

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 626**

51 Int. Cl.:

**C12P 5/02** (2006.01)

**C12P 7/04** (2006.01)

**C07C 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2007 E 07796212 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2029758**

54 Título: **Procedimiento para producir isooctenos a partir de 1-butanol seco**

30 Prioridad:

**16.06.2006 US 814371 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**31.05.2013**

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
(100.0%)  
1007 MARKET STREET  
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**D'AMORE, MICHAEL, B.;  
MANZER, LEO, ERNEST;  
MILLER, EDWARD, S., JR. y  
KNAPP, JEFFREY, P.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 405 626 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir isooctenos a partir de 1-butanol seco.

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir isooctenos utilizando 1-butanol seco obtenido a partir de caldos de fermentación.

### Antecedentes

10 Los isooctenos son productos intermedios útiles en la producción de aditivos para combustibles. Típicamente, los isooctenos se producen mediante la reacción de isobuteno o mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno con un catalizador ácido. Por ejemplo, el documento de la solicitud de patente de Estados Unidos número 2004/0054246 describe la producción de diisobuteno a partir de isobuteno o mezclas que comprenden isobutenos utilizando una resina de intercambio iónico ácida y sólida. El documento de la solicitud de patente de Estados Unidos número 2002/0045788 describe la preparación de diisobuteno a partir de residuos de refinado que contienen isobutanol, utilizando un catalizador ácido.

15 Los intentos de mejorar la calidad del aire y de aumentar la producción de energía a partir de recursos renovables han dado como resultado un interés renovado en los combustibles alternativos, como etanol y butanol, que podrían reemplazar los combustibles de tipo gasolina o diésel. Actualmente se están llevando a cabo esfuerzos para aumentar el rendimiento de la producción de 1-butanol mediante microorganismos fermentadores a partir de materias primas renovables, como residuos de maíz y bagazo de azúcar de caña, como fuentes de carbono. Sería conveniente poder utilizar tales corrientes de 1-butanol para la producción de isooctenos y para la producción posterior de aditivos de combustible a partir de dichos isooctenos

20

### Compendio

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir al menos un isoocteno que comprende:

- (a) obtener un caldo de fermentación que comprende 1-butanol;
- (b) separar 1-butanol seco a partir de dicho caldo de fermentación para formar 1-butanol seco separado;
- 25 (c) poner en contacto el 1-butanol seco separado del paso (b), opcionalmente en presencia de un disolvente, con un catalizador ácido a una temperatura de 100 a 250 grados centígrados y a una presión de 0,1 MPa a 3,45 MPa, para producir un producto de reacción que comprende dicho isoocteno, al menos uno, y
- (d) recuperar dicho isoocteno, al menos uno, a partir de dicho producto de reacción para obtener al menos un isoocteno recuperado.
- 30 Según se emplea en esta especificación y en las reivindicaciones, la expresión "1-butanol seco" significa un material que es predominantemente 1-butanol, pero que puede contener pequeñas cantidades de agua (por debajo de aproximadamente 5 % en peso respecto del total del peso de 1-butanol más agua) y puede contener pequeñas cantidades de otros materiales, como acetona y etanol, en la medida en que ello no afecte materialmente a la reacción catalítica descrita previamente cuando se lleva a cabo con 1-butanol de calidad para reactivo.
- 35 El isoocteno (al menos uno) recuperado es útil como producto intermedio para la producción de combustibles para transporte y aditivos para combustibles. En particular, el isoocteno recuperado (al menos uno) se puede convertir en isooctanos, isooctanoles e isooctilalquiléteres.

40 En una realización alternativa, el producto de reacción producido poniendo en contacto 1-butanol con al menos un catalizador ácido se puede usar en reacciones posteriores para producir compuestos útiles en combustibles para transporte sin recuperar primero el isoocteno (al menos uno) a partir del producto de reacción. El producto de reacción se puede usar para producir al menos un isooctano poniendo en contacto el producto de reacción con al menos un catalizador de hidrogenación.

### Breve descripción de los dibujos

Los dibujos consisten en ocho figuras.

45 La figura 1 ilustra un procedimiento global útil para llevar a cabo la presente invención.

La figura 2 ilustra un método para producir 1-butanol seco utilizando destilación en el que se usa como corriente de alimentación un caldo de fermentación que comprende 1-butanol, pero que está sustancialmente libre de acetona y de etanol.

50 La figura 3 ilustra un método para producir 1-butanol seco utilizando destilación en el que se usa como corriente de alimentación un caldo de fermentación que comprende 1-butanol, etanol y acetona.

La figura 4 ilustra un método para producir una corriente de 1-butanol y agua utilizando extracción por arrastre con gas, en el que se usa como corriente de alimentación un caldo de fermentación que comprende 1-butanol y agua.

La figura 5 ilustra un método para producir una corriente de 1-butanol y agua utilizando extracción líquido-líquido, en el que se usa como corriente de alimentación un caldo de fermentación que comprende 1-butanol y agua.

- 5 La figura 6 ilustra un método para producir una corriente de 1-butanol y agua utilizando adsorción, en el que se usa como corriente de alimentación un caldo de fermentación que comprende 1-butanol y agua.

La figura 7 ilustra un método para producir una corriente de 1-butanol y agua utilizando pervaporación, en el que se usa como corriente de alimentación un caldo de fermentación que comprende 1-butanol y agua.

- 10 La figura 8 ilustra un método para producir 1-butanol seco utilizando destilación en el que se usa como corriente de alimentación un caldo de fermentación que comprende 1-butanol y etanol, pero que está sustancialmente libre de acetona.

### Descripción detallada

- 15 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir al menos un isoocteno a partir de 1-butanol seco derivado de un caldo de fermentación. El isoocteno así producido (al menos uno) es útil como producto intermedio para la producción de combustibles para el transporte, entre los que se incluyen gasolina, diésel y combustible de aviación, si bien las posibilidades no se limitan a éstos.

- 20 De forma más específica, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir al menos un isoocteno, que comprende poner en contacto 1-butanol seco con al menos un catalizador ácido para producir un producto de reacción que comprende al menos un isoocteno y recuperar dicho isoocteno (al menos uno) a partir de dicho producto de reacción para obtener al menos un isoocteno recuperado. Aquí el término isoocteno significa cualquier olefina que tiene ocho carbonos, en la que al menos uno de los carbonos es un carbono secundario o terciario.

- 25 El reactivo 1-butanol seco para el proceso de la invención se deriva de un caldo de fermentación. Una ventaja de la producción microbiana (a partir de fermentación) del butanol es la posibilidad de utilizar materias primas derivadas de fuentes renovables, como tallos y cañas de maíz, mazorcas de maíz, azúcar de caña, remolacha azucarera o trigo, para el proceso de fermentación. Actualmente, se están desarrollando ensayos para seleccionar organismos u obtenerlos por ingeniería genética (a través de medios como recombinación) que produzcan butanol con mayor rendimiento que el obtenido con los microorganismos que se emplean actualmente.. Se espera que estos intentos tengan éxito y el procedimiento de la presente invención será aplicable a cualquier proceso de fermentación que produce 1-butanol a los niveles actualmente observados con los microorganismos de tipo salvaje o nativo (es decir al fenotipo de la forma típica de una especie tal como se presenta en la naturaleza) o con microorganismos modificados genéticamente a partir de los cuales se obtiene una producción aumentada de 1-butanol.

- 30 El método mejor conocido de producción microbiana de 1-butanol es la fermentación acetona-butanol-etanol (ABE) llevada a cabo por clostridia solventogénicos, como *Clostridium beijerinckii* o *C. acetobutylicum*. Entre los sustratos útiles para la fermentación por clostridia se incluyen glucosa, maltodextrina y azúcares, que se pueden obtener a partir de materiales de biomasa, como desechos de maíz, caña de azúcar, remolacha azucarera, trigo, heno o paja. Se puede encontrar una discusión de la anaerobiosis y procedimientos detallados para la preparación de medios de crecimiento y para el crecimiento y almacenamiento de bacterias anaerobias (incluyendo las especies clostridiales que forman esporas) en la sección II de Methods for General and Molecular Bacteriology (Gerhardt, P. et al. (ed.), (1994), American Society for Microbiology, Washington, D.C.). Los documentos de las patentes de Estados Unidos números 6.358.717 (columna 3, línea 48 hasta columna 15, línea 21) y 5.192.673 (columna 2, línea 43 hasta columna 6, línea 57) describen con detalle el crecimiento de cepas mutantes de *C. beijerinckii* y *C. acetobutylicum*, respectivamente y la producción de 1-butanol por las mismas.

- 35 Un método alternativo para la producción de 1-butanol por fermentación es el proceso continuo, de dos etapas que se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.753.474 (columna 2, línea 55 hasta columna 10, línea 67), en el cual el producto principal es el 1-butanol. En la primera etapa del proceso una especie clostrídica, como *C. tyrobutyricum* o *C. thermobutyricum*, se utiliza para convertir un sustrato de carbohidratos predominantemente en ácido butírico. En un proceso secundario, paralelo, una segunda especie clostrídica como *C. acetobutylicum* o *Clostridium beijerinckii* se hace crecer sobre un sustrato de carbohidratos en condiciones que promuevan la acidogénesis. El ácido butírico producido en la primera etapa se transfiere a un segundo fermentador, junto con la segunda especie clostrídica y en la segunda etapa del proceso (solventogénesis) la segunda especie clostrídica convierte el ácido butírico en 1-butanol.

- 40 El 1-butanol se puede producir también mediante fermentación con microorganismos recombinantes como se describe en el documento de la patente WO 2007/041269. La ruta biosintética posibilita que los organismos recombinantes produzcan un producto de fermentación que comprende 1-butanol a partir de un sustrato como la glucosa; además de 1-butanol, se forma también etanol. La vía biosintética permite a organismos recombinantes producir 1-butanol a partir de un sustrato como la glucosa. La ruta biosintética al 1-butanol comprende las siguientes conversiones de sustrato a producto:

a) acetil-Coenzima A a acetoacetil-Coenzima A, según se cataliza por ejemplo por la acetil-Coenzima A acetiltransferasa codificada por los genes dados por el número de identificación de secuencia (SEQ ID NO) 1 o 3;

b) acetoacetil-Coenzima A a 3-hidroxi-butiril-Coenzima A, según se cataliza por ejemplo por la 3-hidroxi-butiril-Coenzima A dehidrogenasa codificada por el gen dado por SEQ ID NO 5;

5 c) 3-hidroxi-butiril-Coenzima A a crotonil-Coenzima A, según se cataliza por ejemplo por la crotonasa codificada por el gen dado por SEQ ID NO 7;

d) crotonil-Coenzima A a butiril-Coenzima A, según se cataliza por ejemplo por la butiril-coenzima A dehidrogenasa codificada por el gen indicado por SEQ ID NO 9;

10 e) butiril-Coenzima A a butiraldehído, según se cataliza por ejemplo por la butiraldehído dehidrogenasa codificada por el gen dado por SEQ ID NO 11 y

f) butiraldehído a 1-butanol, según se cataliza por ejemplo por la butanol dehidrogenasa codificada por los genes dados por SEQ ID NO 13 o 15.

