



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

(21) **PI 0717682-1 A2**

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



(51) *Int.Cl.:*
C07C 1/24
C07C 2/08
C07C 2/66
C07C 41/06

(54) **Título:** PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO, PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO

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

(30) **Prioridade Unionista:** 01/12/2006 US 60/872,178

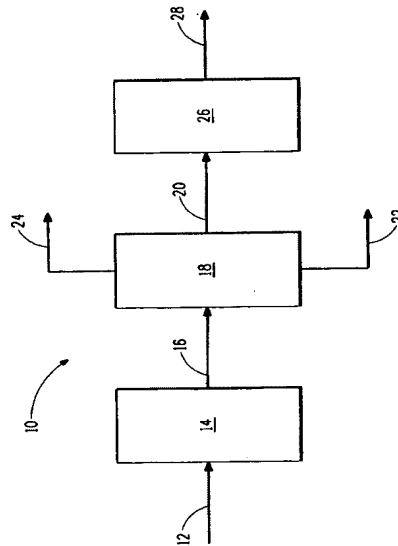
(73) **Titular(es):** E.I DU PONT DE MOURS AND COMPANY

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

(74) **Procurador(es):** Alexandre Fukuda Yamashita

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007014210 de 15/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/066581 de 05/06/2008



**“PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO,
PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO,
PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL
ÉTER E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO”**

5 **REFERÊNCIA CRUZADA AO PEDIDO DE PATENTE RELACIONADO**

Este pedido de patente reivindica a prioridade pela norma 35 U.S.C. § 119 pelo Pedido de Patente Provisório de Série US 60/872.178 (depositado em 1 de dezembro de 2006), a descrição do qual é incorporada como referência no presente para todos os propósitos conforme inteiramente
10 apresentada.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação dos butenos utilizando o 2-butanol aquoso como um reagente.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

15 Os butenos são intermediários úteis para a produção de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE), bem como para a produção de combustíveis de transporte e aditivos de combustíveis. A produção de butenos a partir do butanol é conhecida, entretanto, a desidratação do butanol em butenos resulta na formação de água
20 e, portanto, estas reações foram historicamente realizadas na ausência de água.

Os esforços direcionados no melhoramento da qualidade do ar e no aumento da produção da energia a partir de fontes renováveis resultaram em novos interesses em combustíveis alternativos, tais como o etanol e o
25 butanol, que podem substituir a gasolina e o combustível diesel. Seria desejável ser capaz de utilizar as correntes de butanol aquoso produzidas pela fermentação de fontes renováveis para a produção de butenos, sem primeiro realizar as etapas para remover completamente, ou remover substancialmente,

o butanol da corrente aquosa.

Ruwet, M. et al., (*Bull. Soc. Chim. Belg.* (1987) 96: 281 – 292) descreve a produção das olefinas a partir do 1-butanol puro e a partir de uma mistura de fermentação de acetona: butanol: etanol (ABE) simulada contendo 5 água na presença de catalisadores básicos. Eles relatam que a produção das olefinas foi bastante diminuída na mistura ABE/ água com relação àquela do butanol puro.

A patente US 4.873.392 descreve um processo para a conversão do etanol diluído em etileno na presença de um catalisador de zeólito ZSM-5 10 possuindo uma proporção Si/Al de 5 a 50 e impregnado com 0,5 a 7% em peso do ácido tríflico; experimentos similares foram realizados com o ácido trifluorometanossulfônico ligado ao ZSM-5 (Le Van Mao, R., et al., (*Applied Catalysis* (1989) 48: 265 – 277)).

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

15 A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de pelo menos um buteno que compreende colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação do peso da água mais 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de 20 cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno, e recuperar pelo menos um buteno de dito produto da reação para obter pelo menos um buteno recuperado. Em uma realização, o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

25 Pelo menos um buteno recuperado é útil como um intermediário para a produção de combustíveis de transporte e aditivos de combustíveis. Em particular, pelo menos um buteno recuperado pode ser convertido em isoalcanos, compostos aromáticos substituídos por alquila C₁₀ a C₁₃ e butil alquil éteres. Em adição, pelo menos um buteno recuperado pode ser

convertido em isooctenos, que podem ainda ser convertidos em aditivos de combustíveis adicionais úteis, tais como os isooctanos, isooctanol ou isooctil alquil éteres.

5 Nas realizações alternativas, o produto da reação produzido pelo contato do 2-butanol aquoso com pelo menos um catalisador ácido pode ser utilizado nas reações subseqüentes para produzir os compostos úteis nos combustíveis de transporte sem primeiro recuperar pelo menos um buteno do produto da reação. Por exemplo, o produto da reação é útil para a produção dos compostos aromáticos substituídos por alquila C₁₀ a C₁₃ e dos butil alquil
10 éteres.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As Figuras consistem em seis figuras.

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

15 A Figura 2 ilustra um método para a produção de uma corrente de 2-butanol/ água utilizando a destilação, em que o caldo de fermentação que compreende o 2-butanol é utilizado como a corrente de alimentação.

A Figura 3 ilustra um método para a produção de uma corrente de 2-butanol/ água utilizando a remoção do gás, em que o caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água é utilizado como a corrente de
20 alimentação.

A Figura 4 ilustra um método para a produção de uma corrente de 2-butanol/ água utilizando a extração líquido-líquido, em que o caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água é utilizado como a corrente
25 de alimentação.

A Figura 5 ilustra um método para a produção de uma corrente de 2-butanol/ água utilizando a adsorção, em que o caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

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

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

5 A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de pelo menos um buteno a partir de um reagente que compreende a água e o 2-butanol. Pelo menos um buteno produzido deste modo é útil como um intermediário para a produção dos combustíveis de transporte. Os combustíveis de transporte incluem, mas não estão limitados a, gasolina, 10 combustível diesel e combustível para avião a jato. A presente invenção ainda se refere à produção dos aditivos de combustível transporte que utiliza os butenos produzidos pelo processo da presente invenção.

Em sua realização mais ampla, o processo da presente invenção compreende colocar o reagente que compreende o 2-butanol e a água em 15 contato com pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto de reação que compreende pelo menos um buteno, e a recuperação de pelo menos um buteno a partir de dito produto da reação para obter pelo menos um buteno recuperado. O termo "buteno" inclui o 1-buteno, isobuteno e/ou o *cis* e *trans* 2-buteno.

20 Embora o reagente possa compreender menos de cerca de 5% de água em peso com relação ao peso de água mais o 2-butanol, é preferível que o reagente compreenda pelo menos cerca de 5% em água. Em uma realização mais específica, o reagente compreende de cerca de 5% a cerca de 80% de água em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol.

25 Em uma realização preferida, o reagente é derivado do caldo de fermentação e compreende pelo menos cerca de 50% de 2-butanol (em peso com relação ao peso do butanol mais a água) (algumas vezes referido no presente como "2-butanol aquoso"). Uma vantagem da produção microbiana

(fermentativa) do butanol é a capacidade de utilizar matérias primas derivadas de fontes renováveis, tais como talo de milho, grãos de milho, espigas de milho, cana de açúcar, beterraba sacarina ou trigo, para o processo de fermentação. Esforços estão atualmente em andamento para manipular (através de meios recombinantes) ou selecionar organismos que produzem butanol com maior eficiência do que é obtido com os microorganismos atuais. Espera-se que tais esforços sejam bem sucedidos, e o processo da presente invenção será aplicável a qualquer processo de fermentação que produz o 2-butanol em níveis atualmente vistos com os microorganismos do tipo selvagem, ou com os microorganismos geneticamente modificados a partir do qual é obtida uma melhor produção do 2-butanol.

O 2-butanol pode ser produzido ao produzir fermentativamente o 2,3-butanodiol, seguido pela conversão química do 2,3-butanodiol em 2-butanol, conforme descrito no pedido de patente provisório e de propriedade comum de número do documento CL-3082. De acordo com o documento CL-3082, o 2,3-butanodiol é convertido em 2-butanol por um processo que compreende colocar em contato um reagente que compreende o 2,3-butanodiol seco ou úmido, opcionalmente na presença de pelo menos um solvente inerte, com hidrogênio na presença de um sistema catalisador que pode funcionar ambos como um catalisador ácido e como um catalisador de hidrogenação em uma temperatura entre cerca de 75 e cerca de 300° C e uma pressão de hidrogênio entre cerca de 345 kPa e cerca de 20,7 MPa, para produzir um produto de reação que compreende o 2-butanol; e recuperar o 2-butanol do produto de reação.

Os solventes inertes apropriados para a conversão do 2,3-butanodiol em 2-butanol, conforme descrito no documento CL-3082, inclui os hidrocarbonetos líquidos, compostos aromáticos líquidos, éteres líquidos, 2-butanol e suas combinações. Os solventes preferidos incluem os

hidrocarbonetos líquidos C₅ a C₂₀ de cadeia linear, ramificada ou cíclica, compostos aromáticos líquidos de C₆ a C₂₀ e éteres de dialquila líquidos, em que os grupos alquila individuais do dialquil éter são cadeias lineares ou ramificadas e, em que o número total de carbonos do dialquil éter é de 4 a 16.

5 O 2,3-butanodiol (BDO) para o processo descrito no documento CL-3082 pode ser obtido pela fermentação; a fermentação microbiana para a produção do BDO foi revisada com detalhes por Syu, M. J. (*Appl. Microbiol. Biotechnol* (2001) 55: 10 – 18). As linhagens de bactéria úteis para a produção de BDO incluem a *Klebsiella pneumoniae* e a *Bacillus polymyxa*, bem como as
10 linhagens recombinantes de *Escherichia coli*. As fontes de carbono e energia, o meio de cultura e as condições de crescimento (tais como pH, temperatura, aeração e inóculo) são dependentes da linhagem microbiana utilizada, e são descritas por Ledingham, G. A. and Neish, A. C. (*Fermentative production of 2,3-butanediol*, em Underkofler, L.A. e Hickey, R.J., *Industrial Fermentations*,
15 Volume II, Chemical Publishing Co., Inc., Nova Iorque, 1954, págs 27 – 93), Garg, S. K. and Jain, A. (*Bioresource Technology* (1995) 51: 103 – 109), e Syu (acima). Estas referências também descrevem a utilização da biomassa como a fonte de carbono (isto é, açúcar), bem como os bioreatores e o equipamento de fermentação adicional e as condições requeridas para a fermentação. Um
20 exemplo em que a *K. pneumonia* foi utilizada para produzir BDO foi fornecido por Graver, B. S., et al., (*World J. Microbiol, e Biotech.* (1990) 6: 328 – 332). Graver, B. S., et al., descreveu a produção de BDO utilizando *K. pneumoniae* NRRL B-199 cultivada em açúcares redutores no hidrolisado de madeira. As condições ótimas para uma fermentação de 48 horas foram o pH 6,0, uma
25 temperatura de 30° C e 50 gramas de açúcares redutores por litro de meio.

O BDO pode ser recuperado a partir do caldo de fermentação por uma série de técnicas bem conhecidas pelos técnicos no assunto, incluindo a destilação, destilação em membrana a vácuo utilizando uma membrana de

politetrafluoroetileno microporoso e extração de solvente utilizando os solventes, tais como o acetato de etila, dietil éter e *n*-butanol conforme revisado por Syu (acima).

O sistema catalisador heterogêneo útil para a conversão de 2,3-butanodiol em 2-butanol, conforme descrito no documento CL-3082, é um sistema catalisador que pode funcionar ambos como um catalisador ácido e como um catalisador de hidrogenação. O sistema de catalisador heterogêneo pode compreender os catalisadores independentes, isto é, pelo menos um catalisador ácido sólido mais pelo menos um catalisador de hidrogenação sólido. Alternativamente, o sistema catalisador heterogêneo pode compreender um catalisador de função dupla. Um catalisador de função dupla é definido no documento CL-3082 como um catalisador em que pelo menos um catalisador ácido sólido e pelo menos um catalisador de hidrogenação sólida são combinados em um material catalítico.

Os catalisadores ácidos apropriados são catalisadores ácidos heterogêneos (ou sólidos). Pelo menos um catalisador ácido sólido pode ser sustentado em pelo menos um suporte de catalisador (referido no presente como um suporte de catalisador ácido). Os catalisadores ácidos sólidos incluem, mas não estão limitados a, (1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs) e seus sais, (2) minerais de argila natural, tais como aqueles contendo alumina ou sílica (incluindo os zeólitos), (3) resinas de troca de cátion, (4) óxidos metálicos, (5) óxidos metálicos misturados, (6) sais metálicos, tais como os sulfetos metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstos metálicos, boratos metálicos, e (7) as combinações dos grupos de 1 a 6. Quando presente, os componentes metálicos dos grupos 4 a 6 podem ser selecionados a partir dos elementos dos Grupos I, IIa, IIIa, VIIa, VIIIa, Ib e IIb da Tabela Periódica dos Elementos, bem como o alumínio, cromo, estanho,

titânio e zircônio.

