



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

(21) **PI 0712000-1 A2**



(22) Data de Depósito: 15/06/2007
(43) Data da Publicação: 14/02/2012
(RPI 2145)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 41/09
C07C 43/03
C07C 43/04
C07C 43/06
C12P 7/16

(54) **Título:** PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER. A presente invenção se refere a um processo catalítico para a fabricação de dibutil éteres utilizando um reagente que compreende o 1-butanol e a água. Os dibutil éteres assim produzidos são úteis em combustíveis de transporte.

(30) **Prioridade Unionista:** 16/06/2006 US 60/814.243

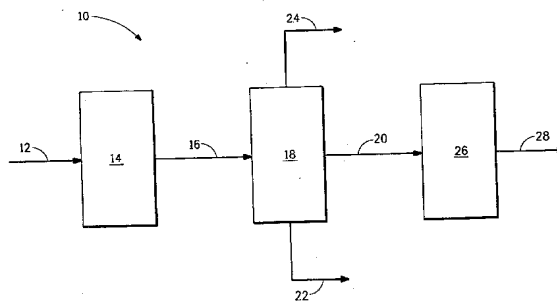
(73) **Titular(es):** E.I.Du Pont De Nemours And Company

(72) **Inventor(es):** EDWARD S. MILLER JR., JEFFREY P. KNAPP, LEO ERNEST MANZER, MICHAEL B.D'AMORE, ROBERT DICOSIMO

(74) **Procurador(es):** CRISTIANE ARAÚJO RODRIGUES

(86) **Pedido Internacional:** PCT US07014207 de 15/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/149400de 27/12/2007





“PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER”

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 60/814.243 (depositado em 16 de junho de 2006), a descrição do qual é incorporada como referência no presente para todos os propósitos conforme inteiramente apresentada.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação do dibutil éteres utilizando o 1-butanol aquoso como o reagente.

ANTECEDENTES

Os dibutil éteres são úteis como intensificadores do cetano do combustível a diesel (R. Kotrba, *Ahead of the Curve*, em *Ethanol Producer Magazine*, Novembro de 2005); um exemplo de uma formulação de combustível diesel que compreende o dibutil éter é descrito no documento WO 2001/018154. A produção de dibutil éteres a partir do butanol é conhecida (vide, Karas, L. and Piel, W. J. Ethers, em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5ª edição, Vol. 10, Seção 5.3, pag. 576) e é geralmente realizado por meio da desidratação do álcool n-butílico pelo ácido sulfúrico, ou pela desidratação catalítica com relação ao cloreto férrico, sulfato de cobre, sílica ou sílica – alumina em altas temperaturas. A desidratação do butanol em dibutil éteres resulta na formação de água 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 têm resultado em novos interesses em combustíveis alternativos, tais como o etanol e o butanol, que podem substituir a gasolina e o combustível diesel. Seria desejável ser capaz de utilizar as correntes de 1-butanol aquoso produzidas

pela fermentação das fontes renováveis para a produção de dibutil éteres, sem primeiro executar as etapas para remover completamente ou remover substancialmente o butanol da corrente aquosa.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

5 A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de pelo menos um dibutil éter que compreende colocar em contato o 1-butanol e pelo menos 5% de água (em peso com relação do peso da água mais 1-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
10 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um dibutil éter, e recuperar pelo menos um dibutil éter de dito produto da reação para obter pelo menos um dibutil éter recuperado. Em uma realização, o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação. Pelo menos um dibutil éter é útil como um aditivo de combustível de transporte.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

15 As Figuras consistem em oito figuras.

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

20 A Figura 2 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a destilação, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol, mas sem ser substancialmente livre de acetona e etanol, é utilizado como a corrente de alimentação.

25 A Figura 3 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a destilação, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol, etanol e acetona é utilizado como a corrente de alimentação.

A Figura 4 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a remoção do gás, em que o caldo de fermentação

que compreende o 1-butanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

5 A Figura 5 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a extração líquido-líquido, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

A Figura 6 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a adsorção, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

10 A Figura 7 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a pervaporação, em que o caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

A Figura 8 ilustra um método para a produção de uma corrente de 1-butanol/ água utilizando a destilação, em que o caldo de fermentação que 15 compreende o 1-butanol e o etanol, mas sendo substancialmente livre de acetona, é utilizado como a corrente de alimentação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de pelo menos um dibutil éter a partir de um reagente que compreende a água 20 e o 1-butanol. Pelo menos um dibutil éter é útil como um aditivo de combustíveis de transporte, e mais particularmente como um intensificador de cetano de combustível diesel. Os combustíveis de transporte incluem, mas não estão limitados a, gasolina, combustível diesel e combustível para avião a jato.

Em sua realização mais ampla, o processo da presente invenção 25 compreende colocar o reagente que compreende o 1-butanol e a água em contato com pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter, e a recuperação de pelo menos um dibutil éter a partir de dito produto da reação para obter pelo menos

um dibutil éter recuperado. O “pelo menos um dibutil éter” compreende principalmente o di-*n*-butil éter, entretanto, o produto da reação do dibutil éter pode compreender os dibutil éteres adicionais, em que um ou ambos os substituintes butila do éter são selecionados a partir do grupo que consiste em
5 1-butila, 2-butila, *t*-butila e isobutila.

Embora o reagente possa compreender menos de cerca de 5% de água em peso com relação ao peso de água mais o 1-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
10 80% de água em peso com relação ao peso da água mais o 1-butanol.

Em uma realização preferida, o reagente é derivado do caldo de fermentação e compreende pelo menos cerca de 50% de 1-butanol (em peso com relação ao peso do butanol mais a água). Uma vantagem da produção microbiana (fermentativa) do butanol é a capacidade de utilizar matérias primas
15 derivadas de fontes renováveis, tais como talo 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 obtida com os microorganismos atuais. Espera-se que tais
20 esforços sejam bem sucedidos, e o processo da presente invenção será aplicável a qualquer processo de fermentação que produz o 1-butanol em níveis atualmente vistos com os microorganismos do tipo selvagem, ou com os microorganismos geneticamente modificados a partir do qual é obtida uma
25 melhor produção do 1-butanol.

O método mais conhecido para a produção microbiana do 1-butanol é a fermentação acetona-butanol-etanol (ABE) realizada pela clostridia solventogênica, tal como a *Clostridium beijerinickii* ou a *C. acetobutylicum*. Os substratos úteis para a fermentação clostridial incluem a glicose, maltodextrina

e açúcares, que podem ser obtidos a partir da biomassa, tal como os resíduos do milho, cana de açúcar, beterraba sacarina, trigo, feno ou palha. Uma discussão da anaerobiose e dos procedimentos detalhados para a preparação do meio de crescimento e do crescimento e armazenamento da bactéria anaeróbia (incluindo as espécies clostridiais formadoras de esporos) pode ser encontrada na Seção II do *Methods for General and Molecular Bacteriology* (Gerhardt, P. et al., (ed.), (1994) American Society for Microbiology, Washington, D. C). As patentes US 6.358.717 (Coluna 3, linha 48 até Coluna 15, linha 21) e US 5.192.673 (Coluna 2, linha 43 até Coluna 6, linha 57),
5 descreve em detalhes o crescimento e a produção do butanol por cepas mutantes de *C. beijerinckii* e de *C. acetobutylicum*, respectivamente.
10

Um método alternativo para a produção do 1-butanol pela fermentação é um processo contínuo de dois estágios conforme descrito na patente US 5.753.474 (Coluna 2, linha 55 até Coluna 10, linha 67) em que o 1-butanol é o produto principal. No primeiro estágio do processo, as espécies clostridiais, tais como a *C. tyrobutyricum* ou a *C. thermobutyricum*, são utilizadas para converter um substrato de carboidrato predominantemente em ácido butírico. Em um processo paralelo e secundário, uma segunda espécie clostridial, tal como a *C. acetobutylicum* ou a *C. beijerinckii*, é cultivada em um substrato de carboidrato em condições que promovem a acidogênese. O ácido butírico produzido no primeiro estágio é transferido para um segundo fermentador, junto com a segunda espécie clostridial e, no segundo estágio de solventogênese do processo, o ácido butírico é convertido pela segunda espécie clostridial em 1-butanol.
15
20

O 1-butanol também pode ser produzido do modo fermentativo por microorganismos recombinantes conforme descrito no pedido de patente copendente e de propriedade comum US 60/721677, pág. 3, linha 22 até pág. 48, linha 23, incluindo a lista de seqüência. As vias biossintéticas permitem que
25

os organismos recombinantes produzam um produto de fermentação que compreende o 1-butanol a partir do substrato, tal como a glicose; em adição ao 1-butanol, o etanol é formado. A via biosintética permite que os organismos recombinantes produzam o 1-butanol a partir de um substrato, tal como a glicose. A via biosintética para o 1-butanol compreende as seguintes conversões de substrato em produto:

(a) acetil-CoA em acetoacetil-CoA, conforme catalisado, por exemplo, pela acetil-CoA acetiltransferase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 1 ou 3;

10 (b) acetoacetil-CoA em 3-hidroxi-butiril-CoA, conforme catalisado, por exemplo, pela 3-hidroxi-butiril-CoA desidrogenase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 5;

(c) 3-hidroxi-butiril-CoA em crotonil-CoA, conforme catalisado, por exemplo, pela crotonase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 7;

15 (d) crotonil-CoA em butiril-CoA, conforme catalisado, por exemplo, pela butiril-CoA desidrogenase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 9;

(e) butiril-CoA em butiraldeído, conforme catalisado, por exemplo, pela butiraldeído desidrogenase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 11; e

20 (f) butiraldeído em 1-butanol, conforme catalisado, por exemplo, pela butanol desidrogenase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 13 ou 15.

