, o copolímero de etileno e butileno da presente invenção possui a propriedade adicional de gerar CO_2 de origem não fóssil ao ser incinerado.

Os produtos obtidos a partir da presente invenção, ao longo de seu ciclo de vida, favorecem a redução da emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, que normalmente são gerados pela incineração de materiais poliméricos de origem fóssil.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a processos integrados de produção de copolímeros de etileno e butileno, que utilizam o 1-butileno como comonômero, e nos quais o etileno e o 1-butileno são obtidos a partir de matérias-primas renováveis.

Os processos de obtenção dos biocopolímeros de etileno e butileno da presente invenção são simples, de baixo custo, e podem ser vantajosamente empregados em locais que possuam grande disponibilidade de matérias-primas naturais renováveis, ricas em amido, como o caso do milho, ou ricas em celulose e hemi-celulose, que estão contidas em materiais lignocelulósicos, e/ou, preferencialmente, ricas em açúcares, como a cana-de-açúcar.

O etileno empregado na presente invenção é obtido a partir da

desidratação do seu respectivo álcool, o etanol, obtido por via fermentativa. Já o comonômero 1-butileno pode ser obtido através de pelo menos uma das seguintes etapas: (i) desidratar o 1-butanol produzido diretamente por fermentação de açúcares; (ii) desidratar o 1-butanol produzido por rota química a partir do etanol obtido por fermentação de açúcares; e/ou (iii) dimerizar o etileno proveniente da etapa de desidratação do etanol obtido por fermentação de açúcares, e posteriormente isomerizar os isômeros de 2-butileno formados.

Os processos integrados da presente invenção se caracterizam também por apresentarem no balanço global um alto aproveitamento energético e de material, e uma elevada produtividade.

Produtos orgânicos feitos de matérias-primas renováveis, como, por exemplo, os copolímeros da presente invenção, são uma forma efetiva de contribuir para a redução da quantidade de CO_2 da atmosfera, caso estes produtos poliméricos sejam incinerados após o fim de sua vida útil.

O copolímero de etileno e butileno da presente invenção é obtido a partir da polimerização dos referidos monômeros, na presença de um catalisador do tipo Ziegler-Natta, ou de um catalisador do tipo metaloceno, entre outros.

Os processos de produção de copolímeros de fontes renováveis da presente invenção englobam etapas de produção de etileno e 1-butileno com baixo custo, partindo-se de matérias-primas renováveis. O uso desses monômeros na produção de copolímeros de etileno e butileno de acordo com a presente invenção conduz à obtenção de um biocopolímero que foi certificado pela metodologia de determinação da Norma Técnica ASTM D 6866-06, como apresentando um teor de carbono de 100% de origem renovável.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As vantagens e características da presente invenção ficarão

mais evidentes através da descrição de concretizações preferidas, dadas a título de exemplo e não de limitação, e das figuras que a elas se referem, nas quais:

A Figura 1 mostra uma planta integrada simplificada de um dos processos de produção de biocopolímero de etileno e butileno do presente pedido de patente, por exemplo, a partir de cana-de-açúcar, onde o etanol e o 1-butanol são desidratados em etapas separadas.

A Figura 2 mostra uma planta integrada simplificada de um outro processo de produção de biocopolímero de etileno e butileno do presente pedido de patente, por exemplo, a partir de cana-de-açúcar, onde são desidratados, concomitantemente, o etanol e o 1-butanol.

A Figura 3 mostra o Espectro de Infravermelho referente à amostra do copolímero obtido para o Exemplo da Presente Invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção relata processos de produção integrada de um copolímero de etileno e butileno, no qual o monômero de etileno é obtido a partir da reação de desidratação de seu respectivo álcool, o etanol, que por sua vez é produzido por fermentação de açúcares; e o comonômero de 1-butileno é obtido através de pelo menos uma das seguintes reações: (i) desidratação do 1-butanol produzido diretamente por fermentação de açúcares; (ii) desidratação do 1-butanol produzido por rota química a partir do etanol obtido por fermentação de açúcares; e/ou (iii) dimerização de etileno proveniente da etapa de desidratação do etanol obtido a partir da fermentação de açúcares, e posterior isomerização dos isômeros de 2-butileno formados.

Ao longo do presente texto, entende-se por "açúcares" a serem usados nos presentes processos os açúcares dissolvidos, provenientes, por exemplo, do caldo da cana-de-açúcar (contendo sacarose, glicose e frutose), podendo ainda ser amido hidrolisado (contendo glicose) ou componentes lignocelulósicos hidrolisados (contendo majoritariamente glicose e, em menor

proporção, xilose e galactose, entre outros).

Exemplos não-limitantes de matérias-primas renováveis para uso na presente invenção são a cana-de-açúcar, a beterraba, o milho, a mandioca, a celulose e a hemi-celulose.

O copolímero de etileno e butileno da presente invenção consiste em um copolímero de etileno com 1-butileno, como comonômero, no qual o percentual mássico de comonômero se situa na faixa de 0,5% a 30%, preferencialmente de 2% a 20%, sendo que este conceito abrange não somente o polietileno de baixa densidade linear, mas também os copolímeros de etileno com 1-butileno de densidade muito baixa, e de densidades média e alta, os quais apresentam densidades entre 0,900 e 0,960 g/cm^3.

Os processos de produção dos copolímeros de etileno e butileno da presente invenção são simples, de baixo custo, e podem ser vantajosamente empregados 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. Opcionalmente, outras matérias-primas naturais renováveis podem ser utilizadas como fontes de açúcares, tais como beterraba, e fontes de amido, como mandioca, entre outras.

No Brasil, os principais processos para a produção de etanol utilizam cana-de-açúcar como matéria-prima. A cana-de-açúcar, após a colheita, é embarcada em carretas na forma de toletes, sendo dirigida à usina de açúcar e/ou álcool para posterior processamento.

Nos processos da presente invenção, a cana-de-açúcar (1a), por exemplo, é transportada até a unidade de moagem ou difusão e filtração (1), para a extração do caldo-de-cana (2a) com o auxílio de água (1b) e a produção do bagaço (12a), como subproduto. O caldo-de-cana (2a) obtido, após o devido tratamento para sua purificação, é destinado à produção de

etanol, e/ou 1-butanol podendo parte do caldo-de-cana ir para uma usina de produção de açúcar e outra parte para a produção de outros derivados. A fermentação do caldo da cana-de-açúcar em fermentadores (2,3) é precedida por uma etapa de ajuste da concentração de açúcares e do pH do meio e de adição de nutrientes.

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, depois passa por uma etapa de hidrólise formando um meio rico em glicose, e em seguida adicionam-se os nutrientes. O caldo é depois destinado à produção de etanol e/ou de outros produtos de fermentação.

O uso de materiais lignocelulósicos, como, por exemplo, o bagaço e a folha da cana-de-açúcar, requer uma etapa de hidrólise mais rigorosa, podendo ser a fermentação conduzida através de microorganismos capazes de fermentar outros açúcares além da glicose.