Os catalisadores ácidos sólidos preferidos incluem as resinas de troca de cátion, tais como a Amberlyst[®] 15 (Rohm and Haas, Philadelphia, PA), Amberlite[®] 120 (Rohm and Haas), Nafion[®], e os materiais de argila naturais, incluindo os zeólitos, tais como a mordenita.

O sistema catalisador heterogêneo útil para a conversão do 2,3-butanodiol em 2-butanol também deve compreender pelo menos um catalisador de hidrogenação sólido. Pelo menos um catalisador de hidrogenação sólido pode ser suportado em pelo menos um suporte de catalisador (referido no presente como um catalisador de hidrogenação suportado).

O catalisador de hidrogenação pode ser um metal selecionado a partir do grupo que consiste em níquel, cobre, cromo, cobalto, ródio, rutênio, rênio, ósmio, irídio, platina, paládio, pelo menos um metal Raney[®], platina negra; seus compostos; e suas combinações. Um promotor, tal como, sem limitação, o estanho, zinco, cobre, ouro, prata e suas combinações podem ser utilizadas para afetar a reação, por exemplo, ao aumentar a atividade e a duração do catalisador.

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

Um catalisador de função dupla apropriado pode ser, mas não está limitado a, um catalisador de hidrogenação que compreende um metal selecionado a partir do grupo que consiste em níquel, cobre, cromo, cobalto, ródio, rutênio, rênio, ósmio, irídio, platina e paládio, seus compostos; e suas combinações; depositado por quaisquer meios comumente conhecidos pelos técnicos no assunto em um catalisador ácido, selecionado a partir do grupo que consiste em (1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs) e seus sais, (2) minerais de argila natural, tais como aqueles contendo alumina ou sílica (incluindo os

zeólitos), (3) resinas de troca de cátion, (4) óxidos metálicos, (5) óxidos metálicos misturados, (6) sais metálicos, tais como os sulfetos metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstatos metálicos, boratos metálicos, e (7) as combinações dos grupos de 1 a 6.

O produto da reação compreende o 2-butanol, bem como a água e pode compreender o BDO não reagido e/ou a metil etil cetona. O 2-butanol pode ser recuperado conforme descrito abaixo.

O 2-butanol para a utilização na presente invenção também pode ser produzido fermentativamente por microorganismos recombinantes conforme descrito no pedido de patente provisório e de propriedade comum US 60/796.816, pág. 4, linha 7 até pág. 42, linha 26, incluindo a listagem de sequência. Em uma realização, a presente invenção descrita no documento US 60/796.816 apresenta uma célula hospedeira microbiana recombinante que compreende pelo menos uma molécula de DNA que codifica um polipeptídeo que catalisa um substrato para a conversão do produto selecionado a partir do grupo que consiste em:

- (i) piruvato a alfa-acetolactato,
- (ii) alfa-acetolactato a acetoína,
- (iii) acetoína a 2,3-butanodiol,
- (iv) 2,3-butanodiol a 2-butanona,
- (v) 2-butanona a 2-butanol,

- em que pelo menos uma molécula de DNA é heteróloga para dita célula hospedeira microbiana e em que dita célula hospedeira microbiana produz o 2-butanol. Os métodos para a geração dos microorganismos recombinantes, incluindo o isolamento dos genes, a construção de vetores, a transformação de hospedeiros e a análise da expressão dos genes da via biossintética são descritos com detalhes por Donaldson, et al., no documento

US 60/796.816.

A metodologia de fermentação é bem conhecida no estado da técnica e pode ser realizada no modo em batelada, contínuo ou semi-contínuo. Conforme é bem conhecido pelo técnico no assunto, a concentração de 2-butanol no caldo de fermentação produzido por qualquer processo irá depender da cepa microbiana e das condições, tais como temperatura, meio de crescimento, mistura e substrato, em que o microorganismo é cultivado.

Seguinte à fermentação, o caldo de fermentação do fermentador pode ser utilizado para o processo da presente invenção. Em uma realização preferida, o caldo de fermentação é submetido ao processo de refinamento para produzir uma corrente aquosa que compreende uma concentração enriquecida de 2-butanol. Por “processo de refinamento” entende-se um processo que compreende uma ou mais unidades de operação que permite a purificação de uma corrente aquosa que compreende o 2-butanol e outros materiais no caldo de fermentação para gerar uma corrente aquosa, em que o 2-butanol e a água são os componentes predominantes. Por exemplo, em uma realização, o processo de refinamento gera uma corrente que contém pelo menos cerca de 5% de água e de 2-butanol.

Tipicamente, os processos de refinamento utilizam uma ou mais unidades de operação e empregam pelo menos uma etapa de destilação como um meio para a recuperação de um produto de fermentação. Entretanto, é esperado que os processos fermentativos produzam o 2-butanol em concentrações muito baixas com relação à concentração de água no caldo de fermentação. Isto pode levar a grandes despesas de capital e energia para recuperar o 2-butanol apenas pela destilação. Como tal, outras técnicas podem ser utilizadas sozinhas ou em combinação com a destilação ou, alternativamente, com peneiras moleculares, como um meio de concentrar o produto do 2-butanol diluído. Em tais processos em que as técnicas de

separação são integradas com a etapa de fermentação, as células podem ser opcionalmente removidas da corrente para serem refinadas por centrifugação ou por técnicas de separação em membrana, gerando um caldo de fermentação clarificado. Estas células são então retornadas para o fermentador para melhorar a produtividade do processo de fermentação do 2-butanol. O caldo de fermentação clarificado pode ser, então, submetido a tais técnicas, como a pervaporação, remoção de gás, extração líquido-líquido, perstração, adsorção, destilação, peneiras moleculares ou suas combinações para fornecer uma corrente que compreende a água e o 2-butanol, apropriada para a utilização no processo da presente invenção.

SEPARAÇÃO DO 2-BUTANOL DA ÁGUA

O 1-butanol e o 2-butanol possuem muitas características comuns que permitem os esquemas de separação desenvolvidos para a separação do 1-butanol e água para ser aplicável ao sistema de 2-butanol e água. Por exemplo, ambos o 1-butanol e o 2-butanol são moléculas hidrofóbicas que possuem o log dos coeficientes de K_{ow} de 0,88 e 0,61, respectivamente. K_{ow} é definido como o coeficiente de partição de uma espécie em equilíbrio em um sistema de octanol – água. Uma vez que ambos o 1-butanol e o 2-butanol são moléculas hidrofóbicas ($K_{ow} = 7,6$ e $4,1$, respectivamente), poderia se esperar que ambas as moléculas se dividam de modo favorável em uma fase não aquosa separada, tal como o decanol ou adsorva em diversas fases sólidas hidrofóbicas, tais como silicone ou silicalito. Em relação a isto, a extração líquido – líquido e a adsorção são opções de separação viáveis para o 2-butanol da água.

Em adição, ambos o 1-butanol e o 2-butanol são moléculas relativamente voláteis na concentração diluída e possuem valores K favoráveis ou coeficientes de partição vapor – líquido, relativos ao etanol, quando em solução com água. Outro termo termodinâmico útil é α , ou volatilidade relativa,

que é a proporção dos coeficientes de partição, valores K , para um dado sistema binário. Para uma dada concentração e temperatura inferior a 100°C , os valores para K e α são maiores para o 2-butanol *versus* o 1-butanol em seus respectivos sistemas butanol – água, isto é, 5,3 *versus* 4,6, e 43 *versus* 37, respectivamente. Isto indica que nos esquemas de separação evaporativa, tal como remoção de gás, pervaporação e destilação, o 2-butanol deve separar mais eficientemente da água do que o 1-butanol da água em uma dada temperatura. A 100°C , os valores de K e α são muito similares entre o 2-butanol e o 1-butanol, 31 *versus* 30, e 31 *versus* 30, respectivamente, indicando que os processos de separação baseados nos meios evaporativos e projetados para a operação nesta variação de temperatura devem atuar com igual eficiência.

A separação do 1-butanol da água, e a separação do 1-butanol de uma mistura de acetona, etanol, 1-butanol e água pela destilação foi descrita como parte do processo de fermentação ABE. Em particular, em um sistema do 1-butanol e água, o 1-butanol forma um azeótropo heterogêneo de baixo ponto de ebulição em equilíbrio com 2 fases líquidas compreendidas de 1-butanol e água. Este azeótropo é formado em uma composição de fase vapor de cerca de 58% em peso de 1-butanol (com relação ao peso da água mais o 1-butanol) quando o sistema está na pressão atmosférica (conforme descrito por Doherty, M. F. and Malone, M. F. em *Conceptual Design of Distillation Systems* (2001), capítulo 8, págs. 365 – 366, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA). As fases líquidas são aproximadamente 6% em peso de 1-butanol (com relação ao peso da água mais o 1-butanol) e 80% em peso de 1-butanol (com relação ao peso da água mais o 1-butanol), respectivamente.

Ao contrário do 1-butanol, o 2-butanol forma um azeótropo homogêneo de ebulição mínima com água. Neste aspecto, o 2-butanol se comporta mais como etanol do que como 1-butanol. No azeótropo de 2-butanol

– água, a fase vapor está em equilíbrio com uma única fase líquida da mesma composição. O azeótropo é formado em uma composição de fase vapor de 73% em peso de 2-butanol (com relação ao peso da água mais o 2-butanol) (conforme descrito por Doherty, M. F. and Malone, M. F. em

5 *Conceptual Design of Distillation Systems* (2001), capítulo 8, págs. 365 – 366, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA). Embora a alta volatilidade relativa do 2-butanol com relação a água faz da destilação uma opção de separação atraente, o azeótropo homogêneo apresenta um limite para

10 aumentar ainda a pureza da corrente do produto de butanol pela destilação simples. Nos sistemas onde os azeótropos homogêneos estão presentes, um componente separado pode ser adicionado para modificar as características de separação do material a ser separado do volume do meio. O componente adicionado é, tipicamente, denominado um solvente de arraste e o processo de destilação utilizando o solvente de arraste é

15 referido como destilação extrativa. Tais sistemas foram descritos para a separação do 2-butanol da água. Por exemplo, o processo comercial para a fabricação do 2-butanol dos n-butilenos utiliza a destilação azeotrópica para remover as impurezas, incluindo a água. O esquema de separação que serve de base para o processo do 2-butanol comercial foi descrito por

20 Takaoka, S., *Acetone, Methyl Ethyl Ketone, and Methyl Isobutyl Ketone*, Relatório No. 77, Process Economics Program, Stanford Research Institute, Menlo Park, CA, Maio 1972; Kovach III, J. W. and W. D. Seider, *Heterogeneous Azeotropic Distillation: Experimental and Simulation Results*, AIChE J., 33(8), 1300 – 1314, 1987; Kovach III, J. W. and W. D.

25 Seider, *Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for the System sec-Butyl Alcohol-Di-sec-Butyl Ether-Water*, J. Chem. Eng. Data, 33, 16-20, 1988; e Baumann, G. P., *Secondary Butanol Purification Process*, patente US 3.203.872. No último exemplo, o solvente de arraste é um subproduto da

reação (di-sec-butil éter) já na alimentação da coluna.

DESTILAÇÃO

Uma corrente aquosa de 2-butanol do caldo de fermentação é alimentada na coluna de destilação, da qual um azeótropo de 2-butanol – água é removido como uma fase vapor. Uma vez que a alimentação da reação deve ser compreendida de 2-butanol e água, nenhum solvente de arraste é necessário para permitir que a separação proceda além do azeótropo. Portanto, a fase vapor da coluna de destilação (que compreende pelo menos cerca de 27% de água (em peso com relação ao peso de água mais o 2-butanol)) pode ser então utilizada diretamente como o reagente para o processo da presente invenção, ou pode ser alimentada ao condensador e condensada em uma fase líquida de composição similar. Um técnico no assunto no estado da técnica irá saber que a solubilidade é uma função da temperatura e que a concentração real de água na corrente de 2-butanol aquoso irá variar com a temperatura.