15 Donaldson *et al.* describen con detalle métodos para generar microorganismos recombinantes, incluyendo aislar genes, construir vectores, transformar huéspedes y analizar la expresión de los genes de la vía biosintética en el documento de la patente WO 2007/041269.

Se cree que la producción biológica de butanol por microorganismos está limitada por la toxicidad del butanol para el organismo huésped.

20 Se conoce bien en la técnica la metodología de la fermentación; se puede llevar a cabo de forma continua, semi-continua o por lotes. Como es bien sabido por las personas expertas en la técnica, la concentración de 1-butanol en el caldo de fermentación producido en cualquier proceso dependerá de la cepa microbiana y de las condiciones, como la temperatura, el medio de crecimiento, el proceso de mezcla y el sustrato, bajo las cuales crezca el microorganismo.

25 Después de la fermentación, el caldo de fermentación procedente del fermentador se somete a un proceso de refinado para recuperar una corriente que comprende 1-butanol seco. Aquí "proceso de refinado" significa un proceso que comprende una operación unitaria o una serie de operaciones unitarias que permiten la purificación de una corriente acuosa impura que comprende 1-butanol para proporcionar una corriente que comprende 1-butanol seco.

30 Típicamente, los procesos de refinado utilizarán uno o más pasos de destilación como medio de producir una corriente de 1-butanol seco. Sin embargo, es bien sabido que los procesos de fermentación producen 1-butanol en concentraciones muy bajas. Esto puede conducir a inversiones y gastos de energía muy altos para recuperar el 1-butanol solamente por destilación. Así, de este modo, se pueden usar otras técnicas en combinación con la destilación como medio de recuperar el 1-butanol. En dichos procedimientos en los que se integran técnicas de separación con la etapa de fermentación, a menudo se eliminan células de la corriente que se está refinando mediante técnicas de centrifugación o de separación mediante membranas, obteniendo como resultado un caldo de fermentación clarificado. Las células eliminadas se devuelven luego al fermentador para mejorar la productividad del proceso de fermentación del 1-butanol. El caldo de fermentación clarificado se somete luego a técnicas como pervaporación, extracción por arrastre con gas, extracción líquido-líquido, perstracción, adsorción, destilación o combinaciones de dichas técnicas. Las corrientes generadas por estos métodos se pueden tratar luego adicionalmente por destilación para dar una corriente de 1-butanol seco.

#### 40 **Destilación**

En la fermentación denominada ABE, se producen acetona y etanol, además de 1-butanol. La recuperación de una corriente de butanol a partir de una fermentación ABE es bien conocida y es descrita, por ejemplo, por D. T. Jones (en *Clostridia*, John Wiley and Sons, New York, 2001, página 125) o por Lenz, T.G. y Moreira, A.R. (*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* (1980) 19: 478-483). En primer lugar, el caldo de fermentación se alimenta a una columna de fraccionamiento. Se recupera por la parte superior de la columna una corriente de vapor que comprende una mezcla de 1-butanol, acetona, etanol y agua, mientras que una mezcla que comprende agua y biomasa de células se retira por el fondo de la columna. La corriente de vapor se somete a una etapa de destilación o a una serie de etapas de destilación, mediante las cuales se separan la acetona y el etanol y se obtiene una corriente que comprende 1-butanol seco. Esta corriente de 1-butanol seco se puede usar como reactivo para el proceso de la presente invención.

55 Para los procesos de fermentación en los cuales el 1-butanol es el alcohol predominante en el caldo de fermentación (véase el documento de la patente de Estados Unidos número 5.753.474, según se describe previamente en el texto), el 1-butanol seco se puede recuperar por destilación azeotrópica, como se describe de manera general en Ramey, D. y Yang, S.-T. (*Production of butyric acid and butanol from biomass*, informe final de trabajo realizado con cargo al proyecto DE-F-G02-00ER86106 del Departamento de Energía de Estados Unidos de América) para la

producción de 1-butanol. La corriente acuosa de butanol procedente del caldo de fermentación se alimenta a una columna de destilación, a partir de la cual se elimina el azeótropo butanol-agua como fase de vapor. La fase de vapor procedente de la columna de destilación (que comprende al menos aproximadamente 42 % de agua (en peso respecto del total de peso del agua más el 1-butanol) puede luego alimentarse a un condensador. Una vez enfriada, se separará en el condensador una fase rica en butanol (que comprende aproximadamente 80 % de 1-butanol (en peso respecto del total de peso del agua más el 1-butanol) de una fase rica en agua. Las personas expertas en la técnica sabrán que la solubilidad es función de la temperatura y que la concentración real de agua en la corriente acuosa de 1-butanol variará con la temperatura. La fase rica en butanol se puede decantar y enviar a una columna de destilación por medio de la cual el butanol se separa del agua. La corriente de 1-butanol seca obtenida en esta columna se puede usar luego como reactivo para el proceso de la presente invención.

Para procesos de fermentación en los cuales se produce una corriente acuosa que comprende 1-butanol y etanol, sin cantidades significativas de acetona, la corriente acuosa de 1-butanol y etanol se alimenta a una columna de destilación, de la cual se retira un azeótropo ternario 1-butanol/etanol/agua. El azeótropo de 1-butanol, etanol y agua se alimenta a una segunda columna de destilación a partir de la cual se retira como corriente de cabeza un azeótropo etanol/agua. Una corriente que comprende 1-butanol, agua y algo de etanol se enfría luego y se alimenta a un decantador para formar una fase rica en butanol y una fase rica en agua. La fase rica en butanol se alimenta a una tercera columna de destilación para separar una corriente de 1-butanol seco de una corriente de etanol y agua. La corriente de 1-butanol seco obtenida se puede usar a continuación como reactivo para el proceso de la presente invención.

## **Pervaporación**

De manera general, hay dos etapas involucradas en la eliminación de componentes volátiles mediante pervaporación. Una es la sorción del componente volátil en una membrana y la otra es la difusión del componente volátil a través de la membrana debido a un gradiente de concentración. El gradiente de concentración se crea bien mediante vacío aplicado en el lado opuesto de la membrana o bien mediante el empleo de un gas de barrido, como aire o dióxido de carbono, aplicado también a lo largo de la parte trasera de la membrana. Se ha descrito la pervaporación para la separación de 1-butanol de un caldo de fermentación por Meagher, M.M. *et al* en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.755.967 (columna 5, línea 20 hasta columna 20 línea 59) y por Liu, F. *et al* (Separation and Purification Technology (2005) 42: 273-282). De acuerdo con el documento de la patente 5.755.967, se eliminaron de manera selectiva acetona y/o 1-butanol de un caldo de fermentación ABE utilizando una membrana de pervaporación que comprende partículas de silicalita incrustadas en una matriz de polímero. Entre los ejemplos de polímeros se incluyen polidimetilsiloxano y acetato de celulosa; se usó vacío como medio para crear el gradiente de concentración. De este proceso se recuperará una corriente que comprende 1-butanol y agua y esta corriente se puede tratar además por destilación para producir una corriente de 1-butanol seco que se puede usar como el reactivo de la presente invención.

## **Extracción por arrastre con gas**

En general, el término extracción por arrastre con gas se refiere a la eliminación de compuestos volátiles, como butanol, a partir de un caldo de fermentación, pasando un flujo de un gas de arrastre, como dióxido de carbono, helio, hidrógeno, nitrógeno o mezclas de ellos, a través del cultivo del fermentador o a través de una columna de extracción externa para formar un gas de arrastre enriquecido. La extracción por arrastre con gas para eliminar 1-butanol de una fermentación ABE ha sido ejemplificada por Ezeji, T. *et al* (documento de la solicitud de patente de Estados Unidos número 2005/0089979, párrafos 16 hasta 84). De acuerdo con el documento de la solicitud 2005/0089979, se alimentó un gas de arrastre (dióxido de carbono e hidrógeno) a un fermentador a través de un tubo burbujeador. Se controló el caudal del gas de arrastre a través del fermentador para proporcionar el nivel deseado de eliminación de disolvente. El caudal del gas de arrastre depende de factores tales como la configuración del sistema, la concentración de células y la concentración de disolvente en el fermentador. Se recuperará en este proceso un gas de arrastre enriquecido que comprende 1-butanol y agua y esta corriente se puede tratar adicionalmente mediante destilación para producir una corriente de 1-butanol seco que se puede usar como el reactivo de la presente invención.

## **Adsorción**

Utilizando la adsorción, se eliminan compuestos orgánicos de interés de disoluciones acuosas diluidas mediante sorción selectiva del compuesto orgánico por un sorbente, como una resina. Feldman, J. describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.450.294 (columna 3, línea 45 hasta columna 9, línea 40 (ejemplo 6)) la recuperación de un compuesto orgánico oxigenado a partir de una disolución acuosa diluida con una resina de polivinilpiridina reticulada o un derivado de la misma con el núcleo sustituido. Entre los compuestos orgánicos adecuados se incluyen etanol, acetona, ácido acético, ácido butírico, n-propanol y n-butanol. El compuesto adsorbido se desorbió utilizando un gas inerte caliente como dióxido de carbono. De este proceso se puede recuperar una corriente acuosa que comprende 1-butanol desorbido y esta corriente se puede tratar adicionalmente mediante destilación para producir una corriente de 1-butanol seco que se puede usar como el reactivo de la presente invención.

### Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es una operación de transferencia de masa en la cual una disolución líquida (la denominada corriente de alimentación) se pone en contacto con un líquido inmiscible o casi inmiscible (el disolvente) que presenta una afinidad o selectividad preferente hacia uno o más de los componentes de la corriente de alimentación, lo que permite una separación selectiva de dichos componentes (uno o más) de la corriente de alimentación. El disolvente que comprende el componente o componentes de la corriente de alimentación se puede separar luego, si es necesario, del componente mediante técnicas estándar, como destilación o evaporación. Cenedella, R.J. ha descrito un ejemplo del uso de la extracción líquido-líquido para la separación de ácido butírico y butanol de un caldo de fermentación microbiano en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.628.116 (columna 2, línea 28 hasta columna 8, línea 57). De acuerdo con el documento de la patente de Estados Unidos 4.628.116, se acidificó un caldo de fermentación que contenía ácido butírico y/o butanol hasta un pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 3,5 y el caldo de fermentación acidificado se introdujo a continuación en el fondo de una serie de columnas de extracción que contenían bromuro de vinilo como disolvente. Dado que el caldo de fermentación acuoso es menos denso que el bromuro de vinilo, flotaba en la parte superior de la columna y se extrajo. Todo el ácido butírico y/o el butanol presente en el caldo de fermentación se extrajeron en el bromuro de vinilo en la columna. Luego, la columna se bajó, se evaporó el bromuro de vinilo y se obtuvo como resultado ácido butírico y/o butanol purificados.

Roffer, S.R. *et al.* (Bioprocess Eng. (1987) 1:1-12) y Taya, M. *et al.* (J. Ferment. Technol. (1985) 63:181) han descrito otros sistemas de disolventes para la extracción líquido-líquido, como decanol. En estos sistemas, se formaron dos fases después de la extracción: una fase superior menos densa que comprende decanol, 1-butanol y agua y una fase más densa que comprende principalmente decanol y agua. El 1-butanol acuoso se recuperó a partir de la fase menos densa por destilación.