Uma alternativa referente ao presente processo integrado é o aproveitamento do bagaço da cana-de-açúcar para suprir energia aos processos subseqüentes, de forma a integrá-los energeticamente, possibilitando assim a obtenção de um produto obtido de matéria-prima e energia renováveis, com valor agregado superior.

Em uma forma preferida da invenção, a matéria-prima é constituída por materiais ricos em açúcares, utilizando-se na fermentação a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, fornecendo o etanol como produto e o dióxido de carbono (CO_2) como principal subproduto. Outros tipos de microorganismos podem ser alternativamente utilizados no processo de fermentação.

No caso da produção de etanol, o mosto (3a) oriundo da etapa de fermentação (Figuras 1 e 2) é depois submetido a um processo de destilação em destilador (4) para produção de etanol hidratado (4a). A corrente de fundo da destilação, chamada de vinhoto (12b), é rica em

nutrientes e pode ser conduzida a uma unidade de tratamento de rejeito (19), ou preferencialmente, pode ser usada na irrigação do solo de cultivo de cana-de-açúcar. Entende-se por "destilador" o conjunto de uma ou mais colunas de destilação alinhadas de modo a purificar as correntes do processo.

Preferencialmente, os processos da presente invenção podem ser ajustados de modo que a razão molar água/etanol nessa etapa seja equivalente à requerida na entrada do reator de desidratação (6), que irá produzir a corrente contendo etileno (6a), conforme mostrado na Figura 1, ou no reator de desidratação (20) que irá produzir a corrente contendo etileno e 1-butileno (17a), conforme mostrado na Figura 2. Opcionalmente, este etanol (4a) pode ser submetido a um dos processos conhecidos do estado da técnica para secagem e obtenção de álcool anidro.

O 1-butanol, por sua vez, pode ser obtido a partir da fermentação de açúcares nos fermentadores (3), ou por rota química a partir do etanol (4a) através da condensação aldólica, no reator de condensação (12), do acetaldeído produzido a partir da oxidação controlada (desidrogenação) de etanol (5b) no reator (7), ou pela síntese de 1-butanol diretamente a partir do etanol (5c), no reator de síntese direta (8), gerando apenas água como subproduto, de acordo com a técnica do pedido de patente EP 1829851.

A obtenção do 1-butanol diretamente da fermentação de açúcares é semelhante à do etanol, como descrita anteriormente, utilizando-se 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 subprodutos, tais como acetona, iso-propanol, etanol e dióxido de carbono (CO_2). Estes produtos são separados e purificados por técnicas usuais de destilação.

Um processo preferencial de produção de 1-butanol se dá em duas etapas, sendo a primeira a de fermentação de açúcares nos fermentadores (3), principalmente polissacarídeos, que são convertidos principalmente em ácido butírico e outros ácidos, pela ação de microorganismos. Na etapa subseqüente, 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 o ácido a um solvente (solvatogênese), produzindo 1-butanol continuamente em um processo estável e com grande rendimento, conforme descrito na patente US 5.753.474. Maiores detalhes estão descritos nos seguintes artigos: "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; eEncyclopedia of Bioprocess Technology - Fermentation, Biocatalysis, and Bioseparation, Flickinger, Michael C.; Drew, Stephen W. 1999 John Wiley & Sons.

O 1-butanol também pode ser obtido por rota química a partir do etanol, seja diretamente a partir do etanol (5c) através do contato com catalisadores no reator (8), como por exemplo, os catalisadores à base de fosfatos de cálcio, como descrito no pedido de patente EP 1 829 851, seja indiretamente, nos reatores (7, 12, 13, 14) em uma seqüência de etapas: desidrogenação de etanol formando acetaldeído, condensação aldólica do acetaldeído formando 3-hidróxi-butanal na presença de catalisadores, tais como hidrotalcitas MgAl calcinadas, seguida da desidratação com formação de crotonaldeído e posterior hidrogenação para formação do 1-butanol, conforme mostra a Figura 1.

O processo de obtenção de etileno a partir de etanol

proveniente de fonte natural renovável ocorre através da desidratação do etanol no reator (6) na presença de catalisadores, tais como alumina, sílica, sílica-alumina, zeólitas, e outros óxidos metálicos, em temperaturas na faixa de 180°C a 600°C, preferencialmente na faixa de 300°C a 500°C, como descrito na patente US 4.232.179. A reação é conduzida em reator adiabático ou isotérmico, podendo ser de leito fixo ou fluidizado.

Os contaminantes gerados no processo são removidos através de um sistema de colunas de purificação tradicionalmente utilizado neste tipo de reação (não representado nas figuras da presente invenção). O etileno passa por colunas de lavagem e por leitos para a remoção de ácidos, como ácido acético, remoção de água e compostos polares, além de monóxido e dióxido de carbono.

O etileno referente a esta invenção pode ser produzido por processos conhecidos, tais como os descritos no artigo intitulado "Ethylene from Ethanol", Harold W. Scheeline and Ryoji Itoh, PEP Review 79-3-4, Janeiro 1980, SRI International; nas patentes US 4.234.752, US 4.396.789 e US 4.529.827; e no pedido de patente WO 2004/078336 A2.

A desidratação de 1-butanol produz inicialmente 1-butileno. Porém, como os catalisadores e as condições operacionais usualmente utilizados na reação de desidratação são capazes de isomerizar o 1-butileno formando os dois isômeros geométricos de 2-butileno, verificou-se que a corrente de saída (10a) do reator de desidratação (15), conforme mostra a Figura 1, é composta por uma mistura de 1-butileno, cis-2-butileno e trans-2-butileno. A composição dessa mistura irá depender das condições de processo escolhidas, tais como a temperatura, a razão 1-butanol/água na alimentação do reator, o tempo de residência e o tipo de catalisador empregado.

A reação de desidratação ocorre na presença de catalisadores, tais como alumina, sílica, sílica-alumina, zeólitas, e outros óxidos metálicos, sendo conduzida em reator adiabático ou isotérmico, podendo ser de leito fixo

ou fluidizado.

No presente processo, a etapa de desidratação do álcool 1-butanol (9g) para obter o 1-butileno é otimizada ao se operar em tempos de residência que variam entre 0,1 e 60 segundos, e preferencialmente entre 1 e 30 segundos, e temperaturas variando entre 150°C e 380°C, e preferencialmente entre 250°C e 370°C, podendo o 1-butanol não-reagido (9h) ser recuperado e recirculado para a alimentação do reator de desidratação (15) da Figura 1.

Opcionalmente, a reação de desidratação do álcool 1-butanol no reator (15) pode ser conduzida nas condições já descritas, sendo que a corrente de saída (10a) do reator (15), contendo 1-butileno contaminado com isômeros de 2-butileno, é depois submetida a um processo de purificação, como, por exemplo, destilação, seguido por uma etapa de isomerização a 1-butileno dos isômeros de 2-butileno obtidos (7b).