PERVAPORAÇÃO

Em geral, existem duas etapas envolvidas na remoção dos componentes voláteis por pervaporação. Uma é a sorção do componente volátil na membrana e a outra é a difusão do componente volátil através da membrana devido ao gradiente de concentração. O gradiente de concentração é criado por um vácuo aplicado no lado oposto da membrana ou através da utilização de um gás de arraste, tal como o ar ou o dióxido de carbono, também aplicado ao longo da parte posterior da membrana. A pervaporação para a separação do 1-butanol a partir do caldo de fermentação foi descrita por Meagher, M. M., et al., na patente US 5.755.967 (Coluna 5, linha 20 até Coluna 20, linha 59) e por Liu, F., et al., (*Separation and Purification Technology* (2005) 42: 273 – 282). De acordo com o documento US 5.755.967, a acetona e/ou o 1-butanol foram removidos seletivamente a partir do caldo de fermentação ABE

utilizando uma membrana de pervaporação que compreende as partículas de silicato embebidas em uma matriz polimérica. Os exemplos de polímeros incluem o polidimetilsiloxano e o acetato de celulose, e foi utilizado vácuo como o meio para criar o gradiente de concentração. O método do documento US 5.755.967 pode ser utilizado de modo similar para recuperar uma corrente que compreende o 2-butanol e a água do caldo de fermentação, e esta corrente pode ser utilizada diretamente como o reagente da presente invenção ou pode ser ainda tratada por destilação para produzir uma corrente de 2-butanol aquoso que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

REMOÇÃO DE GÁS

Em geral, a remoção de gás se refere à remoção dos compostos voláteis, tais como o butanol, do caldo de fermentação ao passar um fluxo de remoção de gás, tal como o dióxido de carbono, hélio, hidrogênio, nitrogênio ou suas misturas, através da cultura do fermentador ou através de uma coluna de remoção externa para formar um gás de remoção enriquecido. A remoção de gás para remover o 1-butanol durante o processo de fermentação ABE foi exemplificado por Ezeji, T., et al., (pedido de patente US 2005/0.089.979, parágrafos 16 até 84). De acordo com o documento US 2005/0.089.979, um removedor de gás (dióxido de carbono e hidrogênio) foi alimentado em um fermentador por meio de um pulverizador. A velocidade de fluxo do gás de remoção é dependente de tais fatores como a configuração do sistema, concentração da célula e concentração do solvente no fermentador. Este processo também pode ser utilizado para produzir um gás de remoção enriquecido que compreende o 2-butanol e a água, e esta corrente pode ser utilizada diretamente como o reagente da presente invenção, ou pode ser ainda tratada por destilação por produzir uma corrente de 2-butanol aquoso que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

ADSORÇÃO

Utilizando a adsorção, os compostos orgânicos de interesse são removidos das soluções aquosas diluídas pela sorção seletiva do composto orgânico por um absorvente, tal como uma resina. Feldman, J., na patente US 4.450.294 (Coluna 3, linha 45 até a Coluna 9, linha 40 (Exemplo 6)) descreve a recuperação de um composto orgânico oxigenado a partir de uma solução aquosa diluída com uma resina de polivinilpiridina reticulada ou seus derivados de substituinte nuclear. Os compostos orgânicos oxigenados apropriados incluem o etanol, acetona, ácido acético, ácido butírico, n-propanol e n-butanol. O composto adsorvido foi desorvido utilizando um gás inerte quente, tal como o dióxido de carbono. Este processo também pode ser utilizado para recuperar uma corrente aquosa que compreende o 2-butanol desorvido, e esta corrente pode ser utilizada diretamente como o reagente da presente invenção, ou pode ser ainda tratada por destilação para produzir uma corrente de 2-butanol que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO

A extração líquido-líquido é uma operação de transferência de massa em que uma solução líquida (a alimentação) é colocada em contato com um líquido imiscível ou quase imiscível (solvente) que exibe uma afinidade preferencial ou seletividade em relação a um ou mais componentes na alimentação, permitindo a separação seletiva de ditos um ou mais componentes da alimentação. O solvente que compreende um ou mais componentes de alimentação pode então ser separado, caso necessário, dos componentes pelas técnicas padrão, tais como a destilação ou a evaporação. Um exemplo da utilização da extração líquido – líquido para a separação do ácido butírico e do butanol do caldo de fermentação microbiano foi descrito por Cenedella, R. J., na patente US 4.628.116 (Coluna 2, linha 28 até Coluna 8, linha 57). De acordo com o documento US 4.628.116, o caldo de fermentação

contendo ácido butírico e/ou butanol foi acidificado em um pH de cerca de 4 a cerca de 3,5, e o caldo de fermentação acidificado foi então introduzido no fundo de uma série de colunas de extração contendo brometo de vinila como o solvente. O caldo de fermentação aquoso, sendo menos denso do que o brometo de vinila, flutuou em cima da coluna e foi retirado. Qualquer ácido butírico e/ou butanol presente no caldo de fermentação foi extraído no brometo de vinila na coluna. A coluna foi então retirada, o brometo de vinila foi evaporado resultando no ácido butírico e/ou no butanol purificado.

Outros sistemas de solventes para a extração líquido – líquido, tal como o decanol, foi descrito por Roffler, S. R., et al., (*Bioprocess Eng.* (1987) 1: 1- 12) e Taya, M., et al., (*J. Ferment. Technol.* (1985) 63: 181). Nestes sistemas, duas fases foram formadas após a extração: uma superior menos densa que compreende o decanol, 1-butanol e água, e uma fase mais densa que compreende principalmente o decanol e a água. O 1-butanol aquoso foi recuperado da fase menos densa por destilação.

Estes processos extrativos também podem ser utilizados para obter uma corrente aquosa que compreende o 2-butanol aquoso que pode ser utilizada diretamente como o reagente da presente invenção, ou pode ser ainda tratado por destilação para produzir uma corrente de 2-butanol aquoso que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

As correntes aquosas de 2-butanol, conforme obtidas por qualquer um dos métodos acima, podem ser o reagente para o processo da presente invenção. A reação para formar pelo menos um buteno é realizada em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C. Em uma realização mais específica, a temperatura é de cerca de 100° C a cerca de 250° C.

A reação pode ser realizada em uma atmosfera inerte em uma pressão de cerca da pressão atmosférica (cerca de 0,1 MPa) a cerca de 20,7 MPa. Em uma realização mais específica, a pressão é de cerca de 0,1 MPa a

cerca de 3,45 MPa. Os gases inertes apropriados incluem o nitrogênio, o argônio e o hélio.

A reação pode ser realizada na fase líquida ou vapor e pode ser corrida no modo batelada ou contínuo conforme descrito, por exemplo, em H. Scott Fogler, (*Elements of Chemical Reaction Engineering.*, 2ª edição, (1992) Prentice-Hall Inc., CA).

Pelo menos um catalisador ácido pode ser um catalisador homogêneo ou heterogêneo. O catalisador homogêneo é o catalisador em que todos os reagentes e o catalisador estão dispersos molecularmente em uma fase. Os catalisadores ácidos homogêneos incluem, mas não estão limitados a, ácidos inorgânicos, ácidos sulfônicos orgânicos, heteropoliácidos, ácidos sulfônicos fluoroalquila, sulfonatos metálicos, trifluoroacetatos metálicos, seus compostos e suas combinações. Os exemplos de catalisadores ácidos homogêneos incluem o ácido sulfúrico, ácido fluorosulfônico, ácido fosfórico, ácido *p*-toluenossulfônico, ácido benzenossulfônico, fluoreto de hidrogênio, ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido trifluorometanossulfônico.

Os catalisadores heterogêneos se referem aos catalisadores em que os mesmos constituem uma fase separada dos reagentes e produtos. Os catalisadores ácidos heterogêneos incluem, mas não estão limitados a, (1) os heteropoliácidos heterogêneos (HPAs), (2) a argila mineral natural, tais como aquelas contendo alumina ou sílica, (3) as resinas de troca de cátion, (4) os óxidos metálicos, (5) os óxidos metálicos misturados, (6) os sais metálicos, tais como os sulfetos metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstatos metálicos, boratos metálicos, e (7) os zeólitos, e (8) as combinações ou grupos de 1 a 7. Vide, por exemplo, *Solid Acid and Base Catalysts*, págs 231 – 273 (Tanabe, K., em *Catalysis: Science and Technology*, Anderson, J. and Boudart, M (eds.) 1981 Springer – Veriag, Nova Iorque, EUA) para uma

descrição dos catalisadores sólidos.

O catalisador ácido heterogêneo também pode ser mantido em um suporte de catalisador. Um suporte é um material em que o catalisador ácido está disperso. Os suportes de catalisadores são bem conhecidos no estado da técnica e são descritos, por exemplo, em Satterfield, C. N. (5 *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2ª edição, Capítulo 4 (1991) McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA).

Em uma realização da presente invenção, a reação é realizada utilizando um catalisador heterogêneo, e a temperatura e pressão são selecionadas de modo a manter o produto do reagente e da reação na fase vapor. Em uma realização mais específica, o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação que está submetido à destilação para produzir uma fase vapor possuindo pelo menos cerca de 27% de água. A fase vapor é utilizada diretamente como o reagente em uma reação de fase vapor em que o catalisador ácido é um catalisador heterogêneo e a temperatura e pressão são selecionadas de modo a manter o reagente e o produto da reação na fase vapor. Acredita-se que esta reação de fase vapor seja economicamente desejável porque a fase vapor não é primeiro resfriada em um líquido antes de executar a reação.

Um técnico no assunto irá saber que as condições, tais como a temperatura, metal catalítico, suporte, configuração do reator e tempo podem afetar as cinéticas de reação, rendimento do produto e seletividade do produto. Dependendo das condições de reação, tal como o catalisador particular utilizado, os produtos exceto os butenos podem ser produzidos quando o 2-butanol é colocado em contato com um catalisador ácido. Os produtos adicionais compreendem os dibutil éteres (tal como o di-1-butil éter) e os isoocenos. A experimentação padrão, realizada conforme descrito nos exemplos no presente, pode ser utilizada para otimizar o rendimento dos

butenos a partir da reação.

Seguinte à reação, caso necessário, o catalisador pode ser separado do produto da reação por qualquer técnica apropriada conhecida pelo técnico no assunto, tal como decantação, filtração, extração ou separação de membrana (vide, Perry, R. H. and Green, D. W. (eds), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª edição, Seção 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA, Seções 18 e 22).

Pelo menos um buteno pode ser recuperado do produto da reação por destilação conforme descrito em Seader, J. D., et al., (*Distillation*, em Perry, R. H. and Green, D. W. (eds), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª edição, Seção 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA). Alternativamente, pelo menos um buteno pode ser recuperado pela separação de fase ou extração com um solvente apropriado, tal como o trimetilpentano ou o octano, conforme é bem conhecido no estado da técnica. O 2-butanol não reagido pode ser recuperado seguindo a separação de pelo menos um buteno e utilizado nas reações subseqüentes.

O presente processo e certas realizações para sua realização são mostrados com mais detalhes nos desenhos das figuras.

Com referência agora à Figura 1, é mostrado um diagrama em bloco ilustrando de um modo muito geral o equipamento 10 para a derivação dos butenos a partir do 2-butanol aquoso produzido por fermentação. Uma corrente aquosa 12 de carboidratos derivados da biomassa é introduzida em um fermentador 14. O fermentador 14 contém pelo menos um microorganismo (não mostrado) capaz de fermentar os carboidratos para produzir um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água. Uma corrente 16 do caldo de fermentação é introduzida em um equipamento de refinamento 18 de modo a fazer uma corrente de 2-butanol aquoso. O 2-butanol aquoso é removido do equipamento de refinamento 18 como a corrente 20. Pouca água é removida

do equipamento de refinamento 18 como a corrente 22. Outros componentes orgânicos presentes no caldo de fermentação podem ser removidos como a corrente 24. A corrente de 2-butanol aquoso 20 é introduzida no recipiente de reação 26 contendo um catalisador ácido (não mostrado) capaz de converter o 2-butanol em um produto da reação que compreende pelo menos um buteno. O produto da reação é removido como a corrente 28.

