

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

(21) **PI 0711989-5 A2**

(22) Data de Depósito: 15/06/2007  
(43) Data da Publicação: 06/03/2012  
(RPI 2148)



(51) *Int.Cl.:*  
C07C 43/04  
C07C 41/09

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

(30) **Prioridade Unionista:** 16/06/2006 US 60814,160

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

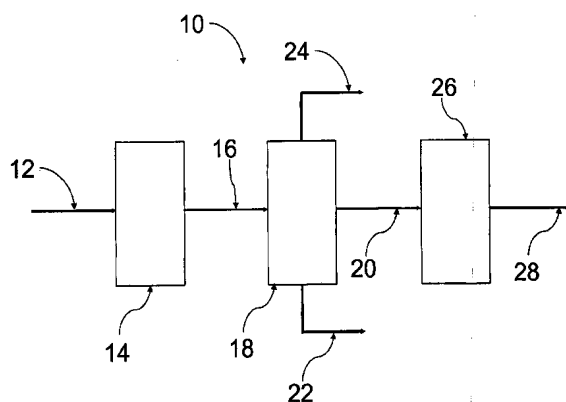
(72) **Inventor(es):** EDWARD S. MILLER JR., JEFFREY P. KNAPP, Leo Ernest Manzer, Michael B. Damore

(74) **Procurador(es):** Ana Paula Santos Celidonio

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007014199 de 15/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/149396de 27/12/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER. A presente invenção refere-se a um processo catalítico de elaboração de dibutil éteres utilizando um reagente que compreende isobutanol e água. Os dibutil éteres produzidos desta forma são úteis em combustíveis de transporte.



## **“PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER”**

### **REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO**

O presente pedido reivindica prioridade com base em 35 U. S. C. § 119 do Pedido Provisório Norte-Americano com número de série 60/814.160 (depositado em dezesseis de junho de 2006), cujo relatório descritivo é incorporado como referência ao presente para todos os propósitos, como se totalmente descrito.

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a um processo de elaboração de dibutil éteres utilizando isobutanol aquoso como reagente.

### **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Dibutil éteres são úteis como amplificadores de cetano de óleo diesel (R. Kotrba, *Ahead of the Curve*, em *Ethanol Producer Magazine*, novembro de 2005); um exemplo de uma formulação de óleo diesel que compreende dibutil éter é descrito em WO 2001018154. A produção de dibutil éteres a partir de butanol é conhecida (vide Karas, L. e Piel, W. J., *Ethers*, em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, quinta edição, Vol. 10, Capítulo 5.3, pág. 576) e é geralmente conduzida por meio da desidratação de álcool *n*-butilico por ácido sulfúrico, ou de desidratação catalítica sobre cloreto férrico, sulfato de cobre, sílica ou sílica-alumina sob altas temperaturas. A desidratação de butanol em dibutil éteres resulta na formação de água e, desta forma, estas reações foram conduzidas historicamente na ausência de água.

Esforços dirigidos à melhoria da qualidade de ar e aumento da produção de energia a partir de recursos renováveis resultaram em interesse renovado em combustíveis alternativos, tais como etanol e butanol, que poderão substituir gasolina e óleo diesel. São atualmente conduzidos esforços para aumentar a eficiência da produção de isobutanol por microorganismos fermentativos com a expectativa de que estoques de alimentação renováveis,

tais como resíduos de milho e bagaço de cana de açúcar, poderão ser utilizados como fontes de carbono. Seria desejável poder utilizar fluxos de isobutanol aquoso produzidos por meio de fermentação de recursos renováveis para a produção de dibutil éteres, sem a realização, em primeiro lugar, de etapas para a remoção completa ou remoção substancial do isobutanol do fluxo aquoso.

### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a um processo de elaboração de pelo menos um dibutil éter que compreende o contato de um reagente que compreende isobutanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais isobutanol) com pelo menos um catalisador ácido sob temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um produto de reação que compreende o mencionado pelo menos um dibutil éter e recuperação do mencionado pelo menos um dibutil éter do mencionado produto de reação para obter pelo menos um dibutil éter recuperado. Em uma realização, o reagente é obtido a partir de caldo de fermentação. O pelo menos um dibutil éter é útil como aditivo de combustível de transporte.

### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

O desenho consiste de sete figuras.

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

A Figura 2 ilustra um método de produção de um fluxo de isobutanol e água utilizando destilação, em que o caldo de fermentação que compreende isobutanol, mas é substancialmente livre de etanol, é utilizado como fluxo de alimentação.

