



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

**(21) PI 0721439-1 A2**



\* B R P I 0 7 2 1 4 3 9 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 24/05/2007  
(43) Data da Publicação: 23/07/2013  
(RPI 2220)

**(51) Int.Cl.:**  
**C10L 1/182**  
**C10K 3/00**

**(54) Título:** PRODUÇÃO DE MISTURA DE ÁLCOOIS ÚTIL EM VEÍCULOS DE COMBUSTÍVEL FLEXÍVEL POR MEIO DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

**(30) Prioridade Unionista:** 21/03/2007 US 60/896,099

**(73) Titular(es):** David Bradin

**(72) Inventor(es):** David Bradin

**(74) Procurador(es):** Brasil Sul Marcas e Patentes S/C Ltda

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2007069635 de 24/05/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/115242de 25/09/2008

**(57) Resumo:** PRODUÇÃO DE MISTURA DE ÁLCOOIS ÚTIL EM VEÍCULOS DE COMBUSTÍVEL FLEXÍVEL POR MEIO DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH. São descritas composições de combustível alternativo, misturas das composições de combustível alternativo incluem idealmente etanol, álcool isopropílico e um ou mais dentre sec-butanol e t-butanol e incluem idealmente não mais de 3% de metanol e não mais de 15% de álcoois C5 ou superiores. As composições de combustível podem ser preparadas usando a síntese de Fischer-Tropsch para converter gás sintético em um fluxo de produto que compreende olefinas C2-4 e hidólise dessas olefinas. O processo facilita o isolamento de alcanos C2-4 pois a diferença de ponto de ebulição desses alcanos é significativamente mais baixa que a dos álcoois C2-4. Idealmente, as composições fornecem mais energia por unidade de volume que E85, mesmo sem a adição de gasolina, embora as composições possam ser misturadas com a gasolina em qualquer razão desejada. O combustível alternativo resultante pode ser derivado, ao menos em parte, de recursos renováveis e uma parte significativa da molécula é derivada de água usada para hidrolisar as olefinas. As composições de combustível alternativo e suas misturas com gasolina podem ajudar a reduzir a dependência dos Estados Unidos sobre petróleo cru estrangeiro.

"PRODUÇÃO DE MISTURA DE ÁLCOOIS ÚTIL EM VEÍCULOS DE COMBUSTÍVEL FLEXÍVEL POR MEIO DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH".

Campo da invenção

5 A presente invenção refere-se a composições de combustível alternativo que compreendem etanol, álcool isopropílico e sec-butanol e/ou t-butanol, assim como misturas destas composições com gasolina.

Antecedentes da invenção

10 A gasolina é derivada de petróleo cru, que é um recurso não renovável de fonte finita. Extensos esforços de pesquisa estão sendo agora dirigidos para a substituição, no todo ou em parte, do combustível diesel com base em petróleo com misturas de gasolina e etanol, tais como E85 (85% de etanol e 15% de gasolina em volume). E85 sofre perda significativa (cerca de 20%) de energia por unidade de volume com relação à gasolina. Veículos de combustível flexível, entretanto, podem  
15 funcionar eficientemente com esses combustíveis e a elevação do índice de oxigenação torna-os combustíveis de queima muito limpa.

Devido ao teor de energia relativamente baixo em volume de unidade de etanol, houve esforços significativos para desenvolver n-butanol como uma fonte de energia alternativa. N-butanol fornece potência suficiente para funcionar como  
20 um motor a gasolina normal. O uso de n-butanol como uma fonte de energia viável, entretanto, não é livre de problemas. Assim como o etanol oxida-se em ácido acético, n-butanol oxida-se em ácido butírico, que tem um odor muito forte e ofensivo. Além disso, há uma quantidade finita de matérias primas para produzir materiais fermentáveis como n-butanol. Isso significa que o açúcar pode ser  
25 fermentado, porém é difícil e caro converter materiais linhocelulósicos em componentes tais como lignina, celulose, hemicelulose e depois despolimerizar a celulose e/ou hemicelulose em componentes de açúcar. Além disso, a fermentação produz uma quantidade significativa de dióxido de carbono.

A síntese de Fischer-Tropsch vem sendo utilizada para converter  
30 carvão e gás natural, disponíveis domesticamente, em combustíveis destilados. Mais

recentemente, biomassa, incluindo legnina, açúcares, celulose e semelhantes, foi convertida em gás sintético para uso na síntese de Fischer-Tropsch. Quando catalisadores com altas probabilidades de crescimento de cadeia são utilizados, os produtos são principalmente cera de parafina e água. A cera de parafina é tipicamente hidropirolisada para formar produtos deo combustível.

Quando forem utilizados catalisadores com baixas probabilidades de crescimento de cadeia, os produtos tendem a incluir um dióxido de carbono, gás sintético não reagido e parafinas e olefinas com baixo peso molecular ( $C_{2-4}$ ), além de alguns produtos em termos de gasolina e diesel. Devido ao rendimento relativamente mais baixo, muitas companhias que utilizam síntese de Fischer-Tropsch têm optado por produzir cera de parafina e realizam hidropirólise da cera, em vez de produzirem hidrocarbonetos com peso molecular relativamente baixo (junto com dióxido de carbono, metano, e gás sintético não reagido).

Seria desejável fornecer uma fonte de combustíveis alternativos que superasse pelo menos algumas das limitações associadas à fermentação, ou seja, a produção significativa de dióxido de carbono, a dificuldade de obter açúcares fermentáveis em rendimento elevado a partir de materiais linhocelulósicos, a baixa energia por unidade de volume associada a etanol, e/ou a oxidação de butanol em ácido butírico. Seria também vantajoso fornecer composições que contêm gasolina alternativas que incluem etanol, mas que superem as limitações de misturas atuais de gasolina e etanol. A presente invenção fornece esses combustíveis e misturas que contêm gasolina alternativos, processos de preparação dos combustíveis e métodos de uso dos combustíveis.

#### Resumo da invenção

São descritas composições de combustível alternativo, misturas das composições de combustível alternativo e gasolina e métodos de sua preparação e uso. As composições de combustível alternativo compreendem etanol, álcool n-propílico e/ou isopropílico, n-butanol, sec-butanol e/ou t-butanol.

Idealmente, o metanol é substancialmente ausente da composição. Por substancialmente ausente, indica-se menos de 10% em volume, idealmente menos de 5% em volume, e, mais idealmente, menos de 1% em volume.

Em uma realização, as composições de combustível são preparadas conduzindo em primeiro lugar a síntese de Fischer-Tropsch usando um catalisador com baixas possibilidades de crescimento de cadeia na produção de um fluxo de produto que compreenda olefinas  $C_{2-4}$  e submetendo-se as olefinas a condições de hidrólise, que adicionam água ao longo das uniões duplas. A hidrólise é tipicamente realizada com um catalisador ácido, e os álcoois  $C_3$  e  $C_4$  resultantes são, portanto, álcoois primariamente secundários ou terciários.

A química de Fischer-Tropsch realizada utilizando um catalisador de ferro ou outro catalisador com baixas probabilidades de crescimento de cadeia tende a fornecer uma série de produtos gasosos e líquidos, incluindo gás de síntese, metano e hidrocarbonetos  $C_{2-4}$  não reagidos (uma mistura de olefinas e parafina). Tipicamente, cerca de 75% dos produtos  $C_{2-8}$  da síntese de Fischer-Tropsch são alfa-olefinas normais (NAO), e os gases são tipicamente separados dos produtos líquidos (vide, por exemplo, a Patente Norte-Americana nº 6.849.774, cujo teor é incorporado ao presente como referência).

Metano e outras parafinas leves podem ser reciclados por meio de um gerador de gás de síntese acima no fluxo, mas as olefinas leves devem ser separadas das parafinas leves para que isso aconteça. Os olefinas e parafinas têm pontos de ebulição muito similares. As abordagens do estado da técnica de separação das olefinas das parafinas envolveram destilação criogênica relativamente cara. Os processos descritos no presente converte, entretanto, as olefinas em álcoois, opcionalmente na presença do metano e parafinas. Como os álcoois possuem pontos de ebulição significativamente mais altos que a da parafina, isso permite a fácil separação de olefinas (quando convertidas nos álcoois resultantes) de parafinas. As outras parafinas leves (ou seja, parafinas  $C_{2-4}$ ) podem ser utilizadas, por exemplo, para aquecer casas, em grelhas de churrasco e/ou para conduzir automóveis, tais como carros ou ônibus, que funcionam com gás propano líquido.

Existem diversas maneiras de produzir os álcoois que compõem as misturas de álcoois descritas no presente. Os álcoois podem ser produzidos por meio de hidrólise de olefina, fermentação, hidroformilação dos produtos de olefina  $C_{2-4}$  da síntese de Fischer-Tropsch e pela condução da síntese de Fischer-Tropsch de uma  
5 forma que maximize a formação de álcool. Isso significa que álcoois de cadeia linear normais podem ser formados durante a síntese de Fischer-Tropsch sob certas condições e, se não forem desidratados sob as condições de Fischer-Tropsch, eles podem ser isolados (frequentemente em rendimentos que se aproximam de 60%).

Como existe um suprimento abundante de metano, carvão, biomassa e  
10 outras matérias primas que podem ser convertidas em gás sintético, a química descrita no presente pode ser combinada com um ou mais produtos resultantes da química de fermentação, tais como etanol e/ou n-butanol, para produzir uma série de misturas de combustível alcoólico que podem ser utilizadas isoladamente ou em combinação com gasolina.

