



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

(21) PI 0717684-8 A2



(22) Data de Depósito: 30/11/2007
(43) Data da Publicação: 29/10/2013
(RPI 2234)

(51) Int.Cl.:
C07C 41/00
C07C 41/09

(54) Título: "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉTER BUTILÍCO"

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 01/12/2006 US 60/872,276

(73) Titular(es): E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY

(72) Inventor(es): EDWARD S. MILLER , Leo Ernest Manzer,
MICHAEL B.D'AMORE

(74) Procurador(es): Artur Francisco Schaal

(86) Pedido Internacional: PCT US2007024665 de
30/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/069981 de
12/06/2008

“PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉTER BUTILÍCO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção está relacionada a um processo de produção de éteres dibutílicos utilizando etanol seco, opcionalmente obtido a partir de um
5 caldo de fermentação.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Éteres dibutílicos são úteis como melhoradores de cetano de diesel combustível (R. Kotrba, "Ahead of the Curve", em *Ethanol Producer Magazine*, Novembro de 2005), um exemplo de uma formulação de diesel
10 combustível compreendendo éter dibutílico é divulgado no Documento WO 2001018154. A produção de éteres dibutílicos a partir do butanol é conhecida (vide, Karas, L. e Piel, WJ Ethers, em: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Quinta Ed., Vol. 10, Seção 5.3, página 576) e é geralmente
15 realizada através da desidratação do álcool n-butil pelo ácido sulfúrico, ou pela desidratação catalítica em cloreto férrico, sulfato de cobre, sílica ou sílica-alumina em altas temperaturas. A desidratação de butanol em éteres dibutílicos resulta na formação de água e, portanto, estas reações têm sido historicamente realizadas na ausência de água.

Os esforços direcionados para a melhora na qualidade do ar e
20 para o aumento da produção energética a partir de recursos renováveis resultaram em um interesse renovado pelos combustíveis alternativos, como o etanol e butanol, que poderão substituir a gasolina e o diesel combustível, ou serem aditivos destes combustíveis, assim como de outros.

Sabe-se que o etanol pode ser recuperado a partir de inúmeras
25 fontes, incluindo sintéticas e fermentação de matérias primas. Sinteticamente, o etanol pode ser obtido pela hidratação catalítica direta do etileno, hidratação indireta do etileno, conversão do gás de síntese, homologação do metanol, carbonilação do metanol e acetato metílico e pela síntese tanto da catálise

homogênea quanto heterogênea. A Fermentação de matérias primas pode ser de carboidratos fermentáveis (por exemplo, cana-de-açúcar, açúcar de beterraba e frutas) e materiais de amido (por exemplo, grãos, incluindo milho, mandioca e sorgo). Quando a fermentação é utilizada, podem ser empregadas leveduras incluindo as espécies de *Saccharomyces*, bem como, pode-se usar bactérias da espécie *Zymomonas*, especialmente a *Zymomonas mobilis*. O etanol é geralmente recuperado como um azeótropo com água, a fim de que este apresente cerca de 95 por cento em peso com relação ao peso combinado de água e etanol. Vide, Kosaric, et. al, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sexta Edição Volume 12, páginas 398-473, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha, e PL Rogers, et al. *Adv. Biochem. Eng.* 23 (1982) 27-84. O etanol pode ser ainda seco por métodos conhecidos no estado da técnica (vide Kosaric, *supra*), incluindo a passagem da mistura azeotrópica etanol-água sobre peneiras moleculares e destilação azeotrópica da mistura etanol-água com um agente incorporador, geralmente o benzeno.

Métodos para a produção de 1-butanol a partir de etanol já são conhecidos. Sabe-se que o 1-butanol pode ser preparado pela condensação do etanol sobre catalisadores básicos a alta temperatura utilizando a chamada "Reação de Guerbet". Vide, por exemplo, J. Logsdon em Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, Inc., Nova Iorque, 2001.