A etapa de purificação do produto da desidratação para obtenção de 1-butileno puro, quando aplicada, ocorre através da alimentação da corrente de saída (10a) do reator de desidratação (15) em uma zona de destilação, no destilador (16), acoplada a uma etapa de isomerização, no reator (17), na presença de hidrogênio como descrito na patente US 6.242.662, ou na presença de catalisadores básicos ou zeólitas, como descrito no item g do pedido de patente US 2007/0055088.

Os contaminantes gerados na desidratação do 1-butanol são removidos através de um sistema de colunas de purificação similar ao usado na produção de etileno a partir do etanol. O 1-butileno passa por leitos para a remoção de ácidos como ácido butírico; remoção de água e compostos polares, além de monóxido e dióxido de carbono (não indicados nas figuras da presente invenção).

Uma característica comum aos processos de desidratação é a geração de água como subproduto (correntes 15a, 15b, 18a). A água é um

bem natural cada vez mais escasso. A sua disponibilidade em certas regiões do planeta, mesmo em algumas áreas utilizadas na produção de certos tipos de matérias-primas agrícolas renováveis, é cada vez mais valorizada e o seu uso deve ser gerenciado de modo a evitar a sua perda e a reaproveitar volumes presentes em correntes efluentes. A água gerada no processo e eliminada nas correntes 15a, 15b e 18a pode ser reciclada para o processo como, por exemplo, na etapa de extração do caldo de cana-de-açúcar compreendendo etapas de moagem ou difusão.

Num outro modo de realização da presente invenção, conforme mostrado na Figura 2, a desidratação dos álcoois obtidos através de matérias-primas renováveis, etanol e 1-butanol, é realizada concomitantemente. No processo descrito na presente invenção, os álcoois podem ser co-alimentados em um reator (20) contendo catalisadores, tais como alumina, sílica, sílica-alumina, zeólitas, e óxidos metálicos, em temperaturas na faixa de 150°C a 380°C, e preferencialmente na faixa de 250°C a 370°C e tempos de residência variando de 0,1 a 60 segundos, e preferencialmente entre 1 a 30 segundos. A reação é conduzida em reatores adiabáticos ou isotérmicos de leito fixo ou fluidizado, preferencialmente em reatores isotérmicos de leito fluidizado. A relação etanol/butanol será ajustada de acordo com a relação etileno/1-butileno requerida pela reação de polimerização do copolímero de etileno e 1-butileno.

Nos processos de obtenção de olefinas descritos anteriormente, e também nos presentes processos, os álcoois podem ser alimentados nos reatores na presença de água ou anidros, sendo que a água presente na corrente de entrada dos reatores de desidratação promove a manutenção de calor no interior do reator, aumenta a seletividade da reação aos monômeros, etileno e 1-butileno, e diminui a formação de coque. A razão água/etanol e água/butanol nos processos da presente invenção pode variar entre 0:1 e 20:1, mas preferencialmente varia de 0,2:1 a 10:1.

Alternativamente, o 1-butileno originário de matéria-prima renovável é sintetizado, nos reatores de dimerização e isomerização (10,11), através da dimerização de etileno (6d) obtido a partir do etanol (5a) na presença de complexos de níquel, como descrito na patente GB 1204863, que forma majoritariamente a mistura dos isômeros geométricos de 2-butileno (7a), seguido da isomerização destes isômeros de 2-butileno a 1-butileno na presença de hidrogênio, como descrito na patente US 6.242.662, ou na presença de catalisadores básicos ou zeólitas como descrito no item g do pedido de patente US 2007/0055088.

Outro aspecto relevante da presente invenção está no fato de que nos presentes processos de produção de copolímeros de etileno e butileno, os monômeros, etileno e 1-butileno, descritos anteriormente, provêm integralmente de fontes naturais renováveis.

A obtenção dos copolímeros de etileno e butileno (11a) da presente invenção é feita por polimerização no reator (18), e pode ser realizada em um processo de polimerização em solução, com temperaturas de reação na faixa de 105°C a 300°C; em um processo de polimerização em suspensão, com temperaturas de reação na faixa de 50°C a 100°C; ou em um processo de polimerização em fase gasosa, com temperaturas de reação na faixa de 60°C a 80°C, na presença de catalisadores, e preferencialmente do tipo Ziegler-Natta ou do tipo metaloceno.

Os copolímeros de etileno e butileno produzidos pelos processos da presente invenção por serem de origem 100% natural renovável contribuem efetivamente para o equilíbrio de CO_2 na atmosfera, pois se eles forem incinerados após a sua vida útil não haverá emissão de gás carbônico de origem fóssil. O teor de carbono de origem natural renovável presente nos copolímeros da presente invenção é de 100% e pode ser certificado pelo método de ensaio da Norma ASTM D 6866-06.

Mais especificamente, em uma modalidade mais abrangente

do processo integrado da presente invenção para a produção de copolímeros de etileno e butileno, tendo como matérias-primas o etanol e o 1-butanol, os materiais de origem vegetal (1a) em bruto são previamente processados numa unidade de moagem ou difusão e filtração (1) para a extração de açúcares (2a), que são depois fermentados, para produzir o etanol e o butanol. Uma parte (2b) da corrente de açúcares (2a) é alimentada a um fermentador (2), em condições de fermentação do mosto para produzir o etanol. A corrente contendo etanol (3a) de mosto fermentado é então processada em um destilador (4) para separar o etanol (4a), a ser utilizado na produção de etileno e/ou de 1-butanol, do vinhoto (12b). A corrente de vinhoto (12b) é conduzida a uma unidade de tratamento de rejeito (19) e o rejeito tratado (13a) é reaproveitado.

O etanol da corrente de etanol hidratado (4a ou 5a) é desidratado no reator de desidratação catalítica (6) para produzir uma corrente de etileno não purificada (6a), que é em seguida tratada para purificação em destiladores (9) ou outros equipamentos adicionais, dando etileno (6b ou 6c) em condições de ser alimentado no reator de polimerização (18). Uma parte (5b) da corrente do etanol (4a) pode ser desidrogenada em um reator de desidrogenação (7), produzindo uma corrente intermediária de acetaldeído (9a), e/ou, opcionalmente, uma parte (5c) da corrente de etanol (4a) pode ser alimentada a um reator de síntese direta (8), para produzir diretamente a corrente de 1-butanol (9e) a ser utilizado na síntese do 1-butileno.

A corrente intermediária de acetaldeído (9a) proveniente do reator de desidrogenação (7) é submetida à condensação aldólica num reator de condensação (12), obtendo-se a corrente de saída de 3-hidróxi-butanal intermediária (9b). O 3-hidróxi-butanal (9b) é depois desidratado, num reator de desidratação (13), obtendo-se a corrente de saída intermediária de crotonaldeído (9c). O crotonaldeído (9c) é hidrogenado, em um reator de hidrogenação (14), produzindo finalmente o 1-butanol (9d) a ser utilizado na

síntese do 1-butileno.