15 Idealmente, a mistura alcoólica produzida utilizando os processos descritos no presente inclui quantidade suficiente suficiente de álcoois  $C_3$  e  $C_4$ , e, opcionalmente, álcoois  $C_{5-8}$ , de tal forma que a mistura de álcoois possui aproximadamente a mesma e, idealmente, mais energia por unidade de volume de unidade que E85, mesmo sem a adição de gasolina. Isso significa que butanóis (n-  
20 butanol, sec-butanol e t-butanol) possuem aproximadamente a mesma energia por unidade de volume da gasolina. Desta forma, a mistura que compreende etanol, álcool isopropílico, sec-butanol e/ou t-butanol, em que os butanóis estão presentes em pelo menos 15% em volume possuirá pelo menos a mesma energia por unidade  
25 de volume de E85. Como álcool isopropílico possui energia por unidade de volume de unidade entre a de etanol e a de butanol, a presença de álcool isopropílico em combinação com o sec-butanol e/ou t-butanol também resulta em energia pelo menos equivalente por unidade de volume a E85, mesmo se o teor de butanol for de menos de pelo menos 15% em volume.

As misturas de álcool podem ser combinadas com gasolina  
30 convencional, de forma a aumentar a energia por unidade de volume.

Em uma realização, a composição compreende cerca de 5 e 45% em volume de sec-butanol e/ou t-butanol, cerca de 5 a cerca de 45% de álcool isopropílico, cerca de 5 a cerca de 80% em volume de etanol e cerca de 0 a cerca de 25% de álcoois C<sub>5-8</sub>. São também descritas misturas desta composição alcoólica com gasolina, em que a razão entre a composição alcoólica e gasolina varia de 1:99 a 99:1.

O combustível alternativo pode também ser uma mistura de gasolina e álcool, em que o álcool compreende a) etanol, b) n-propanol e/ou álcool isopropílico e c) n-butanol, sec-butanol ou t-butanol, em que os álcoois estão presentes em quantidades de até cerca de 95% em volume da mistura de gasolina e álcool.

Em um aspecto da presente realização, gasolina é misturada com cerca de 5 a 85% em volume das misturas alcoólicas descritas no presente e cerca de 5 a 85% em volume de gasolina.

As olefinas podem ser derivadas, no todo ou em parte, por meio de síntese de Fischer-Tropsch em gás sintético formados utilizando, por exemplo, carvão, glicerol, etanol, metanol, metano, lignina, celulose, hemicelulose, lixívia negra ou biomassa (incluindo forragem de milho, capim-bermuda, bagaço, a serragem, papel reciclado e similares) como material de partida. A hidrólise de olefinas pode funcionar em rendimentos substancialmente quantitativos, e aumenta significativamente o peso total do produto. Em outras palavras, considerando um peso molecular médio C<sub>3</sub> aproximado para as olefinas, com um peso molecular de cerca de 44 g/mol, a adição de água à união dupla agrega 18 g/mol, ou cerca de 29%, ao peso molecular.

Desta forma, produtos de combustível que queimam em veículos de combustível flexível podem ser obtidos em rendimentos significativos a partir de reatores Fischer-Tropsch, usando catalisadores que contêm ferro relativamente baratos, sem a necessidade de hidropirólise (como é usado para a pirólise de cera Fischer-Tropsch). Os rendimentos de produto são aprimorados com relação ao volume das olefinas produzidas por meio da adição de água ao longo da união dupla. Além disso, o produto resultante é mais estável que as olefinas, que de outra maneira

são propensas à polimerização ou outras reações adicionais. A separação de alcanos  $C_{2-4}$  de álcoois  $C_{2-4}$  é significativamente mais fácil que a separação de alcanos  $C_{2-4}$  de olefinas  $C_{2-4}$ . Além disso, o custo de instalação da fábrica é significativamente reduzida pela utilização de uma combinação de catalisadores e condições Fischer-Tropsch relativamente baratos e um reator relativamente barato de hidrólise de olefinas (em comparação com um aparelho de hidropirólise). A quantidade de água presente na reação de hidrólise é significativamente menor que aquela presente em uma instalação de fermentação e, portanto, os custos de destilação são relativamente mais baixos.

As composições de combustível descritas no presente podem ser misturadas com combustíveis biológicos tais como etanol e “biobutanol” (n-butanol derivado por meio de fermentação) para maximizar o rendimento dos combustíveis alternativos que funcionam em veículos de combustível flexível. Ao contrário do biobutanol, a hidrólise de olefinas tende a formar álcoois secundários e/ou terciários, que não se oxidam em ácidos carboxílicos corrosivos e odoríferos tais como ácido butírico. Ao contrário de E85, que necessita de gasolina para funcionar em um veículo de combustível flexível, a presença de álcoois com peso molecular mais alto significa que o combustível pode trabalhar em veículos de combustível flexível sem adição de gasolina. Além disso, a presença de álcoois com peso molecular mais elevado significa que o combustível pode ser utilizado em motores a gasolina convencionais em concentrações mais elevadas que o etanol (ou seja, em concentrações de mais de 5% em volume, idealmente até 10% em volume ou mais).

O combustível alternativo resultante pode ser derivado, ao menos em parte, de recursos renováveis, já que o gás sintético pode ser derivado de recursos renováveis e uma parte significativa da molécula vem da água utilizada para hidrolisar as olefinas. As composições de combustível alternativo e suas misturas com gasolina podem ajudar a reduzir a dependência norte-americana do petróleo cru estrangeiro.

#### Descrição detalhada

É descrita uma composição de combustível alternativo que compreende álcoois  $C_{2-4}$ , idealmente com pelo menos uma parcela dos álcoois  $C_3$  e  $C_4$  que são álcoois secundários ou terciários. Também são descritas as misturas da composição de combustível com gasolina e os métodos de elaboração e uso da composição e suas  
5 misturas.

Em algumas realizações, os processos descritos no presente são processos integrados. Da forma utilizada no presente, a expressão “processo integrado” designa um processo que envolve uma seqüência de etapas, algumas das quais podem ser paralelas a outras etapas no processo, mas que são relacionadas ou  
10 dependentes de alguma forma de etapas anteriores ou posteriores no processo como um todo.

As definições a seguir especificarão adicionalmente a presente invenção.

O termo “alquila”, da forma utilizada no presente, a menos que seja  
15 especificado de outra forma, designa um hidrocarboneto  $C_{1-6}$  linear, ramificado ou cíclico saturado e inclui especificamente metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, t-butila, pentila, ciclopentila, isopentila, neopentila, hexila, iso-hexila, ciclo-hexila, 3-metilpentila, 2,2-dimetilbutila e 2,3-dimetilbutila.

O termo “olefina” designa um hidrocarboneto  $C_{2-10}$  linear, ramificado  
20 ou cíclico insaturado e inclui especificamente etileno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, ciclopenteno, isopenteno, hexeno, ciclo-hexeno, 3-metilpenteno, 2,2-dimetilbuteno, 2,3-dimetilbuteno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 2-octeno, 3-octeno, 4-octeno, 1-noneno, 2-noneno, 3-noneno, 4-noneno, 1-deceno, 2-deceno, 3-deceno, 4-deceno e 5-deceno. Etileno, propileno e  
25 isobutileno podem ser preferidos devido ao seu custo relativamente baixo e as olefinas  $C_{2-8}$  podem ser preferidas da forma em que são produzidas na síntese de Fischer-Tropsch ao utilizar-se um catalisador de ferro.

Olefinas altamente substituídas podem ser preferidas, pois podem estabilizar um intermediário carbocátion mais facilmente que olefinas não  
30 substituídas e, portanto, facilitam a hidrólise de olefinas para formar álcoois.

## I. Álcoois

Os álcoois descritos no presente são uma mistura que compreende, e, em uma realização, consiste essencialmente de álcoois  $C_{2-4}$ . Álcoois com peso molecular mais alto podem também estar presentes. Metanol pode estar presente, mas, como possui uma energia relativamente baixa por unidade de volume, não é um componente preferido e idealmente está substancialmente ausente (ou seja, menos de cerca de 3% em volume, preferencialmente menos de cerca de 1% em volume) da composição. Álcoois  $C_{5+}$  podem estar presentes, embora seja preferível que os álcoois não excedam  $C_{10}$  (ou seja, que menos de 5% da composição são  $C_{10+}$ ). Mais idealmente, a quantidade dos álcoois  $C_{2-4}$  é de cerca de 60 a cerca de 80% dos álcoois e, ainda mais idealmente, é de mais de 90% dos álcoois, em volume.

Em uma realização, os álcoois estão presentes em uma composição de combustível que compreende uma mistura de etanol, isopropanol e um ou mais álcoois selecionados a partir do grupo que consiste de sec-butanol e t-butanol. A composição pode ainda compreender n-propanol. Idealmente, a composição compreende menos de 10% dos álcoois com um peso molecular maior que butanol e compreende pelo menos 15%, preferencialmente pelo menos 25%, de maior preferência pelo menos 30% de sec-butanol e/ou t-butanol em volume. O índice de energia da composição de combustível iguala ou excede o de ASTM D5798-99 (Especificação Padrão para Etanol Combustível para Motores Automotivos de Ignição a Vela).

Em um aspecto desta realização, a composição preferencialmente é substancialmente isenta (ou seja, contém menos de 3%) de cada um dentre n-butanol e metanol e, em um outro aspecto, a composição inclui menos de 5% de n-butanol.

Conforme discutido com mais detalhes abaixo, a composição pode ser produzida por meio da conversão de gás sintético em fluxo de produto que contém olefina  $C_{2-4}$  utilizando a síntese de Fisher-Tropsch e submetendo-se as olefinas  $C_{2-4}$ , no todo ou em parte, a hidrólise de olefina.

Não é necessário que os álcoois  $C_{3+}$  sejam álcoois secundários ou terciários, mas estes podem ser preferidos, bem como pode ser desejável maximizar

a capacidade dos álcoois de oxidação em ácidos carboxílicos, que podem ser indesejáveis devido à sua corrosividade e/ou odor.