Algumas referências descrevem adicionalmente a produção do 1-butanol a partir de etanol e incluem: Patente chinesa. No NC 12168383C; C. Yang e Z. Meng, *J. of Catalysis* (1993), 142 (1), 37-44; A. S. Ndou, N. Plint, e N. J. Coville, *Applied Catalysis, A: General* (2003), 251(2), 337-345; T. Takahashi, *Kogyo Kagaku Zasshi* (1946), 49 113-114; T. Takahashi, *Kogyo Kagaku Zasshi* (1946), 49 114-115; V. Nagarajan, N. R. Kuloor, *Indian Journal of Technology* (1966), 4(2), 46-54; V. Nagarajan, *Chemical Processing &*

- Engineering* (Bombay) (1970), 4(11), 29-31, 38; V. Nagarajan, *Indian Journal of Technology* (1971), 9(10), 380-386; V. Nagarajan, *Chemical Processing & Engineering* (Bombay) (1971), 5(10), 23-27; K. W. Yang, X. Z. Jiang e W. C. Zhang, *Chinese Chemical Letters* (2004), 15(112), 1497-1500; K. Yang, W. Zhang, e X. Jiang, Patente chinesa No. 1528727 (cedida a Universidade de Zhejiang); C. A. Radlowski e G. P. Hagen, Patente US 5.095.156 (cedida a Amoco Corp.); C. Y. Tsu e K. L. Yang, *Huaxue* (1958), (No. 1), 39-47; B. N. Dolgov e Yu. N. Volnov, *Zhurnal Obshchei Khimii* (1993), 3 313-318; M. J. L. Gines e E. Iglesia, *J. of Catalysis* (1998), 176(1), 155-172; T. Tsuchida, AK. Atsumi, S. Sakuma, e T. Inui, Patente US 6.323.383 (cedida a Kabushiki Kaisha Sangi); e Patente GB 381,185, cedida a *British Industrial Solvents, Ltd.*

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção está relacionada a um processo de produção de éteres butílico, que compreende em:

- a) contatar um etanol seco com uma base catalisadora para produzir um primeiro produto de reação composto por 1-butanol;
- b) recuperar a partir do primeiro produto de reação um primeiro produto de reação parcialmente purificado composto essencialmente de 1-butanol e não mais que 5 por cento de peso em água com base no peso da combinação de 1-butanol e água; e
- c) contatar o primeiro produto da reação parcialmente purificado da etapa b), opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um ácido catalisador, a uma temperatura de cerca de 50 graus C a 450 graus C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um segundo produto da reação compreendendo pelo menos um produto éter butílico, e recuperando, pelo menos, o éter butílico mencionado a partir do produto da segunda reação para se obter, pelo menos, um éter butílico recuperado.

O etanol seco da etapa a) acima pode ser opcionalmente obtido a partir de um caldo de fermentação contendo etanol.

Os éteres dibutílicos produzidos pelos processos descritos nesta invenção encontram uso como aditivos para combustíveis, incluindo combustíveis de transportes, tais como gasolina, diesel e combustíveis de aviação "*jet fuels*".

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção está relacionada a um processo de produção de éter dibutílico a partir de etanol seco através do butanol seco. Conforme utilizado no presente, o termo "butanol seco" refere-se a um produto que consiste essencialmente de 1-butanol e não mais que 5 por cento em peso de água com base no peso combinado do 1-butanol e água. A expressão "que consiste essencialmente de", significa no presente que o 1-butanol poderá conter pequenas quantidades de outros componentes, desde que não estes afetem substancialmente o desempenho da combinação de 1-butanol e água nas etapas subseqüentes do processo.

O etanol seco pode ser obtido a partir de qualquer fonte conveniente, incluindo fermentação utilizando processos microbiológicos conhecidos pelos técnicos hábeis no assunto. O microorganismo fermentativo e a fonte de substrato não são fundamentais para os propósitos da presente invenção. O resultado da fermentação é um caldo de fermentação, que é então refinado para produzir um fluxo aquoso de etanol. O processo de refinação pode incluir pelo menos uma coluna de destilação para produzir uma primeira corrente superior que compreende etanol e água. Uma vez que o azeótropo etanol-água foi destilado, um ou mais procedimentos de secagem podem ser realizados de modo que o "etanol seco" seja formado. Embora muitos métodos de secagem sejam conhecidos, geralmente o produto da reação (neste caso, o etanol) é passado por um dessecante, tal como peneiras moleculares, até que

a quantidade desejada de água tenha sido removida.

O etanol seco (que pode estar diluído com um gás inerte, como nitrogênio e dióxido de carbono) é exposto a pelo menos um catalisador base (ou básico) na fase de vapor ou líquida a uma temperatura entre cerca de 150
5 graus C a 500 graus C e uma pressão entre cerca de 0,1 MPa a 20,7 MPa para produzir um produto da primeira reação compreendendo água e butanol. Normalmente, o produto da primeira reação incluirá também etanol não reacionado, uma grande variedade de produtos orgânicos e água. Os produtos orgânicos incluem butanóis, predominantemente 1-butanol.