A Figura 3 ilustra um método de produção de um fluxo de isobutanol e água utilizando extração de gás em que o caldo de fermentação

que compreende isobutanol e água é utilizado como fluxo de alimentação.

A Figura 4 ilustra um método de produção de um fluxo de isobutanol e água utilizando extração de líquidos em que o caldo de fermentação que compreende isobutanol e água é utilizado como fluxo de alimentação.

A Figura 5 ilustra um método de produção de um fluxo de isobutanol e água utilizando adsorção, em que caldo de fermentação que compreende isobutanol e água é utilizado como o fluxo de alimentação.

A Figura 6 ilustra um método de produção de um fluxo de isobutanol e água utilizando pervaporação em que o caldo de fermentação que compreende isobutanol e água é utilizado como fluxo de alimentação.

A Figura 7 ilustra um método de produção de um fluxo de isobutanol e água utilizando destilação, em que caldo de fermentação que compreende isobutanol e etanol é utilizado como fluxo de alimentação.

#### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a um processo de elaboração de pelo menos um dibutil éter a partir de um reagente que compreende água e isobutanol. O pelo menos um dibutil éter produzido desta forma é útil como aditivo de combustíveis de transporte e, mais especificamente, como amplificador de cetano de óleo diesel. Combustíveis de transporte incluem, mas sem limitar-se a gasolina, óleo diesel e combustível de jatos.

Em sua realização mais ampla, o processo de acordo com a presente invenção compreende o contato de um reagente que compreende isobutanol e água com pelo menos um catalisador ácido para gerar um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter e recuperação do mencionado pelo menos um dibutil éter do mencionado produto de reação para obter pelo menos um dibutil éter recuperado. "Pelo menos um dibutil éter" compreende principalmente di-*n*-butil éter, mas o produto de reação de dibutil

éter pode compreender dibutil éteres adicionais, em que um ou os dois substituintes butila do éter são selecionados a partir do grupo que consiste de 1-butila, 2-butila, t-butila e isobutila.

Embora o reagente pudesse compreender menos de cerca de 5% de água em peso com relação ao peso da água mais isobutanol, prefere-se que o reagente compreenda pelo menos cerca de 5% de água. Em uma realização mais específica, o reagente compreende cerca de 5% a cerca de 80% de água em peso com relação ao peso da água mais isobutanol.

Em uma realização preferida, o reagente é derivado de caldo de fermentação e compreende pelo menos cerca de 50% de isobutanol (em peso com relação ao peso do isobutanol mais água) (às vezes denominado no presente "isobutanol aquoso"). Uma vantagem da produção microbiana (fermentativa) de isobutanol é a capacidade de utilizar estoques de alimentação derivados de fontes renováveis, tais como hastes de milho, espigas de milho, cana de açúcar, beterraba ou trigo, para o processo de fermentação. Esforços estão sendo atualmente conduzidos para elaborar (por meios recombinantes) ou selecionar organismos que produzem isobutanol com maior eficiência que o obtido com microorganismos atuais. Espera-se que esses esforços sejam bem sucedidos e o processo de acordo com a presente invenção será aplicável a qualquer processo de fermentação que produza isobutanol em níveis atualmente observados com microorganismos do tipo selvagem ou com microorganismos geneticamente modificados a partir dos quais é obtida a produção aprimorada de isobutanol.

Isobutanol pode ser produzido de forma fermentativa por microorganismos recombinantes, conforme descrito no Pedido de Patente Norte-Americano copendente e de propriedade comum nº 60/730.290, pág. 5, linha 9 a pág. 45, linha 20, incluindo a listagem de seqüências. O processo biossintético permite que organismos recombinantes gerem um produto de

fermentação que compreende isobutanol a partir de um substrato tal como glicose; além de isobutanol, forma-se etanol. O processo biossintético permite a geração por organismos recombinantes de um produto de fermentação que compreende isobutanol a partir de um substrato tal como glicose; além de isobutanol, é formado etanol. O processo biossintético permite que organismos recombinantes produzam isobutanol a partir de um substrato tal como glicose. O processo biossintético de isobutanol compreende as conversões de substrato em produto a seguir:

a. piruvato em acetolactato, conforme catalisado, por exemplo, por acetolactato sintase codificada pelo gene fornecido como SEQ ID N° 19;