Qualquer álcool que forneça uma composição de combustível com energia suficiente para uso em gasolina ou nos motores de combustível flexível pode ser utilizado para preparar qualquer das composições de combustível. Os álcoois  
5 apropriados para uso na presente invenção incluem, mas sem limitar-se a álcoois lineares, ramificados ou cíclicos saturados de  $C_{1-6}$  e incluem especificamente metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, t-butanol, pentanol, ciclopentanol, isopentanol, neopentanol, hexanol, iso-hexanol, ciclo-hexanol, 3-  
10 metilpentanol, 2,2-dimetilbutanol e 2,3-dimetilbutanol.

Etanol geralmente é disponível comercialmente em forma desnaturada, tal exemplo, grau 3A, que contém quantidades menores de metanol e água. O etanol pode ser produzido comercialmente por meio de adição de água ao longo da união dupla em etileno, e/ou pela fermentação de grãos. Pode-se preferir que qualquer  
15 álcool utilizado na presente invenção contenha menos de cinco por cento de água, preferencialmente menos de cerca de um por cento de água. Ao contrário de E85, entretanto, em que a presença de água no etanol resulta em separação de produto, é possível manter uma certa quantidade de água (ou seja, menos de cerca de 10%, idealmente menos de cerca de 5%, mais idealmente menos de cerca de 2%, e o mais  
20 idealmente, menos de cerca de 1%) na composição sem resultar em separação de produto, pois a água é solúvel na mistura do álcool. Não se acredita que a água, nestes níveis, resulte em redução substancial do desempenho e, em algumas realizações, pode na verdade aprimorar o desempenho e/ou reduzir certas emissões.

Idealmente, as misturas de álcoois incluem pelo menos 15%, mais  
25 idealmente pelo menos 20%, ainda mais idealmente pelo menos 25% e ainda mais idealmente, mais de 30% em volume de butanol secundário e/ou terciário. Idealmente, as misturas de álcoois incluem pelo menos 15%, mais idealmente, pelo menos 20%, ainda mais idealmente pelo menos 25%, e ainda mais idealmente, mais de 30% em volume de isopropanol.

Os álcoois podem ser derivados de uma variedade de fontes. Em uma realização, os álcoois são derivados em processo de duas etapas, em que a primeira etapa é síntese de Fischer-Tropsch para produzir uma fração principalmente olefínica rica em olefinas  $C_{2-4}$  e a segunda etapa é a hidrólise dos olefinas  $C_{2-4}$  para formar álcoois  $C_{2-4}$ . Os olefinas  $C_{2-4}$  podem ser, mas não necessariamente, isoladas antes da hidrólise de olefinas. Quando isoladas, podem ser coisolados com as parafinas  $C_{2-4}$  (ou seja, separando-se a fração  $C_{2-4}$  de qualquer metano/gás sintético não reagido/dióxido de carbono, água e frações  $C_{5+}$ ).

Antes da execução da síntese de Fischer-Tropsch, uma matéria-prima apropriada deve ser convertida em gás sintético e o gás sintético é tipicamente dessulfurizado para evitar envenenamento do catalisador. Em uma realização, essa matéria-prima compreende biomassa, tal como forragem de milho, bagaço, capim-bermuda, algas, madeira, serragem ou fluxos residuais derivados de biomassa, incluindo o glicerol bruto da síntese de biodiesel e hemicelulose, legnina ou lixívia negra derivada da produção de papel e/ou celulose. Nesta realização, biomassa e fluxos residuais podem ser convertidos em combustível útil e outros produtos, em vez de serem enviados a um aterro ou, no caso de lixívia negra, frequentemente despejados em fontes de água. Nesta realização, o processo pode ser compatível com a produção de etanol celulósico. Isso significa que o etanol celulósico exigirá a separação de celulose de lignina e, opcionalmente, de hemicelulose. A deslignificação gera lixívia negra, que pode ser convertida em gás sintético e, finalmente, em matéria-prima que contém álcool  $C_{2-4}$ . A hemicelulose pode ser despolimerizada e, frequentemente de forma ineficaz, fermentada em álcool ou também utilizada como matéria-prima para produzir os álcoois  $C_{2-4}$  descritos no presente. O etanol celulósico pode ser combinado em seguida com os álcoois  $C_{2-4}$  descritos no presente, se desejado. Como o processo pode ser aperfeiçoado para utilizar biomassa pura como um material de partida e os álcoois  $C_{2-4}$  produzidos possuem uma energia mais elevada por unidade de volume que etanol, sem gerar cerca de 40% de dióxido de carbono em peso de biomassa (a quantidade produzida pelas bactérias ou leveduras para consumir a biomassa para gerar etanol), entretanto,

ao utilizar a legnina, celulose, e hemicelulose para gerar estes álcoois, pode ser desejável evitar completamente a produção de etanol por meio de fermentação em benefício da abordagem descrita no presente.

Após a execução da síntese de Fischer-Tropsch e, idealmente, a  
5 hidrólise de olefinas, todos os hidrocarbonetos saturados  $C_{1-4}$  podem ser isolados (embora estes possam ser isolados anteriormente, se desejado). Qualquer hidrocarboneto  $C_{5-15}$ , no todo ou em parte, que seja produzido pode também ser isolado e utilizado, por exemplo, na produção de gasolina. Estes produtos podem ser isolados, por exemplo, por meio de destilação.

10 O gás sintético não reagido pode ser queimado no local para fornecer energia para conduzir a planta, reciclado por meio do processo para melhorar rendimentos ou ser utilizado para gerar eletricidade, conforme desejado.

Os álcoois podem ser misturados com gasolina qualquer razão desejada, desde que a energia por unidade de volume atenda ou exceda a de E85.  
15 Como E85 inclui predominantemente etanol e gasolina e os álcoois produzidos de acordo com os métodos descritos no presente podem ter um número médio do carbono de 3 ou mais, o teor de energia da mistura alcoólica deverá igualar ou exceder o de E85, mesmo sem a adição de gasolina. Desta forma, tudo o que é exigido para a produção de quantidades comerciais de um combustível com  
20 desempenho igual ou maior ao de E85 é uma fonte de material que possa formar gás sintético (biomassa, carvão e/ou metano), água, um gerador de gases sintéticos, um leito de catalisador Fischer-Tropsch, um reator da hidrólise de olefinas e um aparelho de destilação. Não é necessário hidropirólise, o que reduz significativamente o custo de instalação de uma fábrica com relação a uma  
25 instalação Fischer-Tropsch convencional que produz inicialmente cera Fischer-Tropsch.

Além disso, como o etanol está presente em concentrações mais baixas que as de E85, a natureza higroscópica do etanol é menos preocupante. Isso significa que, quanto mais alta a concentração de álcoois  $C_{3+}$  na composição de combustível,  
30 mais fácil é o embarque e armazenagem da composição de combustível. Em algumas

realizações, pode ser possível embarcar a composição de combustível em um encanamento convencional, e/ou armazenar a composição sem o retroajuste necessário para armazenar E85.

Em uma realização, alguns ou todos dentre etanol, propanol e/ou álcool isopropílico e n-butanol podem ser produzidos por meio de fermentação.

Em uma outra realização, algumas ou todas as olefinas que podem ser hidrogenadas para formar os álcoois podem ser derivadas de fontes diferentes da síntese de Fischer-Tropsch (ou seja, eles podem ser formados em reatores de hidropirólise, isolados a partir da destilação de petróleo cru e similares). Isso significa que a produção de olefinas por meio da síntese de Fischer-Tropsch e a produção de álcoois a partir de olefinas por meio de hidrólise de olefina são uma forma preferida de preparar as misturas de álcoois descritas no presente. Estes processos são descritos com mais detalhes abaixo.

## II. Síntese de Fischer-Tropsch

O uso da síntese de Fischer-Tropsch formar as olefinas com peso molecular relativamente baixo é bem conhecido. Uma breve análise da síntese de Fischer-Tropsch é fornecido abaixo.

### i. Produção do gás de síntese (gás sintético):

A conversão de uma série de matérias-primas, tais como carvão, metano, metanol, etanol, glicerol, biomassa tal como forragem de milho, capim-bermuda, bagaço de cana de açúcar, serragem e similares, lixívia negra e lignina ao gás de síntese (vide, por exemplo, <http://www.biocap.ca/files/biodiesel/dalai.pdf>) é conhecida. A reação de comutação de gás e água desempenha um papel importante na conversão de certas matérias-primas em hidrogênio por meio de gasificação em vapor e pirólise. A gasificação em vapor catalítica pode gerar altos rendimentos de gás sintético sob temperaturas relativamente baixas.

A biomassa pode ser convertida em gás sintético utilizando uma série de métodos conhecidos, que incluem gasificação térmica, pirólise térmica e reformação de vapor, e/ou hidrogasificação, em que cada qual pode produzir rendimentos de gás sintético de 70 a 75% ou mais.

O gás sintético resultante pode ser utilizado na síntese de Fischer-Tropsch. O gás sintético pode ser convertido em uma série de produtos de hidrocarbonetos, denominados coletivamente bruto sintético, por meio de Síntese de Fischer-Tropsch. Alternativamente, podem ser formadas olefinas com baixo peso molecular, que podem ser utilizadas diretamente na síntese de éter de glicerol. Uma vantagem do processo descrito no presente é que, ao contrário da cera Fischer-Tropsch, que não utiliza oxigênio no gás sintético, o fluxo de produto que contém álcool  $C_{2-4}$  inclui átomos de oxigênio, de forma a melhorar o rendimento do produto como um todo. Uma outra vantagem é que, ao contrário dos processos conhecidos de geração de produtos de combustível por meio de hidropirólise de cera Fischer-Tropsch, o processo do presente não exige nenhum aparelho de hidropirólise, mas sim apenas um meio de adição de água ao longo da união dupla das olefinas produzidas durante a síntese de Fischer-Tropsch. Desta forma, com rendimentos de produto mais elevados e custos de capitalização mais baixos, o processo oferece benefícios sobre a síntese tradicional de Fischer-Tropsch.