Opcionalmente, pode-se alimentar uma parte (2c) da corrente de açúcares (2a) em fermentadores (3), operando em condições de fermentação do mosto para obter o 1-butanol. A corrente contendo 1-butanol (3b) de mosto fermentado é destilada para separar o 1-butanol (9g), a ser utilizado na síntese de 1-butileno, dos produtos secundários acetona e etanol (15c) e vinhoto (12b).

Em seguida, o 1-butanol da corrente de 1-butanol (9g) é desidratado num reator de desidratação (15) para produção de isômeros de butileno (10a).

As correntes de 1-butanol (9d e/ou 9e), provenientes das sínteses químicas, ou então uma corrente de mistura das mesmas (9f), são também desidratadas no reator desidratação (15).

Uma corrente de isômeros de butileno (10a), proveniente do reator de desidratação (15), é tratada em um destilador (16), que separa uma corrente de 1-butileno purificado (8c), uma corrente de reciclo de 1-butanol não-reagido (9h), a qual retorna ao reator de desidratação (15); e uma corrente de isômeros de 2-butileno (7b). Duas correntes de produtos secundários (7c e 7d) deixam o destilador (16).

A corrente de isômeros de 2-butileno (7b) é alimentada num reator de isomerização (17), produzindo uma corrente de mistura de 1-butileno e isômeros de 2-butileno (8b).

O monômero de etileno da corrente de etileno (6b ou 6c) e o comonômero 1-butileno da corrente de 1-butileno (8c) são polimerizados num reator de polimerização (18), carregado com catalisador, obtendo-se assim o copolímero de etileno e butileno (11a), que tem 100% de carbono de origem natural renovável.

Numa outra forma alternativa do processo integrado da presente invenção para a produção de copolímeros de etileno e butileno, como

comonômero, tendo como matéria-prima o etanol obtido a partir de materiais de origem vegetal renovável (1a), emprega-se a fermentação dos açúcares para obtenção de etanol, sem a necessidade de produção do intermediário 1-butanol por meio de fermentação ou síntese química. O 1-butileno é obtido a partir do etileno por meio de reação dimerização.

Os materiais de origem vegetal (1a) em bruto são processados numa unidade de moagem ou difusão e filtração para produzir os açúcares (2a), que são alimentados a um fermentador (2) em condições de fermentação do mosto para produzir o etanol.

A corrente contendo etanol (3a) do mosto fermentado é alimentada em um destilador (4) para separar o vinhoto (12b) do etanol (4a), a ser empregado na obtenção do etileno, que por sua vez será usado também para a produção de 1-butileno. A corrente de vinhoto (12b) é conduzida a uma unidade de tratamento de rejeito (19) e o rejeito tratado (13a) é reaproveitado.

O etanol da corrente de etanol (4a ou 5a) é alimentado em um reator de desidratação (6) para produzir uma corrente de etileno impura (6a), que é, em seguida, purificada num destilador (9), e/ou outros equipamentos, dando etileno (6b ou 6c) em condições de ser alimentado ao reator (18).

Uma parte (6d) da corrente de etileno (6b) é alimentada em um reator de dimerização (10) para formar uma mistura contendo majoritariamente isômeros de 2-butileno (7a). A corrente majoritariamente de isômeros de 2-butileno (7a) é alimentada em um reator de isomerização (11) para produzir o 1-butileno (8a).

O monômero de etileno da outra parte (6c) da corrente de etileno (6b) e o comonômero 1-butileno da corrente de 1-butileno (8a) são alimentados e polimerizados em um reator de polimerização (18), carregado com catalisador, para produzir um copolímero de etileno e butileno (11a) tendo 100% de carbono de origem natural renovável.

Em uma modalidade preferencial de realização do processo

integrado da presente invenção para a produção de copolímero de etileno e butileno, o etanol e o 1-butanol, ambos obtidos por fermentação nos fermentadores (2, 3) e purificados nos destiladores (4, 5) formam uma mistura de álcoois (16a) provenientes das correntes de etanol (4a) e de 1-butanol (9g), e ambos são desidratados concomitantemente, em um reator de desidratação (20) para produzir uma mistura de etileno e 1-butileno (17a), sendo eliminada a água pela corrente de saída (18a). A corrente de mistura de etileno e 1-butileno (17a) é tratada em um destilador (21), que fornece uma primeira corrente de mistura de etileno e 1-butileno (21c), uma segunda corrente de isômeros de 2-butileno (21a), e uma outra corrente de reciclo de etanol e 1-butanol não reagidos (16b), que retorna ao reator de desidratação (20).

A corrente de isômeros de 2-butileno (21a) é alimentada em um reator de isomerização (22), formando uma corrente de 1-butileno e isômeros de 2-butileno (21b) que retorna ao destilador (21).

Os monômeros de etileno e 1-butileno da corrente (21c) são alimentados e polimerizados num reator de polimerização (18) carregado com catalisador (14a), obtendo-se o copolímero de etileno e butileno (11a) tendo 100% de carbono de origem natural renovável.

EXEMPLO DA PRESENTE INVENÇÃO

Para uma melhor compreensão da presente invenção e para demonstrar os avanços técnicos obtidos, é apresentado um exemplo considerando um processo de obtenção de álcoois, etanol e 1-butanol, a partir do beneficiamento da cana-de-açúcar e a posterior desidratação dos referidos álcoois para a produção dos monômeros. Todos os percentuais indicados nos exemplos são percentuais mássicos.

ETAPA A: Produção de etileno

O caldo de cana-de-açúcar previamente obtido, depois de submetido ao 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 *Saccharomyces cerevisiae*. Após o término da fermentação foi produzido um mosto fermentado contendo 7%, em peso, de etanol. Após destilação do mosto, obteve-se etanol com 92,8%, em peso, de concentração.

O etanol produzido foi depois alimentado em um sistema de desidratação em reatores adiabáticos de 15 litros, operando em série, contendo cada qual um leito fixo com gama-alumina como catalisador. Para atingir a temperatura desejada de 470°C na entrada dos reatores, o etanol hidratado com uma razão de água/etanol igual a 3:1 foi previamente aquecido. Após a reação, a corrente de saída foi submetida a processos de purificação por destilação e de secagem, obtendo-se um etileno de grau polimérico, com 96% de rendimento em relação ao etanol.

ETAPA B: Produção de 1-butileno

O caldo de cana-de-açúcar previamente obtido, depois de submetido ao tratamento de filtragem, lavagem da torta e ajuste de pH, foi alimentado em dornas de fermentação pelo processo de batelada, alimentado 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 o 1-butanol a 99%.

O 1-butanol produzido foi depois alimentado a uma vazão de 2kg/h em um sistema de desidratação em reatores adiabáticos de 15 litros em série, contendo cada qual um leito fixo com gama-alumina como catalisador. Para atingir a temperatura desejada de 360°C na entrada dos reatores, o 1-butanol foi previamente aquecido. Após a reação, a corrente de saída era composta por 77,5% molar de 1-butileno e 20% molar da mistura dos isômeros geométricos de 2-butileno (sendo o restante inertes), a qual foi submetida a processos de purificação por destilação e de secagem, obtendo-se como produto o 1-butileno de grau polimérico. A mistura de isômeros de 2-

butileno obtida como subproduto pode ser reciclada e alimentada a um reator de isomerização para se obter o 1-butileno.