b. acetolactato em 2,3-di-hidroisovalerato, conforme catalisado, por exemplo, por isomerorreductase de acetoidróxi ácido codificada pelo gene fornecido como SEQ ID N° 31;

c. 2,3-di-hidroxiisovalerato em  $\alpha$ -cetoisovalerato, conforme catalisado, por exemplo, por desidratase de acetoidróxi ácido pelo gene fornecido como SEQ ID N° 33;

d.  $\alpha$ -cetoisovalerato em isobutiraldeído, conforme catalisado, por exemplo, por uma descarboxilase de ceto ácido de cadeia ramificada codificada pelo gene fornecido como SEQ ID N° 35; e

e. isobutiraldeído em isobutanol, conforme catalisado, por exemplo, por uma desidrogenase álcool de cadeia ramificada codificada pelo gene fornecido como SEQ ID N° 37.

Métodos de geração de microorganismos recombinantes, que incluem o isolamento de genes, construção de vetores, transformação de hospedeiros e análise da expressão de genes do processo biossintético são descritos em detalhes por Maggio-Hall et al em 60/730290.

Acredita-se que a produção biológica de butanol por

microorganismos seja limitada pela toxicidade de butanol ao organismo hospedeiro. O pedido copendente e de propriedade comum com número de pasta CL-3423, pág. 5, linha 1 até pág. 36, Tabela 5, incluindo a listagem de seqüências (depositado em quatro de maio de 2006) oferece um método de  
5 seleção de microorganismos que possuem maior tolerância a butanol, em que “butanol” indica 1-butanol, 2-butanol, isobutanol ou suas combinações. É fornecido um método de isolamento de um microorganismo tolerante a butanol que compreende:

a. fornecimento de uma amostra microbiana que compreende  
10 um consórcio microbiano;

b. contato do consórcio microbiano em um meio de crescimento que compreende uma fonte de carbono fermentável até o crescimento dos membros do consórcio microbiano;

c. contato do consórcio microbiano em crescimento da etapa  
15 (b) com butanol; e

d. isolamento dos membros viáveis da etapa (c), em que é isolado um microorganismo tolerante a butanol.

O método de aplicação da pasta n° CL-3423 pode ser utilizado para isolar microorganismos tolerantes a isobutanol em níveis de mais de 1% em peso em  
20 volume.

Metodologia de fermentação é bem conhecida na técnica e pode ser conduzida em forma de bateladas, contínua ou semicontínua. Como bem sabem os técnicos no assunto, a concentração de isobutanol no caldo de fermentação produzido por meio de qualquer processo dependerá da linhagem  
25 microbiana e das condições, tais como temperatura, meio de crescimento, mistura e substrato sob as quais o microorganismo é cultivado.

Após a fermentação, o caldo de fermentação do fermentador pode ser utilizado para o processo de acordo com a presente invenção. Em uma

realização preferida, o caldo de fermentação é submetido a um processo de refino para produzir um fluxo aquoso que compreende uma concentração enriquecida de isobutanol. “Processo de refino” indica um processo que compreende uma operação unitária ou uma série de operações unitárias que permite a purificação de um fluxo aquoso impuro que compreende isobutanol para gerar um fluxo aquoso que compreende isobutanol substancialmente puro. Em uma realização, por exemplo, o processo de refino gera um fluxo que compreende pelo menos cerca de 5% de água e isobutanol, mas é substancialmente livre de etanol que pode haver estado presente no caldo de fermentação.

Processos de refino utilizam tipicamente uma ou mais etapas de destilação como meio de recuperação de um produto de fermentação. Espera-se, entretanto, que processos de fermentação produzirão isobutanol em concentrações muito baixas com relação à concentração de água no caldo de fermentação. Isso pode gerar grandes gastos de capital e de energia para recuperar o isobutanol apenas por meio de destilação. Desta forma, podem ser utilizados outros métodos, seja isoladamente ou em combinação com destilação, como um meio de concentração do produto isobutanol diluído. Nesses processos em que métodos de separação são integrados à etapa de fermentação, as células são freqüentemente removidas do fluxo para que sejam refinadas por meio de métodos de separação de membrana ou de centrifugação, gerando um caldo de fermentação clarificado. Estas células são devolvidas em seguida ao fermentador para aumentar a produtividade do processo de fermentação de isobutanol. O caldo de fermentação clarificado é submetido em seguida a métodos tais como pervaporação, extração de gás, extração de líquidos, perstração, adsorção, destilação ou suas combinações. Dependendo da mistura de produtos, estes métodos podem fornecer um fluxo que compreende água e isobutanol apropriado para uso no processo de acordo



com a presente invenção. Caso seja necessário purificação adicional, o fluxo pode ser tratado adicionalmente por meio de destilação para gerar um fluxo de isobutanol aquoso.