#### ii. Química de Fischer-Tropsch:

A química de Fischer-Tropsch tende a fornecer uma ampla variedade de produtos, de metano e outros hidrocarbonetos leves até cera pesada. Sintróleo (termo utilizado para definir hidrocarbonetos na faixa de diesel formados por meio da síntese de Fischer-Tropsch) é tipicamente formado a partir da cera/fração pesada obtida durante a síntese de Fischer-Tropsch utilizando um catalisador do cobalto ou outro catalisador com altas probabilidades de crescimento de cadeia, seguida por hidropirólise da cera. Olefinas com baixo peso molecular são tipicamente obtidas a partir da fração pesada de gás leve e nafta obtida por meio de química Fischer-Tropsch utilizando catalisadores do ferro ou outros catalisadores com baixas probabilidades de crescimento de cadeia. Como os álcoois desejados encontram-se predominantemente na escala  $C_{2-4}$ , a produção de olefinas  $C_{2-4}$  é mais desejada que a produção de cera Fischer-Tropsch. Os catalisadores com baixas probabilidades de crescimento de cadeia são, portanto, preferidos.

Gás sintético é convertido em hidrocarbonetos líquidos por meio de contato com um catalisador Fischer-Tropsch sob circunstâncias reativas. Dependendo da qualidade do gás sintético, pode ser desejável a purificação do gás sintético antes do reator de Fischer-Tropsch para remover o dióxido de carbono produzido durante a reação do gás sintético, e todos os compostos de enxofre, caso já  
5 não tenham sido removidos. Isso pode ser realizado por meio de contato do gás sintético com uma solução suavemente alcalina (tal como carbonato de potássio aquoso) em uma coluna embalada. Este processo pode também ser utilizado para remover dióxido de carbono do fluxo de produto.

10 Geralmente, os catalisadores Fischer-Tropsch contêm um metal de transição do grupo VIII sobre um suporte de óxido metálico. O catalisador pode também conter um ou mais promotores de metal nobre e/ou peneiras moleculares cristalinas. Pragmaticamente, os dois metais de transição que são os mais comumente utilizados em processos Fischer-Tropsch comerciais são cobalto ou  
15 ferro. Rutênio também é um catalisador Fischer-Tropsch eficaz, mas é mais caro do que cobalto ou ferro. Ao utilizar-se um metal nobre, platina e paládio são geralmente preferidos. Matrizes ou suportes de óxidos metálicos apropriados que podem ser utilizados incluem alumina, titânia, sílica, óxido de magnésio, sílica-alumina, similares e suas misturas.

20 Embora os processos de Fischer-Tropsch gerem um produto de hidrocarboneto que possui uma ampla variedade de tamanhos moleculares, a seletividade do processo para uma dada faixa de tamanhos moleculares como o produto primário pode ser controlada até certo ponto pelo catalisador particular utilizado. Ao formar o sintróleo, prefere-se gerar parafinas  $C_{20-50}$  como o produto  
25 primário e, portanto, prefere-se utilizar um catalisador de cobalto, embora catalisadores de ferro possam também ser utilizados.

A reação de Fischer-Tropsch é conduzida tipicamente sob temperaturas de cerca de  $149^{\circ} C$  a  $371^{\circ} C$ , preferencialmente cerca de  $204^{\circ} C$  a  $228^{\circ} C$ . As pressões são tipicamente de cerca de 0,7 a 34 bars, preferencialmente cerca de 2 a 21

bars. As velocidades de espaço do catalisador são tipicamente de cerca de 100 a 10.000 cc/g/h, preferencialmente cerca de 300 a 3.000 cc/g/h.

A reação pode ser conduzida em uma série de reatores, tais como reatores de leito fixo que contêm um ou mais leitos de catalisador, em reatores de 5 calda, reatores de leito fluidificado, ou em uma combinação de reatores de diferentes tipos. Os processos de Fischer-Tropsch que empregam leitos fluidificados particulados em reatores de coluna de bolhas de calda são descritos, por exemplo, nas Patentes Norte-Americanas nº 5.348.982, 5.157.054, 5.252.613, 5.866.621, 5.811.468 e 5.382.748, cujos teores são incorporados ao presente como referência.

10 Frações de baixo peso molecular podem ser obtidas utilizando condições em que as probabilidades de crescimento de cadeia são relativamente baixas a moderadas, e o produto da reação inclui uma proporção relativamente alta de olefinas com baixo peso molecular ( $C_{2-8}$ ) e uma proporção relativamente baixa de cercas com alto peso molecular ( $C_{30+}$ ).

15 As condições aperfeiçoadas de produção de olefinas predominantemente  $C_{2-4}$  são conhecidas dos técnicos no assunto. Condições que utilizam um catalisador de amônia e ferro são descritas, por exemplo, em [http://www.fischer-](http://www.fischer-tropsch.org/primary_documents/presentations/recent_research/recent_report.htm)

20 [tropsch.org/primary\\_documents/presentations/recent\\_research/recent\\_report.htm](http://www.fischer-tropsch.org/primary_documents/presentations/recent_research/recent_report.htm), cujo teor é incorporado ao presente como referência e é descrito em detalhes abaixo.

Catalisadores de amônia e ferro em leitos fixos/fluidificados:

Em veículos de reação de leito fixo comerciais, acredita-se que a velocidade no espaço não pode ser aumentada muito além de 100 Vol. por hora sem 25 superaquecer o catalisador, embora esta limitação tenda a não se aplicar a reatores de laboratório em escala reduzida. Um conjunto representativo de condições de Fischer-Tropsch pode ser adaptado a partir das condições de laboratório descritas abaixo. Estas condições são apenas um exemplo de um conjunto de circunstâncias apropriadas e não são de destinam a ser limitadoras em nenhum aspecto.

Em uma escala relativamente pequena, leitos de catalisador e 30 condições da reação que envolvem o uso de um tubo de aço com paredes grossas,

diâmetro interno de dez milímetros, com uma capacidade de catalisador de 100 ml, embutido em um bloco de alumínio eletricamente aquecido com 6 cm de diâmetro e pode ser empregado um catalisador de amônia sintética e ferro fundido comercial picado e peneirado em peneiras de teste 7/14 B. S., que é reduzido antes do uso a 5 450°C por 24 horas em hidrogênio puro em uma velocidade de espaço de 2.000 por hora.

Gás de síntese com uma razão de  $H_2:CO$  de 2:1, que contém 5% de componentes inertes e não mais de 0,1 g de enxofre total por 100 m<sup>3</sup> como matéria-prima, pode ser utilizado para manter conversão de monóxido de carbono de cerca 10 de 95%. Aumento da pressão de 10 para 20 e de 20 para 25 atmosferas pode ter um notável efeito benéfico, conforme indicado pela redução da temperatura exigida para manter a conversão em uma velocidade de espaço fixo e pelo aumento da velocidade de espaço permissível sob temperatura fixa sem queda na conversão. A conversão do CO pode ser mantida em cerca de 95% em velocidades de espaço de até 1.000 vol. 15 por vol. de catalisador por hora. A velocidade média ao longo da duração do experimento (128 dias de síntese) foi de cerca de 500 por hora e a conversão média do CO, 95 por cento.

As pressões da reação podem variar de 10 a 25 atm medidas e a temperatura pode variar de cerca de 208 a cerca de 318 °C, idealmente cerca de 260 20 a cerca de 300 °C. A razão de  $H_2:CO$  no gás de síntese pode idealmente variar de cerca de 2,03: 1 a cerca de 2,31: 1 e a velocidade de espaço do gás de síntese, vol./vol. catalisador/h, pode variar de cerca de 366 a cerca de 1050. A relação de reciclagem, vol. gás residual x vol. gás sintético, pode variar de cerca de 1,33 a cerca de 7,1. A conversão do CO, na forma de percentual em peso, pode variar de cerca de 25 78,1 a cerca de 99,5, com a maioria dos resultados em cerca de 90% ou mais. O percentual de conversão de CO em  $CO_2$ , na forma de percentual do total, pode variar de zero a cerca de 29 por cento, embora seja tipicamente de menos de cerca de 6%. O percentual de CO convertido em  $CH_4$  pode variar de cerca de 10 a 28%, embora seja tipicamente de menos de cerca de 11 a 15%. O percentual de CO convertido em

hidrocarbonetos superiores, na forma de percentual do total, encontra-se tipicamente na faixa de cerca de 70 a cerca de 80%.

Em velocidades no espaço, vol/vol de catalisador/hora de 1000, pressões medidas de 20 atm e temperaturas de 300 a 318°C, um reator de leito fixo  
5 pode converter cerca de 95% do monóxido de carbono em produtos, enquanto um leito fluidificado pode converter cerca de 99+ por cento do monóxido de carbono. Metano pode ser produzido em quantidades mais baixas em um leito fixo, com relação a um leito fluidificado. Os reatores de leito fixo e fluidificado tendem a produzir cerca de 77 a cerca de 80% de hidrocarbonetos superiores, dos quais cerca  
10 de 56 a cerca de 75% em peso são hidrocarbonetos C<sub>2-4</sub>, respectivamente. As frações na escala do ponto de ebulição de 30 a 200 °C são de cerca de 34 e 18% e, na faixa de ponto de ebulição de 200 a 300 °C, são de cerca de 6 e 4,5%, respectivamente.

Resultados particularmente bons podem ser obtidos utilizando recirculação de gás residual. Reprimindo a formação de dióxido de carbono por meio  
15 de reação de comutação de gás e água e aumentando a razão de utilização de H<sub>2</sub>:CO, pode-se aumentar a proporção de monóxido de carbono convertido em hidrocarbonetos mais elevados que metano. A atividade do catalisador pode deteriorar-se um pouco ao longo do tempo e necessitar de substituição ou regeneração, conforme apropriado.