Se cree que estos procesos producen una corriente acuosa de 1-butanol que puede ser tratada adicionalmente para producir una corriente de 1-butanol acuoso que se puede usar como reactivo de la presente invención.

Las corrientes de 1-butanol seco obtenidas por cualquiera de los métodos descritos precedentemente pueden ser el reactivo para el proceso de la presente invención. La reacción para formar al menos un isooceno se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 100 grados centígrados y 250 grados centígrados.

La reacción se puede llevar a cabo bajo atmósfera inerte a una presión comprendida entre aproximadamente la presión atmosférica (0,1 MPa) y 3,45 MPa. Son gases inertes adecuados nitrógeno, argón y helio.

La reacción se puede llevar a cabo en fase líquida o en fase de vapor y se puede desarrollar por lotes o en modo continuo, como se describe, por ejemplo, en H. Scott Fogler, (Elements of Chemical Reaction Engineering, 2ª edición, (1992) Prentice-Hall Inc., CA).

El catalizador ácido (al menos uno) puede ser un catalizador homogéneo o heterogéneo. La catálisis homogénea es la catálisis en la cual todos los reactivos y el catalizador están dispersos molecularmente en una fase. Entre los catalizadores ácidos homogéneos se incluyen, aunque los posibles compuestos no se limitan a ellos, ácidos inorgánicos, ácidos sulfónicos orgánicos, heteropoliácidos, ácidos fluoroalquilsulfónicos, sulfonatos metálicos, trifluoroacetatos metálicos, compuestos de los mismos y sus combinaciones. Ejemplos de catalizadores ácidos homogéneos son: ácido sulfúrico, ácido fluorosulfónico, ácido fosfórico, ácido p-toluensulfónico, ácido bencenosulfónico, fluoruro de hidrógeno, ácido fosfowolfrámico, ácido fosfomolibdico y ácido trifluorometanosulfónico.

El término catálisis heterogénea se refiere a la catálisis en la cual el catalizador constituye una fase separada de los reactivos y los productos. Entre los catalizadores ácidos heterogéneos se incluyen, si bien las posibilidades no se limitan a estos compuestos: 1) heteropoliácidos heterogéneos (HPA); 2) minerales de arcilla naturales, como aquellos que contienen alúmina o sílice; 3) resinas de intercambio catiónicas; 4) óxidos metálicos; 5) óxidos metálicos mixtos; 6) sales metálicas, como sulfuros metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, wolframatos metálicos y boratos metálicos y 7) zeolitas y 8) combinaciones de elementos de los grupos 1 a 7. Véase al respecto, por ejemplo, Solid Acid and Base Catalyst, páginas 231-273 (Tanabe, K. en Catalysis: Science and Technology, Anderson, J. y Boudart, M. (eds.), 1981, Springer-Verlag, New York) para una descripción de catalizadores sólidos.

El catalizador ácido heterogéneo puede también ser soportado sobre un soporte de catalizador. Un soporte es un material sobre el cual se dispersa el catalizador ácido. Los soportes de catalizadores son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en Satterfield, C. N. (Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2ª edición, capítulo 4 (1991), McGraw-Hill, New York).

Las personas expertas en la técnica sabrán qué condiciones, como la temperatura, el metal catalítico, el soporte, la configuración del reactor y el tiempo, pueden afectar a la cinética de reacción, al rendimiento de producto y a la selectividad de producto. Dependiendo de las condiciones de reacción, como el catalizador específico usado, se pueden producir otros productos distintos de los isoocenos cuando se pone en contacto el 1-butanol con un catalizador ácido. Los productos adicionales comprenden dibutiléteres (como el di-1-butiléter) y butenos. Para

optimizar el rendimiento en isooctenos de la reacción se puede utilizar experimentación estándar, realizada como se describe en los ejemplos de este documento.

Después de la reacción, si es necesario, el catalizador se puede separar del producto de reacción mediante cualquier técnica adecuada conocida por los expertos en la técnica, como decantación, filtración, extracción o separación con membranas (véase Perry, R.H. y Green, D.W. (editores), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª edición, sección 13, 1997, McGraw-Hill, New York, secciones 18 y 22).

El isoocteno (al menos uno) se puede recuperar opcionalmente del producto de reacción mediante destilación, como se describe en Seader, J.D. *et al.* (Distillation, en Perry, R.H. y Green, D.W. (editores), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª edición, sección 13, 1997, McGraw-Hill, New York). De manera alternativa, el isoocteno (al menos uno) se puede recuperar por separación de fases, o extracción con un disolvente adecuado, como trimetilpentano u octano, como es bien sabido en la técnica. El 1-butanol sin reaccionar se puede recuperar después de la separación del isoocteno (al menos uno) y usar en reacciones posteriores.

El presente procedimiento y ciertas realizaciones para llevarlo a cabo se muestran con más detalle en las figuras.

En referencia ahora a la figura 1, se muestra en ella un diagrama de bloques del sistema 10 para preparar al menos un isoocteno a partir de 1-butanol producido por fermentación. Se introduce una corriente acuosa 12 de carbohidratos derivados de biomasa en un fermentador 14. El fermentador 14 contiene al menos un microorganismo (no mostrado) capaz de fermentar los carbohidratos para producir un caldo de fermentación que comprende 1-butanol y agua. Se introduce una corriente 16 del caldo de fermentación en un equipo de refinado 18 con el fin de producir una corriente de 1-butanol. El 1-butanol seco se retira del equipo de refinado 18 como la corriente 22. Se pueden retirar otros componentes orgánicos presentes en el caldo de fermentación como la corriente 24. La corriente 20 que contiene 1-butanol se introduce en el recipiente de reacción 26 que contiene un catalizador ácido (no mostrado) capaz de convertir el 1-butanol en al menos un isoocteno, que se retira como la corriente 28.

En referencia ahora a la figura 2, se muestra en ella un diagrama de bloques para el equipo de refinado 100, adecuado para producir una corriente de 1-butanol seco, cuando el caldo de fermentación comprende 1-butanol y agua y está sustancialmente libre de acetona y de etanol. Se introduce una corriente 102 de caldo de fermentación en un precalentador de corriente 104 para hacer que el caldo alcance una temperatura de aproximadamente 95 °C para producir una corriente de alimentación caliente 106 que se introduce en una columna de fraccionamiento 108. La columna de fraccionamiento 108 tiene que diseñarse con un número suficiente de etapas o platos teóricos como para provocar la separación del 1-butanol del agua de tal modo que se pueda retirar un azeótropo de 1-butanol y agua en forma de corriente superior 110 y una corriente de agua caliente 112 por el fondo. La corriente de fondo 112 se usa para proporcionar calor al precalentador de la corriente de alimentación 104 y abandona el precalentador de la corriente de alimentación como una corriente de fondo 142 a una temperatura más baja. El calderín 114 se usa para suministrar calor a la columna de fraccionamiento 108. La corriente superior 110 se alimenta a un condensador 116, el cual disminuye la temperatura de la corriente provocando que la corriente superior de vapor 110 se condense para dar una corriente líquida bifásica 118, que se introduce en un decantador 120. El decantador 120 contendrá una fase inferior 122 que es aproximadamente 92 % en peso agua y aproximadamente 8 % en peso 1-butanol y una fase superior 124 que es aproximadamente 82 % en peso 1-butanol y aproximadamente 18 % en peso agua. Una corriente de reflujo 126 de la fase inferior 122 se introduce cerca del extremo superior de la columna de fraccionamiento 108. Una corriente 128 de la fase superior 124 se introduce cerca del extremo superior de una columna de separación de butanol 130. La columna de separación de butanol 130 es una columna de destilación estándar que tiene un número de etapas teóricas suficiente para permitir que se recupere 1-butanol seco como corriente de producto de fondo 132 y una corriente de producto por la parte superior 134 que comprende un azeótropo de 1-butanol y agua que se alimenta al condensador 136 para licuarla y formar la corriente 138, que se reintroduce en el decantador 120. La columna de separación de butanol 130 debería contener un calderín 140 para proporcionar calor a la columna. La corriente 132 puede usarse a continuación como corriente de alimentación para un recipiente de reacción (no mostrado) en el cual el 1-butanol se convierte catalíticamente en un producto de reacción que comprende al menos un isoocteno.

En referencia ahora a la figura 3, se muestra en ella un diagrama de bloques del equipo de refinado 200, adecuado para separar 1-butanol de agua, cuando el caldo de fermentación comprende 1-butanol, etanol, acetona y agua. Una corriente 202 de caldo de fermentación se introduce en un precalentador de corriente de alimentación 204 para aumentar la temperatura del caldo hasta 95 °C, para producir una corriente de alimentación calentada 206 que se introduce en una columna de fraccionamiento 208. La columna de fraccionamiento 208 está equipada con un calderín 210 necesario para proporcionar calor a la columna. La columna de fraccionamiento 208 necesita diseñarse con un número de platos o etapas teóricas tal que sea suficiente para provocar la separación de la acetona de la mezcla de 1-butanol, etanol, acetona y agua. Por la parte superior de la columna de fraccionamiento 208 sale una corriente de acetona en fase de vapor 212. La corriente de acetona en fase de vapor 212 se alimenta a continuación al condensador 214 en donde se condensa completamente de fase de vapor a fase líquida. Una corriente de acetona líquida 216 sale del condensador 214. La corriente de acetona líquida 216 se divide luego en dos fracciones. Una primera fracción de la corriente de acetona líquida 216 se devuelve a la parte superior de la columna de fraccionamiento 208 como corriente de acetona de reflujo 218. Como segunda fracción de la corriente de acetona líquida 216 se obtiene una corriente de producto de acetona líquida 220. Por la parte inferior de la columna de

fraccionamiento 208 deja la misma una corriente de fondo de agua caliente 222. La corriente de fondo de agua caliente 222 se usa para proporcionar calor al precalentador de corriente de alimentación 204 y sale como la corriente de fondo 224 a temperatura más baja. También sale de la columna de fraccionamiento 208 una corriente lateral de arrastre en fase de vapor 226. La corriente de arrastre lateral 226 en fase de vapor se alimenta luego a la columna de rectificación de etanol 228 de tal forma que proporcione tanto una corriente de alimentación de vapor a la columna como el calor necesario para conducir la separación de butanol del etanol. La columna de rectificación de etanol 228 contiene un número de etapas teóricas suficiente para efectuar la separación de etanol en forma de una corriente de etanol en fase de vapor que sale por la parte superior 230 de la corriente bifásica de butanol del fondo de la columna 240 que contiene butanol y agua. La corriente superior de etanol en fase de vapor 230 se alimenta a continuación al condensador 232 en el que se condensa completamente de fase de vapor a fase líquida. Una corriente de etanol líquido 234 deja el condensador 232. La corriente de etanol líquido 234 se divide luego en fracciones. Una primera fracción de la corriente de etanol líquido 234 se devuelve a la parte superior de la columna de rectificación de etanol 228 como corriente de reflujo de etanol 236. Como una segunda fracción de la corriente de etanol líquido 234 se obtiene la corriente de producto de etanol líquido 238. La corriente de fondo de la columna de butanol bifásica 240 se alimenta luego al enfriador 242 en el que la temperatura se baja hasta asegurar la separación de fases completa. La corriente de fondo del enfriador 244 deja el enfriador 242 y se introduce luego en el decantador 246 en el cual se deja que la fase rica en butanol 248 se separe de la fase rica en agua 250. La corriente de la fase rica en agua 252 que deja el decantador 246 se devuelve a la columna de fraccionamiento 208 por debajo de la corriente de arrastre lateral 226. La corriente rica en butanol 254 se alimenta a la columna de butanol 256. La columna de butanol 256 está equipada con un calderín 258 necesario para proporcionar calor a la columna. La columna de butanol 256 está equipada con una cantidad suficiente de etapas teóricas para producir una corriente de salida por la parte inferior 260 de butanol seco y una corriente de salida por la parte superior de la columna 262 de azeótropo de butanol y agua la cual se devuelve a la parte inferior de la columna de rectificación de etanol 228. La corriente 260 que sale por la parte inferior de la columna se puede usar luego como corriente de alimentación de un recipiente de reacción (no mostrado) en el cual el 1-butanol se convierte catalíticamente en un producto de reacción que comprende al menos un isocteno.