#### **SIMILARIDADES DE SEPARAÇÃO DE 1-BUTANOL E ISOBUTANOL:**

1-Butanol e isobutanol compartilham várias características comuns que permitem a aplicação dos esquemas de separação idealizados para a separação de 1-butanol e água ao sistema de água e isobutanol. Tanto 1-butanol quanto isobutanol são moléculas igualmente hidrofóbicas, por exemplo, que possuem coeficientes de log Kow de 0,88 a 0,83, respectivamente. Kow é o coeficiente de partição de uma substância em equilíbrio em um sistema de octanol e água. Com base nas similaridades da natureza hidrofóbica das duas moléculas, esperar-se-ia que as duas moléculas se partitionassem em grande parte na mesma forma quando expostas a vários sistemas de solventes tais como decanol ou quando adsorvidos sobre várias fases sólidas tais como silicone ou silicalito. Além disso, tanto 1-butanol quanto isobutanol compartilham valores K similares ou coeficientes de partição de vapor e líquido, quando em solução com água. Um outro termo termodinâmico útil é  $\alpha$ , que é a razão de coeficientes de partição, valores K, para um dado sistema binário. Para uma dada concentração e temperatura até 100 °C, os valores de K e  $\alpha$  são praticamente idênticos para 1-butanol e isobutanol nos seus sistemas de água e butanol correspondentes, o que indica que, em esquemas de separação do tipo evaporação tais como extração de gás, pervaporação e destilação, as duas moléculas deverão realizar desempenho equivalente.

Foi descrita a separação de 1-butanol de água e a separação de 1-butanol a partir de uma mistura de acetona, etanol, 1-butanol e água como parte do processo de fermentação de ABE por meio de destilação. Particularmente, em um sistema de água e butanol, 1-butanol forma um

azeotropo heterogêneo com baixo ponto de ebulição em equilíbrio com duas fases líquidas compostas de 1-butanol e água. Este azeotropo é formado em uma composição de fase de vapor de cerca de 58% em peso de 1-butanol (com relação ao peso de água mais 1-butanol) quando o sistema estiver sob pressão atmosférica (conforme descrito por Doherty, M. F. e Malone, M. F. em *Conceptual Design of Distillation Systems* (2001), Capítulo 8, págs. 365-366, McGraw-Hill, Nova Iorque). As fases líquidas são cerca de 6% em peso de 1-butanol (com relação ao peso de água mais 1-butanol) e 80% em peso de 1-butanol (com relação ao peso de água mais 1-butanol), respectivamente. De forma similar, isobutanol também forma um azeotropo heterogêneo com ponto de ebulição mínimo com água que se encontra em equilíbrio com duas fases líquidas. O azeotropo é formado em uma composição de fase de vapor de 67% em peso de isobutanol (com relação ao peso de água mais isobutanol) (conforme descrito por Doherty, M. F. e Malone, M. F. em *Conceptual Design of Distillation Systems* (2001), capítulo 8, págs. 365-366, McGraw-Hill, Nova Iorque). As duas fases líquidas são de cerca de 6% em peso de isobutanol (com relação ao peso e água mais isobutanol) e 80% em peso de isobutanol (com relação ao peso e água mais isobutanol), respectivamente. Desta forma, no processo de separação destilativa de 1-butanol diluído e água ou sistema de água e isobutanol, um procedimento simples de subresfriamento da composição de azeotropo na região bifásica permite o cruzamento da fronteira de destilação formada pelo azeotropo.

#### DESTILAÇÃO:

Para processos de fermentação em que isobutanol é o álcool predominante, o isobutanol aquoso pode ser recuperado por meio de destilação azeotrópica, conforme descrito geralmente em Ramey, D. e Yang, S.-T. (*Production of Butyric Acid and Butanol from Biomass*, relatório final de trabalho realizado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos DE-F-