20 Utilizando estas condições, é possível obter-se um fluxo de produto em que mais da metade dos hidrocarbonetos superiores produzidos encontram-se na faixa C<sub>2-4</sub>, com um número de carbono médio de cerca de 3,3 e um teor de olefina de cerca de 75 por cento.

Desta forma, estas condições ou condições similares a estas resultariam  
25 teoricamente em um rendimento de 80% com base em gás sintético de hidrocarbonetos maiores que metano. Considerando que mais da metade dos hidrocarbonetos superiores estariam na faixa de C<sub>2-4</sub>, é possível obter rendimentos de cerca de 40% de hidrocarbonetos na faixa de C<sub>2-4</sub> e cerca de 40% nas faixas de gasolina e diesel, que poderão ser separadas antes que ocorra a hidrólise de olefina.  
30 Dos cerca de 40% de produto (olefinas e alcanos) na faixa de C<sub>2-4</sub>, cerca de 75%

(30% no total) serão olefínicos. Hidrolisando-se o rendimento de cerca de 30% de olefinas em álcoois, o rendimento sobe até o rendimento total de cerca de 39% de álcoois (considerando um peso molecular médio de cerca de  $C_3$  das olefinas).

Caso estes rendimentos sejam atendidos, poder-se-á teoricamente obter  
5 uma mistura de produtos da síntese de Fischer-Tropsch, em volume, aproximadamente como segue:

- cerca de 5% ou menos de gás sintético e cerca de 15% ou menos de metano, ambos os quais podem teoricamente serem reciclados e reutilizados;

- cerca de 10% de LPG (ou seja, alcanos  $C_{2-4}$ ), idealmente isolados em  
10 uma forma mais facilitada que na síntese convencional de Fischer-Tropsch quando as olefinas  $C_{2-4}$  são hidrolisadas para formar os álcoois com ponto de ebulição mais alto (que são facilmente separados em seguida dos alcanos  $C_{2-4}$ ) e podem ser utilizados por si próprios como um combustível alternativo próprio;

- cerca de 39% de uma mistura dos álcoois que pode ser utilizada  
15 diretamente para abastecer um veículo de combustível flexível ou que pode ser misturada com gasolina para abastecer veículos de combustível flexível ou motores a gasolina convencionais, dependendo das quantidades relativas de cada um e da energia correspondente por unidade de volume; e

- cerca de 40% em peso de hidrocarbonetos na faixa de  $C_{5-20}$ , que pode  
20 ser isolada separadamente dos álcoois  $C_{2-4}$  e utilizada na forma de jato, diesel ou gasolina, dependendo do uso desejado e das etapas posteriores do processo, tais como ciclização, hidrotratamento e isomerização (denominados coletivamente no presente reforma catalítica).

Pelo menos alguns dos hidrocarbonetos na faixa  $C_{5-20}$  podem ser  
25 utilizados para produzir gasolina, por exemplo, por meio de isomerização e hidrotratamento/hidroacabamento em seguida de hidrocarbonetos na faixa  $C_{5-10}$ , idealmente na faixa  $C_{6-8}$ . Estes hidrocarbonetos podem opcionalmente ser combinados em seguida com a mistura alcoólica e utilizados em motores de combustível flexível ou a gasolina convencionais, conforme apropriado dependendo  
30 da energia por unidade de volume. Considerando que todos os hidrocarbonetos (LPG

e hidrocarbonetos na faixa de  $C_{5-20}$ ) foram utilizados em composições do combustível, isso forneceria a conversão de cerca de 90% do gás sintético às composições de combustível (LPG, misturas do álcool que contêm a mesma energia por unidade de volume de E85 ou mais, gasolina, jato, e combustível diesel), todos sem hidropirólise de alto custo.

As faixas de ebulição e os teores de olefina dos produtos líquidos obtidos utilizando este conjunto específico de catalisadores e as condições de reação são definidos abaixo. Os produtos foram altamente insaturados com baixa ebulição e sua composição não foi sensivelmente alterada com a alteração das condições de reação.

Independentemente se é utilizado um leito fixo ou um leito fluidificado, a quantidade de produtos com ebulição abaixo de 200 °C varia tipicamente de cerca de 63 a cerca de 76%, a quantidade de produtos com ebulição de 200 a 300 °C variou tipicamente de cerca de 13 a cerca de 19% e a quantidade de produtos com ebulição acima de 300 °C varia tipicamente de cerca de 10 a cerca de 20%. O teor de olefina da fração com ebulição abaixo de 200 varia tipicamente de cerca de 65 a cerca de 75%.

#### Síntese direta do álcool da síntese de Fischer-Tropsch

Esforços anteriores na produção de álcoois superiores a metanol ou etanol utilizando gás sintético foram em grande parte mal sucedidos, devido à instabilidade do catalisador e/ou à baixa conversão de gás sintético. Acredita-se que nada no estado da técnica tenha sugerido composições mais elevadas de álcool de forma predominante (ou seja, mais de cerca de 60%, e, mais idealmente, mais de cerca de 80% em volume dos álcoois) na faixa  $C_{2-4}$ , para uso em veículos de combustível flexível ou como misturas de combustível com gasolina. Além disso, estes métodos tendem a produzir álcoois lineares e não ramificados.

Ao utilizar-se catalisadores do ferro sob pressão de 10 ou 20 atms, quantidades apreciáveis de álcoois podem ser produzidas. Ao utilizar-se um catalisador sintético do ferro e amônia sob temperaturas relativamente baixas (190 a 220 °C) com uma velocidade elevada de gás, os álcoois preliminares uma cadeia

linear podem compreender cerca de 60% dos produtos líquidos. Estes podem ser isolados e utilizados para preparar composições de combustível alternativo, isoladamente ou em combinação com gasolina.

Os técnicos no assunto podem também fornecer outras condições  
5 apropriadas para maximizar a produção do álcool diretamente de outros catalisadores. Sulfeto de molibdênio e outros catalisadores, por exemplo, foram propostos para uso na preparação de álcoois superiores, embora com conversão extremamente pobre de gás sintético e baixas vidas úteis do catalisador.

Apesar da possibilidade vantajosa de fornecimento de composições de  
10 combustível alternativo, os álcoois são álcoois preliminares, álcoois não secundários ou terciários, e podem não ser preferidos devido ao seu potencial de oxidação e formação de ácidos carboxílicos corrosivos e odoríferos.

Condições de reação representativas:

Em uma realização, é utilizado um reator de leito fixo e o catalisador é  
15 um catalisador de amônia sintética e ferro fundido comercial esmagado e selecionado até peneiras de teste 7/14 B. S. Antes do uso em síntese, o catalisador pode ser reduzido, por exemplo, a 450 °C, por um período de tempo suficiente, tal como por 24 horas, em uma atmosfera de hidrogênio, utilizando idealmente hidrogênio puro, em uma velocidade de espaço de cerca de 2.000 por hora. Em uma  
20 realização, o gás de síntese ( $H_2$ :  $CO = 2:1$ ) inclui não mais de 5 por cento em volume de componentes inertes e concentrações relativamente baixas de enxofre, para evitar envenenamento do catalisador.

A pressão, recirculação de gás residual, temperatura de reação e  
25 velocidade de espaço do gás de síntese apresentam efeito sobre o rendimento e a distribuição de produto. Idealmente, a temperatura e outros fatores são ajustados para manter uma conversão constante de monóxido de carbono de mais de cerca de 85%, idealmente mais de cerca de 95%. Esperar-se-á que os valores exatos destes fatores variem, dependendo da natureza do reator, ou seja, o tamanho do reator, condições de refrigeração, tipo de catalisador e similares. Os técnicos no assunto

compreenderão facilmente como aperfeiçoar as condições de reação para atingir uma distribuição de produto desejada.

Pelo menos um autor observou que um aumento na pressão de 10 para 20 e de 20 para 25 atmosferas reduziu a temperatura necessária para manter a conversão em uma velocidade de espaço fixa ou o aumento da velocidade de espaço permissível em uma temperatura fixa, sem queda da conversão de monóxido de carbono.

Idealmente, os gases residuais são recirculados. Reprimindo-se a formação de dióxido de carbono por meio de reação de comutação de água e gás e aumentando-se a razão de utilização de  $H_2:CO$ , pode-se aumentar a quantidade de monóxido de carbono convertida em hidrocarbonetos (mais alta que metano), idealmente para mais de 65%, mais idealmente mais de 75% e, ainda mais idealmente, cerca de 80 por cento.

Utilizando uma faixa de temperatura de cerca de 280 a 330°C, mais da metade dos hidrocarbonetos superiores produzidos estava na faixa de  $C_2$  a  $C_4$ , em que cerca de 75% dos hidrocarbonetos são olefinas.

Os mesmos catalisadores de Fischer-Tropsch podem ser utilizados em leitos fixos e fluidificados. O gás de síntese utilizado pode possuir uma composição similar àquele uso em um leito fixo, mas, para minimizar a formação da cera e carbono, pode-se aumentar a razão  $H_2:CO$  (ou seja, para cerca de 2,35:1). Pode ser desejável utilizar razões de reciclagem relativamente altas a fim de manter o catalisador em uma condição fluida sem utilizar taxas de gás de síntese excessivamente altas.

Acredita-se que o catalisador seja mais ativo na forma de pó fluidificado que no leito fixo. Também se acredita que, utilizando uma alta razão de reciclagem, pode-se eliminar ou reduzir a formação de dióxido de carbono e aumentar a utilização de  $H_2/CO$ . Pode-se obter uma proporção mais alta de hidrocarbonetos  $C_2-C_4$  em um leito fluidificado com relação a um leito fixo.