10 Pelo menos um catalisador básico pode ser um catalisador homogêneo ou heterogêneo. A catálise homogênea é a catálise na qual todos os reagentes e os catalisadores estão dispersos molecularmente em uma fase. Catalisadores básicos homogêneos incluem, mas não estão limitados a, hidróxidos de metais alcalinos.

15 A catálise heterogênea refere-se a catálise na qual o catalisador constitui uma fase diferente para os reagentes e produtos. Para uma descrição de catalisadores sólidos e como determinar se um catalisador específico é básico, vide, por exemplo, Hattori, H. (*Chem. Rev.* (1995) 95:537-550) e "*Solid Acid and Base Catalysts*" (Tanabe, K., em: *Catalysis: Science and Technology*,
20 Anderson, J. e Boudart, M (eds.) 1981 Springer-Verlag, Nova Iorque).

Um catalisador básico adequado útil para o presente processo é tanto uma substância que tem a capacidade de aceitar prótons, tal como definido por Bronsted, quanto uma substância que possui um par elétron não compartilhado ao qual se pode formar uma ligação covalente com um átomo,
25 molécula ou íon, tal como definido por Lewis.

Exemplos de catalisadores básicos adequados podem incluir, mas podem não estar limitados a, óxidos metálicos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, fosfatos, aluminatos e combinações destes. Catalisadores básicos

preferidos podem ser óxidos metálicos, carbonatos, silicatos e fosfatos. Metais preferidos dos compostos acima mencionados podem ser selecionados a partir do Grupo 1, Grupo 2, e elementos-terrosos raros da Tabela Periódica. Metais particularmente preferidos podem ser, cério, rubídio, cálcio, magnésio, lítio, bário, potássio e lantânio.

O catalisador básico pode ser suportado por um suporte de catalisador, como é comum na técnica de catálise. Suportes de catalisadores adequados podem incluir, mas não se limitam a, alumina, titânia, sílica, zircônia, zeólitos, carbono, argilas, hidróxidos duplos lamelares, hidrotalcitas e combinações destes. Qualquer método conhecido no estado da técnica para preparar o suporte de catalisador pode ser utilizado. Um método para a preparação do suporte de catalisador é dissolver um carboxilato de metal em água. Um suporte, tal como sílica é umidificado com a solução e, em seguida, calcinado. Este processo converte o suporte de carboxilato de metal para óxido, carbonato ou hidróxido de metal ou combinações destes. O suporte pode ser neutro, ácido ou básico, desde que a superfície da combinação catalisador / suporte seja básica. Técnicas comumente utilizadas para o tratamento dos suportes de metais catalisadores podem ser encontradas em: BC Gates, *Heterogeneous Catalysis*, vol. 2, págs. 1-29, Ed. BL Shapiro, Texas A&M University Press, College Station, TX, 1984.

Os catalisadores básicos da presente invenção podem ainda incluir aditivos e promotores de catalisadores que irão melhorar a eficiência do catalisador. A percentagem relativa do promotor do catalisador pode variar conforme o desejado. Promotores podem ser selecionados a partir dos metais do Grupo 8 da tabela periódica, bem como o cobre e cromo.

Os catalisadores básicos da presente invenção podem ser obtidos comercialmente, ou podem ser preparados a partir de matérias-primas adequadas utilizando métodos conhecidos no estado da técnica. Os

catalisadores utilizados para a presente invenção podem ser utilizados sob a forma de pó, grânulos ou outras formas particuladas. A seleção de um tamanho médio ótimo de partícula para o catalisador vai depender dos parâmetros de tal processo como o tempo de permanência no reator e a taxa de fluxo do reator desejada.

Exemplos de métodos de utilização de catalisadores básicos para se converter etanol em butanol são discutidos nas seguintes referências.

MN Dvornikoff MW e Farrar, *J. of Organic Chemistry* (1957), 11, 540-542, divulgam o uso do sistema catalisador $\text{MgO-K}_2\text{CO}_3\text{-CuCrO}_2$ para promover a condensação do etanol em alcoóis superiores, incluindo o 1-butanol. A reação de fase líquida divulgada usando este catalisador mostrou uma conversão de 13% de etanol e 47% de seletividade ao 1-butanol.

A Patente US 5.300.695, cedida a Amoco Corp, divulga processos nos quais um álcool possuindo X átomos de carbono reage com um catalizador de zeólito tipo L para produzir um álcool de maior peso molecular. Em alguns exemplos de realização, um primeiro álcool contendo X átomos de carbono é condensado com um segundo álcool contendo Y átomos de carbono para produzir um álcool contendo X+Y carbonos. Em um exemplo de realização específico, o etanol é usado para produzir butanol utilizando um zeólito tipo L de potássio.