G02-00ER86106, págs. 57-58) para a produção de 1-butanol. Um fluxo de isobutanol aquoso do caldo de fermentação é alimentado para uma coluna de destilação, da qual um azeotropo de água e isobutanol é removido na forma de fase de vapor. A fase de vapor da coluna de destilação (que  
5 compreende pelo menos cerca de 33% e água (em peso com relação ao peso de água mais isobutanol)) pode ser utilizada diretamente como reagente para o processo de acordo com a presente invenção, ou pode ser alimentado para um condensador. Mediante resfriamento, uma fase rica em isobutanol (que compreende pelo menos cerca de 16% de água (com  
10 relação ao peso de água mais isobutanol)) separar-se-á de uma fase rica em água no condensador. Os técnicos no assunto saberão que solubilidade é uma função da temperatura e que a concentração real de água no fluxo de isobutanol aquoso variará com a temperatura. A fase rica em isobutanol pode ser decantada e utilizada para o processo de acordo com a presente  
15 invenção e a fase rica em água é preferencialmente devolvida para a coluna de destilação.

Para processos de fermentação nos quais é produzido um fluxo aquoso que compreende isobutanol e etanol, o fluxo aquoso de isobutanol e etanol é alimentado para uma coluna de destilação, da qual é removido um  
20 azeotropo ternário de isobutanol, etanol e água. O azeotropo de isobutanol, etanol e água é alimentado para uma segunda coluna de destilação da qual é removido um azeotropo de etanol e água na forma de fluxo superior. Um fluxo que compreende isobutanol, água e algum etanol é resfriado em seguida e alimentado para um decantador para formar uma fase rica em isobutanol e uma  
25 fase rica em água. A fase rica em isobutanol é alimentada para uma terceira coluna de destilação para separar um fluxo de isobutanol e água de um fluxo de etanol e água. O fluxo de isobutanol e água pode ser utilizado para o processo de acordo com a presente invenção.

### **PERVAPORAÇÃO:**

Geralmente, existem duas etapas envolvidas na remoção de componentes voláteis por meio de pervaporação. Uma é a sorção do componente volátil para a membrana e a outra é a difusão do componente volátil através da membrana devido a um gradiente de concentração. O gradiente de concentração é criado por um vácuo aplicado ao lado oposto da membrana ou utilizando um gás de varrimento, tal como ar ou dióxido de carbono, também aplicado ao longo do lado traseiro da membrana. A pervaporação para a separação de 1-butanol de um caldo de fermentação foi descrita por Meagher, M. M. et al na Patente Norte-Americana nº 5.755.967 (coluna 5, linha 20 até coluna 20, linha 59) e por Liu, F. et al (*Separation and Purification Technology* (2005) 42: 273-282). Segundo US 5.755.967, acetona e/ou 1-butanol foram removidos seletivamente de um caldo de fermentação de ABE utilizando uma membrana de pervaporação que compreende partículas de silicalito embutidas em uma matriz de polímero. Exemplos de polímeros incluem polidimetilsiloxano e acetato de celulose e utilizou-se vácuo como meio de criação do gradiente de concentração. O método de US 5.755.967 pode ser utilizado de forma similar para recuperar um fluxo que compreende isobutanol e água do caldo de fermentação e esse fluxo pode ser utilizado diretamente como o reagente da presente invenção, ou pode ser adicionalmente tratado por meio de destilação para produzir um fluxo de isobutanol aquoso que pode ser utilizado como o reagente de acordo com a presente invenção.

### **EXTRAÇÃO DE GASES:**

De forma geral, extração de gases designa a remoção de compostos voláteis, tais como butanol, de caldo de fermentação por meio da passagem de um fluxo de gás de extração, tal como dióxido de carbono, hélio, hidrogênio, nitrogênio ou suas misturas, através do cultivo do fermentador ou de uma coluna de extração externa para formar um gás de extração

enriquecido. A extração de gás para remover 1-butanol de uma fermentação de ABE foi exemplificada por Ezeji, T. et al (Pedido de Patente Norte-Americano nº 2005/0089979, parágrafos 16 a 84). Segundo US 2005/0089979, um gás de extração (dióxido de carbono e hidrogênio) foi alimentado para um fermentador por meio de um pulverizador. A velocidade de fluxo do gás de extração através do fermentador foi controlada para gerar o nível desejado de remoção de solvente. A velocidade de fluxo do gás de extração depende de fatores tais como a configuração do sistema, concentração celular e concentração de solvente no fermentador. Este processo pode também ser utilizado para produzir um gás de extração enriquecido que compreende isobutanol e água e esse fluxo pode ser utilizado diretamente como o reagente de acordo com a presente invenção ou pode ser adicionalmente tratado por meio de destilação para produzir um fluxo de isobutanol aquoso que pode ser utilizado como reagente da presente invenção.