Ao utilizar-se catalisadores de ferro na síntese sob pressão de 10 ou 20 atmosferas, quantidades apreciáveis de álcoois podem ser produzidas. Desta forma,

ao utilizar-se um catalisador sintético de ferro e amônia sob temperaturas relativamente baixas (190 a 220 °C) e com uma alta velocidade de gás (Holroid, R., *I. G. Farbenindustrie A. G., Leuna, C. I. O. S. Report File No. XXXII*, 107 e Reichl, E. H. (Missão Técnica Naval Norte-Americana na Europa), *The Synthesis of Hydrocarbons and Chemicals from CO and Hydrocarbon: B. I. O. S. Miscellaneous Report No. 60*, cujos teores são incorporados ao presente como referência), álcoois primários de cadeia linear constituem 60% dos produtos líquidos.

Ao utilizar-se um catalisador sintético de ferro e amônia sob temperaturas relativamente altas (280 a 330 °C), o teor de álcool dos é baixo, mas o teor do olefina é muito alto. As olefinas podem ser hidrogenadas utilizando um catalisador ácido, formando isoálcoois em vez de álcoois normais.

### III. Hidrólise de olefinas

A hidrólise de olefinas é bem conhecida. Em uma realização, as olefinas são uma mistura de olefinas, em forma não purificada, obtida por meio de pirólise de petróleo cru, e, em uma outra realização, da síntese de Fischer-Tropsch. Como misturas de álcoois são o produto final desejado, o uso de olefinas puras é desnecessário.

Qualquer catalisador ácido que seja apropriado para realizar eterificações pode ser utilizado, em qualquer quantidade eficaz e qualquer concentração eficaz. Exemplos de ácidos apropriados incluem, mas sem limitar-se a ácido clorídrico, ácido bromídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico e catalisadores sólidos, tais como Dowex 50®. Os ácidos fortes são catalisadores preferidos. O catalisador ácido de maior preferência é ácido sulfúrico.

A hidratação catalítica de olefinas para fornecer álcoois é uma técnica bem estabelecida. Processos de hidratação de olefinas representativos são descritos nas Patentes Norte-Americanas nº 2.162.913, 2.477.380, 2.797.247, 3.798.097, 2.805.260, 2.830.090, 2.861.045, 2.891.999, 3.006.970, 3.198.752, 3.810.849, 3.989.762, 4.214.107 e 4.499.313, cujos teores são incorporados ao presente como referência.

A hidratação de olefinas utilizando catalisadores de zeólitos é conhecida. Conforme divulgado na Patente Norte-Americana nº 4.214.107, olefinas mais baixas, particularmente propileno, são hidratadas cataliticamente sobre um catalisador cristalino de zeólito silicato de alumínio que possui uma razão entre sílica e alumina de pelo menos 12 e um índice do confinamento de 1 a 12, tal como zeólito tipo HZSM-5, para fornecer o álcool correspondente, essencialmente livre de éter e subproduto hidrocarboneto.

A Patente Norte-Americana nº 4.499.313 divulga a hidratação de uma olefina no álcool correspondente na presença de mordenita tipo hidrogênio ou zeólito tipo hidrogênio Y, cada qual com uma razão molar entre sílica e alumina de 20 a 500. Afirma-se que o uso desse catalisador resulta em rendimentos mais altos de álcool que os processos de hidratação de olefina que empregam catalisadores ácidos sólidos convencionais. Também se afirma que o uso do catalisador oferece a vantagem sobre catalisadores de hidratação de olefina do tipo de troca de íons de não ser restrito pela temperatura de hidratação. As condições da reação empregadas no processo incluem uma temperatura de 50 a 300 °C, preferencialmente de 100 a 250 °C, pressão de 5 a 200 kg/cm<sup>2</sup> para manter as condições de fase líquida ou de múltiplas fases de gás e líquido e uma razão molar entre água e olefina de 1 a 20. O tempo de reação pode ser de 20 minutos a 20 horas ao operar-se em bateladas e a velocidade de espaço horária de líquido (LHSV) é geralmente de 0,1 a 10 no caso da operação contínua.

O Pedido de Patente Europeu nº 210.793 descreve um processo de hidratação de olefina que emprega um zeólito com poros médios como catalisador de hidratação. Os catalisadores específicos mencionados são Teta-1, que se afirma ser o preferido, ferrierita, ZSM-22, ZSM-23 e NU-10.

N-butanol possui aproximadamente a mesma energia por unidade de volume da gasolina, mas é propenso a oxidação para formar ácido butírico. A hidrólise de 1-buteno ou 2-butenes produz, entretanto, butanol secundário e/ou terciário e não n-butanol. O produto de oxidação de sec-butanol é metilil cetona e t-butanol não é propenso a oxidação (a não ser quando sofre combustão).

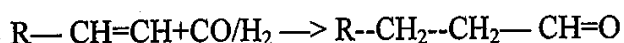
Conseqüentemente, pelo menos um problema associado ao uso de butanol (ou seja, a oxidação em ácido butírico e o odor desagradável resultante) não está presente com as composições de combustível descritas no presente.

Desidrogenação da fração C<sub>2-4</sub> de parafina:

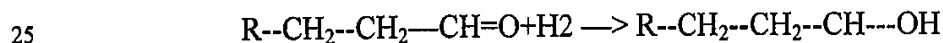
5 Em uma realização, as parafinas C<sub>2-4</sub> podem ser desidrogenadas, no todo ou em parte, em mono-olefinas e hidrolisadas para formar álcoois adicionais. O hidrogênio produzido desta forma pode ser reciclado, no todo ou em parte, no processo, por exemplo, para aumentar a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono no gás sintético. Um processo bem conhecido de desidrogenação é o  
10 processo de UOP Pacol®. Demonstrou-se a viabilidade de sintróleo de desidrogenação de parafina em mono-olefinas. Desta forma, os processos apropriados de desidrogenação são bem conhecidos e não necessitam ser descritos mais detalhadamente no presente.

Meios alternativos de formação de álcoois (o processo Oxo):

15 Alfaolefinas e olefinas internas podem ser hidroformuladas em um processo comumente conhecido como o processo "OXO". O processo OXO de elaboração de álcoois é descrito em detalhes em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, quarta edição, volume 1, págs. 903 8 (1991), cujo teor é incorporado ao presente como referência. A primeira etapa segue geralmente a  
20 seguinte equação:



O produto de hidroformulação pode então ser hidrogenado para formar álcoois na etapa ilustrada acima, ou em uma segunda etapa, ilustrada pela equação  
abaixo:



O processo OXO é caracterizado principalmente por uma relação determinada entre produto normal e produto isomérico e pela pressão da reação. Um processo OXO convencional emprega um catalisador Co-hidrocarbonila sob pressões de cerca de 3000 psig a cerca de 5000 psig, temperaturas de cerca de 110 a  
30 cerca de 180 °C e razão de CO: H<sub>2</sub> de cerca de 1:1. O processo OXO é um processo

de duas etapas, no qual primeiramente o aldeído é formado e separado e, em segundo lugar, o aldeído é hidrogenado em álcoois ou oxidado em ácidos.

Um processo empregado por Shell funciona a cerca de 400 psig e utiliza um catalisador do cobalto ligado com uma tributilfosfina em vez de um dos  
5 ligantes de carbonila. Este processo exige tipicamente uma razão de CO:H<sub>2</sub> de cerca de 1:2 e gera um produto de álcool em uma única etapa.

Um processo disponível comercialmente, licenciado pela Davy Process Technology, utiliza um catalisador de Rh com um ligante trifenilfosfina em um processo de baixa pressão em duas etapas (cerca de 300 psig) com 1:1 CO:H<sub>2</sub>.  
10 Ambos os processos da Davy Process Technology e da Shell geram produtos com alta linearidade, em que a razão entre produto linear e produto ramificado é de pelo menos cerca de 10:1.

Uma outra característica do processo OXO é a conversão de alfaolefinas muito mais facilmente que olefinas internas e que ocorre em uma  
15 atmosfera de isomerização. Desta forma, mesmo as olefinas internas são convertidas parcialmente em álcoois lineares. O processo de Shell converte 75% de olefinas internas de alimentação em álcoois primários, enquanto o processo de Davy, segundo relatado, converte ainda mais. Embora um gás de síntese sem diluentes seja usado normalmente, um gás de síntese de Sintróleo ATR que contém cerca de 10 a  
20 cerca de 60% de N<sub>2</sub> pode ser utilizado. Como a hidroformulação adiciona um grupo -COH a uma olefina, o mais leve dos álcoois produzidos entrará em ebulição mais alta que a mais pesada das olefinas contidas, de forma a tornar a separação relativamente fácil.

Também nesta realização, ao utilizar um suprimento  
25 predominantemente de olefina C<sub>2-4</sub>, pode-se obter um fluxo de álcool predominantemente C<sub>3-5</sub>, tal como uma composição que inclui cerca de 60 a cerca de 90%, ou que consiste essencialmente de álcoois C<sub>3-5</sub>. Como este produto possuirá um peso molecular médio C<sub>4</sub>, ele possuirá energia por unidade de volume aproximadamente igual à de gasolina e pode funcionar em um motor a gasolina  
30 convencional sem a necessidade de modificação (ou seja, nenhuma necessidade de

um motor de combustível flexível). Isso é vantajoso sobre a hidroformilação de olefinas superiores, pois gera um produto de combustível que pode funcionar em um motor convencional e os pontos de ebulição dos álcoois não são altos demais para esse uso.

5           Após a reação de OXO e a destilação de álcoois longe de parafinas, as misturas de álcool podem ser utilizadas conforme descrito no presente.

#### IV. Misturas de gasolina e das composições que contêm álcool

          As composições que contêm álcool descritas no presente podem ser misturadas com gasolina para aumentar a energia por unidade de volume. A  
10       quantidade de álcool que pode estar presentes nas misturas de gasolina e álcool pode variar.