Com referência agora à Figura 2, é demonstrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 100, apropriado para a produção de uma corrente de 2-butanol aquosa, quando o caldo de fermentação compreende o 2-butanol e a água. Uma corrente 102 do caldo de fermentação é introduzida em um aquecedor prévio de alimentação 104 para aumentar a temperatura do caldo a cerca de 95° C para produzir uma corrente de alimentação aquecida 106 que é introduzida em uma coluna de cerveja 108. A estrutura da coluna de cerveja 108 precisa possuir um número suficiente de estágios teóricos para ocasionar a separação do 2-butanol da água, tal que um azeótropo de 2-butanol/ água pode ser removido como uma corrente superior azeótropa de 2-butanol/ água vaporosa 110 e a água quente como uma corrente inferior 112. As correntes inferiores 112 são utilizadas para fornecer calor para o aquecedor prévio de alimentação 104 e deixa o aquecedor prévio de alimentação 104 como uma corrente inferior de temperatura mais baixa 142. O refeedor 114 é utilizado para fornecer calor à coluna de cerveja 108. Uma corrente superior azeótropa de 2-butanol/ água vaporosa 110 é de cerca de 73% em peso de com relação ao peso total do 2-butanol mais a água na corrente. Esta é a primeira oportunidade em que uma corrente de 2-butanol e água concentrada e parcialmente purificada poderia ser obtida. Esta corrente de 2-butanol e água parcialmente purificada pode ser utilizada como a corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 2-butanol aquoso é cataliticamente convertido em um produto de reação que

compreende pelo menos um buteno, ou pode ser ainda desidratado pela utilização de peneiras moleculares. A corrente azeótropa de 2-butanol/ água vaporosa 110 pode ser alimentada em um condensador 116, o que diminui a temperatura da corrente ocasionando a condensação da corrente superior azeótropa de butanol/ água vaporosa 110 em uma corrente líquida 118 da mesma composição. A corrente líquida 118 pode ser então utilizada como a corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 2-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um buteno, ou pode ser ainda desidratado por peneiras moleculares. O produto das peneiras moleculares pode ser então utilizado como a corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 2-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um buteno. Conforme é conhecido pelo técnico no assunto, as peneiras moleculares são materiais adsorventes que possuem uma afinidade mais forte por um tipo de átomo ou molécula em uma corrente do que para outros tipos na corrente. Uma utilização comum das peneiras moleculares é a desidratação do etanol conforme descrito, por exemplo, em R. L. B. Swain (*Molecular sieve dehydrators, how they became the industry standard and how they work*, em Jacques, K. A. et al., (eds) em *The Alcohol Textbook*, 3ª edição, capítulo 19, 1999, Nottingham University Press, Reino Unido).

Com referência agora à Figura 3, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 300, apropriado para a produção de uma corrente de 2-butanol aquoso quando o caldo de fermentação compreende o 2-butanol e a água. O fermentador 302 contém um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol líquido e a água e uma fase gasosa que compreende o CO₂ e, em uma menor proporção, algum 2-butanol e água vaporosos. A corrente de CO₂ 304 é então misturada com a corrente de CO₂

combinada 307 para fornecer a segunda corrente de CO₂ combinada 308. A segunda corrente de CO₂ combinada 308 é então alimentada no aquecedor 310 e aquecida a 60° C para fornecer a corrente de CO₂ aquecida 312. A corrente de CO₂ aquecida é então alimentada na coluna de remoção de gás 5 314, onde ela é colocada em contato com a corrente do caldo de fermentação clarificado aquecido 316. A corrente do caldo de fermentação clarificada aquecida 316 é obtida ao aquecer a corrente do caldo de fermentação clarificada 318 a 50° C no aquecedor 320. A corrente do caldo de fermentação clarificado 318 é obtida depois da separação de células no separador de 10 células 317. A corrente de células concentrada 319 também sai do separador de células 317 que é reciclada diretamente no fermentador 302. A corrente de alimentação 315 no separador de células 317 compreende a fase líquida do fermentador 302. A coluna de remoção do gás 314 contém um número suficiente de estágios teóricos necessários para realizar a transferência do 2- 15 butanol da fase líquida para a fase gasosa. O número de estágios teóricos é dependente dos conteúdos de ambas as correntes de caldo 312 e 316, bem como de suas velocidades de fluxo e temperaturas. Uma corrente de caldo de fermentação clarificado depletado de 2-butanol 322 sai da coluna de remoção de gás 314 e é recirculada para o fermentador 302. Uma corrente gasosa 20 enriquecida de 2-butanol 324 que sai a coluna de remoção de gás 314 é então alimentada a um compressor 326 onde ela é comprimida. Seguinte à compressão, uma corrente de gás comprimida 328 que compreende o 2-butanol é então alimentada em um condensador 330 onde o 2-butanol na corrente gasosa é condensado em uma fase líquida que é separada dos 25 componentes não condensáveis na corrente 328. Uma corrente de gás depletada de 2-butanol 332 sai do condensador 330. Uma primeira porção da corrente gasosa 332 é retirada do sistema como uma corrente de remoção de gás 334, e a segunda porção remanescente da corrente de gás depletada de 2-

butanol 332, a corrente 336, é então misturada com a composição da corrente de gás CO₂ 306 para formar a corrente de gás CO₂ combinada 307. A fase butanol condensada no condensador 330 sai como a corrente de 2-butanol aquoso 342 e pode ser utilizado como a alimentação em um equipamento de destilação ou em um leito de peneiras moleculares para uma desidratação adicional da corrente de 2-butanol aquoso, ou a corrente 342 pode ser utilizada diretamente como uma alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 2-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto da reação que compreende pelo menos um buteno.

10 Com referência agora à Figura 4, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 400, apropriado para a produção da corrente de 2-butanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende o 2-butanol e a água. O fermentador 402 contém um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água e uma fase gás compreendendo o CO₂ e, em
15 um grau menor, um pouco de butanol e/ou água vaporosa. Uma corrente 404 do caldo de fermentação é introduzida em um aquecedor prévio de alimentação 406 para aumentar a temperatura do caldo para produzir uma corrente do caldo de fermentação aquecido 408, que é introduzido no extrator do solvente 410. Em um extrator do solvente 410, a corrente do caldo de fermentação aquecido
20 408 é colocada em contato com a corrente do solvente resfriada 412, o solvente utilizado neste caso sendo o decanol. A corrente refinada 414 sai do extrator do solvente 410 e é depletada em 2-butanol. A corrente refinada 414 é introduzida no resfriador de refinamento 416 onde a temperatura é diminuída e retornada ao fermentador 402 como uma corrente refinada resfriada 418. A
25 corrente de extração 420 também sai do extrator de solvente 410 que contem o solvente, o 2-butanol e a água. A corrente extraída 420 é introduzida no aquecedor do solvente 422 onde ela é aquecida. A corrente extraída aquecida 424 é então introduzida na coluna de destilação de recuperação do solvente

426 onde o solvente é deixado separar do 2-butanol e da água. A coluna do solvente 426 é equipada com o refeedor 428 necessário para fornecer calor à coluna do solvente 426. A corrente do solvente 430 sai do fundo da coluna do solvente 426. A corrente do solvente 430 é então introduzida no resfriador do solvente 432 onde ela é resfriada a 50° C. A corrente do solvente resfriada 412 deixa o resfriador do solvente 432 e é retornada ao extrator 410. A corrente superior do solvente 434 sai do topo da coluna do solvente 426 que compreende uma mistura azeotrópica de 2-butanol e água, com quantidades traço de solvente. Isto representa a primeira corrente de 2-butanol/ água substancialmente concentrada e parcialmente purificada em que uma porção da corrente (corrente de vapor azeotrópico 435) poderia alimentar um recipiente de reação (não mostrado) para converter cataliticamente o 2-butanol em um produto de reação que compreende pelo menos um buteno. A porção remanescente da corrente superior de solvente 434 (corrente 437) é então alimentada no condensador 436, onde a corrente superior do solvente vaporoso é deixada condensar em uma corrente líquida 438 de composição similar. A corrente 438 é então, opcionalmente, dividida em 2 correntes dependendo se sua corrente de vapor azeotrópico 435 é utilizada como a corrente de alimentação para o processo da presente invenção. A corrente de refluxo 442 é enviada de volta para a coluna do solvente 426 para fornecer retificação. Se a corrente de vapor azeotrópico 435 não for utilizada como uma corrente de alimentação para o processo da presente invenção, a corrente do produto intermediário opcional 444 pode ser introduzida como a alimentação para um equipamento de destilação ou para um leito de peneiras moleculares que é capaz ainda de desidratar a corrente de 2-butanol aquosa, ou a corrente 444 pode ser utilizada diretamente como uma alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 2-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um buteno.

Com referência agora à Figura 5, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 500, apropriado para concentrar o 2-butanol, quando o caldo de fermentação compreende o 2-butanol e a água. O fermentador 502 contém um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água e uma fase gás que compreende o CO₂ e, em um menor grau, um pouco de 2-butanol e água vaporosos. A corrente do caldo de fermentação contendo 2-butanol 504 que sai do fermentador 502 é introduzida no separador celular 506. O separador celular 506 pode ser compreendido de centrífugas ou unidades de membrana para realizar a separação das células do caldo de fermentação. A corrente contendo a célula 508 sai do separador de célula 506 e é reciclada de volta para o fermentador 502. A corrente de caldo de fermentação clarificada 510 também sai do separador de célula 506. A corrente do caldo de fermentação clarificado 510 é então introduzida em uma ou uma série de colunas de adsorção 512 onde o 2-butanol é preferencialmente removido da corrente líquida e adsorvido na fase sólida adsorvente (não mostrado). Diagramaticamente, isto é mostrado na Figura 5 como um sistema de duas colunas de adsorção, embora mais ou menos colunas pudessem ser utilizadas. O fluxo do caldo de fermentação clarificado 510 está direcionado para a coluna de adsorção apropriada 512 através do uso de válvula de distribuição 514. A corrente depletada de 2-butanol 516 sai do topo da coluna de adsorção 512 e passa através da válvula de distribuição 520 e é retornada ao fermentador 502. Quando a coluna de adsorção 512 atinge a capacidade, conforme evidenciado por um aumento na concentração de 2-butanol da corrente depletada de butanol 516, o fluxo da corrente do caldo de fermentação clarificado 510 é então direcionado através da válvula de distribuição 522 pelo fechamento da válvula de distribuição 514. Isto ocasiona a entrada do fluxo da corrente do caldo de fermentação clarificado 510 na segunda coluna de adsorção 518 onde o 2-butanol é adsorvido no adsorvente

(não mostrado). A corrente depletada de 2-butanol sai do topo da segunda coluna de adsorção 518 e é essencialmente a mesma que a corrente depletada de 2-butanol 516. As válvulas de distribuição 520 e 524 realizam a função de desviar o fluxo da corrente de 2-butanol depletada 516 de retornar a uma das
5 outras colunas que está sendo atualmente desorvida. Quando a coluna de adsorção 512 ou a segunda coluna de adsorção 518 atinge a capacidade, o 2-butanol e a água adsorvida nos poros do adsorvente devem ser removidos. Isto é realizado utilizando uma corrente de gás aquecida para efetuar a desorção do 2-butanol e da água adsorvidos. A corrente de CO₂ 526 que sai do
10 fermentador 502 é primeiro misturada com a composição de corrente de gás 528 para a corrente de gás combinada produzida 530. A corrente de gás combinada 530 é então misturada com a corrente de gás resfriada 532 deixando o decantador 534 para formar a segunda corrente de gás combinada 536. A segunda corrente de gás combinada 536 é então alimentada ao
15 aquecedor 538. A corrente do gás aquecido 540 sai do aquecedor 538 e é desviado em uma das duas colunas de adsorção através do controle das válvulas de distribuição 542 e 544. Quando passado através da coluna de adsorção 512 ou da segunda coluna de adsorção 518, a corrente de gás aquecida 540 remove o 2-butanol e a água do adsorvente sólido. A corrente de
20 gás rica em 2-butanol/ água 546 sai da coluna de adsorção. A corrente de gás rica em 2-butanol/ água 546 entra, então, no resfriador de gás 548 que causa a condensação do 2-butanol e da água vaporosos na corrente de gás rica em 2-butanol/ água 546 em uma fase líquida que é separada das outras espécies não condensáveis na corrente. A corrente de gás bifásica 550 sai do resfriador
25 de gás 548 e é alimentada no decantador 534. No decantador 534, a fase 2-butanol/ água condensada é separada da corrente de gás. A corrente de 2-butanol aquosa 552 sai do decantador 534 que é então alimentada em um equipamento de destilação ou em um leito de peneiras moleculares que é

capaz de desidratar ainda a corrente de 2-butanol aquoso, ou a corrente 552 pode ser utilizada diretamente como uma alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 2-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto da reação que compreende pelo menos um buteno. A corrente de gás resfriada 532 também sai do decantador 534.