#### ADSORÇÃO:

Utilizando adsorção, compostos orgânicos de interesse são removidos de soluções aquosas diluídas por meio de sorção seletiva do composto orgânico por um sorvente, tal como resina. Feldman, J. na Patente Norte-Americana nº 4.450.294 (Coluna 3, linha 45 até Coluna 9, linha 40 (Exemplo 6)) descreve a recuperação de um composto orgânico oxigenado a partir de uma solução aquosa diluída com uma resina de polivinilpiridina reticulada ou seu derivado substituído nuclear. Compostos orgânicos oxigenados apropriados incluíram etanol, acetona, ácido acético, ácido butírico, n-propanol e n-butanol. O composto adsorvido sofreu dessorção utilizando um gás inerte quente tal como dióxido de carbono. Este processo pode também ser utilizado para recuperar um fluxo aquoso que compreende isobutanol que sofreu dessorção e esse fluxo pode ser utilizado diretamente como o reagente de acordo com a presente invenção ou pode ser adicionalmente tratado por

meio de destilação para produzir um fluxo de isobutanol aquoso que pode ser utilizado como o reagente de acordo com a presente invenção.

#### EXTRAÇÃO DE LÍQUIDOS:

A extração de líquidos é uma operação de transferência de massa na qual uma solução líquida (a alimentação) é colocada em contato com um líquido imiscível ou quase imiscível (solvente) que exhibe afinidade preferencial ou seletividade para um ou mais dos componentes na alimentação, o que permite separação seletiva do mencionado um ou mais componentes da alimentação. O solvente que compreende o um ou mais componentes de alimentação pode ser separado, se necessário, dos componentes por meio de métodos padrão, tais como destilação ou evaporação. Um exemplo do uso de extração de líquidos para a separação de ácido butírico e butanol de caldo de fermentação microbiano foi descrito por Cenedella, R. J. na Patente Norte-Americana nº 4.628.116 (coluna 2, linha 28 até coluna 8, linha 57). Segundo US 4.628.116, caldo de fermentação que contém ácido butírico e/ou butanol foi acidulado até pH de cerca de 4 a cerca de 3,5 e o caldo de fermentação acidulado foi introduzido em seguida no fundo de uma série de colunas de extração que contêm brometo de vinila como solvente. O caldo de fermentação aquoso, que é menos denso que o brometo de vinila, flutuou até o topo da coluna e foi retirado. Qualquer ácido butírico e/ou butanol presente no caldo de fermentação foi extraído para o brometo de vinila na coluna. A coluna foi retirada em seguida e o brometo de vinila foi evaporado, resultando em butanol e/ou ácido butírico purificado.

Outros sistemas de solventes para extração de líquidos, tais como decanol, foram descritos por Roffler, S. R. et al (*Bioprocess Eng.* (1987) 1: 1-12) e Taya, M. et al (*J. Ferment. Technol.* (1985) 63: 181). Nestes sistemas, foram formadas duas fases após a extração: uma fase menos densa superior que compreende decanol, 1-butanol e água e uma fase mais densa que

compreende principalmente decanol e água. 1-Butanol aquoso foi recuperado da fase menos densa por meio de destilação.

Estes processos podem também ser utilizados para obter um fluxo aquoso que compreende isobutanol que pode ser utilizado diretamente como o reagente de acordo com a presente invenção ou podem ser adicionalmente tratados por meio de destilação para produzir um isobutanol aquoso que pode ser utilizado como reagente de acordo com a presente invenção.

Fluxos aquosos que compreendem isobutanol, conforme obtido por meio de qualquer dos métodos acima, podem ser o reagente do processo de acordo com a presente invenção. A reação para formar pelo menos um dibutil éter é realizado sob temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C. Em uma realização mais específica, a temperatura é de cerca de 100 °C a cerca de 250 °C.

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

A reação pode ser conduzida em fase líquida ou de vapor e pode ser conduzida em modo de bateladas ou contínuo conforme descrito, por exemplo, em H. Scott Fogler (*Elements of Chemical Reaction Engineering*, segunda edição (1992), Prentice-Hall Inc., CA).