En referencia ahora a la figura 4, se muestra en ella un diagrama de bloques del equipo de refinado 300, adecuado para concentrar 1-butanol cuando el caldo de fermentación comprende 1-butanol y agua y puede comprender adicionalmente acetona y/o etanol. El fermentador 302 contiene un caldo de fermentación que comprende 1-butanol líquido y agua y una fase gaseosa que comprende CO<sub>2</sub> y en menor medida algo de butanol y de agua en fase de vapor. Ambas fases pueden comprender, de forma adicional, acetona y/o etanol. Una corriente de CO<sub>2</sub> 304 se mezcla luego con la corriente de CO<sub>2</sub> combinada 307 para dar una segunda corriente combinada de CO<sub>2</sub>, 308. La segunda corriente combinada de CO<sub>2</sub>, 308, se alimenta a continuación al calentador 310 y se calienta a 60 °C para producir una corriente de CO<sub>2</sub> calentada 312. La corriente de CO<sub>2</sub> calentada se alimenta entonces a una columna de extracción por arrastre con gas 314 en la cual se pone en contacto con una corriente calentada 316 de caldo de fermentación clarificado. La corriente calentada 316 de caldo de fermentación clarificado se obtiene como una corriente de caldo de fermentación clarificado 318 procedente del separador de células 317 y calentada a 50 °C en el calentador 320. La corriente de caldo de fermentación clarificado 318 se obtiene después de la separación de células en el separador de células 317. También sale del separador de células 317 la corriente concentrada en células 319 que se recicla directamente al fermentador 302. La corriente de alimentación 315 al separador de células 317 comprende la fase líquida del fermentador 302. La columna de extracción por arrastre con gas 314 contiene un número suficiente de etapas o platos teóricos necesarios para efectuar la transferencia de butanol de la fase líquida a la fase gaseosa. El número de etapas teóricas depende del contenido de ambas corrientes 312 y 316, así como de sus caudales y de sus temperaturas. Una corriente de caldo de fermentación clarificado 322 con una cantidad reducida de butanol, que se recircula al fermentador 302, deja la columna de extracción por arrastre de gas 314. Una corriente de gas enriquecida en butanol 324 que deja la columna de extracción por arrastre de gas 314 se alimenta luego al compresor 326, donde se comprime hasta 157 kPa (7 psig). Tras la compresión, una corriente de gas comprimido que comprende butanol, 328, se alimenta luego al condensador 330 donde el butanol de la corriente de gas se condensa para dar una fase líquida que se separa de los componentes no condensables en la corriente 328. Una corriente de gas 332 con una cantidad reducida de butanol deja el condensador 330. Una primera parte de la corriente de gas 332 se drena del sistema en forma de corriente de gas de drenaje 334 y la segunda parte que queda de la corriente de gas 332 con una cantidad reducida de butanol, corriente 336, se mezcla luego con la corriente de gas CO<sub>2</sub> de aporte o reposición 306 para formar la corriente combinada de gas CO<sub>2</sub> 307. La fase de butanol condensada en el condensador 330 sale como la corriente de butanol y agua 342 y se alimenta a un equipo de destilación que es capaz de separar 1-butanol de agua, así como de acetona y/o de etanol que pueden estar presentes en la corriente.

En referencia ahora a la figura 5, se muestra en ella un diagrama de bloques del equipo de refinado 400, adecuado para concentrar 1-butanol cuando el caldo de fermentación comprende 1-butanol y agua y puede comprender adicionalmente acetona y/o etanol. El fermentador 402 contiene un caldo de fermentación que comprende 1-butanol y agua y una fase gaseosa que comprende CO<sub>2</sub> y en menor medida algo de butanol y de agua en fase de vapor. Ambas fases pueden comprender adicionalmente acetona y/o etanol. Se introduce una corriente 404 de caldo de fermentación en un precalentador de alimentación 406 para elevar la temperatura del caldo y producir un caldo de fermentación calentado 408 que se introduce en el extractor de disolvente 410. En el extractor de disolvente 410, la corriente de caldo de fermentación calentado 408 se pone en contacto con una corriente de disolvente enfriada 412,

siendo el disolvente usado en este caso decanol. La corriente de refinado 414 que tiene una cantidad disminuida de butanol sale del extractor de disolvente 410. La corriente de refinado 414 se introduce en el enfriador de refinado 416 en el cual se disminuye su temperatura y se devuelve al fermentador 402 en forma de corriente de refinado enfriada 418. También sale del extractor de disolvente 410 la corriente de extracción 420 que comprende disolvente, butanol y agua. La corriente de extracción 420 se introduce en el calentador de disolvente 422, donde se calienta. La corriente de extracción calentada 424 se introduce a continuación en la columna de destilación de recuperación de disolvente 426 donde se provoca que el disolvente se separe del butanol y del agua. La columna de disolvente 426 está equipada con un calderín 428 necesario para proporcionar calor a la columna de disolvente 426. La corriente de disolvente 430 sale por el fondo de la columna de disolvente 426. La corriente de disolvente 430 se introduce a continuación en un enfriador de disolvente 432 en donde se enfría a 50 °C. La corriente de disolvente enfriado 412 sale del enfriador de disolvente 432 y se devuelve al extractor 410. Por la parte superior de la columna de disolvente 426 sale la corriente de disolvente superior o de cabeza 434 que contiene una mezcla azeotrópica de butanol y agua, con cantidades traza de disolvente. La corriente de disolvente superior 434 se alimenta luego al condensador 436, donde se provoca la condensación de la corriente superior en fase de vapor para producir una corriente líquida bifásica 438 que se introduce en el decantador 440. El decantador 440 contendrá una fase inferior 442 que es aproximadamente 94 % en peso agua y aproximadamente 6 % en peso 1-butanol y una fase superior 444 que es alrededor del 80 % en peso 1-butanol y aproximadamente 9 % en peso agua y una pequeña cantidad de disolvente. La fase inferior 442 del decantador 440 sale del decantador 440 como la corriente rica en agua 446. La corriente rica en agua 446 se divide a continuación en dos fracciones. Una primera fracción de la corriente rica en agua 446 se devuelve como corriente de reflujo rica en agua 448 a la columna de disolvente 426. Una segunda fracción de la corriente rica en agua 446, la corriente de producto rica en agua 450, se envía a mezclarse con la corriente rica en butanol 456. La corriente 452 de la fase superior 444 se divide en dos corrientes. La corriente 454 se alimenta a la columna de disolvente 426 para usarla como reflujo. La corriente 456 se combina con la corriente 450 para producir la corriente de producto 458. La corriente de producto 458 es el resultado de mezclar juntas la corriente de producto rica en butanol 456 con la corriente de producto rica en agua 450. La corriente de producto rica en butanol 456 se obtiene como primera fracción de la corriente rica en butanol 452. Una segunda fracción de la corriente rica en butanol 452 se devuelve a la parte superior de la columna de disolvente 426 como corriente de reflujo rica en butanol, 454. La corriente de producto 458 se puede introducir como corriente de alimentación a un equipo de destilación que es capaz de separar 1-butanol de agua, así como de acetona y/o de etanol que pudieran estar presentes en la corriente.

En referencia ahora a la figura 6, se muestra en ella un diagrama de bloques del equipo de refinado 500, adecuado para concentrar 1-butanol cuando el caldo de fermentación comprende 1-butanol y agua y puede comprender adicionalmente acetona y/o etanol. El fermentador 502 contiene un caldo de fermentación que comprende 1-butanol y agua y una fase gaseosa que comprende CO<sub>2</sub> y en menor medida algo de butanol y de agua en fase de vapor. Ambas fases pueden comprender adicionalmente acetona y/o etanol. La corriente de caldo de fermentación que contiene butanol 504 que deja el fermentador 502 se introduce en el separador de células 506. El separador de células 506 puede comprender centrífugas o unidades de membrana para conseguir la separación de las células del caldo de fermentación. Del separador de células 506 sale la corriente que contiene células 508, que se devuelve al fermentador 502. También sale del separador de células 506 la corriente de caldo de fermentación clarificado 510. La corriente de caldo de fermentación clarificado 510 se introduce a continuación en una serie de columnas de adsorción 512 en las que se retira de manera preferencial el butanol de la corriente líquida y se absorbe por adsorbente en fase sólida (no mostrado). Esto se muestra en la figura 6 esquemáticamente como un sistema de dos columnas de adsorción, aunque se pueden usar más o menos columnas. El flujo de la corriente de caldo de fermentación clarificado 510 se dirige a la columna de adsorción 512 adecuada empleando una válvula de conmutación 514. Por la parte superior de la columna de adsorción 512 sale la corriente 516 con cantidad disminuida de butanol que pasa a través de la válvula de conmutación 520 y se devuelve al fermentador 502. Cuando la columna de adsorción alcanza su capacidad, es decir, se satura, lo que se pone de manifiesto por un aumento de la concentración de butanol en la corriente 516 con cantidad disminuida de butanol, el flujo de la corriente de caldo de fermentación clarificado 510 se dirige entonces por la válvula de conmutación 522, cerrando la válvula 514. Esto hace que el flujo de la corriente de caldo de fermentación clarificado 510 entre en la segunda columna de adsorción 518 en la cual el butanol es adsorbido por el adsorbente (no mostrado). Por la parte superior de la segunda columna de adsorción 528 sale una corriente con la cantidad reducida de butanol que es esencialmente la misma que la corriente 516 con la cantidad reducida de butanol. Las válvulas de conmutación 520 y 524 realizan la función de desviar la corriente 516 con cantidad reducida de butanol y evitar que vuelva a una de las otras columnas que están siendo desorbidas en ese momento. Cuando bien la columna de adsorción 512 o bien la segunda columna de adsorción 518 alcanzan su capacidad, entonces el butanol y el agua adsorbidas sobre el adsorbente deben retirarse. Esto se consigue utilizando una corriente de gas calentado para efectuar la desorción del butanol y del agua adsorbidos. La corriente de CO<sub>2</sub> 526 que deja el fermentador 502 se mezcla en primer lugar con una corriente de gas de aporte 528 para producir la corriente de gas combinada 530. La corriente de gas combinada 530 se mezcla luego con la corriente de gas enfriado 532 que deja el decantador 534 para formar una segunda corriente de gas combinada 536. La segunda corriente de gas combinada 536 se alimenta entonces a un calentador 538. Del calentador 538 sale la corriente de gas calentado 540 que se desvía a una de las dos columnas de adsorción mediante el control de las válvulas de conmutación 542 o 544. Cuando la corriente de gas calentado 540 pasa a través de la columna de adsorción 512 o de la segunda columna de adsorción 518, retira el butanol y el agua del adsorbente sólido. De una u otra columna de adsorción sale la corriente de gas rica en butanol/agua 546. A