Com referência agora à Figura 6, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 600, apropriado para a produção da corrente de 2-butanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende o 2-butanol e a água. O fermentador 602 contém um caldo de fermentação que compreende o 2-butanol e a água e uma fase gasosa que compreende o CO₂ e em um menor grau, um pouco de 2-butanol e água vaporosos. A corrente do caldo de fermentação contendo 2-butanol 604 que sai do fermentador 602 é introduzida no separador celular 606. A corrente contendo 2-butanol 604 pode conter algumas espécies de gás não condensáveis, tal como dióxido de carbono. O separador celular 606 pode ser compreendido de centrífugas ou unidades de membrana para realizar a separação das células do caldo de fermentação. A corrente de célula concentrada 608 sai do separador celular 606 e é reciclada de volta para o fermentador 602. A corrente de caldo de fermentação clarificada 610 também sai do separador celular 606. A corrente do caldo de fermentação clarificado 610 pode ser então introduzida em um aquecedor opcional 612 onde a temperatura é, opcionalmente, aumentada de 40 a 80° C. A corrente do caldo clarificado opcionalmente aquecido 614 sai do aquecedor opcional 612. O caldo clarificado opcionalmente aquecido 614 é então introduzido no lado líquido do primeiro módulo de pervaporação 616. O primeiro módulo de pervaporação 616 contém um lado líquido que é separado de uma baixa pressão ou do lado de fase gás por uma membrana (não mostrada). A membrana serve para manter as fases separadas e também exibe certa afinidade pelo 2-butanol. No processo de pervaporação, qualquer

número de módulos de pervaporação pode ser utilizado para efetuar a separação. O número é determinado pela concentração de espécies a serem removidas e do tamanho das correntes a serem processadas. Diagramaticamente, duas unidades de pervaporação são mostradas na Figura 5 6, embora qualquer número de unidades possa ser utilizado. No primeiro módulo de pervaporação 616, o 2-butanol é seletivamente removido da fase líquida através de um gradiente de concentração ocasionado quando um vácuo é aplicado no lado de baixa pressão da membrana. Opcionalmente, um gás de arraste pode ser aplicado no lado não líquido da membrana para obter um propósito similar. A primeira corrente de 2-butanol depletada 618 que sai do 10 primeiro módulo de pervaporação 616 entra, então, no segundo módulo de pervaporação 620. A segunda corrente depletada de 2-butanol 622 que sai do segundo módulo de pervaporação 620 é então reciclada de volta ao fermentador 602. As correntes de baixa pressão 619, 621 que saem ambas do 15 primeiro e do segundo módulo de pervaporação 616 e 620, respectivamente, são combinadas para formar a corrente de 2-butanol/ água de baixa pressão 624. A corrente de 2-butanol/ água de baixa pressão 624 é então alimentada no resfriador 626 onde o 2-butanol e a água na corrente de 2-butanol/ água de baixa pressão 624 é deixada condensar. A corrente de 2-butanol/ água de 20 baixa pressão condensada 628 sai do resfriador 626. A corrente de 2-butanol/ água de baixa pressão condensada 628 é então alimentada ao recipiente receptor 630, em que a corrente de 2-butanol/ água condensada coleta e é retirada como a corrente 632. A bomba a vácuo 636 é conectada ao recipiente de recepção 630 por um conector 634, fornecendo deste modo vácuo ao 25 equipamento 600. A corrente de gás não condensável 634 sai do decantador 630 e é alimentada na bomba de vácuo 636. A corrente de 2-butanol aquosa 632 é então alimentada em um equipamento de destilação ou em um leito de peneiras moleculares que é capaz de desidratar ainda a corrente de 2-butanol

aquosa, ou a corrente 632 pode ser utilizada diretamente como uma alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 2-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto da reação que compreende pelo menos um buteno.

5 Pelo menos um buteno recuperado é útil como um intermediário para a produção de polietileno de baixa densidade (LLDPE) ou polietileno de alta densidade (HDPE) linear, bem como para a produção de combustíveis de transporte e aditivos de combustíveis. Por exemplo, os butenos podem ser utilizados para produzir alquilato, uma mistura de alcanos altamente ramificados, principalmente isooctano, possuindo números de octano entre 92
10 e 96 RON (número de octano da pesquisa) (Kumar, P., et al., (*Energy & Fuels* (2006) 20: 481 – 487). Em algumas refinarias, o isobuteno é convertido em metil *t*-butil éter (MTBE). Em adição, os butenos são úteis para a produção de compostos aromáticos de alquila. Os butenos também podem ser dimerizados
15 em isooctenos e ainda convertidos em isooctanos, isooctanóis e isooctil alquil éteres que podem ser utilizados como aditivos de combustível para aumentar o número de octanagem do combustível.

 Em uma realização da presente invenção, pelo menos um buteno recuperado é colocado em contato com pelo menos um alcano de cadeia
20 cíclica, ramificada ou linear C₃ a C₅ na presença de pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto de reação que compreende pelo menos um isoalcano. Os métodos para a alquilação de olefinas são bem conhecidos no estado da técnica e as descrições do processo podem ser encontradas em Kumar, P. et al., (acima) para a alquilação do isobutano e do refinado II (uma
25 mistura que compreende principalmente os butanos e os butenos); e documento US 6.600.081 (Coluna 3, linhas 42 a 63) para a reação do isobutano e do isobutileno para produzir os trimetilpentanos (TMPs). Em geral, os catalisadores ácidos úteis para estas reações tem sido catalisadores

homogêneos, tais como ácido sulfúrico ou fluoreto de hidrogênio, ou catalisadores heterogêneos, tais como zeólitos, heteropoliácidos, haletos metálicos, ácidos de Bronsted e Lewis em diversos suportes, e resinas orgânicas em suportes ou sem suportes. As condições da reação e a seletividade do produto são dependentes do catalisador. Em geral, as reações são realizadas em uma temperatura entre cerca de -20°C e cerca de 300°C , e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa.

Pelo menos um isoalcano produzido por reação pode ser recuperado por destilação (vide Seader, J. D., acima) e adicionado a um combustível de transporte. Os butenos ou alcanos não reagidos podem ser reciclados e utilizados em reações subseqüentes para produzir os isoalcanos.

Em outra realização, pelo menos um buteno recuperado está em contato com o benzeno, um benzeno substituído por alquila C_1 a C_3 ou suas combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos um catalisador básico para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um composto aromático substituído por C_{10} a C_{13} . Os benzenos substituídos por alquila C_1 a C_3 incluem o tolueno, xileno, etilbenzeno e trimetil benzeno.

Os métodos para a alquilação dos compostos aromáticos são bem conhecidos no estado da técnica; as discussões de tais reações podem ser encontradas em *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 5, capítulo 4 (Ertl, G., Knözinger, H., and Weitkamp, J. (eds), 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemanha) e Vora, B. V., et al., (*Alkylation*, em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 2, págs. 169 – 203, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, EUA).

Na alquilação dos compostos aromáticos, os catalisadores ácidos promovem a adição de butenos no anel aromático em si. Os catalisadores ácido típicos são catalisadores homogêneos, tais como o ácido sulfúrico,

fluoreto de hidrogênio, ácido fosfórico, AlCl_3 e fluoreto de boro, ou catalisadores heterogêneos, tais como os alumino silicatos, argilas, resinas de troca iônica, óxidos misturados e ácidos em suporte. Os exemplos de catalisadores heterogêneos incluem o ZSM-5, Amberlyst[®] (Rohm and Haas, Philadelphia, PA, EUA) e Nafion[®]- sílica (DuPont, Wilmington, DE, EUA).

Nas reações catalisadas por base, os butenos são adicionados no grupo alquila de um composto aromático. Os catalisadores básicos típicos são os óxidos básicos, zeólitos carregados de álcali, compostos organometálicos, tais como alquil sódio e sódio ou potássio metálico. Os exemplos incluem os zeólitos álcali do tipo X e Y de troca de cátion, óxido de magnésio, óxido de titânio e as misturas de óxido de magnésio ou óxido de cálcio com dióxido de titânio.

Pelo menos um composto aromático substituído C_{10} a C_{13} produzido pela reação pode ser recuperado pela destilação (vide Seader, J. D., acima) e adicionado a um combustível de transporte. Os butenos não reagidos, benzeno ou benzeno substituído por alquila pode ser reciclado e utilizado nas reações subseqüentes para produzir os compostos aromáticos substituídos.

Ainda, em outra realização, pelo menos um buteno recuperado é colocado em contato com metanol, etanol, álcool de cadeia linear, ramificada ou cíclica C_3 a C_{15} , ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido, para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter. O grupo "butila" pode ser o 1-butil, 2-butil ou isobutila e o grupo "alquila" pode ser de cadeia linear, ramificado ou cíclico. A reação dos alcoóis com butenos é bem conhecida e é descrita com detalhes por Stüwe, A. et al., (*Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 4, seção 3.11, págs. 1986 – 1998 (Ertl, G., Knözinger, H., e Weitkamp, J. (eds), 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemanha)) para a produção de metil-*t*-butil éter (MTBE) e metil *t*-amil éter (TAME). Em geral, os butenos

são reagidos com alcoóis na presença de um catalisador ácido, tal como uma resina de troca iônica. A reação de eterificação pode ser realizada em pressões de cerca de 0,1 a cerca de 20,7 MPa, e em temperaturas de cerca de 50° C a cerca de 200° C.

5 Pelo menos um butil alquil éter produzido pela reação pode ser recuperado por destilação (vide Seader, J. D., acima) e adicionado a um combustível de transporte. Os butenos ou alcoóis não reagidos podem ser reciclados e utilizados em reações subseqüentes para produzir o butil alquil éter.

10 Em outra realização, pelo menos um buteno recuperado pode ser dimerizado em isooctenos e ainda convertidos em isooctanos, isooctanóis ou isooctil alquil éteres, que são aditivos de combustíveis úteis. Os termos isooctenos, isooctanos e isooctanóis todos pretendem designar compostos com oito carbonos possuindo pelo menos um carbono secundário ou terciário. O
15 termo isooctil alquil éter pretende designar um composto, a porção isooctil do qual contém oito carbonos, pelo menos um carbono do qual é um carbono secundário ou terciário.

A reação de dimerização pode ser realizada conforme descrito no documento US 6.600.081 (coluna 3, linha 42 até 63) para a reação do
20 isobutano e isobutileno para produzir os trimetilpentanos (TMPs). Pelo menos um buteno recuperado é colocado em contato com pelo menos um catalisador de dimerização (por exemplo, sílica – alumina) em temperaturas moderadas e pressões e altos rendimentos para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um isoocteno. As operações típicas para um
25 catalisador de alumina – sílica envolvem temperaturas de cerca de 150° C a cerca de 200° C, pressões de cerca de 2.200 kPa a cerca de 5.600 kPa, e velocidade líquida espaçada de hora em hora de cerca de 3 a 10. Outros processos de dimerização conhecidos utilizam catalisadores de fluoreto de

hidrogênio ou de ácido sulfúrico. Com a utilização dos últimos dois catalisadores, as temperaturas de reação são mantidas baixas (em geral, de cerca de 15° C a cerca de 50° C com fluoreto de hidrogênio e de cerca de 5° C a cerca de 15° C com ácido sulfúrico) para assegurar altos níveis de conversão. Seguinte à reação, pelo menos um isoocteno pode ser separado a partir de dito catalisador de dimerização sólida, tal como a sílica – alumina, por qualquer método apropriado, incluindo a decantação. Pelo menos um isoocteno pode ser recuperado a partir do produto da reação pela destilação (vide Seader, J. D., acima) para produzir pelo menos um isooctenos recuperado. Os butenos não reagidos podem ser reciclados e utilizados em reações subseqüentes para produzir os isooctenos.

Pelo menos um isoocteno recuperado produzido pela reação de dimerização pode então ser colocado em contato com pelo menos um catalisador de hidrogenação na presença de hidrogênio para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um isooctano. Os solventes apropriados, catalisadores, equipamentos e procedimentos para a hidrogenação, em geral, pode ser encontrado em Augustine, R. L. (*Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Decker, Nova Iorque, 1996, seção 3); a hidrogenação pode ser realizada conforme exemplificado no pedido de patente US 2005/ 0054861, parágrafos 17 – 36). Em geral, a reação é realizada em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 300° C e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20 MPa. O componente principal do catalisador de hidrogenação pode ser selecionado a partir de metais do grupo que consiste em paládio, rutênio, rênio, ródio, irídio, platina, níquel, cobalto, cobre, ferro, ósmio; seus compostos e suas combinações. O catalisador pode ser de suporte ou não suporte. Pelo menos um isooctano pode ser separado a partir do catalisador de hidrogenação por qualquer método apropriado, incluindo a decantação. Pelo menos um isooctano

pode então ser recuperado (por exemplo, se a reação não for terminada ou se um catalisador homogêneo for utilizado) a partir do produto da reação por destilação (vide, Seader, J. D., acima) para obter um isooctano recuperado e adicionado ao combustível de transporte. Alternativamente, o produto da reação por si pode ser adicionado a um combustível de transporte. Caso presente, os isooctenos não reagidos podem ser utilizados nas reações subseqüentes para produzir os isooctanos.