O pelo menos um catalisador ácido pode ser um catalisador homogêneo ou heterogêneo. Catálise homogênea é catálise na qual todos os reagentes e o catalisador são dispersos de forma molecular em uma fase. Catalisadores ácidos homogêneos incluem, mas sem limitar-se a ácidos inorgânicos, ácidos sulfônicos orgânicos, heteropoliácidos, ácidos fluoroalquil sulfônicos, sulfonatos metálicos, trifluoroacetatos metálicos, seus compostos e

suas combinações. Exemplos de catalisadores ácidos homogêneos incluem ácido sulfúrico, ácido fluorossulfônico, ácido fosfórico, ácido *p*-toluenossulfônico, ácido benzenossulfônico, fluoreto de hidrogênio, ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido trifluorometanossulfônico.

5                   Catálise heterogênea designa catálise em que o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos. Catalisadores ácidos heterogêneos incluem, mas sem limitar-se a 1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs); 2) minerais de argila natural, tais como os que contêm alumina ou sílica; 3) resinas de troca de cátions; 4) óxidos metálicos; 5) óxidos metálicos  
10                   misturados; 6) sais metálicos, tais como sulfetos metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstatos metálicos e boratos metálicos; 7) zeólitos; e 8) combinações dos grupos 1 a 7. Vide, por exemplo, *Solic Acid and Base Catalysts*, págs. 231-273 (Tanabe, K. em *Catalysis: Science and*  
15                   *Technology*, Anderson, J. e Boudart, M. (eds.) 1981, Springer-Verlag, Nova Iorque) para uma descrição de catalisadores sólidos.

O catalisador ácido heterogêneo pode também ser sustentado sobre um suporte de catalisador. Um suporte é um material sobre o qual o catalisador ácido é disperso. Suportes de catalisadores são bem conhecidos na  
20                   técnica e são descritos, por exemplo, em Satterfield, C. N. (*Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, segunda edição, capítulo 4 (1991), McGraw-Hill, Nova Iorque).

Em uma realização da presente invenção, a reação é conduzida utilizando um catalisador heterogêneo e a temperatura e pressão são  
25                   selecionadas de forma a manter o reagente e o produto de reação na fase de vapor. Em uma realização mais específica, o reagente é obtido a partir de um caldo de fermentação que é submetido a destilação para produzir uma fase de vapor que contém pelo menos cerca de 33% de água. A fase de vapor é



utilizada diretamente como reagente em uma reação de fase de vapor, em que o catalisador ácido é um catalisador heterogêneo e a temperatura e a pressão são selecionadas de forma a manter o reagente e o produto de reação na fase de vapor. Acredita-se que esta reação de fase de vapor seja economicamente desejável, pois a fase de vapor não é resfriada em primeiro lugar em um líquido antes de realizar a reação.

Os técnicos no assunto saberão que condições tais como temperatura, metal catalítico, suporte, configuração de reator e tempo podem afetar a cinética de reação, rendimento de produto e seletividade de produto.

Dependendo das condições de reação, tais como o catalisador específico utilizado, produtos diferentes de dibutil éteres podem ser elaborados quando isobutanol é colocado em contato com um catalisador ácido. Produtos adicionais compreendem butenos e isooctenos. Experimentação padrão, realizada conforme descrito nos Exemplos do presente, pode ser utilizada para otimizar o rendimento de dibutil éter da reação.

Após a reação, se necessário, o catalisador pode ser separado do produto de reação por meio de qualquer método apropriado conhecido dos técnicos no assunto, tal como decantação, filtração, extração ou separação de membranas (vide Perry, R. H. e Green, D. W. (Eds.), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, sétima edição, capítulo 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque, capítulos 18 e 22).

O pelo menos um dibutil éter pode ser recuperado do produto de reação por meio de destilação, conforme descrito em Seader, J. D. et al (*Distillation*, em Perry, R. H. e Green, D. W. (Eds.), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, sétima edição, Capítulo 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque). Alternativamente, o pelo menos um dibutil éter pode ser recuperado por meio de separação de fases ou de extração com um solvente apropriado, tal como trimetilpentano ou octano, conforme bem conhecido na técnica. Isobutanol não

reagido pode ser recuperado após separação do pelo menos um dibutil éter e utilizado em reações subseqüentes. O pelo menos um dibutil éter recuperado pode ser adicionado a um combustível de transporte como aditivo de combustível.