JL. DiCosimo, et al., em: *Journal of Catalysis* (2000), 190(2), 261-275, descrevem o efeito da composição e propriedades de superfície nas reação de acoplamento com álcool utilizando catalisadores Mg_yAlO_x para a reação com o álcool, incluindo o etanol. Reações de condensação em amostras Mg_yAlO_x também envolvem a formação de um carbânion intermediário nos sítios de ácido forte de Lewis e base de Bronsted e rendem produtos que contenham uma nova ligação C-C, tais como n- $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (ou n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) e iso- $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (ou iso- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$). Eles também descrevem em: *Journal*

of *Catalysis* (1998), 178(2), 499-510, que a oxidação de acetaldeído e a condensação de aldol para n-butanol envolvem a formação etóxido na superfície inicial em uma ligação base ácido-forte de Lewis.

O documento WO 2006/059729 (cedido a Kabushiki Kaisha Sangi) descreve um processo limpo para produzir de forma eficiente, a partir do etanol como matéria-prima, alcoóis de alto peso molecular possuindo um número par de átomos de carbono, tais como 1-butanol, hexanol e similares. Os alcoóis de alto peso molecular são gerados a partir do etanol como um material de partida com o auxílio de um composto de fosfato de cálcio, por exemplo, hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$, fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, monohidrogênio fosfato de cálcio $\text{CaHPO}_4 \times (0-2)\text{H}_2\text{O}$, difosfato de cálcio $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, fosfato octacálcico $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$, fosfato tetracálcico $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, ou fosfato de cálcio amorfo $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, utilizando-se preferencialmente a hidroxiapatita, como um catalisador, sendo o tempo de contato de 0,4 segundo ou mais.

A conversão catalítica do etanol seco para o produto da primeira reação compreendendo 1-butanol e água pode ser executado tanto em lote quanto em modo contínuo, como descrito, por exemplo, em H. Scott Fogler, (*Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2ª Edição, (1992) Prentice-Hall Inc, CA). Reatores adequados incluem os de leito fixo, adiabático, leito fluidizado, leito de transporte e leito móvel. Durante o curso da reação, o catalisador pode tornar-se inativo por “fouling” e, portanto, pode ser necessário regenerar o catalisador. Métodos preferidos de regeneração do catalisador incluem a exposição do catalisador com um gás como, por exemplo, mas sem se limitar a, ar, vapor, hidrogênio, nitrogênio ou combinações destes a uma temperatura elevada.

O produto da primeira reação é então submetido a um processo de refinação adequado para produzir um produto da primeira reação

parcialmente purificado constituído essencialmente de 1-butanol e não mais que 5 per cento em peso de água, baseados no peso combinado do 1-butanol e água. Um exemplo de um processo de refinação adequado pode incluir a destilação azeotrópica do produto para formar um condensado constituído por uma fase superior de butanol e água rica em butanol e uma fase inferior de butanol e água rica em água. Um fluxo de butanol seco pode então ser recuperado a partir do fundo da segunda unidade de destilação após submeter a fase superior condensada a partir da primeira unidade de destilação a uma outra destilação azeotrópica.

Um técnico hábil no assunto sabe que as condições, tais como temperatura, catalisadores metálicos, suporte, configuração do reator e tempo podem afetar a reação cinética, o rendimento do produto e a seletividade do produto. A experimentação padrão pode ser usada para otimizar o rendimento do 1-butanol a partir da reação.

A presente invenção está relacionada a um processo de produção de pelo menos um éter dibutílico que compreende o contato do produto da primeira reação parcialmente purificado, composto essencialmente de 1-butanol e não mais que 5 por cento em peso de água com base no peso combinado do 1-butanol e água, com pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto da segunda reação contendo pelo menos um éter dibutílico, e recuperando o éter dibutílico mencionado a partir do produto da segunda reação, para se obter um éter dibutílico recuperado. O termo "pelo menos um éter dibutílico" compreende essencialmente éter di-n-butílico, no entanto, o produto da reação de éter dibutílico pode incluir éteres dibutílicos adicionais, onde um ou ambos substituintes butílicos do éter são selecionados a partir do grupo constituído por 1-butil, 2 -butil, t-butil e isobutil.