Em outra realização, pelo menos um isooctenos recuperado produzido por reação de dimerização é colocado em contato com água na presença de pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um isooctanol. A hidratação das olefinas é bem conhecida, e um método para realizar a hidratação utilizando um catalisador de zeólito é descrito na patente US 5.288.924 (coluna 3, linha 48 até coluna 7, linha 66), em que uma temperatura de cerca de 60° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 700 kPa a cerca de 24.500 kPa é utilizada. A proporção de água para olefina é de cerca de 0,05 a cerca de 30. Onde um catalisador sólido ácido é utilizado, tal como um zeólito, pelo menos um isooctanol pode ser separado de pelo menos um catalisador ácido por qualquer método apropriado, incluindo a decantação. Pelo menos um isooctanol pode então ser recuperado a partir do produto da reação por destilação, (vide Seader, J. D., acima) e adicionado ao combustível de transporte. Alternativamente, o produto da reação por si pode ser adicionado a um combustível de transporte. Os isooctenos não reagidos, caso presentes, podem ser utilizados nas reações subseqüentes para produzir isooctanóis.

Ainda, em outra realização, pelo menos um isoocteno recuperado produzido pela reação de dimerização é colocado em contato com pelo menos um catalisador ácido na presença de pelo menos um álcool de cadeia linear ou ramificado C₁ a C₅ para produzir um produto da reação que compreende pelo

menos um isooctil alquil éter. Um técnico no assunto irá reconhecer que os alcoóis C₁ e C₂ não podem ser ramificados. A reação de eterificação é descrita por Stüwe, A., et al., (Synthesis of MTBE and TAME e reações relacionadas, seções 3.11, em *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 4, (Ertl, G., 5 Knözinger, H., e Weitkamp, J. (eds), 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemanha)) para a produção de metil-*t*-butil éter. A reação de eterificação é, em geral, realizada em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 200° C em uma pressão de cerca de 0,1 a cerca de 20,7 MPa. Os catalisadores ácidos apropriados incluem, mas não estão limitados a, resinas de troca iônica ácidas. Onde um catalisador ácido sólido é utilizado, tal como 10 de troca iônica ácidas. Onde um catalisador ácido sólido é utilizado, tal como uma resina de troca iônica, pelo menos um isooctil alquil éter pode ser separado de pelo menos um catalisador ácido por qualquer método apropriado, incluindo a decantação. Pelo menos um isooctil alquil éter pode, então, ser recuperado a partir do produto da reação por destilação (vide, Seader, J. D., 15 acima) para obter um isooctil alquil éter recuperado, e adicionado a um combustível de transporte. Alternativamente, o produto da reação por si pode ser adicionado a um combustível de transporte. Caso presente, os isooctenos não reagidos podem ser utilizados em reações subseqüentes para produzir o isooctil alquil éteres.

20 De acordo com as realizações descritas acima, os butenos produzidos pela reação de isobutanol com pelo menos um catalisador ácido são primeiro recuperados a partir do produto da reação antes de serem convertidos a compostos úteis em combustíveis de transporte. Entretanto, conforme descrito nas seguintes realizações, o produto da reação que 25 compreende os butenos também pode ser utilizado nas reações subseqüentes sem primeiro recuperar ditos butenos.

Portanto, uma realização alternativa da presente invenção é um processo para a fabricação de um composto aromático substituído C₁₀ a C₁₃

que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

(b) colocar em contato dito primeiro produto da reação com benzeno, um benzeno substituído por alquila C₁ a C₃, ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos um catalisador básico em uma temperatura de cerca de 100° C a cerca de 450° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um composto aromático substituído C₁₀ a C₁₃; e

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

Pelo menos um composto aromático substituído C₁₀ a C₁₃ recuperado pode, então, ser adicionado a um combustível de transporte.

Outra realização da presente invenção é um processo para a fabricação de pelo menos um butil alquil éter, que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

(b) colocar em contato dito primeiro produto da reação com

metanol, etanol, um álcool de cadeia linear, ramificada ou cíclica C₃ a C₁₅, ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 200° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter; e

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

Pelo menos um butil alquil éter recuperado por ser adicionado a um combustível de transporte.

Um processo alternativo para a fabricação de pelo menos um butil alquil éter compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende pelo menos um buteno e pelo menos algum 2-butanol não reagido;

(b) colocar em contato dito primeiro produto da reação com pelo menos um catalisador ácido e, opcionalmente, com metanol, etanol, um álcool de cadeia linear, ramificada ou cíclica C₃ a C₁₅, ou uma combinação dos mesmos, em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 200° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter; e

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

Pelo menos um butil alquil éter recuperado também pode ser, então, adicionado a um combustível de transporte.

Outra realização da presente invenção é um processo para a produção de um produto de reação que compreende pelo menos um isooctano, compreendendo:

5 (a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

10 (b) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado;

(c) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um isoocteno;

15 (d) colocar em contato dito segundo produto de reação com hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para produzir dito produto de reação que compreende pelo menos um isooctano; e

(e) recuperar, opcionalmente, pelo menos um isooctano do produto da reação para obter pelo menos um isooctano recuperado.

20 O terceiro produto da reação ou pelo menos um isooctano recuperado pode, então, ser adicionado a um combustível de transporte.

MÉTODOS GERAIS E MATERIAIS

Nos seguintes exemplos, "C" é graus centígrados, "mg" é miligrama; "mL" é mililitro; "m" é metro; "mm" é milímetro; "min" é minuto, "temp" é temperatura; "MPa" é mega Pascal; "GC/MS" é cromatografia a gás/ espectrometria de massa.

O Amberlyst[®] (fabricado pela Rohm and Haas, Philadelphia, PA, EUA), o ácido túngstico, o 2-butanol e o H₂SO₄ foram obtidos pela Alfa Aesar

(Ward Hill, MA); o CBV-3020E foi obtido pela PQ Corporation (Berwyn, PA, EUA); o zircônio sulfatado foi obtido pela Engelhard Corporation (Iselin, NJ); 13% de Nafion[®]/SiO₂ (SAC-13) pode ser obtido pela Engelhard; e o H-Mordenite pode ser obtido pela Zeolyst Intl. (Valley Forge, PA). A gama alumina foi obtida pela Strem Chemical, Inc. (Newburyport, MA, EUA).

PROCEDIMENTO GERAL PARA A CONVERSÃO DO 2-BUTANOL EM BUTENOS

O catalisador foi adicionado em uma mistura (1 mL) de 2-butanol e água em um frasco de 2 mL equipado com uma barra de agitação magnética. O frasco foi selado com uma tampa de soro perfurada com uma agulha para facilitar a troca gasosa. O frasco foi colocado em um aquecedor em bloco fechado em um recipiente de pressão. O recipiente foi purgado com nitrogênio e a pressão foi estabelecida conforme indicado abaixo. O bloco foi trazido para a temperatura indicada e controlado naquela temperatura pelo tempo indicado. Após o resfriamento e a ventilação, os conteúdos do frasco foram analisados pela GC/MS utilizando uma coluna capilar (um (a) CP-Wax 58 [Varian; Palo Alto, CA], 25 m X 0,25 mm, 45 C/ 6 min, 10 C/ min até 200 C, 200 C /10 min, ou (b) DB-1701 [J&W (disponível pela Agilent; Palo Alto, CA)], 30 m X 0,25 mm, 50 C/ 10 min, 10 C/ min até 250 C, 250 C/ 2 min).

Os exemplos abaixo foram realizados de acordo com este procedimento nas condições indicadas para cada exemplo. "Seletividade" se refere à porcentagem de um produto de reação particular (não incluindo os reagentes não reagidos). "Conversão" se refere à porcentagem de um reagente particular que é convertido no produto.

EXEMPLOS

EXEMPLOS DE 1 A 38

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

As reações foram realizadas sob 6,9 MPa de N₂. Abreviações:

Conv é conversão; Sel é seletividade.

TABELA 1

Ex. n°.	Catalisador (50 mg)	Hrs.	Temp (C)	Matéria-prima	2-BuOH % Conv	Butenos % Sel
1	H ₂ SO ₄	2	120	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	45,8	98,4
2	Amberlyst® 15	2	120	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	9,4	98,6
3	13% Nafion®/ SiO ₂	2	120	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	7,0	98,8
4	CBV-3020E	2	120	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	7,2	95,5
5	H-Mordenite	2	120	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	9,1	92,3
6	Ácido túngstico	2	120	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	6,8	98,9
7	Zircônia sulfatada	2	120	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	6,9	98,9
8	H ₂ SO ₄	2	200	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	72,8	100,0
9	Amberlyst® 15	2	200	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	42,9	100,0
10	13% Nafion®/ SiO ₂	2	200	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	38,2	85,3
11	CBV-3020E	2	200	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	31,8	91,7
12	H-Mordenite	2	200	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	43,8	94,2
13	Ácido túngstico	1	200	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	36,5	95,3
14	Zircônia sulfatada	1	200	65% em peso 2-BuOH/ 35% em peso H ₂ O	46,0	93,7
15	Amberlyst® 15	1	200	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	100,0	100,0
16	13% Nafion®/ SiO ₂	1	200	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	69,2	99,8

Ex. n°.	Catalisador (50 mg)	Hrs.	Temp (C)	Matéria-prima	2-BuOH % Conv	Butenos % Sel
17	CBV-3020E	1	200	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	100,0	100,0
18	H-Mordenite	1	200	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	74,4	91,8
19	Ácido tungstico	1	200	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	99,3	100,0
20	Zircônia sulfatada	1	200	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	11,1	97,7
21	Amberlyst® 15	1	150	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	28,4	98,3
22	13% Nafion®/ SiO ₂	1	150	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	7,8	94,7
23	CBV-3020E	1	150	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	45,5	91,0
24	H-Mordenite	1	150	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	49,7	90,0
25	Ácido tungstico	1	150	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	6,8	96,6
26	Zircônia sulfatada	1	150	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	6,9	96,9
27	Amberlyst® 15	1	175	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	91,2	100,0
28	13% Nafion®/ SiO ₂	1	175	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	18,7	92,6

Ex. nº.	Catalisador (50 mg)	Hrs.	Temp (C)	Matéria-prima	2-BuOH % Conv	Butenos % Sel
29	CBV-3020E	1	175	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	80,1	99,9
30	H-Mordenite	1	175	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	90,2	94,0
31	Ácido túngstico	1	175	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	10,6	97,3
32	Zircônia sulfatada	1	175	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	17,4	98,9
33	Amberlyst® 15	1	120	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	0,8	80,7
34	13% Nafion®/ SiO ₂	1	120	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	0,4	65,5
35	CBV-3020E	1	120	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	0,8	67,6
36	H-Mordenite	1	120	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	1,5	78,3
37	Ácido túngstico	1	120	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	0,3	49,2
38	Zircônia sulfatada	1	120	70% em peso 2-BuOH/ 30% em peso H ₂ O	0,9	84,1

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO, que compreende colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno; e recuperar pelo menos um buteno de dito produto da reação para obter pelo menos um buteno recuperado.
2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que dito reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.
3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que dito reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.
4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.
5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida, e em que a fase líquida é utilizada como o reagente.
6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1 ou 4, em que pelo menos um catalisador ácido é um catalisador heterogêneo, e a temperatura e a pressão são selecionadas de modo a manter o reagente e o

produto da reação na fase vapor.

7. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isoalcano, compreendendo:

5 (a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um buteno;

10 (b) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(c) colocar em contato pelo menos dito buteno recuperado com um alcano de cadeia linear, ramificada ou cíclica C₃ a C₅ na presença de pelo menos um catalisador ácido para produzir dito produto de reação que
15 compreende pelo menos um isoalcano.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, em que a etapa (c) é realizada em uma temperatura entre cerca de -20° C e cerca de 300° C e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa.

9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, que
20 compreende isolar pelo menos um isoalcano do produto de reação para produzir pelo menos um isoalcano recuperado.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 10, em que o
25 reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.