Os métodos para a geração dos microorganismos recombinantes, incluindo os genes de isolamento, vetores de construção, hospedeiros de transformação e análise de expressão dos genes da via biosintética são descritos com detalhes por Donaldson et al., no documento 60/721677.

Acredita-se que a produção biológica do butanol por

microorganismos seja limitada pela toxicidade do butanol ao organismo hospedeiro. O pedido de patente copendente e comumente de propriedade de número de documento CL-3423, pág. 5, linha 1 até 36, Tabela 5, e incluindo a lista de seqüência (depositado em 4 de Maio de 2006), torna possível um método para a seleção de microorganismos que possuem uma melhor tolerância ao butanol, em que o "butanol" se refere ao 1-butanol, 2-butanol, isobutanol ou suas combinações. Um método é apresentado para o isolamento de um microorganismo tolerante ao butanol que compreende:

(a) fornecer uma amostra microbiana que compreende uma associação microbiana;

(b) colocar a associação microbiana em contato com um meio de crescimento que compreende uma fonte de carbono fermentável até que os membros da associação microbiana estejam crescendo;

(c) colocar a associação microbiana de crescimento da etapa (b) em contato com o butanol; e

(d) isolar os membros viáveis da etapa (c), em que um microorganismo tolerante ao butanol é isolado.

O método de aplicação de número do documento CL-3423 pode ser utilizado para isolar os microorganismos tolerantes ao 1-butanol em níveis superiores a 1% em peso por volume.

A metodologia de fermentação é bem conhecida no estado da técnica e pode ser realizada de modo em batelada, contínua ou semi-contínua. Conforme é bem conhecido pelo técnico no assunto, a concentração de 1-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 recuperar uma corrente aquosa que compreende uma concentração enriquecida de 1-butanol. Por “processo de refinamento” entende-se um processo que compreende uma unidade de operação ou uma série de unidades de operação que permite a purificação de uma corrente aquosa impura que compreende o 1-butanol para gerar uma corrente aquosa que compreende substancialmente o 1-butanol puro. Por exemplo, em uma realização, o processo de refinamento gera uma corrente que compreende pelo menos cerca de 5% de água e 1-butanol, mas é substancialmente livre de etanol e/ou acetona que pode ter estado presente no caldo de fermentação.

Tipicamente, os processos de refinamento irão utilizar uma ou mais etapas de destilação como um meio para a produção de uma corrente de 1-butanol aquosa. Entretanto, é bem conhecido que os processos fermentativos produzem, tipicamente, o 1-butanol em concentrações muito baixas. Isto pode levar a grandes despesas de capital e energia para recuperar o 1-butanol aquoso apenas pela destilação. Como tal, outras técnicas podem ser utilizadas em combinação com a destilação como um meio de recuperar o 1-butanol aquoso. Em tais processos em que as técnicas de separação são integradas com a etapa de fermentação, as células são freqüentemente removidas da corrente para serem refinadas pela centrifugação ou técnicas de separação em membrana, gerando um caldo de fermentação clarificado. As células removidas são então devolvidas ao fermentador para melhorar a produtividade do processo de fermentação do 1-butanol. O caldo de fermentação clarificado é então submetido a tais técnicas como a pervaporação, remoção de gás, extração líquido-líquido, perstração, adsorção, destilação ou suas combinações. Dependendo da mistura do produto, estas técnicas podem fornecer uma corrente que compreende água e 1-butanol seco apropriado para a utilização no processo da presente invenção. Se uma

purificação adicional for necessária, a corrente pode ser ainda tratada por destilação para produzir uma corrente de 1-butanol aquoso.

DESTILAÇÃO

Na fermentação ABE, a acetona e o etanol são produzidos em
5 adição ao 1-butanol. A recuperação de uma corrente de butanol a partir de uma
fermentação ABE é bem conhecida e é descrita, por exemplo, por D. T. Jones
(em *Clostridia*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, EUA, 2001, pag. 125) ou por
Lenz, T. G. e Moreira, A.R. (*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* (1980) 19: 478 –
483). O caldo de fermentação é primeiro alimentado em uma destilaria de
10 cerveja. Uma corrente de vapor que compreende uma mistura do 1-butanol
seco, acetona, etanol e água é recuperada de cima da coluna, enquanto uma
mistura que compreende água e biomassa de células é removida do fundo da
coluna. A corrente de vapor é submetida a uma etapa de destilação ou a uma
série de etapas de destilação, em que a acetona e o etanol são separados e
15 uma corrente que compreende o 1-butanol seco é obtido. Esta corrente de 1-
butanol/ água compreende pelo menos cerca de 42% (em peso com relação ao
peso da água mais do 1-butanol) e pode ser utilizada diretamente como o
reagente para o processo da presente invenção, ou pode ser alimentada em
um condensador. Um técnico no assunto saberá que a solubilidade é uma
20 função da temperatura, e que a concentração real de água na corrente de 1-
butanol aquosa irá variar com a temperatura. No resfriamento no condensador,
uma fase rica em butanol (que compreende pelo menos cerca de 18% de água
(em peso com relação ao peso da água mais 1-butanol)) irá se separar de uma
fase rica em água. A fase rica em butanol pode ser decantada e utilizada para
25 o processo da presente invenção e a fase rica em água é, de preferência,
retornada para a coluna de destilação.

Para os processos de fermentação em que o 1-butanol é predominantemente álcool do caldo de fermentação (vide, patente US

5.753.474 conforme descrito acima), o 1-butanol aquoso pode ser recuperado por destilação azeotrópica, conforme descrito, em geral, por Ramey, D. and Young, S. T. (*Production of butyric acid and butanol from biomass*, Final Report of work performed under U. S. Department of Energy DE-F-G02-00ER86106, págs 57 – 58) para a produção do 1-butanol. Uma corrente aquosa de butanol do caldo de fermentação é alimentado em uma coluna de destilação, do qual um azeótropo de butanol – água é removido como uma fase vapor. A fase vapor da coluna de destilação (que compreende pelo menos cerca de 42% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 1-butanol)) pode então ser utilizada diretamente como o reagente para o processo da presente invenção ou pode ser alimentada a um condensador. No resfriamento, uma fase rica em butanol (que compreende pelo menos cerca de 18% de água (em peso com relação ao peso da água mais 1-butanol)) irá se separar de uma fase rica em água no condensador. Um técnico no assunto saberá que a solubilidade é uma função da temperatura e que a concentração real de água na corrente de 1-butanol aquoso irá variar com a temperatura. A fase rica em butanol pode ser decantada e utilizada para o processo da presente invenção e a fase rica em água é, de preferência, retornada para a coluna de destilação.

Para os processos de fermentação em que uma corrente aquosa que compreende o 1-butanol e o etanol é produzida, sem quantidades significantes de acetona, a corrente de 1-butanol/ etanol aquosa é alimentada a uma coluna de destilação, da qual um azeótropo ternário de 1-butanol/ etanol/ água é removido. O azeótropo de 1-butanol, etanol e água é alimentado a uma segunda coluna de destilação do qual um azeótropo de etanol/ água é removido como uma corrente superior. Uma corrente que compreende o 1-butanol, água e pouco etanol é então resfriada e alimentada a um decantador para formar uma fase rica em butanol e uma fase rica em água. A fase rica em butanol é alimentada a uma terceira coluna de destilação para separar uma

corrente de 1-butanol/ água de uma corrente de etanol/ água. A corrente de 1-butanol/ água pode ser utilizada para o processo da presente invenção.