ETAPA C: Produção de Copolímero de Etileno e Butileno de Baixa Densidade Linear com Catalisador Ziegler-Natta

Em um reator de aço de 4 litros, transferiu-se uma suspensão formada por n-hexano e 40 mg de catalisador Ziegler-Natta, tri-etil-alumínio (TEAL), numa proporção molar de Al/Ti igual a 400 e 600 mL de propano. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 60°C e foram alimentados 1000 mL adicionais de propano. Logo após, ajustou-se a temperatura em 75°C e, então, alimentou-se o reator com 700 kPa (7 bar) de etileno, obtido na Etapa A; 300 mL de 1-butileno obtido na Etapa B, e 300 kPa (3 bar) de hidrogênio. A polimerização foi conduzida por um período de 3 horas, durante o qual a pressão parcial de etileno foi mantida constante. O copolímero obtido foi seco em estufa a 60°C e posteriormente analisado e certificado pela norma técnica ASTM D 6866-06, onde se constatou um teor de 100% de carbono renovável. O copolímero obtido foi caracterizado quanto ao índice de fluidez (IF) e à densidade, através das normas ASTM D-1238 e D-1505, respectivamente. O teor de butileno incorporado foi determinado por espectroscopia de infravermelho, conforme a Figura 3, pela banda característica de butileno no cumprimento de onda 770 cm^{-1}.

A Tabela 1 abaixo contém os resultados obtidos no exemplo da presente invenção e as propriedades do copolímero como produzido.

Tabela

	Atividade (kg Pol./ g Cat.)	Densidade (g/cm^3)	IF 2,16 (g/10min)	Teor de Butileno (C_4)
Exemplo da Presente Invenção	2,1	0,925	0,15	5,9%

LISTA DE SINAIS DE REFERÊNCIA (REGRA 11.13 (N) DO PCT)

EQUIPAMENTOS

1- Unidade de Moagem ou Difusão e Filtração

2- Fermentador

3- Fermentadores

4- Destilador

5- Destilador

6- Reator de Desidratação

7- Reator de Desidrogenação

8- Reator de Síntese Direta

9- Destilador

10- Reator de Dimerização

11- Reator de Isomerização

12- Reator de Condensação Aldólica

13- Reator de Desidratação

14- Reator de Hidrogenação

15- Reator de Desidratação

16- Destilador

17- Reator de Isomerização

18- Reator de Polimerização

19- Unidade de Tratamento de Rejeito

20- Reator de Desidratação

21- Destilador

22- Reator de Isomerização

23- Destilador

9a - Corrente de acetaldeído

9b - Corrente de 3-hidróxi-butanal

9c - Corrente de crotonaldeído

9d - Corrente de 1-butanol

9e - Corrente de 1-butanol

9f - Corrente de 1-butanol

9g - Corrente de 1-butanol

9h - Corrente de 1-butanol não-reagido

10a - Corrente da mistura de 1-butileno, cis-2-butileno e trans-2-butileno

11a - Copolímero de etileno e butileno

12a - Bagaço de cana-de-açúcar

12b - Vinhoto

13a - Rejeito tratado

14a - Catalisador

15a - Água

15b - Água

15c - Corrente de acetona e etanol

16a - Corrente de mistura de etanol e 1-butanol

16b - Corrente de etanol e 1-butanol não-reagidos

17a - Mistura de etileno e isômeros de butileno

18a - Água

21a - Corrente de isômeros de 2-butileno

21b - Corrente de mistura de 1-butileno e isômeros de 2-butileno

21c - Corrente de mistura de etileno e 1-butileno

REIVINDICAÇÕES

1. Processo integrado para a produção de copolímeros de etileno e butileno, o 1-butileno sendo o comonômero, tendo como matérias-primas o etanol e o butanol obtidos a partir de materiais de origem vegetal, por fermentação de açúcares deles extraídos, compreendendo as etapas de:

a) obtenção dos açúcares (2a) por extração e processamento dos materiais de origem vegetal (1a);

b) alimentação da corrente de açúcares (2b) a um fermentador (2) em condições de fermentação do mosto para obter o etanol;

c) destilação da corrente contendo etanol (3a) do mosto fermentado em um destilador (4) para separar o etanol (4a);

d) desidratação do etanol da corrente de etanol (4a ou 5a) em um reator de desidratação (6) para obter a corrente de etileno (6a) a ser purificada no destilador (9) dando etileno (6b ou 6c) a ser alimentado no reator (18);

o processo sendo caracterizado pelo fato de que inclui, de forma integrada, as seguintes etapas:

e) desidrogenação de uma parte (5b) da corrente do etanol (4a) em um reator de desidrogenação (7) para obter a corrente de acetaldeído (9a), e/ou, opcionalmente, alimentação de uma parte (5c) da corrente de etanol (4a) a um reator de síntese direta (8), para produzir diretamente a corrente de 1-butanol (9e);

f) condensação aldólica da corrente de acetaldeído (9a) proveniente do reator de desidrogenação (7), num reator de condensação (12), para produzir corrente de saída de 3-hidróxi-butanal (9b);

g) desidratação do 3-hidróxi-butanal (9b) proveniente do reator de condensação (12), num reator de desidratação (13), para produzir corrente de saída de crotonaldeído (9c),

h) hidrogenação do crotonaldeído (9c), proveniente do reator

de desidratação (13), em um reator de hidrogenação (14), produzindo o 1-butanol (9d);

i) opcionalmente, alimentação da corrente de açúcares (2c) a fermentadores (3), em condições de fermentação do mosto para obter o 1-butanol;

j) destilação da corrente contendo 1-butanol (3b) de mosto fermentado em um destilador (5) para separar o 1-butanol (9g);

k) desidratação do 1-butanol da corrente de 1-butanol (9e), proveniente da etapa e), e/ou da corrente de 1-butanol (9d), proveniente da etapa h), e/ou da mistura das mesmas (9f), e/ou da fermentação de açúcares nas etapas i) e j), na presença de catalisadores de alumina, sílica, sílica-alumina, zeólitas, e outros óxidos metálicos, com tempo de residência entre 0,1 e 60 segundos, e em temperaturas na faixa de 150°C a 380°C, em um reator de desidratação de leito fixo ou fluidizado, adiabático ou isotérmico (15), para obter uma mistura de isômeros de butileno (10a);

l) destilação da corrente de mistura de isômeros de butileno (10a), proveniente do reator de desidratação (15), em um destilador (16) que fornece a corrente de 1-butileno (8c), e a corrente de isômeros de 2-butileno (7b);

m) isomerização da corrente de isômeros de 2-butileno (7b) no reator de isomerização (17) para obter a corrente de 1-butileno e isômeros de 2-butilenos (8b) que retorna ao destilador (16); e

n) polimerização do etileno da corrente de etileno (6b ou 6c) e do 1-butileno da corrente de 1-butileno (8c), no reator de polimerização (18), para obter o copolímero de etileno e butileno (11a) tendo 100% de carbono de origem natural renovável.