continuación, la corriente de gas rica en butanol/agua 546 entra en el refrigerador de gas 548 el cual provoca la condensación de la fase de vapor de butanol y agua contenida en la corriente de gas rica en butanol/agua 546 para producir una fase líquida que se separa de las otras especies no condensables de la corriente. Del refrigerador de gas 548 sale una corriente de gas bifásica 550 que se alimenta al decantador 534. En el decantador 534 la fase de agua y butanol condensada se separa de la corriente de gas. Del decantador 534 sale una corriente 552 que contiene agua y butanol, la cual se alimenta a un equipo de destilación que es capaz de separar 1-butanol de agua, así como de acetona y/o de etanol que pudieran estar presentes en la corriente. También sale del decantador 534 la corriente de gas enfriado 532.

En referencia ahora a la figura 7, se muestra en ella un diagrama de bloques del equipo de refinado 600, adecuado para concentrar 1-butanol de agua, cuando el caldo de fermentación comprende 1-butanol y agua y puede comprender adicionalmente acetona y/o etanol. El fermentador 602 contiene un caldo de fermentación que comprende 1-butanol y agua y una fase gaseosa que comprende CO<sub>2</sub> y en menor medida algo de butanol y de agua en fase de vapor. Ambas fases pueden comprender adicionalmente acetona y/o etanol. La corriente de caldo de fermentación que contiene butanol 604 que deja el fermentador 602 se introduce en el separador de células 606. La corriente que contiene butanol 604 puede contener algunas especies gaseosas no condensables, como dióxido de carbono. El separador de células 606 puede comprender centrífugas o unidades de membrana para conseguir la separación de las células del caldo de fermentación. Del separador de células 606 sale la corriente concentrada en células 608, que se devuelve al fermentador 602. También sale del separador de células 606 la corriente de caldo de fermentación clarificado 610. La corriente de caldo de fermentación clarificado 610 puede luego introducirse en el calentador opcional 612 en el que, opcionalmente, se calienta hasta una temperatura de 40 a 80 °C. Del calentador opcional 612 sale la corriente de caldo clarificado opcionalmente calentada 614. La corriente de caldo clarificado opcionalmente calentada 614 se introduce a continuación al lado líquido del primer módulo de pervaporación 616. El primer módulo de pervaporación 616 contiene un lado líquido que está separado de un lado de fase gaseosa o de baja presión por una membrana (no mostrada). La membrana sirve para mantener separadas las fases y presenta también una cierta afinidad por el butanol. En el proceso de pervaporación se puede usar cualquier número de módulos de pervaporación para efectuar la separación. El número está determinado por la concentración de las especies a retirar y el tamaño de las corrientes a procesar. En la figura 7 se muestran de manera esquemática dos módulos de pervaporación, aunque se puede usar cualquier número de unidades. En el primer módulo de pervaporación 616 se retira de manera selectiva butanol de la fase líquida a través de un gradiente de concentración provocado cuando se aplica vacío al lado de baja presión de la membrana. De manera opcional se puede aplicar un gas de barrido al lado no líquido de la membrana para conseguir un propósito similar. La primera corriente con cantidad reducida de butanol 618 que sale del primer módulo de pervaporación 616 entra a continuación en el segundo módulo de pervaporación 620. La segunda corriente con cantidad disminuida de butanol 622 que sale del segundo módulo de pervaporación 620 se hace retornar al fermentador 602. Las corrientes de baja presión 619 y 621 que salen, respectivamente, del primer y del segundo módulo de pervaporación, 616 y 620, se combinan para formar la corriente de butanol/agua de baja presión 624. La corriente de butanol de baja presión 624 se alimenta a continuación al enfriador 626 en el cual se provoca la condensación del butanol y del agua de la corriente de butanol de baja presión 624. Del enfriador 626 sale la corriente de butanol de baja presión condensada 628. La corriente de butanol de baja presión condensada 628 se alimenta a continuación al recipiente receptor 630 donde se recoge la corriente de butanol y agua condensada y se retira como corriente 632. La bomba de vacío 636 se conecta al recipiente receptor 630 mediante un conector 634, proporcionando de este modo vacío al equipo 600. La corriente de gas no condensable 634 sale del decantador 630 y se alimenta a la bomba de vacío 636. La corriente de butanol y agua 632 se alimenta luego a un equipo de destilación que es capaz de separar 1-butanol de agua, así como de acetona y/o de etanol que pudieran estar presentes en la corriente

En referencia ahora a la figura 8, se muestra en ella un diagrama de bloques del equipo de refinado 700, adecuado para separar 1-butanol de agua, cuando el caldo de fermentación comprende 1-butanol, etanol y agua pero está sustancialmente libre de acetona. Una corriente 702 de caldo de fermentación se introduce en un precalentador de alimentación 704 que aumenta la temperatura del caldo para producir una corriente de alimentación calentada 706 que se introduce en una columna de fraccionamiento 708. La columna de fraccionamiento 708 necesita tener un número suficiente de platos teóricos para provocar la separación de un azeótropo ternario de 1-butanol, etanol y agua que se retirará como corriente de producto 710 que sale por la parte superior y de una corriente de agua caliente que sale por la parte inferior 712. La corriente de agua caliente que sale por el fondo, 712, se usa para proporcionar calor al precalentador de alimentación 704 y sale del mismo por la parte inferior como una corriente a temperatura más baja, 714. Se usa el calderín 716 para proporcionar calor a la columna de fraccionamiento 708. La corriente 710 que sale por la parte superior es un azeótropo ternario de butanol, etanol y agua y se alimenta a la columna de etanol 718. La columna de etanol 718 contiene un número suficiente de etapas teóricas para efectuar la separación de un azeótropo de agua y etanol como corriente 720 que sale por la parte superior y corriente 721 bifásica que sale por la parte inferior de la columna y que comprende butanol, etanol y agua. La corriente bifásica de residuos acumulados en el fondo, 721, se alimenta a continuación al enfriador 722 en donde se disminuye su temperatura para asegurar la completa separación de fases. Del enfriador 722 sale la corriente de residuos de fondo enfriada 723 que se introduce luego en el decantador 724 donde se deja que la fase 726 rica en butanol se separe de la fase rica en agua 728. Ambas fases contienen aún algo de etanol. Una corriente de la fase rica en agua 730 que comprende una pequeña cantidad de etanol y de butanol se devuelve a la columna de fraccionamiento 708. Una corriente rica en butanol 732 que comprende una pequeña cantidad de agua y de etanol se alimenta a la columna de

butanol 734. La columna de butanol 734 está equipada con el calderín 736 necesario para proporcionar calor a la columna. La columna de butanol 734 está equipada con un número suficiente de etapas teóricas para producir una corriente de butanol seco que sale por el fondo 738 y una corriente azeotrópica de etanol y agua 740 que se devuelve a la columna de etanol 718. La corriente de butanol seco 738 obtenida por el fondo se puede usar a continuación como corriente de alimentación para un recipiente de reacción (no mostrado) en el cual el 1-butanol se convierte catalíticamente en un producto de reacción que comprende al menos un isoocteno.

El isoocteno recuperado (al menos uno) se puede convertir más adelante en isooctanos, isooctanoles o isooctilalquiléteres, que son aditivos útiles para combustibles. Los términos isooctanos e isooctanoles se emplean aquí para significar compuestos de ocho átomos de carbono que tienen al menos un carbono secundario o terciario. El término isooctilalquiléter se emplea aquí para referirse a un compuesto en el cual el radical isooctilo del mismo contiene ocho carbonos y en el cual al menos un carbono del mismo es un carbono secundario o terciario.

En una realización de la invención, el isoocteno (al menos uno) se pone en contacto con al menos un catalizador de hidrogenación en presencia de hidrógeno para producir un producto de reacción que comprende al menos un isooctano. En Augustine, R., *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker, New York, 1996, sección 3, se pueden encontrar disolventes, catalizadores, equipos y procedimientos adecuados para la hidrogenación en general; la hidrogenación se puede llevar a cabo como se ejemplifica en el documento de la solicitud de la patente de Estados Unidos número 2005/0054861, párrafos 17-36. En general, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 300 °C y a una presión comprendida entre aproximadamente 0,1 MPa y aproximadamente 20 MPa. El principal componente del catalizador de hidrogenación se puede escoger entre metales del grupo que consiste en: paladio, rutenio, renio, rodio, iridio, platino, níquel, cobalto, cobre, hierro, osmio; compuestos de los mismos y combinaciones de los mismos. El catalizador puede ser soportado o no soportado. El isooctano (al menos uno) se puede separar del catalizador de hidrogenación mediante cualquier método adecuado, incluyendo decantación. El isooctano (al menos uno) se puede recuperar (por ejemplo, si la reacción no llega a su término o si se utiliza un catalizador homogéneo) del producto de reacción mediante destilación (véase Seader, J.D., *supra*) para obtener un isooctano recuperado y se puede añadir a un combustible para el transporte. De manera alternativa, el propio producto de reacción se puede añadir a un combustible para el transporte. Si están presentes, los isooctenos sin reaccionar se pueden usar en reacciones posteriores para producir isooctanos.

En otra realización, el isoocteno (al menos uno) se pone en contacto con agua en presencia de al menos un catalizador ácido para producir un producto de reacción que comprende al menos un isooctanol. La hidratación de olefinas es bien conocida; se describe un método para llevar a cabo la hidratación utilizando un catalizador de zeolitas en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.288.924 (columna 3, línea 48 hasta columna 7, línea 66), en el cual se usan una temperatura de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 450 °C y una presión de aproximadamente 700 kPa a aproximadamente 24.500 kPa. La proporción de agua a olefina es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 30. Donde se emplea un catalizador ácido sólido, como una zeolita, el isooctanol (al menos uno) se puede separar del catalizador ácido (al menos uno) mediante cualquier método adecuado, incluyendo la decantación. El isooctanol (al menos uno) se puede luego recuperar del producto de reacción mediante destilación (véase Seader, J.D., *supra*) para obtener un isooctanol recuperado y se puede añadir a un combustible para el transporte. De manera alternativa, el propio producto de reacción se puede añadir a un combustible para el transporte. Si están presentes, los isooctenos sin reaccionar se pueden usar en reacciones posteriores para producir isooctanoles.