PERVAPORAÇÃO

Em geral, há duas etapas envolvidas na remoção dos componentes voláteis por pervaporação. Uma é a sorção do componente volátil em uma membrana e a outra é a difusão do componente volátil através da membrana devido a um gradiente de concentração. O gradiente de concentração é criado por um vácuo aplicado no lado oposto da membrana ou através da utilização de um gás de varredura, tal como o ar ou o dióxido de carbono, também aplicado junto da parte posterior da membrana. A pervaporação para a separação do 1-butanol 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 do caldo de fermentação ABE utilizando uma membrana de pervaporação que compreende partículas de silicato embebidas em uma matriz polimérica. Os exemplos de polímeros incluem a polidimetilsiloxano e o acetato de celulose, e foi utilizado vácuo como o meio para criar o gradiente de concentração. Uma corrente que compreende o 1-butanol e a água será recuperado deste processo, e esta corrente pode utilizada como o reagente da presente invenção, ou pode ser ainda tratada por destilação para produzir uma corrente de 1-butanol aquoso que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

REMOÇÃO DE GÁS

Em geral, a remoção de gás se refere a remoção dos compostos voláteis, tais como o butanol, do caldo de fermentação ao passar um fluxo de remoção de gás, tal como 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 do ABE de fermentação foi exemplificado por Ezeji, T., et al., (pedido de patente US 2005/0089979, parágrafos 16 até 84). De acordo com o documento US 2005/0089979, um removedor de gás (dióxido de carbono e hidrogênio) foi alimentado em um fermentador por meio de um pulverizador. A velocidade de fluxo da remoção de gás através do fermentador foi controlada para fornecer o nível desejado de remoção do solvente. A velocidade de fluxo de remoção do gás é dependente de tais fatores como a configuração do sistema, concentração celular e concentração do solvente no fermentador. Uma remoção de gás enriquecida que compreende o 1-butanol e a água será recuperada deste processo e esta corrente pode ser utilizada diretamente como o reagente da presente invenção, ou pode ainda ser purificada por destilação de acordo com uma realização da presente invenção.

ADSORÇÃO

Utilizando a adsorção, os compostos orgânicos de interesse são removidos das soluções aquosas diluídas pela sorção seletiva do composto orgânico de absorção por um sorvente, tal como a 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. Uma corrente aquosa que compreende o 1-butanol desorvido pode ser recuperada a partir deste processo, e esta corrente pode ser utilizada diretamente como o reagente da presente invenção, ou pode ainda ser purificada por destilação de acordo com uma realização 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 por técnicas padrão, tais como destilação ou evaporação. Um exemplo da utilização da extração líquido – líquido para a separação do ácido butírico e butanol do caldo de fermentação microbiana 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 para 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 extraída, 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 fase superior menos densa que compreende o decanol, o 1-butanol e a 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.

Acredita-se que estes processos produzam o 1-butanol aquoso que pode ser utilizado diretamente como o reagente da presente invenção, ou

pode ainda ser tratado por destilação para produzir um 1-butanol aquoso que pode ser utilizado como o reagente da presente invenção.

As correntes aquosas que compreendem o 1-butanol, conforme obtidas por qualquer um dos métodos acima, pode ser o reagente para o processo da presente invenção. A reação para formar pelo menos um dibutil éter é realizado 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 são 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.

O catalisador heterogêneo se refere ao catalisador em que o

catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos. Os catalisadores ácidos heterogêneos incluem, mas não estão limitados a (1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs), (2) argila mineral natural, tais como aquelas contendo alumina ou sílica, (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) zeólitos, (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-Verlag, 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 é disperso. Os suportes de catalisadores são bem conhecidos no estado da técnica e são descritos, por exemplo, em Satterfield, C. N. (*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 reagente e o produto da reação na fase vapor. Em uma realização mais específica, o reagente é obtido a partir de um caldo de fermentação que é submetido à destilação para produzir uma fase vapor que possui pelo menos cerca de 42% de água. A fase vapor é diretamente utilizada 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 de reação na fase vapor. Acredita-se que esta reação de fase vapor seja economicamente

desejável porque a fase vapor não é primeiro resfriada a um líquido antes de realizar 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, o rendimento do produto e a seletividade do produto. Dependendo das condições de reação, tais como o catalisador particular utilizado, os produtos exceto os dibutil éteres podem ser produzidos quando o 1-butanol é colocado em contato com um catalisador ácido. Os produtos adicionais compreendem os butenos e os isooctenos. A experimentação padrão, realizada conforme descrita nos Exemplos no presente, pode ser utilizada para otimizar o rendimento do dibutil éter 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 dibutil éter pode ser recuperado do produto da reação pela 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 dibutil éter 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 1-butanol não reagido pode ser recuperado seguindo a separação de pelo menos um dibutil éter e utilizado nas reações subseqüentes. Pelo menos um dibutil éter recuperado pode ser adicionado a um combustível de transporte como um aditivo de combustível.

O presente processo e certas realizações para sua realização são mostrados com mais detalhes nas Figuras do Desenho.

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 dibutil éteres a partir do 1-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 1-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 1-butanol aquoso. O 1-butanol seco é removido do equipamento de refinamento 18 como a corrente 20. A 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 1-butanol aquoso 20 é introduzida no recipiente de reação 26 contendo um catalisador ácido (não mostrado) capaz de converter o 1-butanol em um produto da reação que compreende pelo menos um dibutil éter. 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 1-butanol aquosa, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol e a água e é substancialmente livre de acetona e etanol. Uma corrente 102 do caldo de fermentação é introduzida em um aquecedor prévio de alimentação 104 para aumentar o caldo a uma temperatura de 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 causar a separação do 1-butanol da água, tal que um azeótropo

de 1-butanol/ água pode ser removido como uma corrente superior azeótropa de 1-butanol/ água vaporosa 110 e uma corrente inferior de água quente 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
5 como uma corrente inferior de temperatura mais baixa 142. O refulvedor 114 é utilizado para fornecer calor à coluna de cerveja 108. Uma corrente superior azeótropa de butanol/ água vaporosa 110 é de cerca de 57% em peso de butanol do butanol total e de corrente de água. Esta é a primeira oportunidade em que uma corrente de butanol e água concentrada e parcialmente purificada
10 pode ser obtida; esta corrente de butanol e água parcialmente purificada pode ser utilizada como a corrente de alimentação para um recipiente de reação (não mostrado) em que o 1-butanol aquoso é cataliticamente convertido a um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter. A corrente azeótropa de butanol/ água vaporosa 110 pode ser alimentada em um
15 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 bifásica 118, que é introduzida no decantador 120. O decantador 120 irá conter uma fase inferior 122 que é de cerca de 92% em peso de água e de cerca de 8% em peso de 1-butanol e uma
20 fase superior 124 que é de cerca de 82% em peso de 1-butanol e cerca de 18% em peso de água. Uma corrente de refluxo 126 de uma fase inferior 122 é introduzida próxima ao topo da coluna de cerveja 108. Uma corrente 128 da fase superior 124 pode ser então utilizada como a corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 1-butanol aquoso é
25 convertido cataliticamente em um produto da reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência agora à Figura 3, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 200, apropriado para uma corrente

de 1-butanol aquosa, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol, etanol, acetona e a água. Uma corrente 202 do caldo de fermentação é introduzida em um aquecedor prévio de alimentação 204 para aumentar o caldo a uma temperatura de cerca de 95° C para produzir uma corrente de alimentação aquecida 206 que é introduzida em uma coluna de cerveja 208. A

5 coluna de cerveja 208 é equipada com um refulvedor 210 necessário para fornecer calor à coluna. A estrutura da coluna de cerveja 208 precisa possuir um número suficiente de estágios teóricos para causar a separação da acetona de uma mistura de 1-butanol, etanol, acetona e água. Uma corrente de acetona

10 vaporosa 212 deixa o topo da coluna de cerveja 208. A corrente de acetona vaporosa 212 é então alimentada ao condensador 214 onde ela é completamente condensada a partir da fase vapor para uma fase líquida. A corrente de acetona líquida 216 deixa do condensador 214. A corrente de acetona líquida 216 é então dividida em duas frações. Uma primeira fração da

15 corrente de acetona líquida 216 é retornada ao topo da coluna de cerveja 208 como a corrente de refluxo de acetona 218. A corrente do produto de acetona líquida 220 é obtida como uma segunda fração da corrente de acetona líquida 216. A corrente inferior de água quente 222 deixa o fundo da coluna de cerveja 208. A corrente inferior de água quente 222 é utilizada para fornecer calor ao

20 aquecedor prévio de alimentação 204 e sai como uma corrente inferior de temperatura mais baixa 224. Uma corrente de extração lateral vaporosa 226 também deixa a coluna de cerveja 208. A corrente de extração lateral vaporosa 226 contém uma mistura de etanol, butanol e água. A corrente de extração lateral vaporosa 226 é então alimentada à coluna de retificação de etanol 228