5 13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida, e em que a fase líquida é utilizada como reagente.

10 14. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um composto aromático substituído C_{10} a C_{13} que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água
15 mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

(b) recuperar pelo menos dito buteno de dito primeiro produto de
20 reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(c) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com benzeno, um benzeno substituído por alquila C_1 a C_3 ou suas combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos um catalisador básico em uma temperatura de cerca de 100° C a cerca de 450° C, e em uma
25 pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa para produzir dito produto da reação que compreende pelo menos um composto aromático substituído C_{10} a C_{13} .

15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, que

compreende ainda isolar pelo menos um composto aromático substituído C₁₀ a C₁₃ do produto da reação para produzir pelo menos um composto aromático substituído C₁₀ a C₁₃ recuperado.

5 16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

17. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, em que o reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração
10 líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 17, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.

15 19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 17, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida, e em que a fase líquida é utilizada como o reagente.

20 20. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um butil alquil éter, que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura
25 de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

(b) recuperar pelo menos dito buteno de dito primeiro produto de

reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(c) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com metanol, etanol, um álcool de cadeia linear, ramificada ou cíclica C₃ a C₁₅ ou suas combinações, na presença de pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 200° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir dito produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter.

21. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 20, que compreende ainda isolar pelo menos um butil alquil éter do produto da reação para produzir pelo menos um butil alquil éter recuperado.

22. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 20, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

23. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 22, em que o reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.

24. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 23, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.

25. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 23, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida, e em que a fase líquida é utilizada como o reagente.

26. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isoocteno, que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a
5 cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

(b) recuperar pelo menos dito buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(c) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com
10 pelo menos um catalisador ácido para produzir dito produto de reação que compreende pelo menos um isoocteno.

27. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 26, que compreende ainda isolar pelo menos um isoocteno do produto da reação para produzir pelo menos um isoocteno recuperado.

15 28. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 26, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

29. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 28, em que o reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do
20 grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.

30. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 29, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-
25 butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.

31. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 29, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-

butanol), e em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida, e em que a fase líquida é utilizada como o reagente.

32. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isooctano, que compreende:

5 (a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo
10 menos, um buteno;

(b) recuperar pelo menos dito buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(c) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto de reação
15 que compreende pelo menos um isoocteno;

(d) isolar pelo menos um isoocteno do segundo produto de reação para produzir pelo menos um isoocteno recuperado;

(e) colocar em contato pelo menos um isoocteno recuperado com o hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para
20 produzir dito produto de reação que compreende pelo menos um isooctano; e

(f) recuperar opcionalmente pelo menos um isooctano de dito produto de reação para obter pelo menos um isooctano recuperado.

33. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 32, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

25 34. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 33, em que o reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração

líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.

35. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 34, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.

36. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 34, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida, e em que a fase líquida é utilizada como o reagente.

37. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isooctanol, que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

(b) recuperar pelo menos dito buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(c) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto de reação que compreende pelo menos um isoocteno;

(d) isolar pelo menos um isoocteno do segundo produto de reação para produzir pelo menos um isoocteno recuperado;

(e) colocar em contato pelo menos um isoocteno recuperado com água e pelo menos um catalisador ácido para produzir dito produto de reação que compreende pelo menos um isooctanol; e

(f) recuperar opcionalmente pelo menos um isooctanol de dito produto de reação para obter pelo menos um isooctanol recuperado.

38. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 37, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

5 39. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 38, em que o reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.

10 40. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 39, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.

15 41. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 39, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida, e em que a fase líquida é utilizada como o reagente.

20 42. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isooctil alquil éter, que compreende:

25 (a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

(b) recuperar pelo menos dito buteno de dito primeiro produto de

reação para obter pelo menos um buteno recuperado; e

(c) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto de reação que compreende pelo menos um isoocteno;

5 (d) isolar pelo menos um isoocteno do segundo produto de reação para produzir pelo menos um isoocteno recuperado;

(e) colocar em contato pelo menos um isoocteno recuperado com pelo menos um álcool C₁ a C₅ de cadeia linear ou ramificada e pelo menos um catalisador ácido para produzir dito produto de reação que compreende pelo
10 menos um isooctil alquil éter; e

(f) recuperar opcionalmente pelo menos um isooctil alquil éter de dito produto de reação para obter pelo menos um isooctil alquil éter recuperado.

43. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 42, em que o
15 reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

44. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 43, em que o reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração
20 líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.

45. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 44, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.

25 46. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 44, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida,

e em que a fase líquida é utilizada como o reagente.

47. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um composto aromático substituído C₁₀ a C₁₃, que compreende:

5 (a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo
10 menos, um buteno;

(b) colocar em contato dito primeiro produto da reação com benzeno, um benzeno substituído por alquila C₁ a C₃, ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido ou pelo menos um catalisador básico em uma temperatura de cerca de 100° C a cerca de 450° C,
15 e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 10 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um composto aromático substituído C₁₀ a C₁₃; e

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

48. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 47, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

49. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 48, em que o reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de
25 refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.

50. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 49, em que

dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.

51. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 49, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida, e em que a fase líquida é utilizada como o reagente.

52. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL ÉTER, que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um buteno;

(b) colocar em contato dito primeiro produto da reação com metanol, etanol, um álcool de cadeia linear, ramificada ou cíclica C₃ a C₁₅, ou uma combinação dos mesmos, na presença de pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 200° C, e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um butil alquil éter; e

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

53. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 52, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

54. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 53, em que o reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de

refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.

5 55. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 54, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.

10 56. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 54, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida, e em que a fase líquida é utilizada como o reagente.

57. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isooctano, compreendendo:

15 (a) colocar em contato um reagente que compreende o 2-butanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo
20 menos, um buteno;

(b) recuperar pelo menos um buteno de dito primeiro produto de reação para obter pelo menos um buteno recuperado;

(c) colocar em contato pelo menos um buteno recuperado com pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto da reação
25 que compreende pelo menos um isoocteno;

(d) colocar em contato dito segundo produto de reação com hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para produzir dito produto de reação que compreende pelo menos um isooctano; e

(e) recuperar, opcionalmente, pelo menos um isooctano do produto da reação para obter pelo menos um isooctano recuperado.

58. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 57, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

5 59. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 58, em que o reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração líquido-líquido, destilação e peneiras moleculares.

10 60. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 59, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.

15 61. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 59, em que dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 27% (em peso com relação ao peso da água mais o 2-butanol), e em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida, e em que a fase líquida é utilizada como o reagente.