En otra realización más, el isoocteno (al menos uno) se pone en contacto con al menos un catalizador ácido en presencia de al menos un alcohol de 1 a 5 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, para producir un producto de reacción que comprende al menos un isooctilalquiléter. Las personas expertas en la técnica se darán cuenta de que los alcoholes de 1 o 2 átomos de carbono no pueden ser ramificados. La reacción de eterificación es descrita por Stüwe, A. *et al.* en "Synthesis of MTBE and TAME and related reactions", sección 3.11, en "Handbook of Heterogeneous Catalysis" volumen 4, Ertl, G., Knözinger, H. y Weitkamp, J. (editores), 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemania, para la producción de metil-t-butiléter. Generalmente, la reacción de eterificación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 200 °C a una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20,7 MPa. Entre los catalizadores ácidos adecuados se incluyen las resinas ácidas de intercambio iónico, si bien no son la única posibilidad. Cuando se utiliza un catalizador ácido sólido, como una resina de intercambio iónico, el isooctilalquiléter (al menos uno) se puede separar del catalizador ácido (al menos uno) mediante cualquier método adecuado, incluyendo la decantación. El isooctilalquiléter (al menos uno) se puede luego recuperar del producto de reacción mediante destilación (véase Seader, J.D., *supra*) para obtener un isooctilalquiléter recuperado y se puede añadir a un combustible para el transporte. Si están presentes, los isooctenos sin reaccionar se pueden usar en reacciones posteriores para producir isooctilalquiléteres.

Según las realizaciones descritas previamente, los isooctenos producidos mediante la reacción de 1-butanol con al menos un catalizador ácido se recuperan en primer lugar del producto de reacción antes de convertirse en compuestos útiles para combustibles para el transporte. Sin embargo, como se describe en la siguiente realización, el producto de reacción que comprende isooctenos se puede usar también en reacciones posteriores sin recuperar primero dichos isooctenos.

De este modo, una realización alternativa de la invención es un procedimiento para producir al menos un isooctano que comprende:

- (a) obtener un caldo de fermentación que comprende 1-butanol;
- (b) separar 1-butanol seco de dicho caldo de fermentación para formar 1-butanol seco separado;
- 5 (c) poner en contacto el 1-butanol seco separado en el paso (b), opcionalmente en presencia de un disolvente, con un catalizador ácido a una temperatura de 100 °C a 250 °C y una presión de 0,1 MPa a 3,45 MPa para producir un primer producto de reacción que comprende al menos un isoocteno;
- (d) poner en contacto dicho primer producto de reacción con hidrógeno en presencia de al menos un catalizador de hidrogenación para producir un segundo producto de reacción que comprende al menos un isooctano  
10 y
- (e) recuperar el isooctano (al menos uno) del segundo producto de reacción para producir un isooctano recuperado.

El isooctano (al menos uno) recuperado se puede añadir a un combustible para el transporte.

### Métodos y materiales generales

- 15 En los siguientes ejemplos, "°C" representa grados centígrados; "mg" es miligramo; "ml" es mililitro; "temp" es temperatura; "MPa" es megaPascal y "GC/MS" quiere decir cromatografía de gases / espectrometría de masas.

Amberlyst® (fabricado por Rohm and Haas, Philadelphia, PA, Estados Unidos), el ácido wolfrámico, el 1-butanol y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fueron suministrados por Alfa Aesar (Ward Hill, MA, Estados Unidos); CBV-3020E fue suministrado por PQ Corporation (Berwyn, PA, Estados Unidos); 13 % Nafion®/SiO<sub>2</sub> lo suministró Engelhard y la H-Mordenita se puede  
20 obtener de Zeolyst Intl (Valley Forge, PA, Estados Unidos)

### Procedimiento general para la conversión de 1-butanol en isooctenos

En un vial de 2 ml equipado con una barra magnética agitadora se dispuso una mezcla de 1-butanol y catalizador. El vial se selló con una tapa para suero perforada con una aguja para facilitar el intercambio de gases. El vial se colocó en un bloque calentador encerrado en un recipiente a presión. El recipiente se purgó con nitrógeno y se fijó la  
25 presión a 6,9 MPa. El bloque se llevó a la temperatura indicada y se controló dicha temperatura durante el tiempo indicado. Después de enfriar y ventear, se analizó el contenido del vial mediante GC/MS utilizando una columna capilar (bien (a) CP-Wax 58 (Varian, Palo Alto, CA, Estados Unidos), 25 m x 0,25 mm, 45 ° C/6 min, 10 °C/min hasta 200 °C, 200 °C / 10 min; o bien (b) DB-1701 (J&W, disponible en Agilent, Palo Alto, CA, Estados Unidos), 30 m x 0,25 mm, 50 ° C/ 10 min, 10 °C/min hasta 250 °C, 250 °C / 2 min).

- 30 Los ensayos de los ejemplos que van a continuación se realizaron según este procedimiento, en las condiciones indicadas en cada ejemplo. "Sel" quiere decir selectividad; "Conv" significa conversión.

### Ejemplos 1-6

#### Reacción de 1-butanol (1-BuOH) con un catalizador ácido para producir isooctenos

Las reacciones se llevaron a cabo durante 2 horas a 6,9 MPa de N<sub>2</sub>.

Ejemplo número	Catalizador	Temp (°C)	% Conv del 1-BuOH	% Sel de isooctenos
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	93,6	0,3
2	Amberlyst® 15	200	65,8	0,2
3	13 % Nafion®/SiO <sub>2</sub>	200	39,2	0,1
4	CBV-3020E	200	86,8	0,3
5	H-Mordenita	200	69,5	4,4
6	Ácido wolfrámico	200	9,3	0,2

- 35 Como saben los expertos en la técnica catalítica, cuando se trabaja con cualquier catalizador es necesario optimizar las condiciones de reacción. Los ejemplos 1 a 6 muestran que los catalizadores indicados fueron capaces de producir los isooctenos productos en las condiciones indicadas. Algunos de los catalizadores mostrados en los ejemplos 1 a 6 no fueron efectivos cuando se utilizaron en condiciones subóptimas (por ejemplo, a temperatura más baja) (datos no mostrados).

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir al menos un isoocteno que comprende:
- (a) obtener un caldo de fermentación que comprende 1-butanol;
- (b) separar 1-butanol seco a partir de dicho caldo de fermentación para formar 1-butanol seco separado;
- 5 (c) poner en contacto el 1-butanol seco separado del paso (b), opcionalmente en presencia de un disolvente, con un catalizador ácido a una temperatura de 100 a 250 grados centígrados y a una presión de 0,1 MPa a 3,45 MPa para producir un producto de reacción que comprende dicho isoocteno, al menos uno, y
- (d) recuperar dicho isoocteno, al menos uno, a partir de dicho producto de reacción para obtener al menos un isoocteno recuperado,
- 10 en el que el "1-butanol seco" puede contener menos de 5 % de agua en peso respecto del peso total de 1-butanol y agua.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha separación comprende la etapa de destilación.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicha separación comprende además una etapa escogida en el grupo de: pervaporación, extracción por arrastre con gas, adsorción y extracción líquido-líquido.
4. Un procedimiento para producir un producto de reacción que comprende al menos un isooctano que
- 15 comprende:
- (a) obtener un caldo de fermentación que comprende 1-butanol;
- (b) separar 1-butanol seco de dicho caldo de fermentación para formar 1-butanol seco separado;
- (c) poner en contacto el 1-butanol seco separado en el paso (b), opcionalmente en presencia de un disolvente,
- 20 con un catalizador ácido a una temperatura de 100 °C a 250 °C y una presión de 0,1 MPa a 3,45 MPa para producir un primer producto de reacción que comprende al menos un isoocteno;
- (d) recuperar dicho isoocteno de dicho primer producto de reacción para obtener al menos un isoocteno recuperado;
- (e) poner en contacto el isoocteno recuperado (al menos uno) con hidrógeno en presencia de al menos un
- 25 catalizador de hidrogenación para producir un segundo producto de reacción que comprende al menos un isooctano y
- (f) opcionalmente, recuperar el isooctano (al menos uno) del segundo producto de reacción para producir un isooctano recuperado.
5. Un procedimiento para producir un producto de reacción que comprende al menos un isooctanol que comprende:
- 30 (a) obtener un caldo de fermentación que comprende 1-butanol;
- (b) separar 1-butanol seco de dicho caldo de fermentación para formar 1-butanol seco separado;
- (c) poner en contacto el 1-butanol seco separado en el paso (b), opcionalmente en presencia de un disolvente, con un catalizador ácido a una temperatura de 100 °C a 250 °C y una presión de 0,1 MPa a 3,45 MPa para producir un primer producto de reacción que comprende al menos un isoocteno;
- 35 (d) recuperar dicho isoocteno de dicho primer producto de reacción para obtener al menos un isoocteno recuperado;
- (e) poner en contacto el isoocteno recuperado (al menos uno) con agua en presencia de al menos un catalizador ácido para producir un segundo producto de reacción que comprende al menos un isooctanol y
- 40 (f) opcionalmente, recuperar el isooctanol (al menos uno) del segundo producto de reacción para producir un isooctanol recuperado.
6. Un procedimiento para producir un producto de reacción que comprende al menos un isooctilalquiléter que comprende:
- (a) obtener un caldo de fermentación que comprende 1-butanol;
- (b) separar 1-butanol seco de dicho caldo de fermentación para formar 1-butanol seco separado;

## ES 2 405 626 T3

- (c) poner en contacto el 1-butanol seco separado en el paso (b), opcionalmente en presencia de un disolvente, con un catalizador ácido a una temperatura de 100 °C a 250 °C y una presión de 0,1 MPa a 3,45 MPa para producir un primer producto de reacción que comprende al menos un isoocteno;
- 5 (d) recuperar dicho isoocteno de dicho primer producto de reacción para obtener al menos un isoocteno recuperado;
- (e) poner en contacto el isoocteno recuperado (al menos uno) con al menos un alcohol de 1 a 5 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, y al menos un catalizador ácido, para producir dicho producto de reacción que comprende al menos un isooctilalquiléter y
- 10 (f) opcionalmente, recuperar el isooctilalquiléter (al menos uno) del producto de reacción para obtener al menos un isooctilalquiléter recuperado.
7. Un procedimiento para producir al menos un isooctano que comprende:
- (a) obtener un caldo de fermentación que comprende 1-butanol;
- (b) separar 1-butanol seco de dicho caldo de fermentación para formar 1-butanol seco separado;
- 15 (c) poner en contacto el 1-butanol seco separado en el paso (b), opcionalmente en presencia de un disolvente, con un catalizador ácido a una temperatura de 100 °C a 250 °C y una presión de 0,1 MPa a 3,45 MPa para producir un primer producto de reacción que comprende al menos un isoocteno;
- (d) poner en contacto dicho primer producto de reacción con hidrógeno en presencia de al menos un catalizador de hidrogenación para producir un segundo producto de reacción que comprende al menos un isooctano y
- 20 (e) recuperar el isooctano (al menos uno) del segundo producto de reacción para producir un isooctano recuperado.