2. Processo integrado para a produção de copolímeros de etileno e butileno, o 1-butileno sendo o comonômero, tendo como matérias-primas o etanol e o butanol obtidos a partir de materiais de origem vegetal,

por fermentação de açúcares deles extraídos, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas (a), (b), (c), (i) e (j), conforme definidas na reivindicação 1, seguidas das etapas:

k) desidratação concomitante do etanol e do 1-butanol da mistura de álcoois (16a) das correntes de etanol (4a) e de 1-butanol (9g), na presença de catalisadores, tais como, alumina, sílica, sílica-alumina, zeólitas, e óxidos metálicos, em temperaturas na faixa de 150°C a 380°C, e preferivelmente de 250°C a 370°C, e tempos de residência entre 0,1 e 60 segundos, e preferivelmente de 1 a 30 segundos, em um reator de desidratação de leito fixo ou fluidizado, adiabático ou isotérmico (20), para obter a mistura de etileno e butilenos (17a);

l) destilação da corrente de mistura de etileno, isômeros de 2-butileno e 1-butileno (17a), proveniente da etapa (k), em um destilador (21) que fornece uma primeira corrente de mistura de etileno e 1-butileno (21c), e uma segunda corrente de isômeros de 2-butileno (21a);

m) isomerização da corrente de isômeros de 2-butileno (21a) no reator de isomerização (22) para obter a corrente de 1-butileno e isômeros de 2-butileno (21b), que retorna para o destilador (21); e

n) polimerização do etileno e 1-butileno da corrente (21c), no reator de polimerização (18), para obter o copolímero de etileno e butileno (11a) tendo 100% de carbono de origem natural renovável.

3. Processo integrado para a produção de copolímeros de etileno e butileno, o 1-butileno sendo o comonômero, tendo como matéria-prima o etanol obtido a partir de materiais de origem vegetal, por fermentação de açúcares deles extraídos, compreendendo as etapas de:

a) obtenção dos açúcares (2a) por extração e processamento dos materiais de origem vegetal (1a);

b) alimentação da corrente de açúcares (2a) a um fermentador (2) em condições de fermentação do mosto para obter o etanol;

c) destilação da corrente contendo etanol (3a) do mosto fermentado em um destilador (4) para separar o etanol (4a);

d) desidratação do etanol da corrente de etanol (4a ou 5a) em um reator de desidratação (6) para obter a corrente de etileno (6a) a ser purificada no destilador (9) para obter etileno (6b ou 6c) a ser alimentado no reator (18);

o processo sendo caracterizado pelo fato de que inclui, de forma integrada, as seguintes etapas:

e) dimerização de uma parte (6d) da corrente de etileno (6b) proveniente da etapa d) em um reator de dimerização (10) para formar a mistura de 1-butileno e isômeros de 2-butileno (7a);

f) destilação da mistura de 1-butileno e isômeros de 2-butileno (7a) em um destilador (23) para produzir 1-butileno (8a) e uma corrente de isômeros de 2-butileno (8e);

g) isomerização da corrente de isômeros de 2-butileno (8e) em um reator de isomerização (11) para produzir uma corrente de 1-butileno e isômeros de 2-butileno (8f) que retorna para o destilador (23);

h) polimerização do etileno da outra parte (6c) da corrente de etileno (6b) proveniente da etapa d) e do 1-butileno da corrente de 1-butileno (8a) proveniente da etapa f) em um reator de polimerização (18) para produzir um copolímero de etileno e butileno (11a) tendo 100% de carbono de origem natural renovável.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que os referidos açúcares (2a) são açúcares dissolvidos, amido hidrolisado ou componentes lignocelulósicos hidrolisados, e suas misturas.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que na fermentação dos açúcares (2b) para a obtenção do etanol (4a) é utilizada a levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 3, caracterizado pelo de que as etapas de obtenção do etanol (4a), compreendendo a fermentação dos açúcares (2b) no fermentador (2) e a posterior destilação do mosto fermentado (3a) no destilador (4), são ajustadas de modo que a razão molar água/etanol nessas etapas seja equivalente à alimentação requerida ao reator de desidratação (6).

7. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que na fermentação dos açúcares (2c) para a obtenção do 1-butanol (9d) são utilizadas espécies de bactérias do gênero *Clostridium*.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a etapa de desidratação do etanol (4a ou 5a), ou da mistura de etanol e 1-butanol (16a, 16b) é conduzida na presença de catalisadores de alumina, sílica, sílica-alumina, zeólitas, e outros óxidos metálicos, em temperaturas na faixa de 180°C a 600°C, e preferencialmente entre 300°C e 500°C, em reator de leito fixo ou fluidizado, adiabático ou isotérmico.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de desidratação do 1-butanol (9f, 9g, 9h) é conduzida num tempo de residência de 1 a 30 segundos e temperaturas na faixa de 250°C a 370°C.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a etapa de isomerização do 2-butileno da corrente (8e, 7b ou 21a) em um reator de isomerização (11, 17 ou 22), ocorre na presença de hidrogênio ou de catalisadores básicos ou zeólitas.

11. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a etapa de dimerização do etileno da corrente (6d), em um reator de dimerização (10), é conduzida na presença de complexos de níquel, sendo seguida pela destilação no destilador (23) e pela isomerização do 2-

butileno da corrente (8e) no reator de isomerização (11).

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a polimerização do etileno e butileno, com 1-butileno como comonômero, é realizada em solução, no reator de polimerização (18), em temperaturas na faixa de 105°C a 300°C, na presença de catalisadores Ziegler-Natta ou metaloceno.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a polimerização do etileno e 1-butileno, com 1-butileno como comonômero, é realizada em suspensão, no reator de polimerização (18), em temperaturas na faixa de 50°C a 100°C, na presença de catalisadores Ziegler-Natta ou metaloceno.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a polimerização do etileno e 1-butileno, com 1-butileno como comonômero, é realizada em fase gasosa, no reator de polimerização (18), em temperaturas na faixa de 60°C a 80°C, na presença de catalisadores Ziegler-Natta ou metaloceno.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o etanol, o butanol, o etileno e o 1-butileno empregados nas etapas dos ditos processos integrados são de origem vegetal.

16. Copolímero de etileno e butileno, caracterizado pelo fato de ser obtido de acordo com qualquer um dos processos definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 15, em que possui teor de carbono de 100% de matérias-primas naturais renováveis, conforme determinado pelo método de ensaio da Norma ASTM D 6866-06.

17. Copolímero de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o percentual mássico do comonômero 1-butileno está na faixa de 0,5% a 30%

18. Copolímero de acordo com a reivindicação 17,

caracterizado pelo fato de que o percentual mássico de comonômero 1-butileno está na faixa de 2% a 20%.

19. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 18, caracterizado pelo fato de que tem uma densidade variando de 0,900 a 0,960 g/cm^3.

20. Uso de etileno e 1-butileno, caracterizado pelo fato de ser para a produção de copolímeros de etileno e 1-butileno, compreendendo teor de carbono de 100% de matérias-primas naturais renováveis, sendo que os ditos monômeros de etileno e 1-butileno são produzidos de acordo com as etapas a) a n) do processo definido na reivindicação 1, ou de acordo com as etapas a), b), c), i) e j) do processo definido na reivindicação 1, seguidas das etapas k) a n) do processo definido na reivindicação 2, ou de acordo com as etapas a) a h) do processo definido na reivindicação 3.

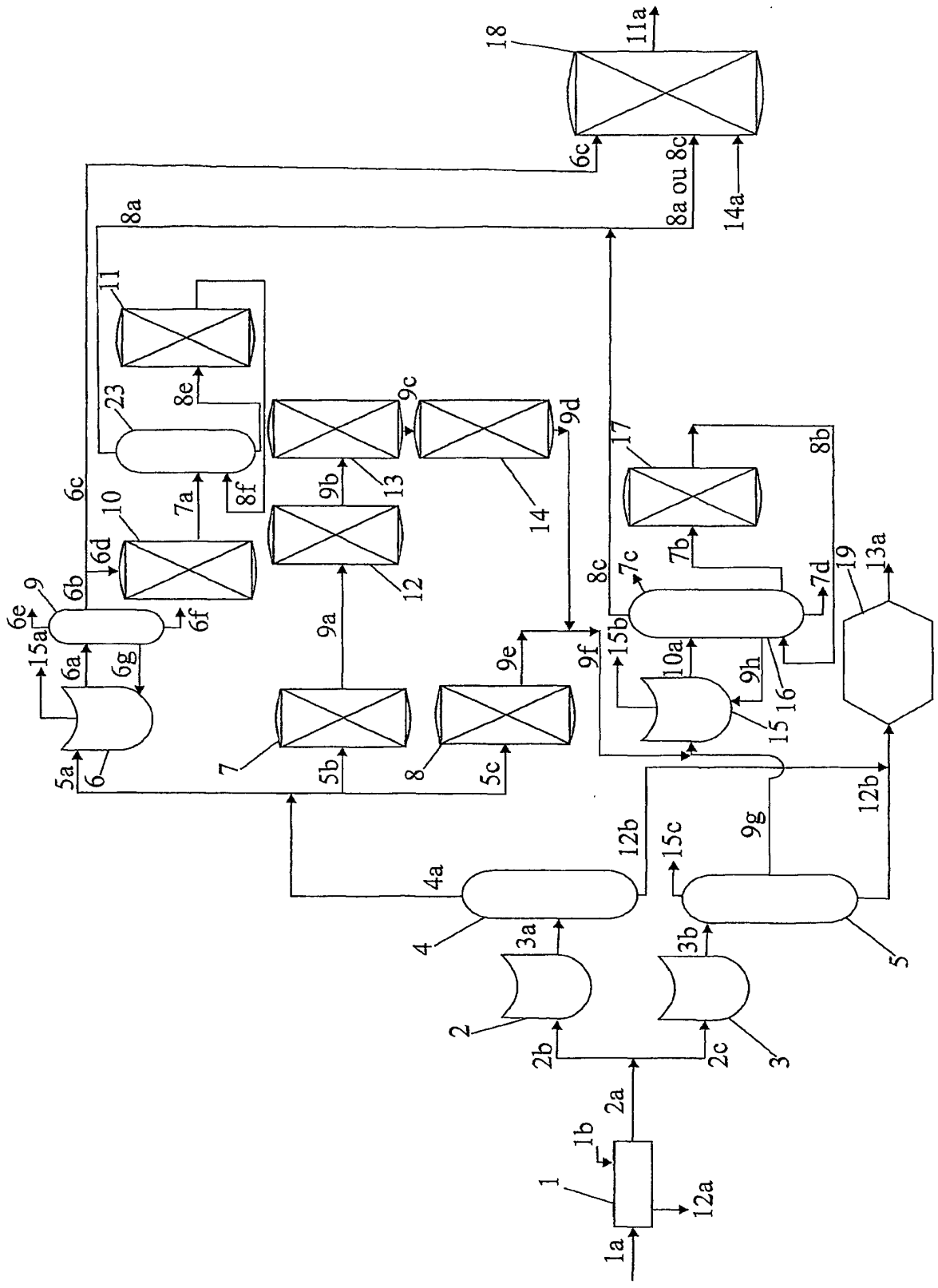

1a
1
1b
12a
2a
2b
2c
2
3
3a
3b
4
4a
5
12b
15c
9g
5a
6
6a
6g
6b
6e
9
15a
6f
6c
6d
10
7a
8f
23
8e
11
8a
8a ou 8c
14a
18
11a
5b
7
9a
5c
8
9e
9f
12
9b
13
9c
14
9d
15b
8c
7c
7b
17
8b
7d
19
13a
10a
9h
16
15