          Os álcoois podem ser os únicos componentes presentes na composição de combustível, junto com a presença opcional de aditivos de combustível convencionais. A razão entre gasolina e a composição de álcool pode variar de 1:99  
15       a 99:1 em volume, embora se possa preferir que a quantidade de gasolina presente é de menos de cerca de 15% em volume, pois o teor de energia será maior ou igual ao de E85. Com isso, considerando o tamanho do mercado da gasolina, pode ser desejável utilizar até 1 a 10% da composição de álcool em misturas de gasolina e álcool. Em uma realização, a quantidade da composição de álcool é de cerca de 1 a  
20       20 por cento em volume, e mais idealmente, cerca de 15 a 20 por cento em volume. Em uma outra realização, a quantidade de composição de álcool é de cerca de 75 a 85 por cento em volume, e mais idealmente, cerca de 15 a 20 por cento em volume.

          A composição de combustível alternativo descrita no presente pode ser preparada misturando-se gasolina com as misturas de álcoois descritas no presente,  
25       de qualquer forma apropriada e em qualquer razão desejada.

          Em uma realização, a gasolina está presente em uma faixa de cerca de 75 a 85%, com cerca de 5 a cerca de 20% das misturas de álcoois descritas no presente, cada um em volume, em que o saldo é de outros aditivos conforme descrito acima.

A seleção ideal de uma razão apropriada entre gasolina e as misturas de álcoois descritas no presente dependerá de uma série de fatores, que incluem a estação do ano (ou seja, inverno, verão, primavera e outono), altitude, tipo de álcoois e tipo de gasolina.

5 Quando utilizados para formar uma mistura de gasolina e álcoois, pode-se identificar uma quantidade suficiente de álcoois para fornecer desempenho adequado, tal como a energia adequada por unidade de volume, adicionando-se simplesmente a composição de álcool e medindo-se a energia por unidade de volume até que o nível desejado seja atingido. Os técnicos no assunto podem medir  
10 facilmente o teor de energia das composições de combustível descritas no presente. Os álcoois com pesos moleculares mais elevados (ou seja, C<sub>3-4</sub> e superiores) possuem energia mais elevada por unidade de volume que etanol, não são tão higroscópicos quanto etanol e não apresentam os mesmos problemas de pressão de vapor que o etanol.

15 Quando há o desejo de aumentar a economia de combustível de uma composição de combustível, tal como uma composição da gasolina e álcool, pode-se adicionar gasolina suficiente para aumentar a economia de combustível até um nível desejado.

20 Em uma realização deste aspecto, pelo menos uma parcela do etanol e/ou um butanol é derivada de recursos renováveis.

A composição de combustível pode ser formada misturando-se/combinando-se a gasolina e os álcoois. Os meios para misturar estes componentes são bem conhecidos dos técnicos no assunto. Durante a mistura, pode ser vantajoso remover parcelas da composição de combustível e medir várias propriedades, tais  
25 como a pressão de vapor e o teor de energia, para assegurar que a mistura/cominação possua as propriedades desejadas.

As composições e/ou as misturas resultantes de combustível podem ser utilizadas pelo menos em veículos de combustível flexível e, idealmente, nos motores a gasolina padrão (dependendo da quantidade de gasolina presente).

30 V. Componentes adicionais opcionais

As composições de combustível podem ser opcionais, mas incluem preferencialmente um ou mais aditivos, tais como lubrificantes, emulsificantes, agentes umectantes, densificadores, aditivos de perda de fluido, inibidores de corrosão, inibidores da oxidação, modificadores da fricção, desemulsificantes, 5 agentes antidesgaste, agentes antiespumantes, detergentes, inibidores de corrosão e similares. Outros hidrocarbonetos, tais como os descritos na Patente Norte-Americana nº 5.096.883 e/ou na Patente Norte-Americana nº 5.189.012, cujos teores são incorporados ao presente como referência, podem ser misturados com o combustível, desde que a mistura final possua os valores, pontos de congelamento, 10 nebulização e despejamento, viscosidade cinemática, ponto de ignição e propriedades de toxicidade necessárias de octanelcetano. A quantidade total de aditivos é preferencialmente de 50 a 100 ppm em peso para o combustível do motor de quatro impulsos e, para o combustível do motor de dois impulsos, pode-se agregar óleo lubrificante adicional.

15 Aditivos de desempenho de motor podem ser adicionados para melhorar o desempenho de motor. Combustível e/ou lubrificante do cárter podem formar resíduos na área do bocal de injetores, que é a área exposta a altas temperaturas do cilindro. Aditivos de limpeza do injetor podem ser adicionados para minimizar estes problemas. Aditivos detergentes poliméricos sem cinza podem ser 20 adicionados para limpar depósitos do injetor de combustível e/ou para manter os injetores limpos. Estes aditivos incluem um grupo polar que se une a depósitos e precursores de depósito e um grupo não polar que se dissolve no combustível. Os aditivos detergentes são tipicamente utilizados na faixa de concentração de 50 ppm a 300 ppm. Exemplos de detergentes e inibidores de corrosão do metal incluem os sais 25 metálicos de ácidos sulfônicos, alquilfenóis, alquilfenóis sulfurizados, salicilatos de alquila, naftenates e outros ácidos mono e dicarboxílicos solúveis em óleo, tais como anidrido succínico de tetrapropila. Sais de metais neutros ou altamente básicos tais como sulfonatos de metais alcalino-terrosos altamente básicos (especialmente sais de cálcio e de magnésio) são frequentemente utilizados como esses detergentes. 30 Também é útil sulfeto de nonilfenol. Materiais similares são elaborados por meio da

reação de um alquilfenol com dicloreto de enxofre comerciais. Sulfetos de alquilfenol apropriados podem ser igualmente preparados por meio de reação de alquilfenóis com enxofre elementar. Também são apropriados como detergentes sais neutros e básicos de fenóis, conhecidos geralmente como fenatos, em que o fenol é  
5 geralmente um grupo fenólico alquil-substituído, em que o substituinte é um grupo hidrocarboneto alifático que contém cerca de 4 a 400 átomos de carbono.

Aditivos de lubrificação podem também ser adicionados. Os aditivos lubrificantes são tipicamente ácidos graxos e/ou ésteres graxos. Exemplos de lubrificantes apropriados incluem poliálcool ésteres de ácidos C<sub>12-28</sub>. Os ácidos graxos  
10 são utilizados tipicamente na faixa de concentração de 10 ppm a 50 ppm e os ésteres são utilizados tipicamente na faixa de 50 ppm a 250 ppm.

Alguns compostos organometálicos, tais como organometálicos de bário, atuam como catalisadores de combustão e podem ser utilizados como supressores de fumaça. A adição destes compostos ao combustível pode reduzir as  
15 emissões de fumaça preta que resultam da combustão incompleta. Os supressores de fumaça com base em outros metais, tais como ferro, cério ou platina, podem igualmente ser utilizados.

Aditivos antiespumantes tais como compostos de organossilicone podem ser utilizados, tipicamente em concentrações de 10 ppm ou menos. Exemplos  
20 de agentes antiespumantes incluem polissiloxanos tais como óleo de silicone e polidimetil siloxano; polímeros de acrilato também são apropriados.

Aditivos redutores de arrasto podem também ser adicionados para aumentar o volume do produto que pode ser fornecido. Aditivos redutores de arrasto  
são utilizados tipicamente em concentrações de menos de 15 ppm.

25 Antioxidantes podem ser adicionados ao combustível destilado para neutralizar ou minimizar a química de degradação. Os antioxidantes apropriados incluem, por exemplo, fenóis impedidos e certas aminas, tais como fenilendiamina. Eles são utilizados tipicamente na faixa de concentração de 10 ppm a 80 ppm. Exemplos de antioxidantes incluem os descritos na Patente Norte-Americana nº  
30 5.200.101, cujo teor é incorporado ao presente como referência. A patente '101

descreve certos produtos de amina/fenol impedido, anídrido ácido e produtos derivados de tiol éster.

Reações com base em ácido são uma outra modalidade de instabilidade do combustível. Estabilizadores tais como aminas fortemente básicas podem ser adicionados, tipicamente na faixa de concentração de 50 ppm a 150 ppm, para neutralizar estes efeitos.

Desativadores metálicos podem ser utilizados para unir (quelar) várias impurezas do metal, neutralizando seus efeitos catalíticos sobre o desempenho do combustível. Estes são usados tipicamente na faixa de concentração de 1 ppm a 15 ppm.

Pacotes estabilizantes de combustível com múltiplos componentes podem conter um dispersante. Os dispersantes são utilizados tipicamente na faixa de concentração de 15 ppm a 100 ppm.

Biocidas podem ser utilizados quando a contaminação por micro-organismos atingir níveis problemáticos. Os biocidas preferidos dissolvem-se no combustível e na água e podem atacar os micróbios em ambas as fases. Os biocidas são utilizados tipicamente na faixa de concentração de 200 ppm a 600 ppm.

Demulsificantes são os tensoativos que decompõem emulsões e permitem que as fases de combustível e de água se separem. Demulsificantes são tipicamente utilizados na faixa de concentração de 5 ppm a 30 ppm.

Os dispersantes são conhecidos no campo de óleo lubrificante e incluem alquil succinimidas com alto peso molecular que são os produtos da reação de anídrido succínico de póli-isobutileno solúvel em óleo com aminas de etileno, tais como tetraetileno pentamina e seus sais boratados.

Inibidores da corrosão são os compostos que unem às superfícies metálicas e formam uma barreira que impede o ataque por agentes corrosivos. Eles são utilizados tipicamente na faixa de concentração de 5 ppm a 15 ppm. Exemplos de inibidores da corrosão apropriados incluem hidrocarbonetos fosfossulfurados e os produtos obtidos por meio da reação um hidrocarboneto fosfossulfurado com um óxido ou hidróxido de metal alcalino-terroso.