A reação para formar pelo menos um éter dibutílico é realizada a uma temperatura de cerca de 50 graus Celsius a 450 graus Celsius. Em um

exemplo de realização mais específico, a temperatura é de cerca de 100 graus Celsius a cerca de 250 graus Celsius.

A reação pode ser conduzida sob uma atmosfera inerte a uma pressão próxima a da pressão atmosférica (cerca de 0,1 MPa) até cerca de 20,7 MPa. Em um exemplo de realização mais específica, a pressão é de cerca de 0,1 MPa a cerca de 3,45 MPa. Gases inertes adequados incluem nitrogênio, argônio e hélio.

Pelo menos um catalisador ácido pode ser um catalisador homogêneo ou heterogêneo. A catálise homogênea é a catálise na qual todos os reagentes e catalisadores estão molecularmente dispersos em uma fase. Catalisadores ácidos homogêneos incluem, mas não estão limitados a, ácidos inorgânicos, ácidos sulfônicos orgânicos, heteropoliácidos, ácidos fluoroalquil-sulfônicos, sulfonado de metal, trifluoroacetatos metal, e compostos e combinações destes. Exemplos de catalisadores ácidos homogêneos incluem ácido sulfúrico, ácido fluorosulfônico, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfônico, ácido benzenosulfônico, ácido fluorídrico, ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido trifluorometanosulfônico.

A catálise heterogênea refere-se a catálise na qual o catalisador constitui uma fase diferente para os reagentes e produtos. Catalisadores ácidos heterogêneos incluem, mas não estão limitados a, 1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs), 2) argilominerais naturais, tais como os que contenham alumina ou sílica, 3) resinas de troca catiônica, 4) óxidos metálicos, 5) óxidos metálicos misturados, 6) sais metálicos, tais como sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstatos metálicos e boratos metálicos, 7) zeólitos, 8) combinações dos grupos 1-7. Para uma descrição de catalisadores sólidos vide, por exemplo, *Solid Acid and Base Catalysts*, páginas 231-273 (Tanabe, K., em: *Catalysis: Science and Technology*, Anderson, J. e Boudart,

M (Eds.) 1981 Springer-Verlag, Nova Iorque).

O catalisador ácido heterogêneo também pode ser auxiliado por um suporte de catalisador. Um suporte é um material no qual o catalisador ácido é disperso. Suportes de catalisadores são bem conhecidas no estado da técnica, por exemplo, em Satterfield, C. N. (*Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2ª Edição, Capítulo 4 (1991) McGraw-Hill, Nova Iorque).

Um técnico hábil no assunto sabe que as condições, tais como temperatura, catalisadores metálicos, suporte, configuração do reator e tempo podem afetar a reação cinética, o rendimento do produto e a seletividade do produto. Dependendo das condições de reação, tais como o catalisador utilizado, outros produtos que não éter dibutílico podem ser produzidos quando o 1-butanol é contatado com um catalisador ácido. Produtos adicionais incluem butenos e isoctanos. A experimentação padrão, realizada conforme descrito nos exemplos do presente pode ser usada para otimizar o rendimento de éter dibutílico da reação.

Após a reação, se necessário, o catalisador pode ser separado do produto da reação por qualquer técnica adequada conhecida pelos técnicos hábeis no assunto como, por exemplo, decantação, filtração, extração ou separação por membranas (vide, Perry, RH e Green, DW (Eds), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª Edição, Seção 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque, seções 18 e 22).

Pelo menos um éter dibutílico pode ser recuperado a partir do produto da reação por destilação como descrito em Seader, JD, et al (*Distillation*, em Perry, RH e Green, DW (eds), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª Edição, Seção 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque). Alternativamente, a pelo menos um éter dibutílico pode ser recuperado pela separação de fase ou extração com um solvente adequado, tal como trimetilpentano ou octano, como é bem conhecido no estado da técnica. O 1-

butanol não reacionado pode ser recuperado após a separação de pelo menos um éter dibutílico e utilizado nas reações subseqüentes. A pelo menos um éter dibutílico recuperado pode ser adicionado a um combustível de transporte como um aditivo de combustível.

5

EXEMPLOS

MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS

Nos exemplos a seguir, "C" é graus Celsius, "mg" é miligrama; "ml" é mililitro; "temp" é a temperatura; "MPa" é mega Pascal; "GC/MS" é cromatografia gasosa/espectrometria de massa.