FIGURA 1

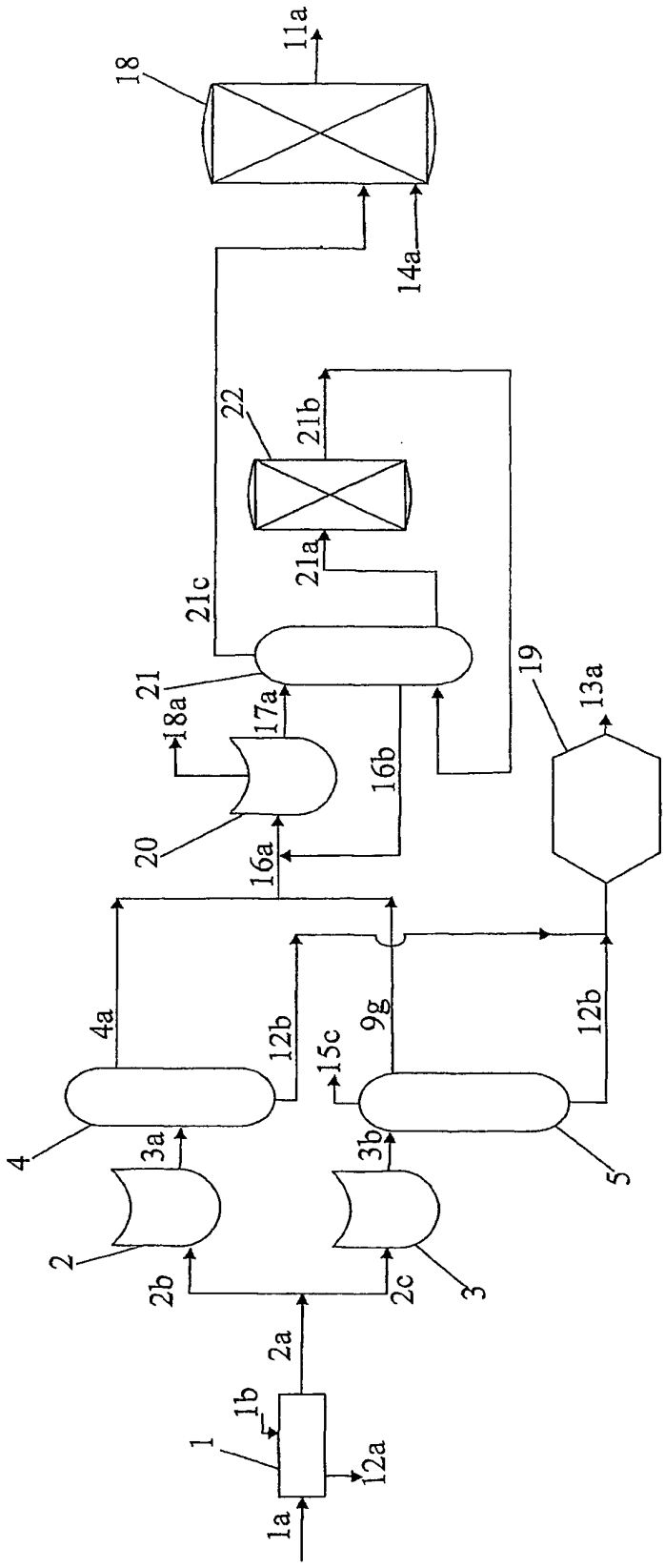

18
11a
14a
22
21b
21a
21c
21
18a
17a
16b
19
13a
20
16a
4a
12b
15c
9g
12b
4
3a
3b
5
2
2b
2c
3
2a
1b
1
12a
1a

FIGURA 2

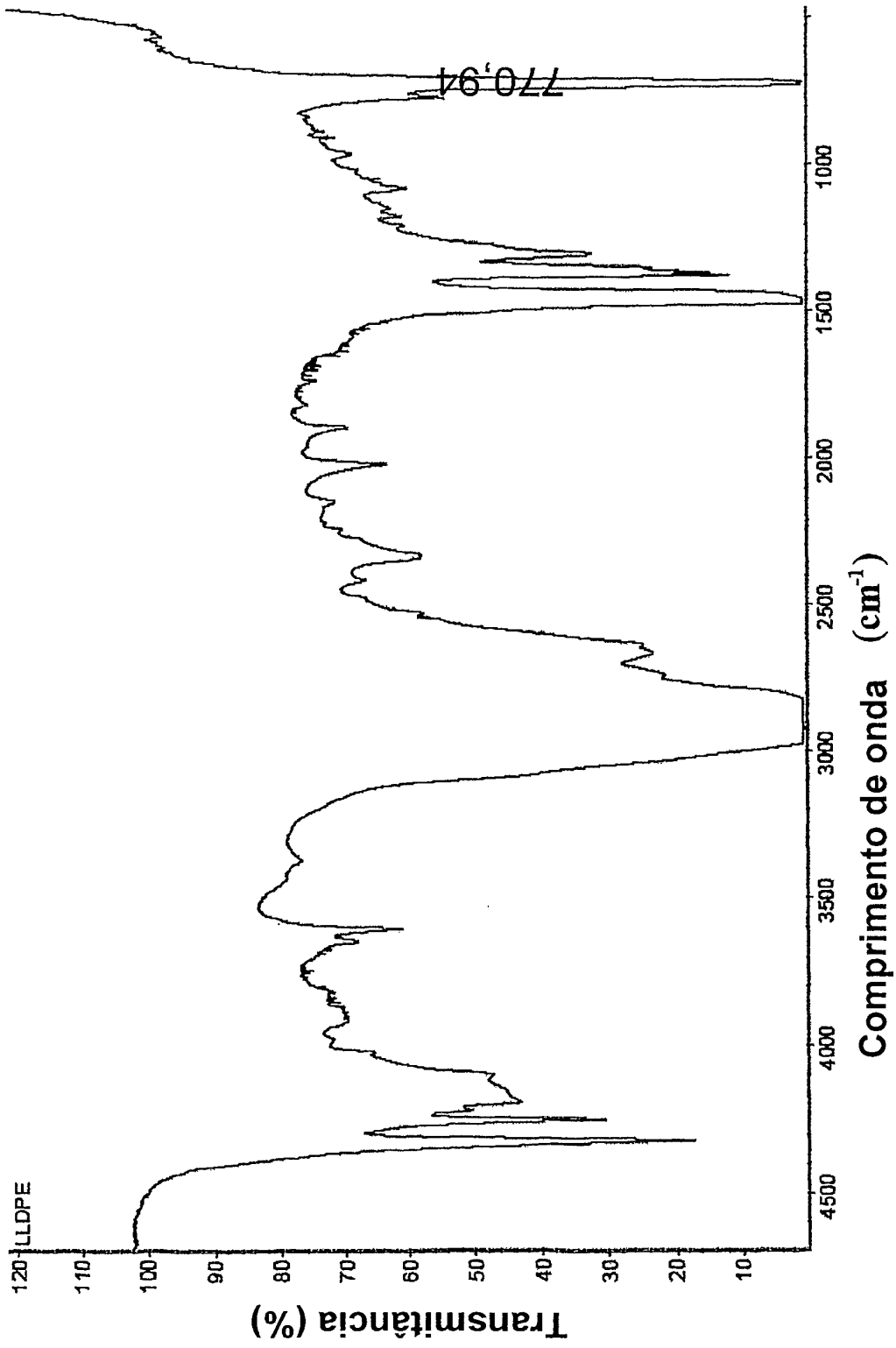

LLDPE
770,94
Transmitância (%)
Comprimento de onda (cm-1)
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000

FIGURA 3

RESUMO

"PROCESSO INTEGRADO PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE ETILENO E BUTILENO, COPOLÍMERO DE ETILENO E BUTILENO, E, USOS DE ETILENO E 1-BUTILENO E DE COPOLÍMEROS DE ETILENO E 1-BUTILENO"

A presente invenção se refere a processos integrados de produção de copolímeros de etileno e butileno a partir de pelo menos uma matéria-prima natural renovável. Mais especificamente, a presente invenção trata de processos onde o monômero de etileno, utilizado na polimerização para produção de um copolímero de etileno e 1-butileno, como o comonômero, é obtido através da reação de desidratação de etanol produzido a partir da fermentação de açúcares, e o 1-butileno é obtido através de pelo menos uma das seguintes reações: (i) reação de desidratação do 1-butanol produzido diretamente por fermentação de açúcares; (ii) reação de desidratação do 1-butanol produzido por rota química a partir do etanol obtido por fermentação de açúcares; e/ou (iii) reação de dimerização de etileno proveniente da etapa de desidratação do etanol obtido a partir da fermentação de açúcares, e posterior reação de isomerização dos isômeros de 2-butileno formados. O copolímero de etileno-butileno assim produzido é completamente baseado em átomos de carbono originados de matérias primas naturais renováveis e, durante incineração é produzido CO_2 de uma origem não fóssil.