Figura 1

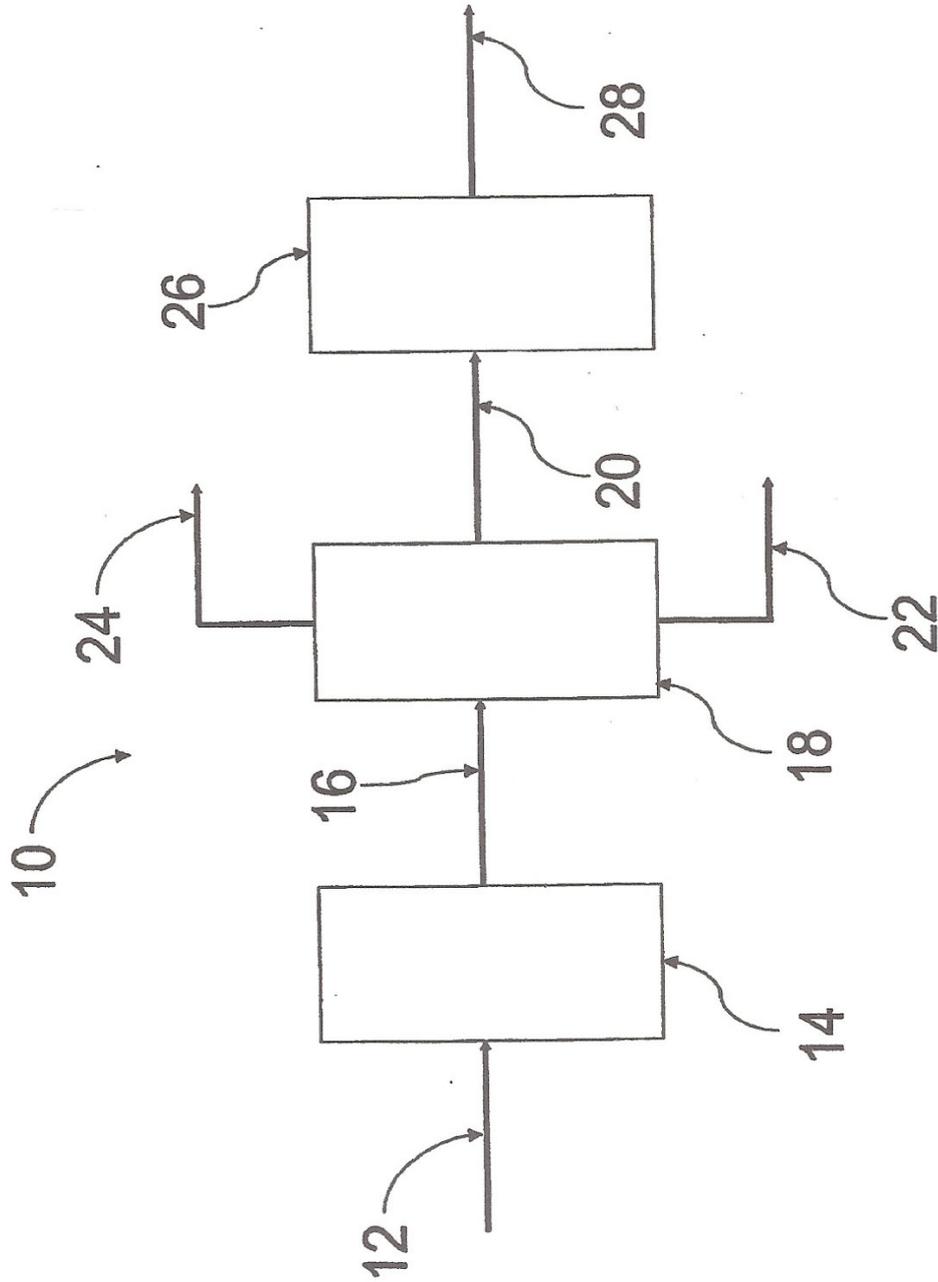


Figura 2

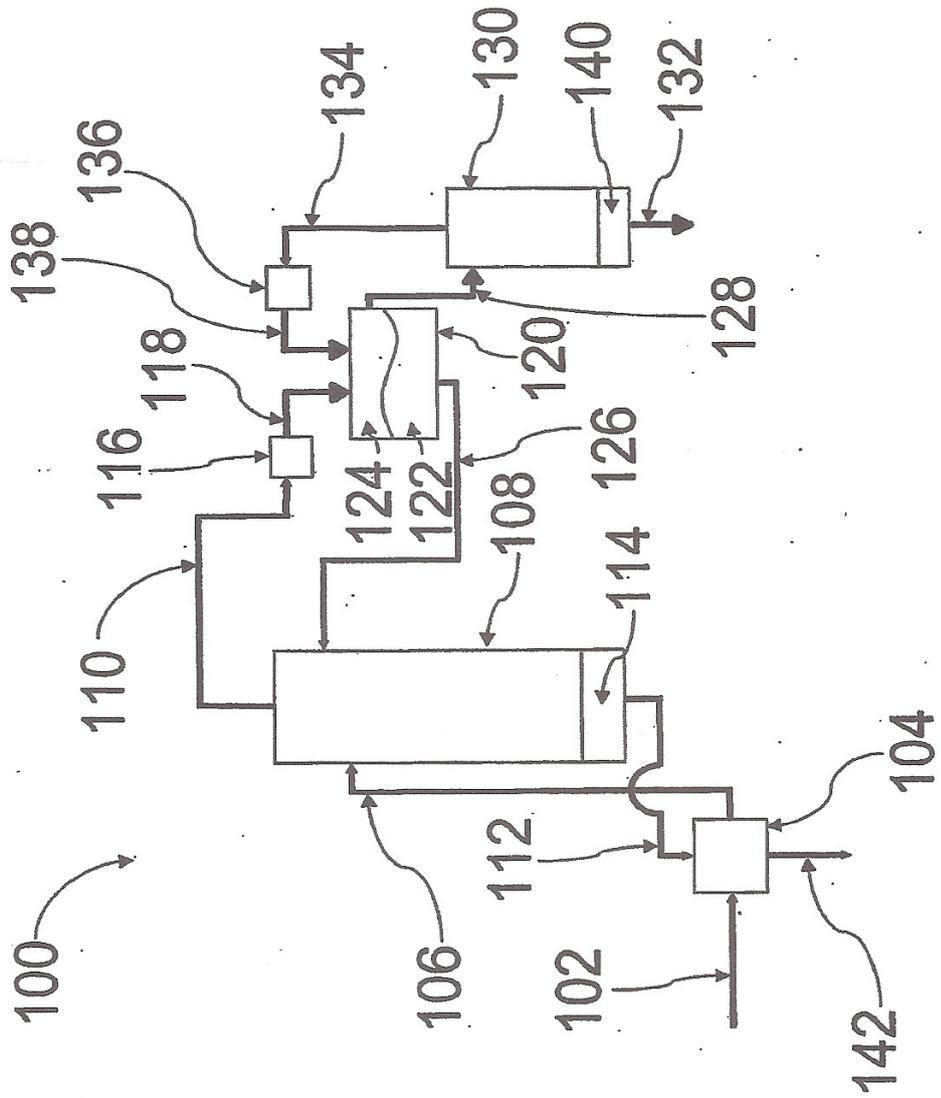


Figura 3

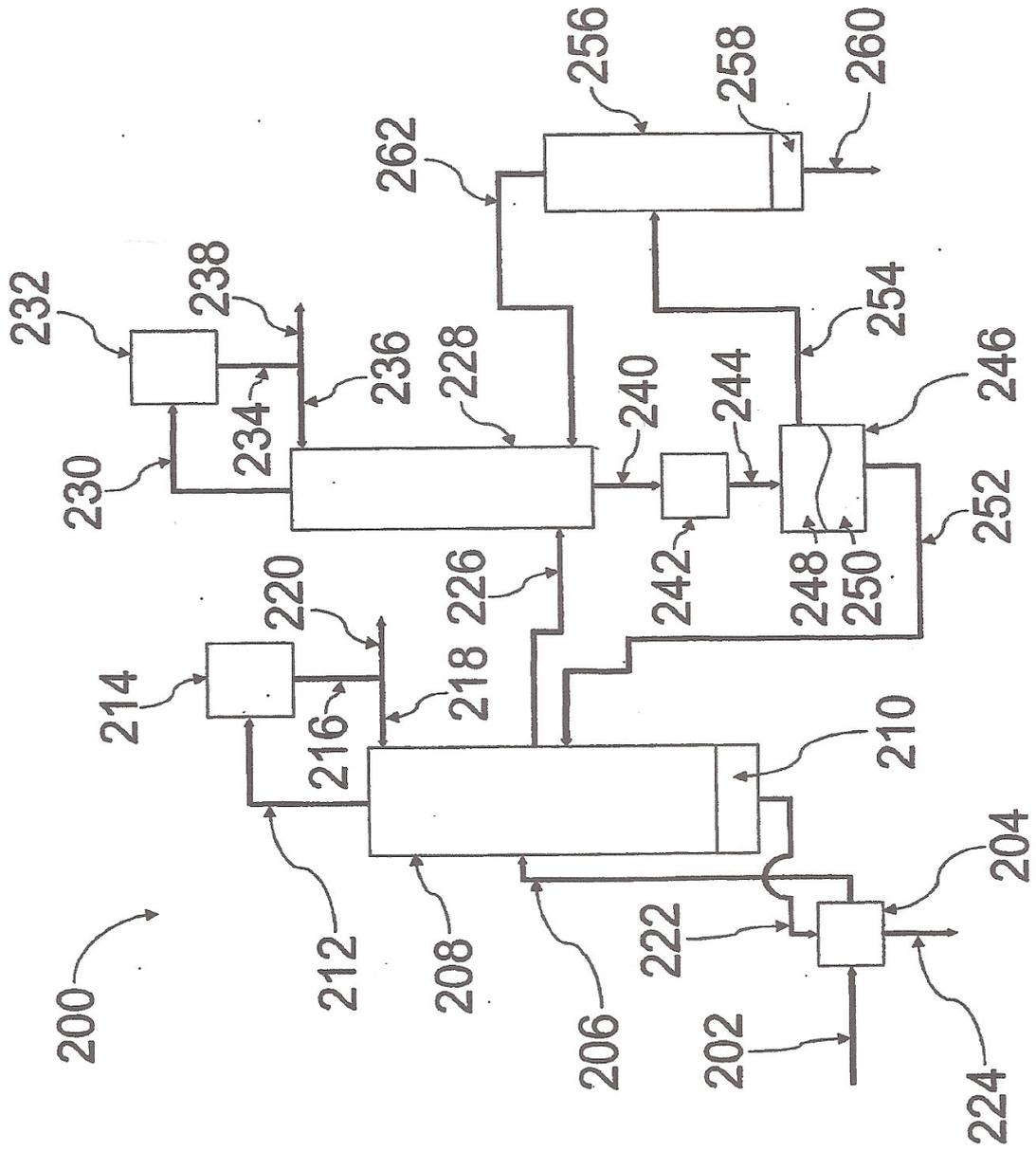


Figura 4