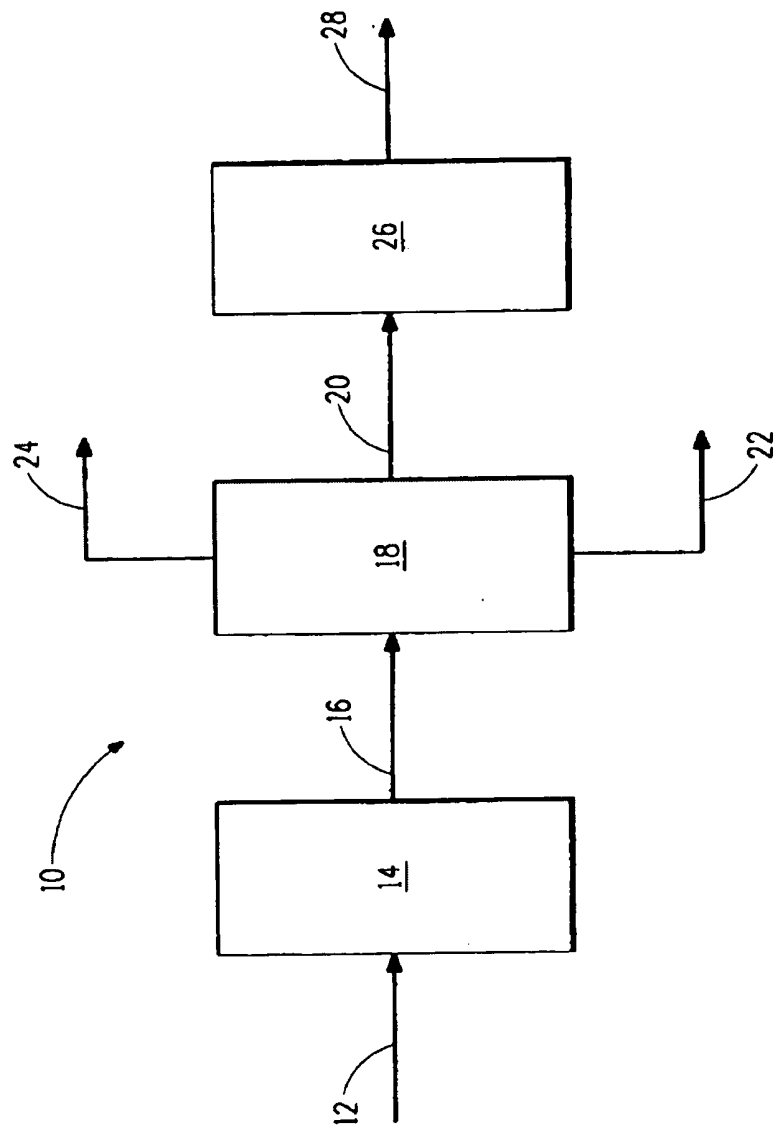


Fig. 1

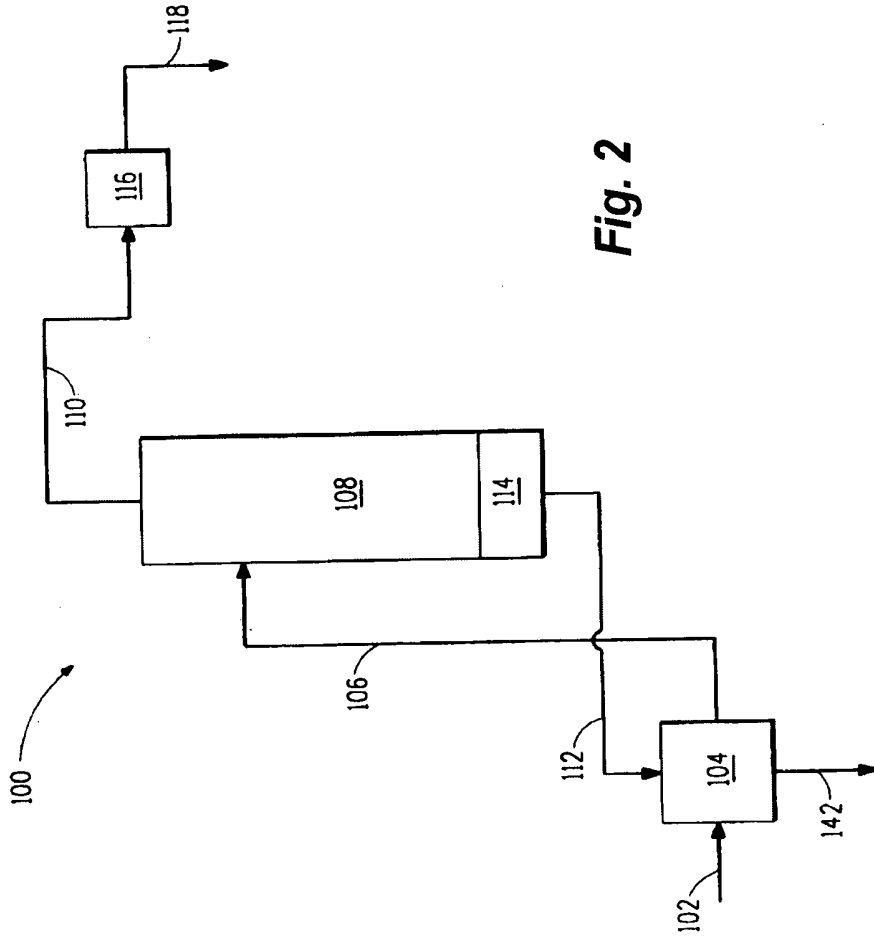


Fig. 2

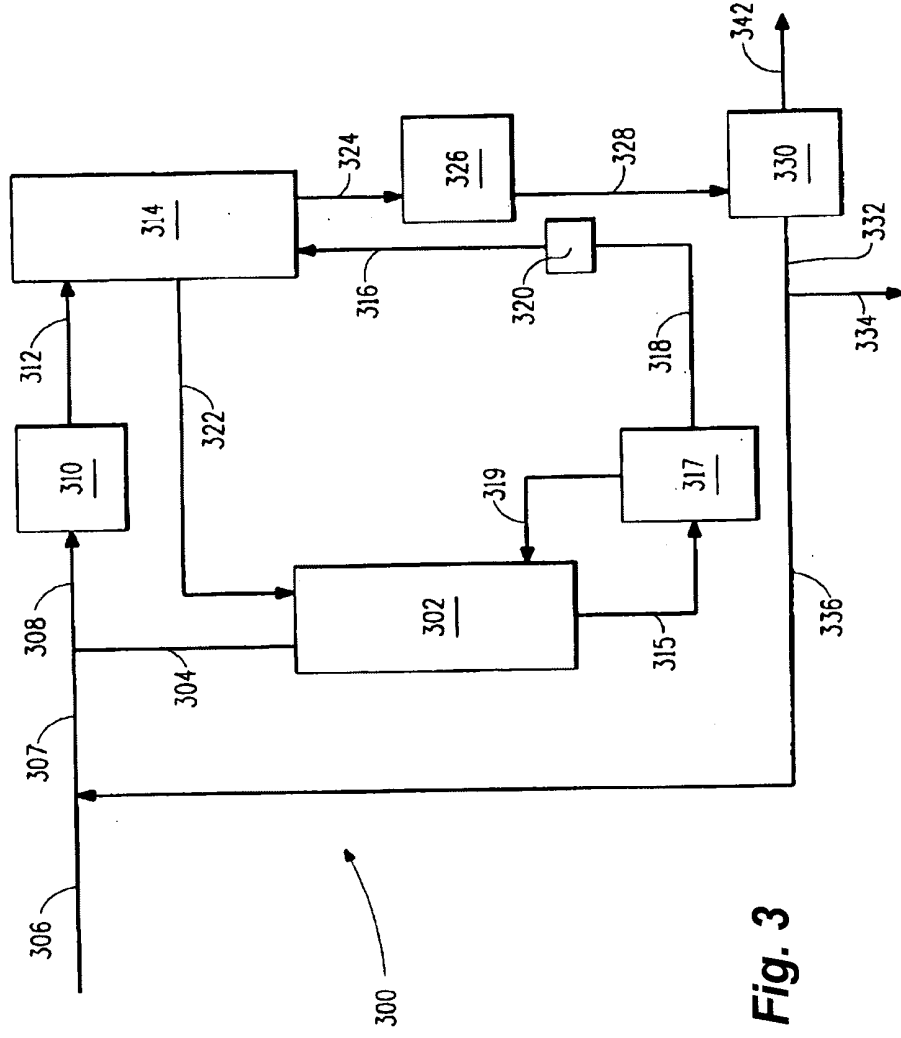


Fig. 3

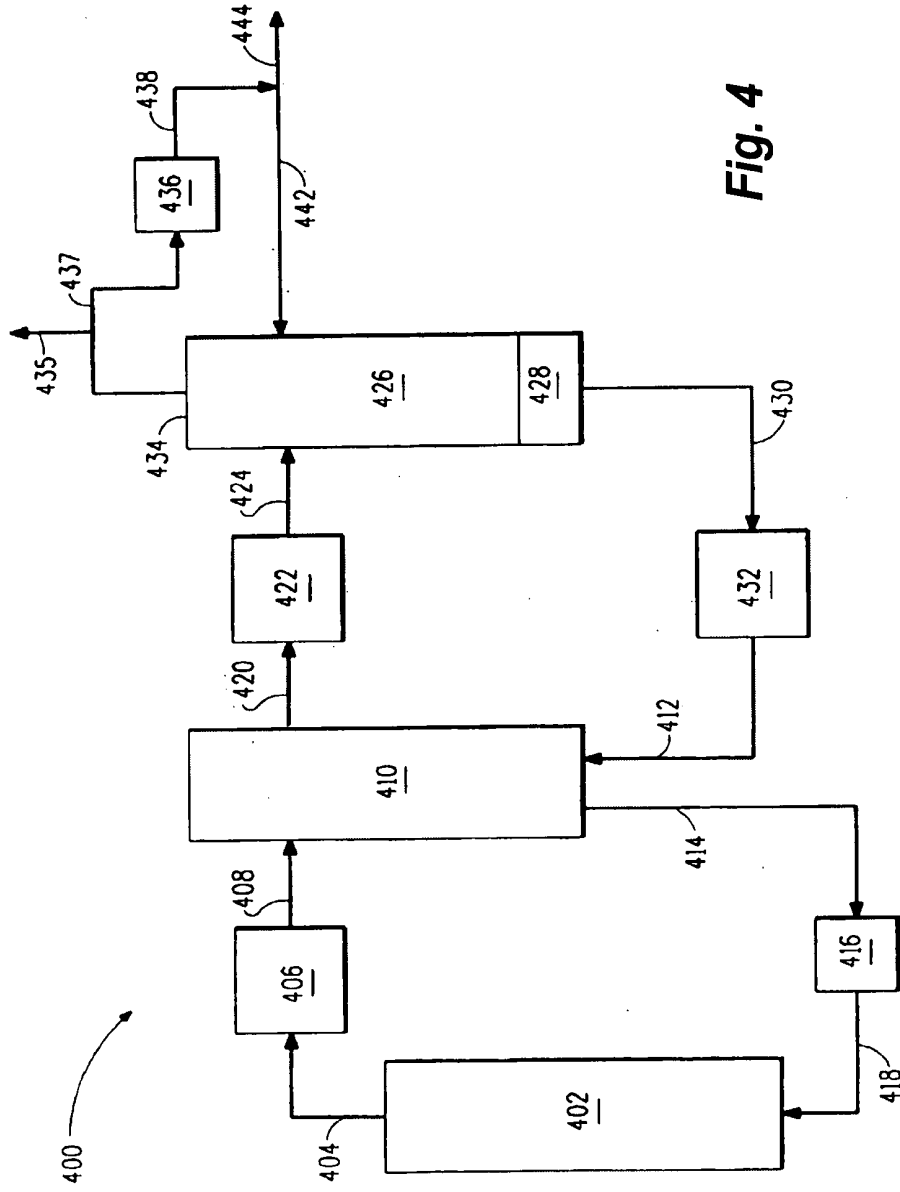


Fig. 4

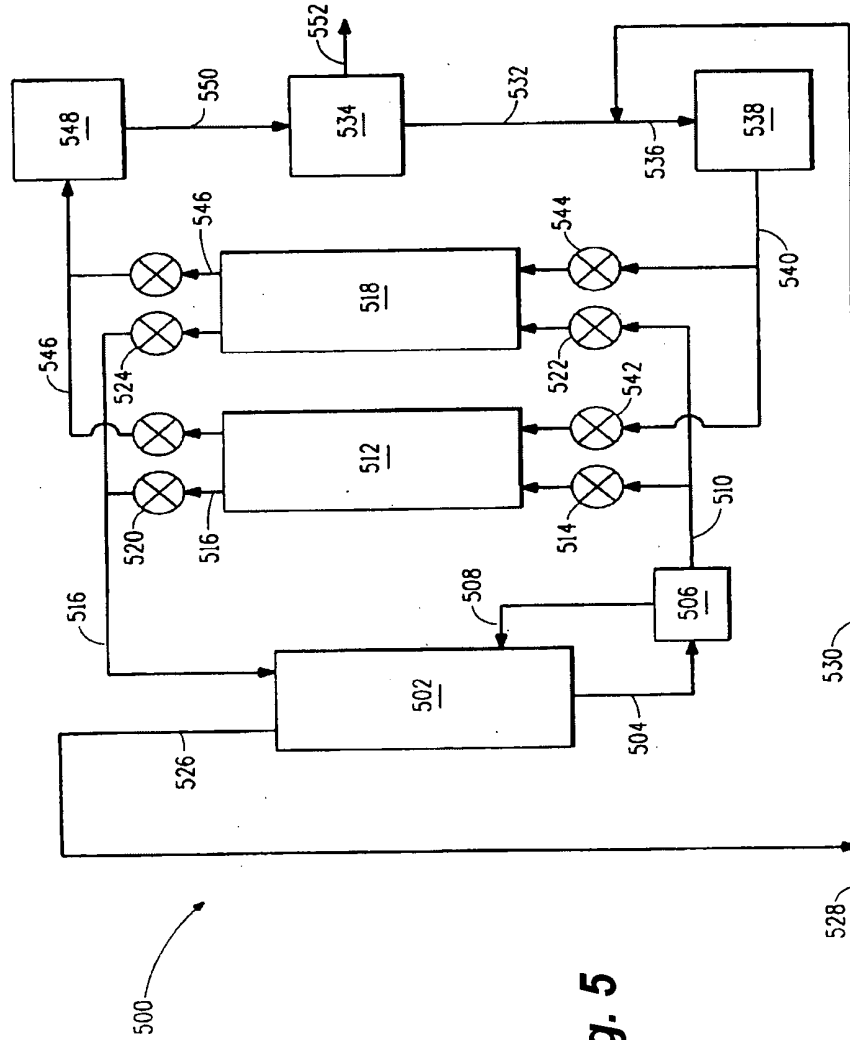


Fig. 5

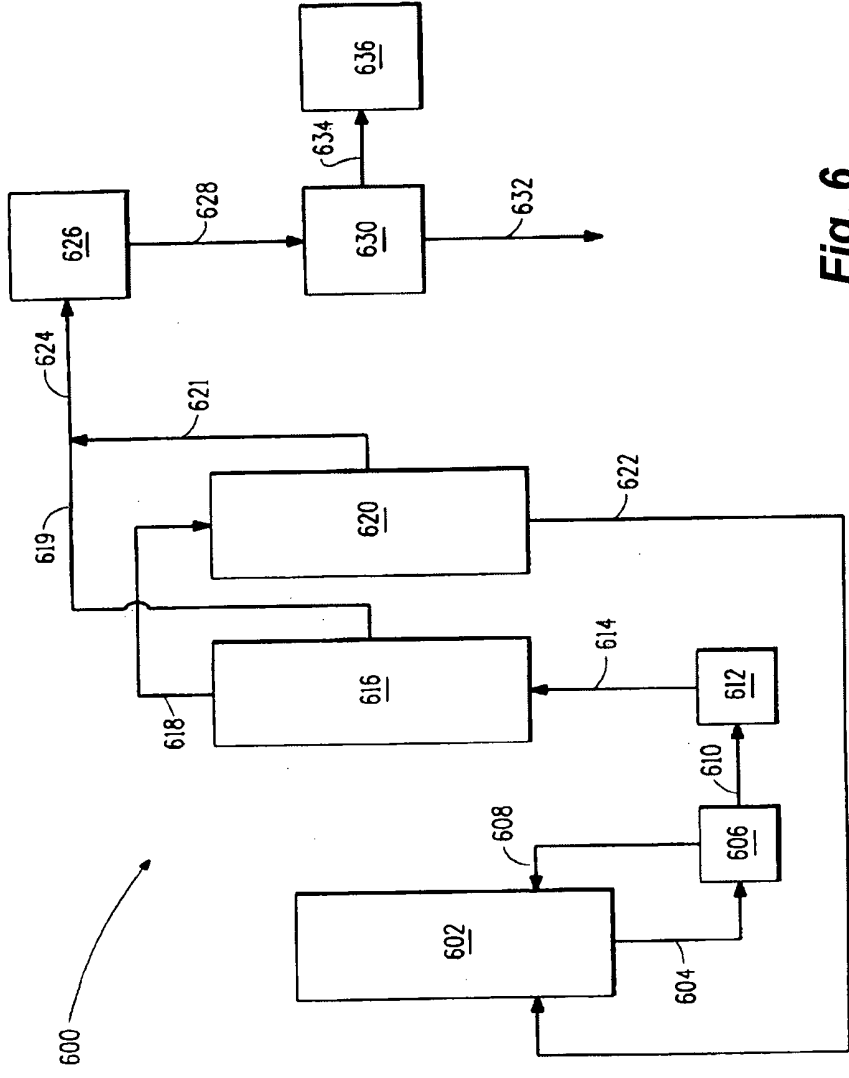


Fig. 6

RESUMO

**“PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM BUTENO,
PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO,
PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PELO MENOS UM BUTIL ALQUIL
5 ÉTER E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO”**

A presente invenção se refere a um processo catalítico para a
fabricação de butenos utilizando um reagente que compreende o 2-butanol e a
água. Os butenos assim produzidos podem ser convertidos em isoalcanos,
aromáticos substituídos por alquila, isooctanos, isooctanóis e éteres que são
10 úteis como combustíveis de transporte.