25 de tal modo a fornecer ambas a corrente de alimentação de vapor para a coluna e uma fração substancial do calor necessário para direcionar a separação do butanol do etanol. Em adição, a coluna de retificação do etanol 228 também contém um refulvedor 229 necessário para fornecer o calor

remanescente necessário para direcionar a separação do etanol do butanol. A coluna de retificação de etanol 228 contém um número suficiente de estágios teóricos para efetuar a separação do etanol como uma corrente superior de etanol vaporoso 230 da corrente inferior de butanol bifásica 240 compreendendo butanol e água. A corrente de etanol superior vaporosa 230 é então alimentada a um condensador 232 onde ela é completamente condensada de uma fase vapor para uma fase líquida. A corrente de etanol líquida 234 sai do condensador 232. A corrente de etanol líquida 234 é então dividida em duas frações. Uma primeira fração da corrente de etanol líquida 234 é retornada ao topo da coluna de retificação do etanol 228 como uma corrente de refluxo de etanol 236. A corrente do produto de etanol líquido 238 é obtida como uma segunda fração da corrente de etanol líquida 234. A corrente inferior de butanol bifásico 240 que compreende cerca de 57% em peso de butanol do butanol total e da corrente de água é a primeira oportunidade onde uma corrente de 1-butanol aquosa apropriada poderia ser utilizada como uma corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) para converter cataliticamente o 1-butanol em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter. Opcionalmente, a corrente inferior de butanol bifásica 240 poderia ser alimentada no resfriador 242 onde a temperatura é diminuída para assegurar uma separação de fase completa das fases rica em butanol e rica em água. A corrente inferior resfriada 244 sai do resfriador 242 que é então introduzido no decantador 246 onde a fase rica em butanol 248 é deixada para separar a fase da fase rica em água 250. A corrente de fase rica em água 252 que deixa o decantador 246 é retornada à coluna de cerveja 208 abaixo da corrente de extração lateral 226. A corrente rica em butanol 254 que compreende cerca de 82% em peso de butanol pode ser então utilizada como a corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 1-butanol aquoso é convertido cataliticamente a um

produto da reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência agora à Figura 4, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 300, apropriado para a produção de uma corrente de 1-butanol aquoso quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol e a água, e pode compreender, adicionalmente, a acetona e/ou o etanol. O fermentador 302 contém um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol líquido e a água e uma fase gasosa que compreende o CO_2 e, em uma menor proporção, algum butanol e água vaporoso. A corrente de CO_2 304 é então misturada com a corrente de CO_2 combinada 307 para fornecer a segunda corrente de CO_2 combinada 308. A segunda corrente de CO_2 combinada 308 é então alimentada no aquecedor 310 e aquecida a 60°C para fornecer a corrente de CO_2 aquecida 312. A corrente de CO_2 aquecida é então alimentada na coluna de remoção de gás 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 como uma corrente do caldo de fermentação clarificada 318 do separador de células 317 e aquecido a 50°C em um aquecedor 320. O caldo de fermentação clarificado 318 é obtido seguinte à separação de células no separador de 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 efetuar a transferência do 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 por butanol 322 sai da coluna de remoção de gás 314 e é recirculada para o fermentador 302. Uma corrente gasosa

enriquecida por butanol 324, que sai a coluna de remoção 314 é então alimentada a um compressor 326 onde ela é comprimida a cerca de 157 kPa (7 psig). Seguinte à compressão, uma corrente de gás comprimida que compreende o butanol 328 é então alimentada em um condensador 330 onde o butanol na corrente gasosa é condensado em uma fase líquida que é separada dos componentes não condensáveis na corrente 328. Uma corrente de gás depletada por 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 por 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 1-butanol 342 e pode ser utilizado como a alimentação em um equipamento de destilação que é capaz de separar o 1-butanol aquoso da acetona e/ou etanol, pode ser utilizado diretamente como uma alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 1-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto da reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência agora à Figura 5, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 400, apropriado para a produção da corrente de 1-butanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol e a água, e pode, adicionalmente, compreender acetona e/ou etanol. O fermentador 402 contém um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água e uma fase gás compreendendo o CO₂ e, em 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 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 de solvente 410 e é depletada em 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 corrente de extração 420 também sai do extrator de solvente 410 que contem o solvente, o 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 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 inferior 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 e contém uma mistura azeotrópica de butanol e água, com quantidades traço de solvente. Isto representa a primeira corrente de butanol/ água substancialmente concentrada e parcialmente purificada que poderia alimentar um recipiente de reação (não mostrado) para converter cataliticamente o 1-butanol aquoso em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter. Opcionalmente, a corrente superior de solvente 434 poderia então ser alimentada no condensador 436, onde a corrente superior do solvente vaporoso é deixada condensar em uma corrente líquida bifásica 438 e introduzida no decantador 440. O decantador 440 irá conter uma fase inferior 442 que é de cerca de 94% em peso de água e de cerca de 6% em peso de 1-butanol e uma fase superior 444 que é de cerca de 80% em peso de 1-butanol e de cerca de 9% em peso de água e uma pequena quantidade solvente. A fase inferior 442 do decantador 440 sai do

decantador 440 como uma corrente rica em água 446. A corrente rica em água 446 é então dividida em duas frações. Uma primeira fração de corrente rica em água 446 é retornada como corrente de refluxo rica em água 448 para a coluna do solvente 426. Uma segunda fração da corrente rica em água 446, a corrente do produto rico em água 450 é enviada para ser misturada com a corrente rica em butanol 456. Uma corrente 452 da fase superior 444 é dividida em duas correntes. A corrente 454 é alimentada em uma coluna do solvente 426 para ser utilizada como refluxo. A corrente 456 é combinada com a corrente 450 para produzir a corrente do produto 458. A corrente do produto 458 pode ser introduzida como a alimentação em um equipamento de destilação que é capaz de separar o 1-butanol aquoso da acetona e/ou do etanol, ou pode ser utilizado diretamente como uma alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 1-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto da reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência agora à Figura 6, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 500, apropriado para concentrar o 1-butanol, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol e a água, e pode, adicionalmente, compreender a acetona e/ou o etanol. O fermentador 502 contém um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água e uma fase gás que compreende o CO_2 e, em um menor grau, um pouco de butanol e água vaporosa. O butanol contendo a corrente do caldo de fermentação 504 que sai do fermentador 502 é introduzido no separador celular 506. O separador celular 506 pode ser compreendido de centrifugas 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 butanol é preferencialmente removido da corrente líquida e adsorvido na fase sólida adsorvente (não mostrado). Diagramaticamente, isto é mostrado na Figura 6 como um sistema de duas colunas de adsorção, embora mais ou menos colunas poderiam ser utilizadas.

5 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 em 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

10 por um aumento na concentração de 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

15 butanol é adsorvido no adsorvente (não mostrado). A corrente depletada em butanol sai do topo da segunda coluna de adsorção 518 e é essencialmente a mesma que a corrente depletada em butanol 516. As válvulas de distribuição 520 e 524 realizam a função de desviar o fluxo da corrente de butanol depletada 516 de retornar a uma das outras colunas que está sendo

20 atualmente desorvida. Quando a coluna de adsorção 512 ou a segunda coluna de adsorção 518 atinge a capacidade, o 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 butanol e da água adsorvida. A

25 corrente de CO_2 526 que sai do 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 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 butanol e a água do adsovente sólido. A corrente de gás rica em butanol/ água 546 sai da coluna de adsorção. A corrente de gás rica em butanol/ água 546 entra, então, no resfriador de gás 548 que causa a condensação do butanol e da água vaporosos na corrente de gás rica em 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 de gás 548 e é alimentada no decantador 534. No decantador 534, a fase butanol/ água condensada é separada da corrente de gás. A corrente de 1-butanol aquosa 552 sai do decantador 534 que é então alimentada em um equipamento de destilação que é capaz de separar o 1-butanol aquoso da acetona e/ou do etanol, ou utilizada diretamente como uma alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 1-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto da reação que compreende pelo menos um dibutil éter. A corrente de gás resfriada 532 também sai do decantador 534.