Exemplos de inibidores da oxidação incluem antioxidantes tais como sais de metais alcalino-terrosos dos tioésteres de alquilfenol que possuem preferencialmente cadeia lateral de alquil  $C_{5-12}$  tal como nonilfenol sulfeto de cálcio, t-octilfenol sulfeto de bário, dioctilfenilamina e hidrocarbonetos sulfurizados ou fosfossulfurizados. Exemplos adicionais incluem compostos de cobre antioxidantes solúveis em óleo tais como sais de cobre de ácidos graxos solúveis em óleo  $C_{10-18}$ .

Exemplos de modificadores da fricção incluem ésteres de ácidos graxos e amidas, glicerol ésteres de ácidos graxos dimerizados e ésteres de succinato ou seus sais metálicos.

Redutores do ponto de despejamento, tais como copolímeros de acetato de vinila e fumarato de dialquila  $C_{8-18}$ , polimetacrilatos e naftaleno da cera, são bem conhecidos dos técnicos no assunto.

Exemplos de agentes antidesgaste incluem dialquilditiofosfato de zinco, difosfato diário de zinco e isobutileno sulfurizado. Aditivos adicionais são descritos na Patente Norte-Americana nº 5.898.023 de Francisco et al, cujo teor é incorporado ao presente como referência.

#### VI. Uso das composições do combustível e de outros produtos

Os álcoois  $C_{2-4}$  podem ser usados para abastecer veículos de combustível flexível, isoladamente ou em combinação com gasolina e/ou aditivos da gasolina conforme descrito no presente ou em motores a gasolina convencionais quando combinados com gasolina em uma razão de cerca de 5 a 25% dos aditivos de combustível a 75 a 95% dos álcoois  $C_{2-4}$ .

Os álcoois  $C_{2-4}$  podem também ser utilizados para abastecer células de combustível de óxido sólido e produzir significativamente mais energia elétrica em volume de suprimento de álcool que metanol ou etanol. Desta forma, utilizando refugos da colheita, pode-se gerar combustíveis que podem funcionar em veículos de combustível flexível e também fornecer energia elétrica. As células de combustível de óxido sólido e outras células de combustível exigem tipicamente fontes de combustível que são solúveis em água e, acima de quatro carbonos, os álcoois tendem a não ser muito solúveis em água, de forma que o produto de álcool  $C_{2-4}$

fornece aproximadamente tanta energia por unidade de volume quanto possível para essas células de combustível.

Os hidrocarbonetos com peso molecular mais elevado (ou seja,  $C_{5-10}$ ) são tipicamente uma combinação de olefinas e parafinas. Eles podem ser isomerizados, ciclizados, dimerizados ou hidrotratados conforme o desejado para gerar combustível na faixa de gasolina, jato e/ou diesel.

Os hidrocarbonetos  $C_{2-4}$  podem ser empregados para qualquer uso do LPG convencional, incluindo certos veículos de combustível alternativo, tais como táxis e ônibus, casas de aquecimento, e como combustível para churrascos.

Qualquer metano que seja formado pode ser reciclado por meio do gerador de gás sintético ou empregado para qualquer uso convencional para o metano, incluindo casas de aquecimento e produção de metanol.

A água da etapa de Fischer-Tropsch pode incluir álcoois e outros produtos oxigenados, que podem ser isolados e combinados com o restante dos produtos de álcool, ou a água pode ser passada através de uma célula combustível para gerar eletricidade.

Todas as patentes e publicações descritas no presente são integralmente incorporadas como referência para todas as finalidades. As modificações e as variações da presente invenção relativas a uma composição de combustível alternativo e misturas da composição de combustível alternativo com gasolina serão óbvias para os técnicos no assunto a partir da descrição detalhada acima da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

- 1). Composição de combustível alternativo, **caracterizado por** uma mistura de:
- a. etanol;
  - 5 b. isopropanol, e
  - c. um ou mais álcoois selecionados a partir do grupo que consiste de sec-butanol e t-butanol.
- 2). Composição de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a composição compreende adicionalmente n-propanol.
- 10 3). Composição de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a composição compreende menos de 10% de álcoois com pelo molecular maior que butanol.
- 4). Composição de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a composição compreende pelo menos 15% de sec-butanol e/ou t-butanol em
- 15 volume.
- 5). Composição de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a composição compreende pelo menos 25% de sec-butanol e/ou t-butanol em volume.
- 6). Composição de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de
- 20 que o teor de energia da composição de combustível é maior ou igual ao de ASTM D5798-99 (Especificação Padrão para Etanol Combustível para Motores Automotivos de Ignição a Vela).
- 7). Composição de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a composição é substancialmente isenta (ou seja, contém menos de 3%) de cada
- 25 um dentre n-butanol e metanol.
- 8). Composição de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada pelo** fato de que a composição inclui menos de 5% de n-butanol.
- 9). Composição de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que os álcoois são produzidos convertendo-se gás sintético em um fluxo de produto

que contém olefina  $C_{2-4}$  utilizando a síntese de Fisher-Tropsch, e submetendo-se as olefinas  $C_{2-4}$ , no todo ou em parte, a hidrólise de olefina.

10). Método de formação de uma composição de combustível alternativo que compreende uma mistura de:

- 5           a.     etanol;
- b.     isopropanol; e
- c.     um ou mais álcoois selecionados a partir do grupo que consiste de sec-

butanol e t-butanol, **caracterizado pelas etapas de:**

- i.     conversão de gás sintético em um fluxo de produto que contém olefina
- 10     $C_{2-4}$  por meio da síntese de Fisher-Tropsch; e
- ii.    submissão das olefinas  $C_{2-4}$ , no todo ou em parte, a hidrólise de olefinas.

11). Método conforme a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que o fluxo rico em olefinas  $C_{2-4}$  é isolado antes de ser convertido em álcoois.

15   12). Método conforme a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que a composição compreende menos de 10% de álcoois com peso molecular maior que butanol.

13). Método conforme a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que a composição compreende pelo menos 15% de sec-butanol e/ou t-butanol em volume.

20   14). Método conforme a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que a composição compreende pelo menos 25% de sec-butanol e/ou t-butanol em volume.

15). Método conforme a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que o teor de energia da composição de combustível é maior ou igual ao de ASTM (D5798-99 Especificação Padrão para Etanol Combustível para Motores Automotivos por

25   Ignição a Vela).

16). Método conforme a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que a hidrólise de olefinas é realizada sobre uma composição que compreende alcanos  $C_{2-4}$  e olefinas  $C_{2-4}$ .

17). Método conforme a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que os

30   alcanos  $C_{2-4}$  são isolados, no todo ou em parte, após a hidrólise de olefinas.

- 18). Método conforme a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que os alcanos  $C_{2-4}$  são desidrogenados, no todo ou em parte, para formar hidrogênio e olefinas  $C_{2-4}$  adicionais.
- 19). Método conforme a reivindicação 18, **caracterizado pelo** fato de que a  
5 composição é substancialmente isenta (ou seja, contém menos de 3%) de cada um dentre n-butanol e metanol.
- 20). Método de formação de uma composição que contém álcool normal  $C_{2-4}$ , é **caracterizado pela** execução de síntese de Fischer- Tropsch sob condições que formam uma mistura de álcoois  $C_{2-4}$  normais e isolamento dos álcoois  $C_{2-4}$ .
- 10 21). Misturas de gasolina **caracterizado pela** composição de combustível de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10.
- 22). Composição de acordo com a reivindicação 21, **caracterizada pelo** fato de que a composição compreende uma mistura de combustível e álcool que compreende cerca de 75 a cerca de 95 por cento em volume de gasolina e cerca de 5  
15 a cerca de 25 por cento em volume da mistura do álcool.
- 23). Método de operação de um veículo motorizado, é **caracterizado pela** adição da composição de combustível de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9 a um veículo com um motor de combustível flexível e operação do veículo.
- 24). Método de operação de um veículo motorizado, é **caracterizado pela** adição  
20 de uma mistura da gasolina e até 10% em volume da composição de combustível de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9 a um veículo com um motor a gasolina e operação do veículo.
- 25). Método de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado pelo** fato de que a energia por unidade de volume da mistura de gasolina e álcoois é maior ou igual à  
25 de uma mistura da 5% de etanol e 95% de gasolina.
- 26). Composição de combustível alternativo, **caracterizado** essencialmente de uma mistura de:
- a. etanol;
  - b. isopropanol; e

c. um ou mais álcoois selecionados a partir do grupo que consiste de sec-butanol e t-butanol.

RESUMO

"PRODUÇÃO DE MISTURA DE ÁLCOOIS ÚTIL EM VEÍCULOS DE COMBUSTÍVEL FLEXÍVEL POR MEIO DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH".

5 São descritas composições de combustível alternativo, misturas das composições de combustível alternativo e gasolina e métodos de sua preparação e uso. As composições de combustível alternativo incluem idealmente etanol, álcool isopropílico e um ou mais dentre sec-butanol e t-butanol e incluem idealmente não mais de 3% de metanol e não mais de 15% de álcoois C<sub>5</sub> ou superiores. As  
10 composições de combustível podem ser preparadas usando a síntese de Fischer-Tropsch para converter gás sintético em um fluxo de produto que compreende olefinas C<sub>2-4</sub> e hidrólise dessas olefinas. O processo facilita o isolamento de alcanos C<sub>2-4</sub>, pois a diferença de ponto de ebulição desses alcanos é significativamente mais baixa que a dos álcoois C<sub>2-4</sub>. Idealmente, as composições fornecem mais energia por  
15 unidade de volume que E85, mesmo sem a adição de gasolina, embora as composições possam ser misturadas com a gasolina em qualquer razão desejada. O combustível alternativo resultante pode ser derivado, ao menos em parte, de recursos renováveis, em que o gás sintético pode ser derivado de recursos renováveis e uma parte significativa da molécula é derivada da água usada para  
20 hidrolisar as olefinas. As composições de combustível alternativo e suas misturas com gasolina podem ajudar a reduzir a dependência dos Estados Unidos sobre petróleo cru estrangeiro.