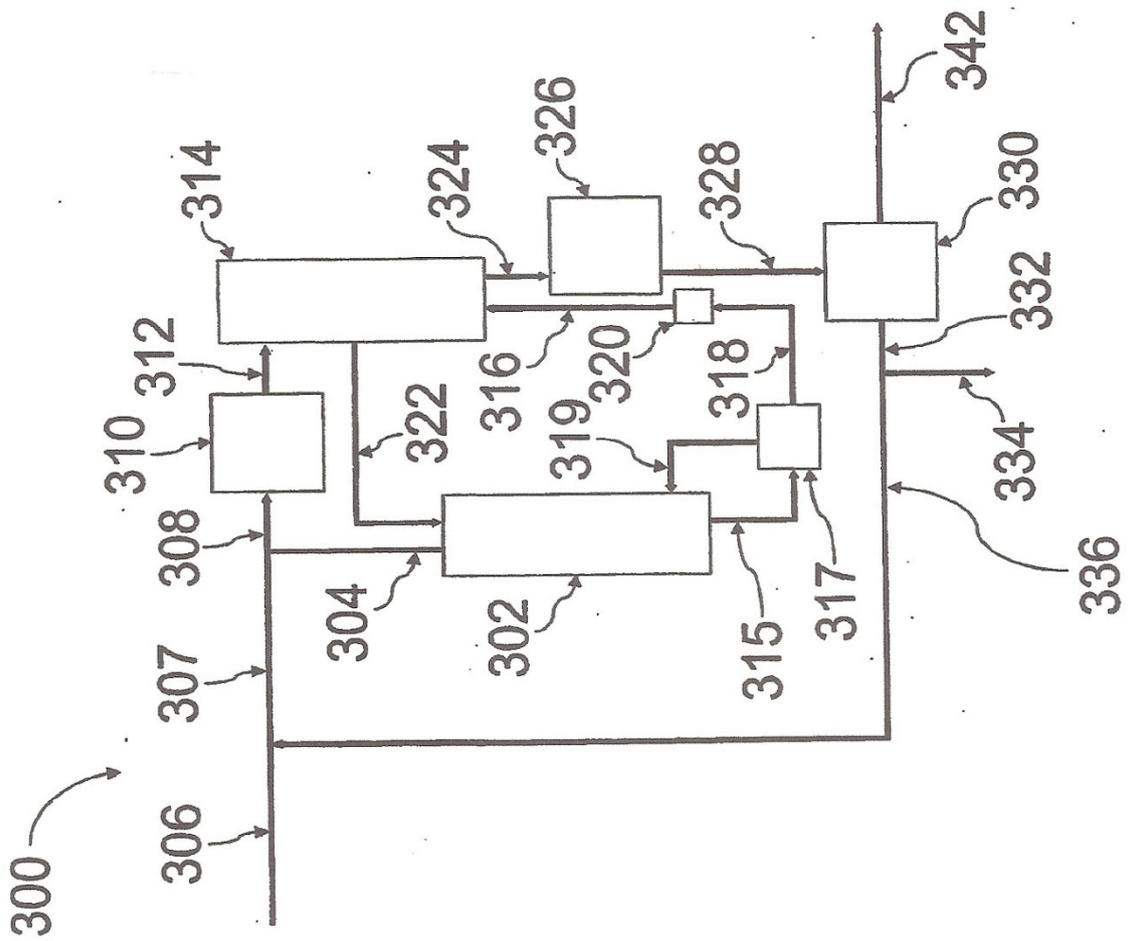


Figura 5

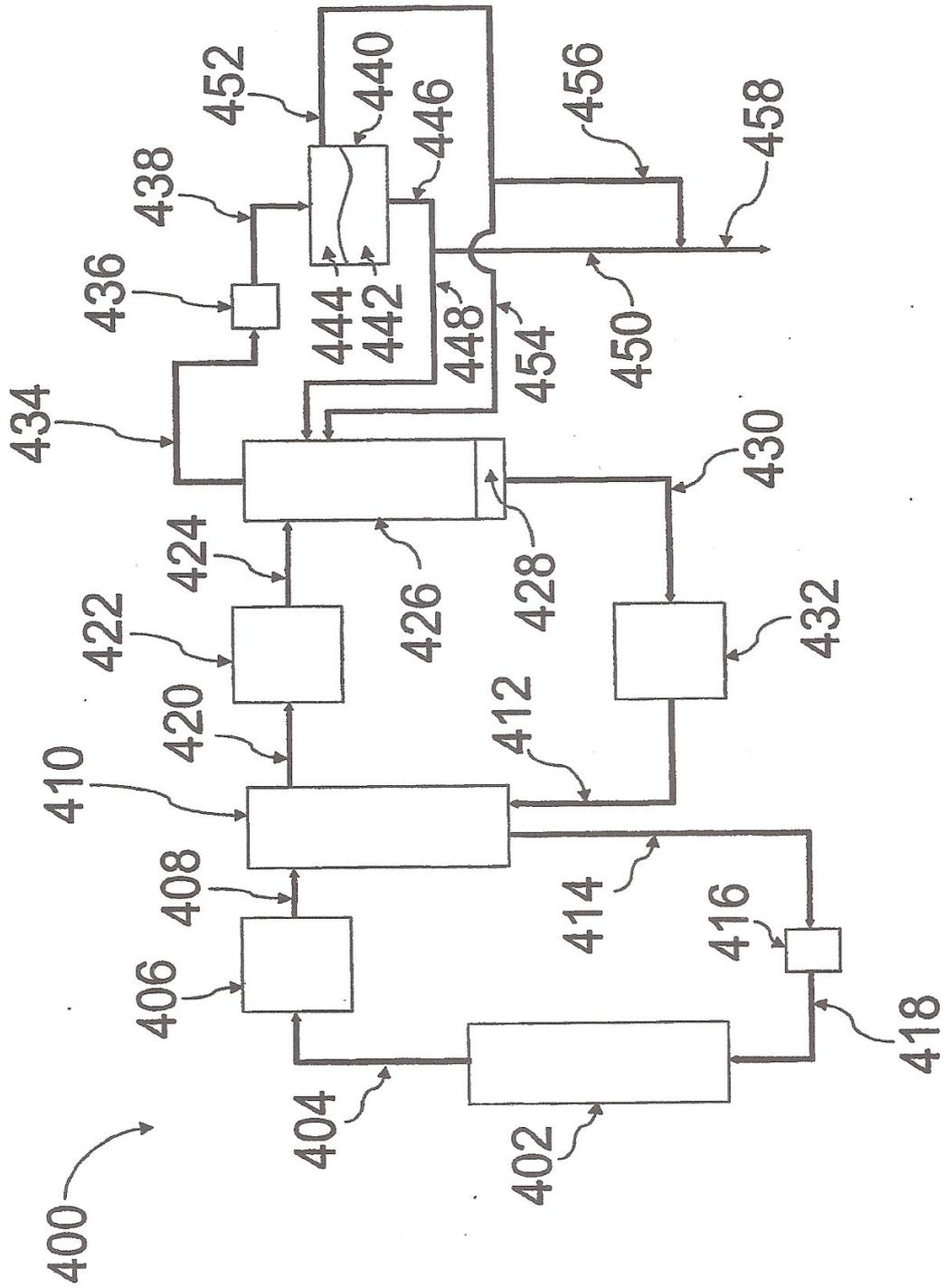


Figura 6

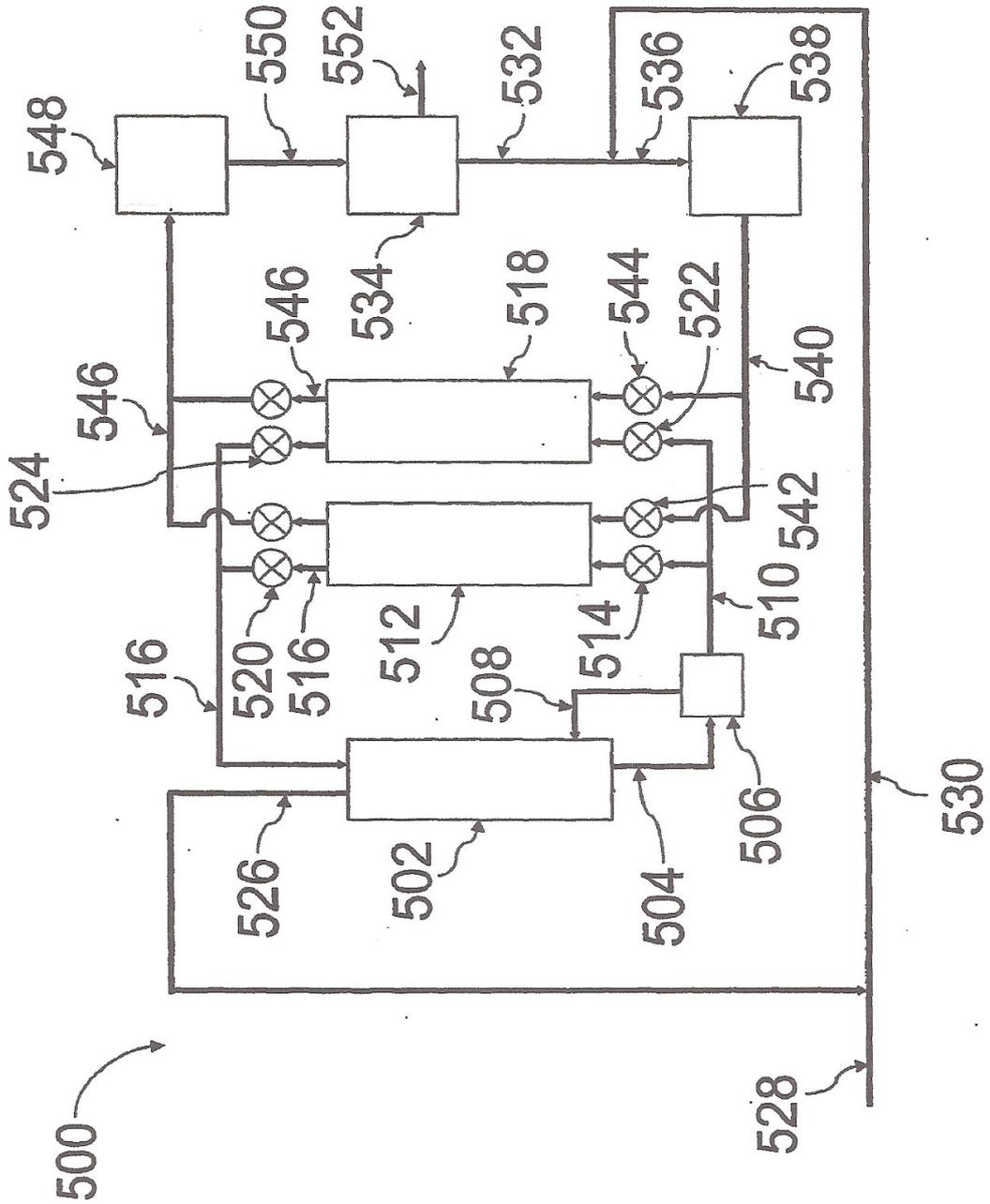




Figura 8