Com referência agora à Figura 7, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 600, apropriado para a produção da corrente de 1-butanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol e a água, e pode compreender, adicionalmente, a acetona e/ou o etanol. O fermentador 602 contém um caldo de fermentação que compreende o 1-butanol e a água e uma fase gás que compreende o CO_2 e em um menor grau, um pouco de butanol e água vaporosa. A corrente do caldo de fermentação contendo butanol 604 que sai do fermentador 602 é introduzida no separador celular 606. A corrente contendo 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 ele é, opcionalmente, aumentado a uma temperatura 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 na lateral líquida do primeiro módulo de pervaporação 616. O primeiro módulo de pervaporação 616 contém uma lateral líquida que é separada de uma baixa pressão ou lateral de fase gás por uma membrana (não mostrada). A membrana serve para manter as fases separadas e também exibem uma certa afinidade pelo 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 7, embora qualquer número de unidades possa ser utilizado. No primeiro módulo de pervaporação 616, o butanol é seletivamente removido da fase líquida através de um gradiente de concentração ocasionado quando um vácuo é aplicado na lateral de baixa pressão da membrana. No primeiro módulo de pervaporação 616, o butanol é seletivamente removido da fase líquida através de um gradiente de concentração causado quando um vácuo é aplicado na lateral de baixa pressão da membrana. Opcionalmente, um gás de varredura pode ser aplicado na lateral não líquida da membrana para obter um propósito similar. A primeira corrente de butanol depletada 618 que sai do primeiro módulo de pervaporação

616 entra, então, no segundo módulo de pervaporação 620. A segunda corrente depletada em butanol 622 que sai do segundo módulo de pervaporação 620 é então reciclado de volta ao fermentador 602. As correntes de baixa pressão 619, 621 que saem ambas do primeiro e do segundo módulo de pervaporação 616 e 620, respectivamente, são combinadas para formar a corrente a butanol/ água de baixa pressão 624. A corrente de butanol de baixa pressão/ água 624 é então alimentada no resfriador 626 onde o butanol e água na corrente de butanol em baixa pressão 624 é deixada condensar. A corrente de butanol/ água de baixa pressão condensada 628 sai do resfriador 626. A corrente de butanol/ água de baixa pressão condensada 628 é então alimentada ao recipiente receptor 630, em que a corrente de 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 equipamento 600. A corrente de gás não condensável 634 sai do decantador 630 e é alimentada na bomba de vácuo 636. A corrente de 1-butanol aquosa 632 é então alimentada em um equipamento de destilação que é capaz de separar o 1-butanol aquoso da acetona e/ou etanol, ou é utilizada diretamente como uma alimentação para um recipiente de reação (não mostrado), em que o 1-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência agora à Figura 8, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 700, apropriado para a produção de uma corrente de 1-butanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende o 1-butanol, etanol e a água, mas é substancialmente livre de acetona. Uma corrente 702 do caldo de fermentação é introduzida no aquecedor prévio de alimentação 704 para aumentar a temperatura do caldo para produzir uma corrente de alimentação aquecida 706 que é introduzida em uma coluna de cerveja 708. A estrutura da coluna de cerveja 708 precisa

possuir um número suficiente de estágios teóricos para causar a separação do azeótropo ternário do 1-butanol, etanol e água a ser removido como uma corrente do produto superior 710 e uma corrente inferior de água quente 712. As correntes inferiores de água quente 712 são utilizadas para fornecer calor para o aquecedor prévio de alimentação 704 e deixa como uma corrente inferior de temperatura mais baixa 714. O refulvedor 716 é utilizado para fornecer calor à coluna de cerveja 708. Uma corrente superior 710 é um azeótropo ternário de butanol, etanol e água e é alimentada em uma coluna de etanol 718. A coluna de etanol 718 contém um número suficiente de estágios teóricos para efetuar a separação de um azeótropo de etanol água como a corrente superior 720 e a corrente de fundo bifásica 721 que compreende o butanol, etanol e a água. A corrente de fundo bifásica 721 é então alimentada no resfriador 722 onde a temperatura é diminuída para assegurar a completa separação de fase. A corrente de fundo resfriada 723 sai do resfriador 722 e é então introduzida no decantador 724, em que a fase rica em butanol 726 é deixada para separar a fase da fase rica em água 728. Ambas as fases ainda contém alguma quantidade de etanol. Uma corrente de fase rica em água 730 que compreende uma pequena quantidade de etanol e butanol é retornada à coluna de cerveja 708. Uma corrente rica em butanol 732 que compreende uma pequena quantidade de água e etanol é alimentada na coluna de butanol 734. A coluna de butanol 734 é equipada com um refulvedor 736 necessário para fornecer calor à coluna. A coluna de butanol 734 é equipada com uma quantidade suficiente de estágios teóricos para produzir uma corrente inferior de butano/ água 738 e uma corrente azeótropa de etanol – água 740 que é retornada à coluna de etanol 718. A corrente inferior de butanol/ água 738 (isto é, a corrente de 1-butanol aquoso) pode ser então utilizada como uma alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o 1-butanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que

compreende pelo menos um dibutil éter.

MÉTODOS GERAIS E MATERIAIS

Nos seguintes exemplos, “C” é graus centígrados, “mg” é miligrama; “mL” é mililitro; “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, 1-butanol e 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 pode ser obtido pela Engelhard; e o H-Mordenite pode ser obtido pela Zeolyst Intl. (Valley Forge, PA).

PROCEDIMENTO GERAL PARA A CONVERSÃO DO 1-BUTANOL EM DIBUTIL ÉTERES

Uma mistura do 1-butanol e do catalisador estava contido 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 em 6,9 MPa. 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.

EXEMPLOS DE 1 A 10

REAÇÃO DO 1-BUTANOL (1-BUOH) COM UM CATALISADOR ÁCIDO PARA PRODUZIR OS

DIBUTIL ÉTERES

As reações foram realizadas por 2 horas a 6,9 MPa de N₂. A matéria prima era 80% 1-butanol/ 20% água (em peso).

TABELA 1

Ex. N°	Catalisador (50 mg)	Temp (C)	1-BuOH % de conversão	Dibutil éteres % de seletividade
1	H ₂ SO ₄	200	69,6	45,0
2	Amberlyst [®] 15	200	26,0	68,4
3	13% de Nafion [®] / SiO ₂	200	8,2	67,0
4	CBV-3020E	200	41,8	51,5
5	H-Mordenite	200	28,0	44,7
6	Ácido túngstico	200	3,1	22,9
7	Zircônio sulfatado	200	2,5	7,7
8	H ₂ SO ₄	120	4,3	12,9
9	CBV-3020E	120	0,3	27,1
10	H-Mordenite	120	0,5	6,0

5 Assim como os técnicos no assunto de catalisadores sabem, quando se trabalha com qualquer catalisador, as condições da reação precisam ser otimizadas. Os Exemplos de 1 a 10 mostram que os catalisadores indicados foram capazes, nas condições indicadas, de produzir os produtos de dibutil éteres. Alguns dos catalisadores mostrados nos Exemplos de 1 a 10 foram ineficazes quando utilizados nas condições subótimas (por exemplo, 10 baixa temperatura) (dados não mostrados).

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER, que compreende colocar em contato um reagente que compreende o 1-butanol e pelo menos 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o 1-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 dibutil éter; e recuperar pelo menos um dibutil éter de dito produto da reação para obter pelo menos um dibutil éter recuperado.
2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.
3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que o 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 e destilação.
4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, em que a dita destilação produz uma fase vapor que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 42% (em peso com relação ao peso da água mais o 1-butanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.
5. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações de 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.
6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, em que a dita destilação produz uma fase vapor, em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida rica em butanol que possui uma concentração de

mais o 1-butanol) e uma fase líquida rica em água, em que a fase líquida rica em butanol é separada da fase rica em água, e em que a fase líquida rica em butanol é utilizada como o reagente.