10

Amberlyst® (fabricado pela Rohm & Haas, Filadélfia, PA), ácido túngstico, 1-butanol e H₂SO₄ foram obtidos a partir da Alfa Aesar (Ward Hill, MA); CBV-3020E foi obtido da PQ Corporation (Berwyn, PA); Zircônia sulfatada foi obtida da Engelhard Corporation (Iselin, NJ); Nafion®/SiO₂ 13% pode ser obtido a partir da Engelhard; e H-Mordenita pode ser obtida da Zeolyst Intl. (Valley Forge, PA).

15

PROCESSO GERAL PARA A CONVERSÃO DE 1-BUTANOL EM ÉTERES DIBUTÍLICOS

20

Uma mistura de 1-butanol e catalisador foram reservados em um frasco de 2 ml equipada com uma barra de agitação magnética. O frasco foi fechado com uma tampa perfurada com uma agulha para facilitar a troca gasosa. O frasco foi colocado em um bloco aquecedor dentro de um recipiente de sob pressão. O recipiente foi purgado com nitrogênio e a pressão foi fixada em 6,9 MPa. O bloco foi trazido à temperatura indicada e controlado nessa temperatura durante o tempo indicado. Após o resfriamento e ventilação, o conteúdo do frasco foi analisado por CG/MS usando uma coluna capilar (tanto

(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; quanto (b) PO-1701 [J&W (disponível pela Agilent, Palo Alto, CA)], 30m X 0,25mm, 50 C/10 min, 10C/min até 250C, 250 C/2 min).

25

Os exemplos abaixo foram realizados de acordo com este

procedimento sob as condições indicadas para cada exemplo.

EXEMPLOS 1-13

REAÇÃO DO 1-BUTANOL SECO (1-BUOH) COM UM CATALISADOR ÁCIDO PARA PRODUZIR ÉTERES DIBUTÍLICOS

5

As reações foram realizadas durante 2 horas a 6,9 MPa de N₂.

Exemplo Número	Catalisador (50 mg)	Temp (C)	% de conversão do 1-BuOH	Éteres Dibutílicos % de Seletividade
1	H ₂ SO ₄	200	93,6	75,6
2	Amberlyst® 15	200	65,8	81,0
3	Nafion®/SiO ₂ 13%	200	39,2	96,9
4	CBV-3020E	200	86,8	90,2
5	H-Mordenita	200	69,5	74,6
6	Ácido Túngstico	200	9,3	61,1
7	H ₂ SO ₄	120	6,9	65,1
8	Amberlyst® 15	120	1,0	53,0
9	Nafion®/SiO ₂ 13%	120	0,4	30,0
10	CBV-3020E	120	1,2	39,1
11	H-Mordenita	120	1,4	20,0
12	Ácido Túngstico	120	1,2	26,1
13	Zircônia Sulfatada	120	0,9	6,6

10

Como é de conhecimento pelos técnicos hábeis no assunto da catálise, quando se trabalha com qualquer catalisador, as condições de reação necessitam ser otimizadas. Os exemplos de 1 a 10 mostram que os catalisadores indicados foram capazes, sob as condições indicadas, de produzir os produtos de éteres dibutílicos. Alguns dos catalisadores exibidos nos exemplos de 1 a 13 foram ineficazes quando utilizados em condições sub-ótimas (dados não mostrados).

REIVINDICAÇÕES

1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉTER BUTÍLICO,
compreendendo em:

a) contatar o etanol seco com uma base catalisadora para
5 produzir um primeiro produto de reação composto por 1-butanol;

b) recuperar a partir do primeiro produto de reação um primeiro
produto de reação parcialmente purificado composto essencialmente de 1-
butanol e não mais que 5 por cento de água com base no peso da combinação
de 1-butanol e água; e

10 c) contatar o primeiro produto da reação parcialmente purificado
da etapa (b), opcionalmente na presença de um solvente, com pelo menos um
ácido catalisador, a uma temperatura de cerca de 50 graus C a 450 graus C e
uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um
segundo produto da reação compreendendo pelo menos um produto éter
15 butílico, e recuperando, pelo menos, o éter butílico mencionado a partir do
produto da segunda reação para se obter, pelo menos, um éter butílico
recuperado.

2 PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o
etanol seco da etapa a) é obtida a partir de um caldo de fermentação contendo
20 etanol.

RESUMO**“PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉTER BUTILÍCO”**

A presente invenção está relacionada a um processo de produção de éteres dibutílicos usando etanol seco obtido opcionalmente a partir de um
5 caldo de fermentação. Os éteres dibutílicos produzido por este processo são úteis como aditivos para combustíveis, incluindo combustíveis de transportes como, por exemplo, a gasolina e o diesel combustível.