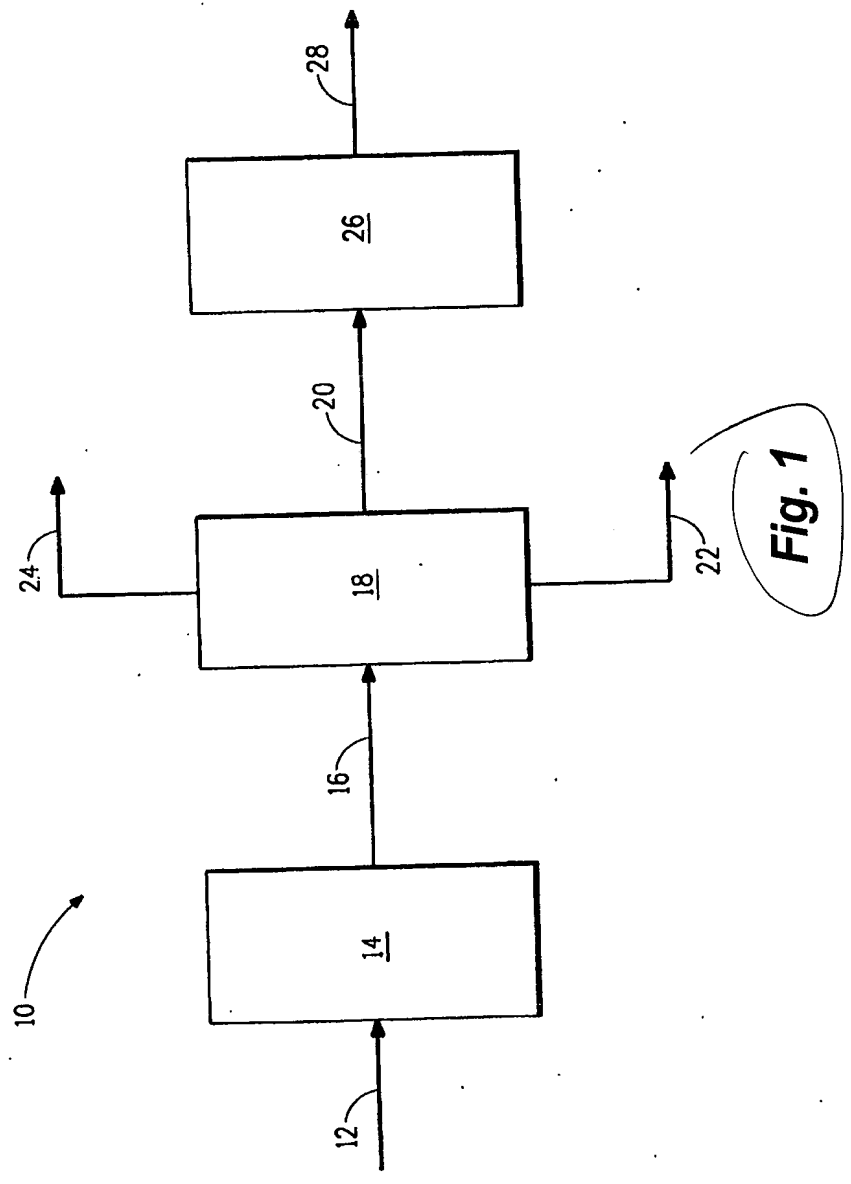


Fig. 1

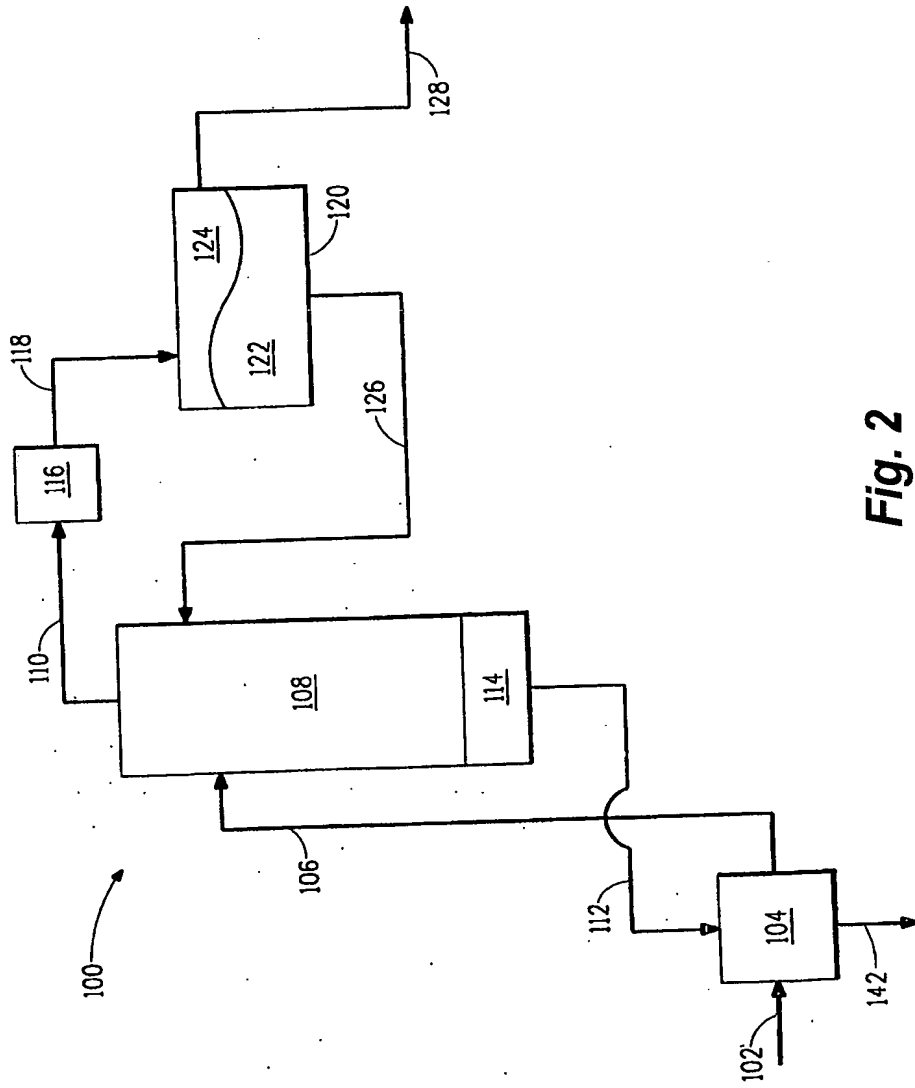


Fig. 2

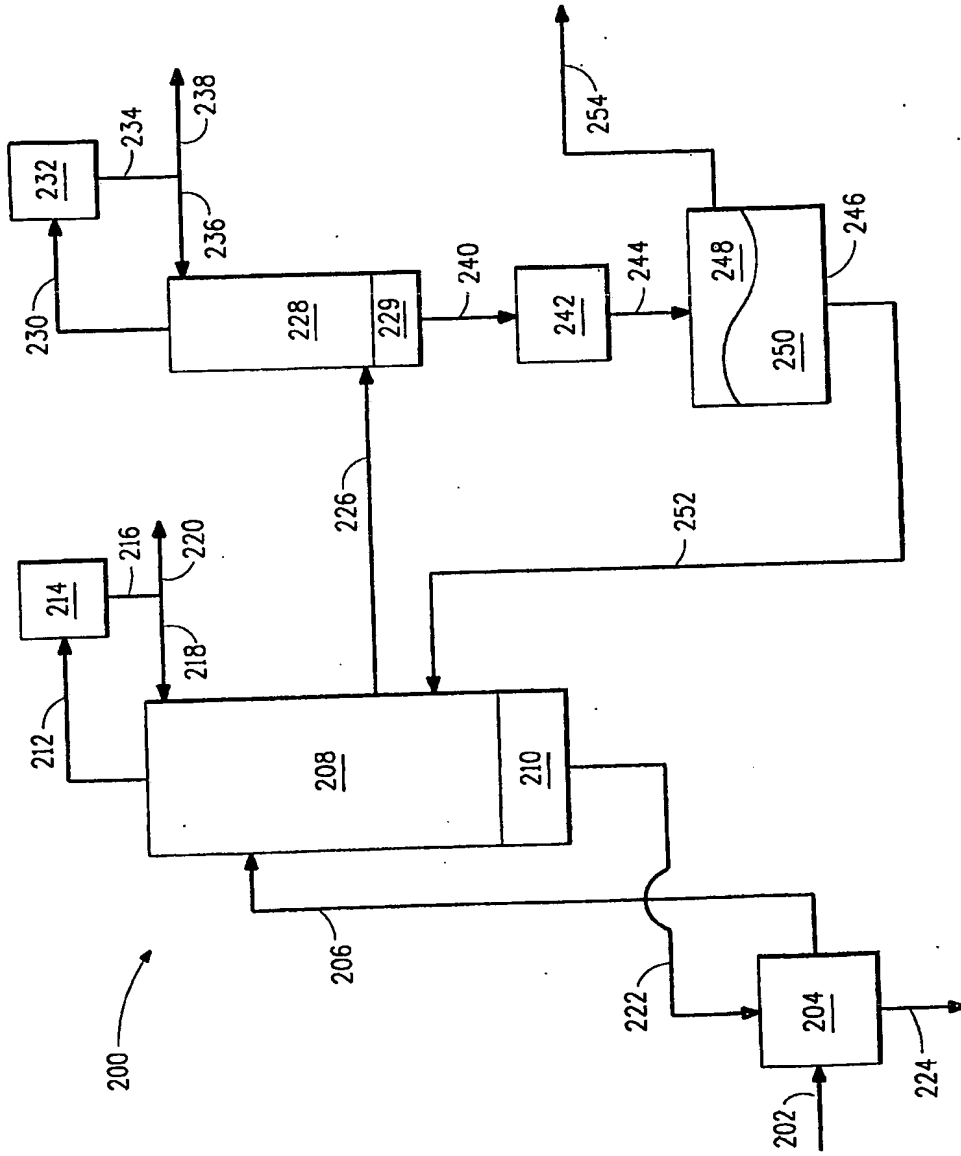


Fig. 3

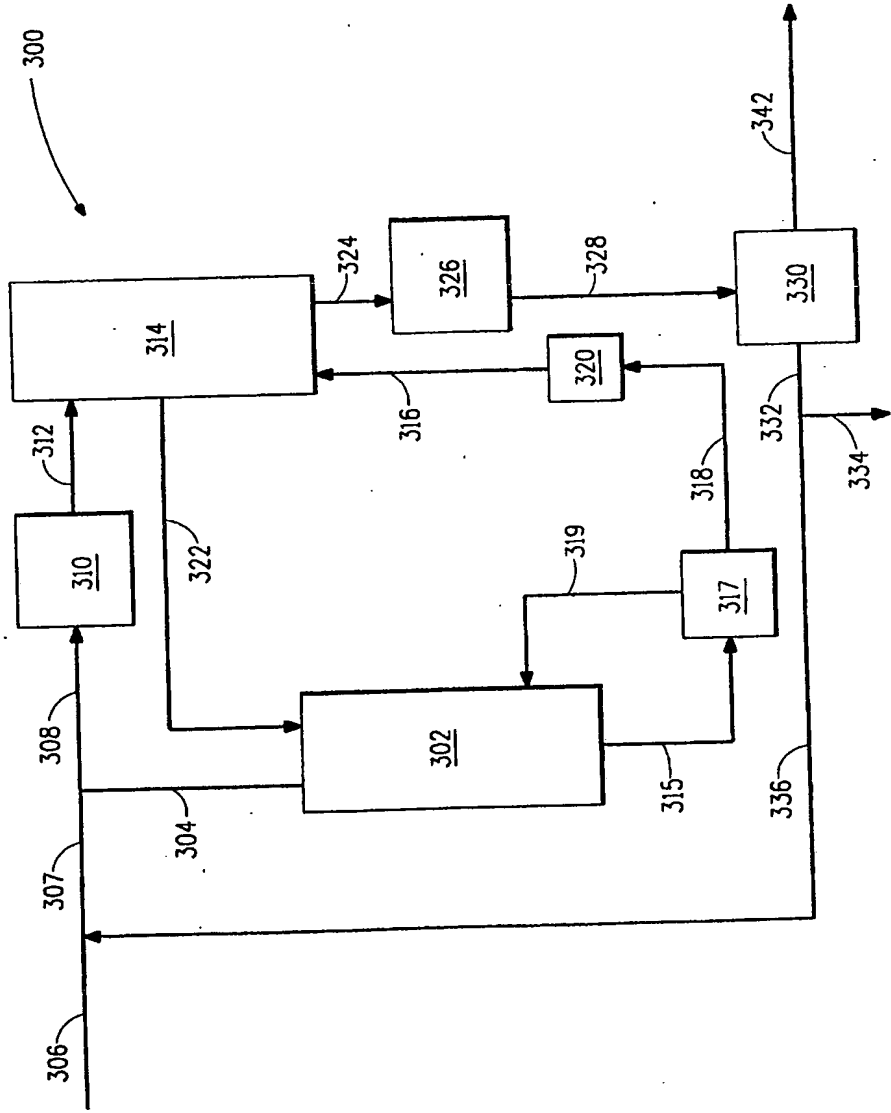


Fig. 4

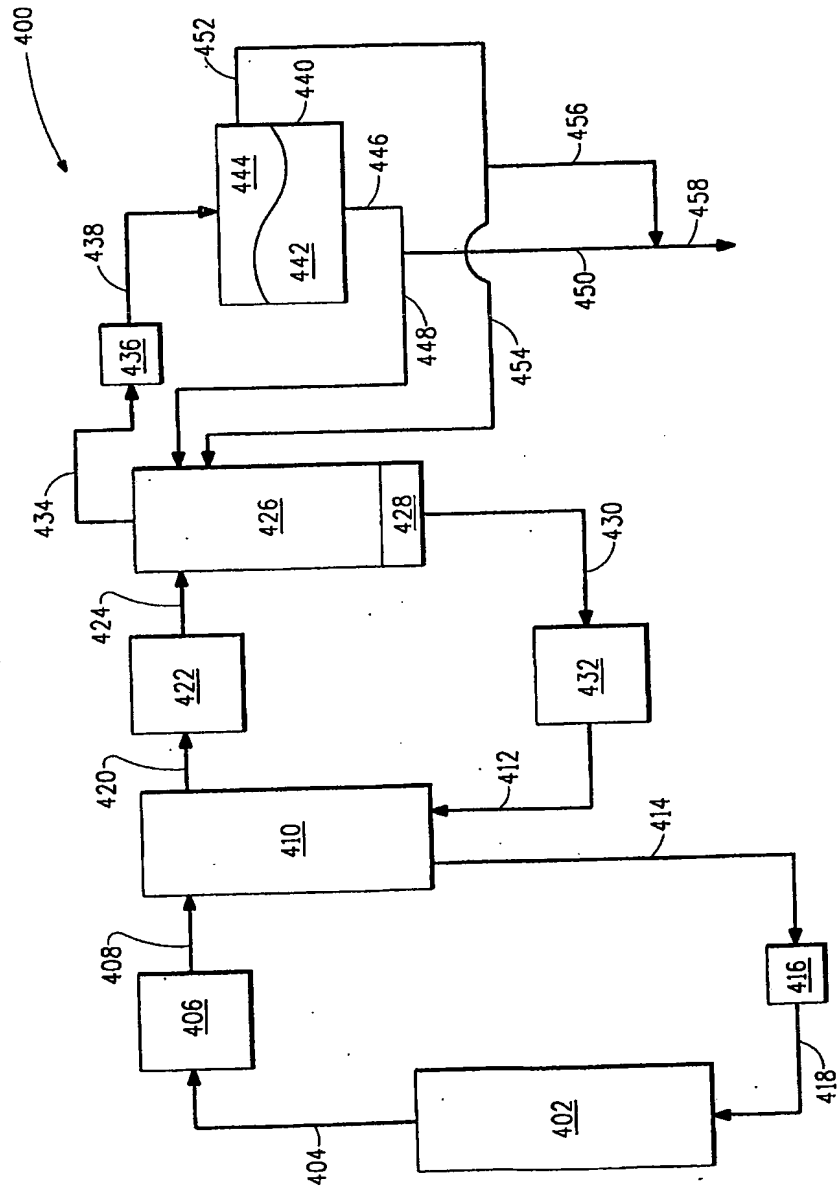


Fig. 5

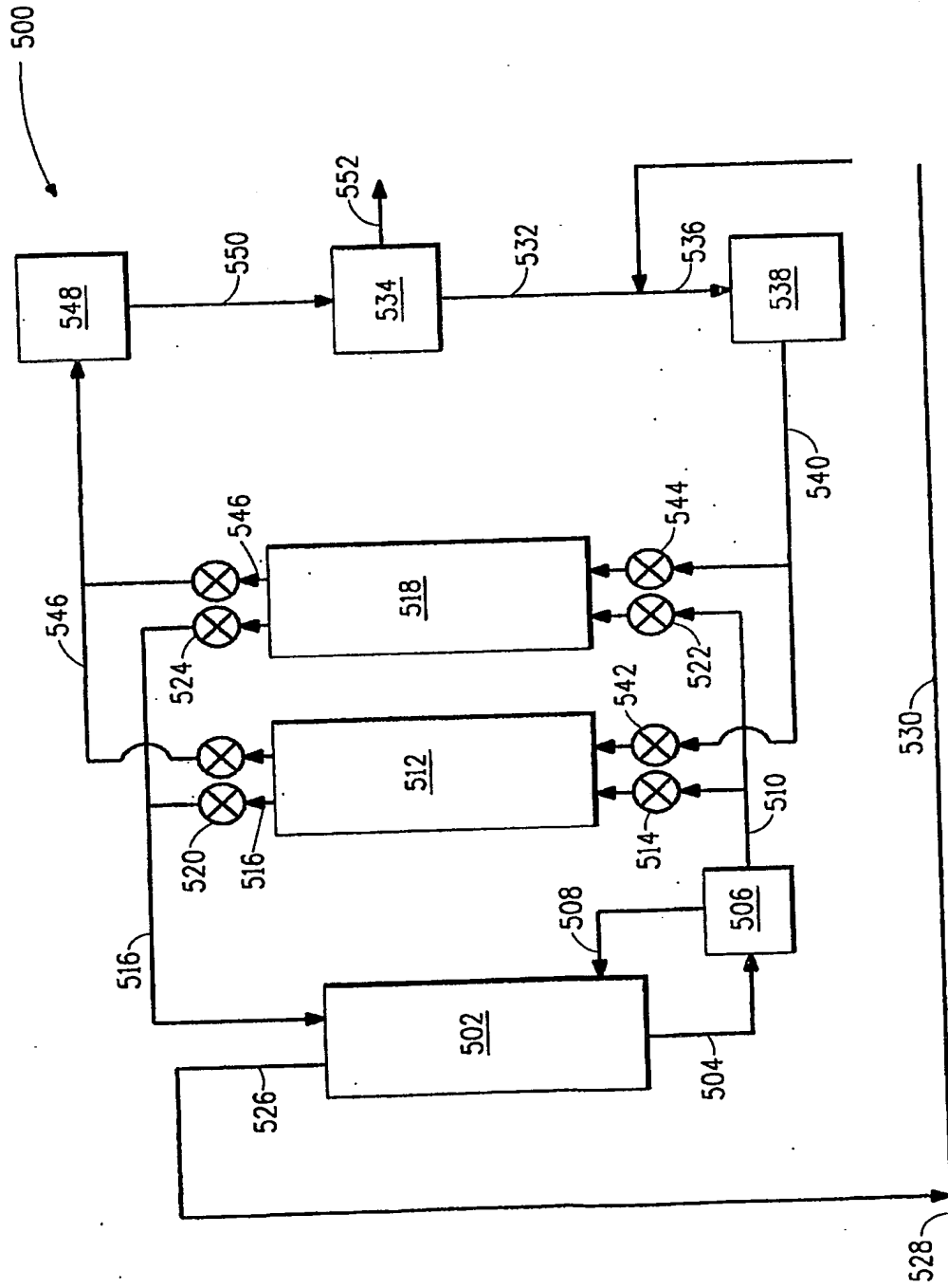


Fig. 6

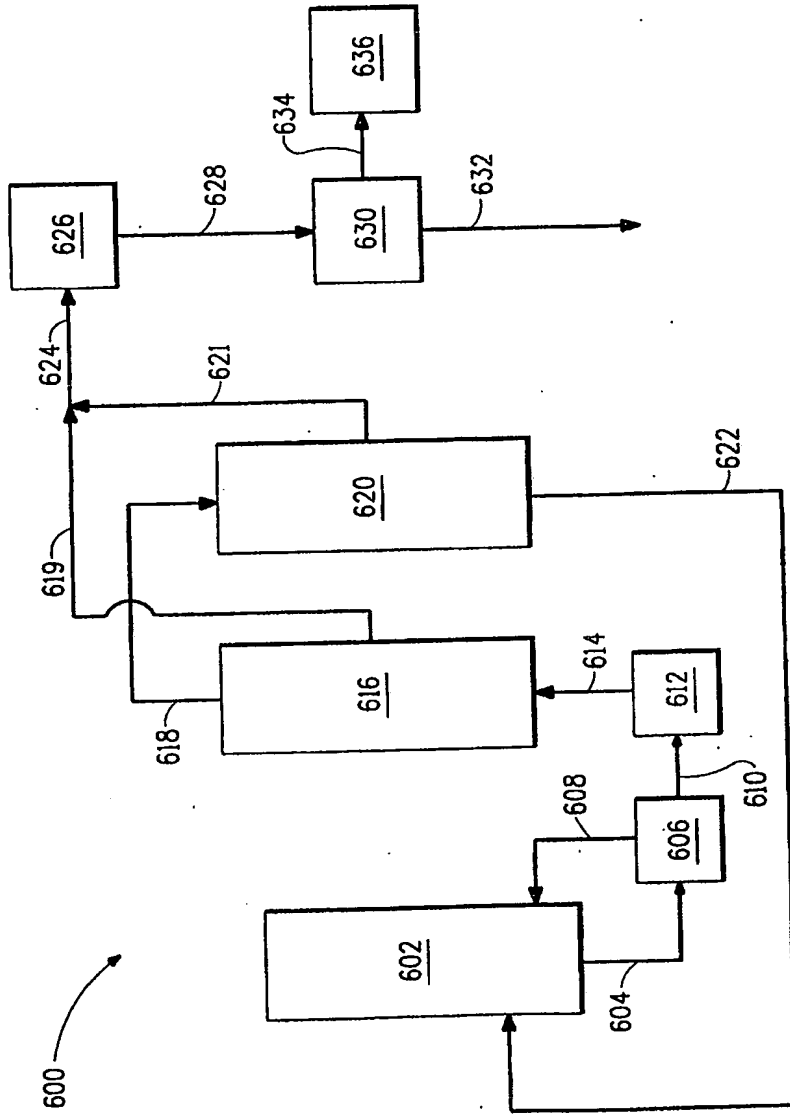


Fig. 7

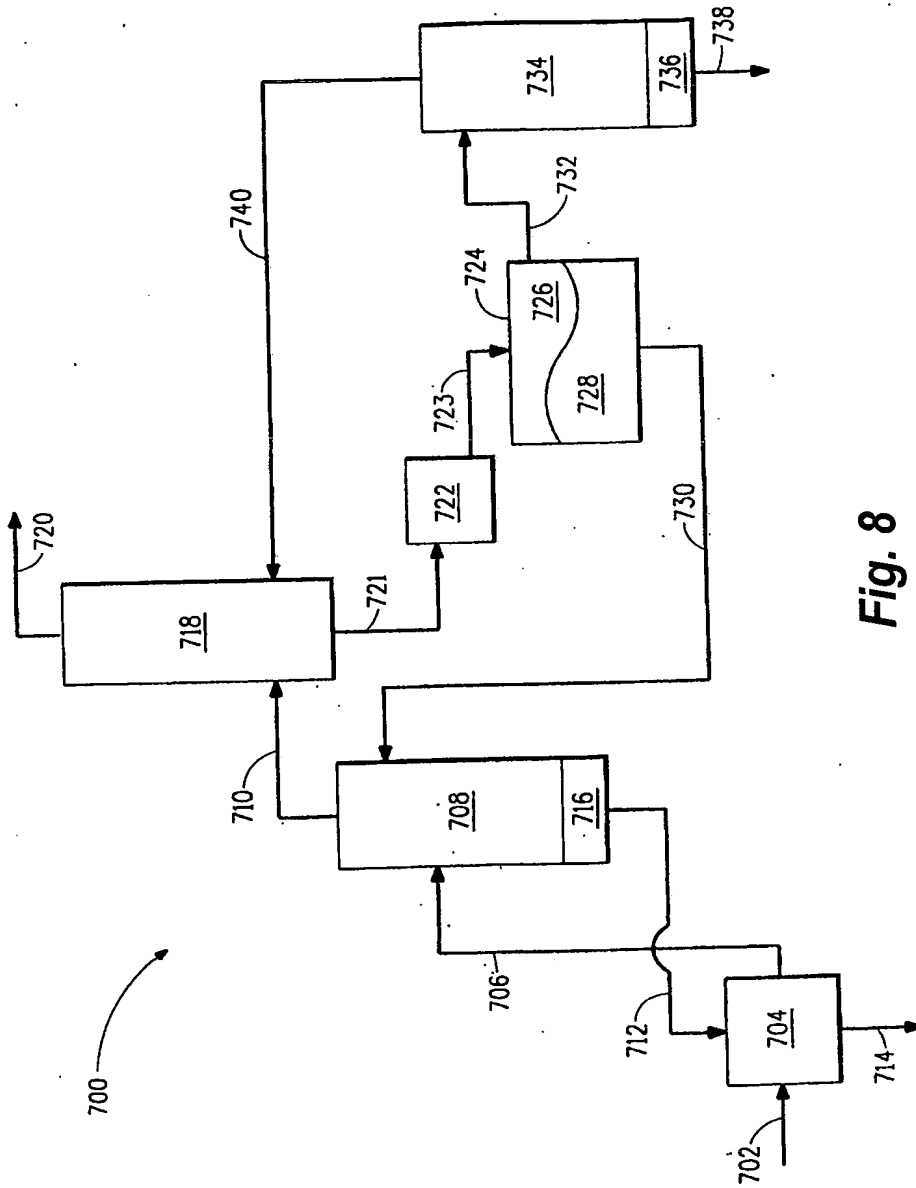


Fig. 8

RESUMO**"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER"**

A presente invenção se refere a um processo catalítico para a fabricação de dibutil éteres utilizando um reagente que compreende o 1-butanol e a água. Os dibutil éteres assim produzidos são úteis em combustíveis de transporte.