5 O processo do presente e certas realizações para sua efetivação são exibidos com mais detalhes nas figuras.

Com referência à Figura 1, é exibido um diagrama de bloco que ilustra, de forma muito geral, um aparelho 10 de derivação de dibutil éteres a partir de isobutanol aquoso produzido por meio de fermentação. Um fluxo 10 aquoso 12 de carboidratos derivados de biomassa é introduzido em um fermentador 14. O fermentador 14 contém pelo menos um microorganismo (não exibido) capaz de fermentar os carboidratos para produzir um caldo de fermentação que compreende isobutanol e água. Um fluxo 16 do caldo de fermentação é introduzido no aparelho de refino 18, a fim de elaborar um fluxo 15 de isobutanol aquoso. O isobutanol aquoso é removido do aparelho de refino 18 na forma de fluxo 20. Parte da água é removida do aparelho de refino 18 na forma de fluxo 22. Outros componentes orgânicos presentes no caldo de fermentação podem ser removidos na forma de fluxo 24. O fluxo de isobutanol aquoso 20 é introduzido no recipiente de reação 26 que contém um catalisador 20 ácido (não exibido) capaz de converter o isobutanol em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter. O produto de reação é removido na forma de fluxo 28.

Com referência agora à Figura 2, é exibido um diagrama de bloco de aparelho de refino 100, apropriado para produzir um fluxo de isobutanol 25 aquoso, quando o caldo de fermentação compreender isobutanol e água e é substancialmente livre de etanol. Um fluxo 102 de caldo de fermentação é introduzido em um aquecedor prévio de alimentação 104 para elevar o caldo até uma temperatura de cerca de 95 °C para produzir um fluxo de alimentação

aquecido 106 que é introduzido em uma coluna de cerveja 108. O projeto da coluna de cerveja 108 necessita possuir uma quantidade suficiente de etapas teóricas para causar a separação de isobutanol de água, de forma que um azeotropo de isobutanol e água possa ser removido na forma de um fluxo superior de azeotropo de isobutanol e água vaporoso 110 e água quente na forma de fluxo inferior 112. O fluxo inferior 112 é utilizado para fornecer calor ao aquecedor prévio de alimentação 104 e deixa o aquecedor prévio de alimentação 104 na forma de fluxo de fundo sob temperatura mais baixa 142. O evaporador 114 é utilizado para fornecer calor para a coluna de cerveja 108.

Fluxo superior de azeotropo de isobutanol e água vaporoso 110 é de cerca de 67% em peso de isobutanol do fluxo total de isobutanol e água. Esta é a primeira oportunidade pela qual poderá ser obtido um fluxo de água e isobutanol concentrado e parcialmente purificado; este fluxo de água e isobutanol parcialmente purificado pode ser utilizado à medida que o fluxo de alimentação para um recipiente de reação (não exibido) no qual o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter. O fluxo de azeotropo de isobutanol e água vaporoso 110 pode ser alimentado para um condensador 116, que reduz a temperatura do fluxo, causando a condensação do fluxo superior de azeotropo de isobutanol e água vaporoso 110 em um fluxo líquido bifásico 118, que é introduzido no decantador 120. O decantador 120 conterá uma fase inferior 122 que contém cerca de 94% em peso de água e cerca de 6% em peso de isobutanol e uma fase superior 124 que contém cerca de 80% em peso de isobutanol e 20% em peso de água. Um fluxo de refluxo 126 de fase inferior 122 é introduzido perto do topo da coluna de cerveja 108. Um fluxo 128 de fase superior 124 pode ser utilizado em seguida como o fluxo de alimentação para um recipiente de reação (não exibido), em que o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que

compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência à Figura 3, é exibido um diagrama de bloco de um aparelho de refino 300, apropriado para produzir um fluxo de isobutanol aquoso quando o caldo de fermentação compreende isobutanol e água e pode compreender adicionalmente etanol. O fermentador 302 contém um caldo de fermentação que compreende isobutanol líquido e água e uma fase de gás que compreende  $\text{CO}_2$  e, até menor ponto, algum isobutanol vaporoso e água. As duas fases podem ainda compreender etanol. Um fluxo de  $\text{CO}_2$  304 é misturado em seguida com fluxo de  $\text{CO}_2$  combinado 307 para gerar o segundo fluxo de  $\text{CO}_2$  combinado 308. O segundo fluxo de  $\text{CO}_2$  combinado 308 é alimentado em seguida para o aquecedor 310 e aquecido a  $60^\circ\text{C}$  para gerar fluxo de  $\text{CO}_2$  aquecido 312. O fluxo de  $\text{CO}_2$  aquecido é alimentado em seguida para uma coluna de extração de gás 314, na qual é colocado em contato com um fluxo de caldo de fermentação clarificado aquecido 316. O fluxo de caldo de fermentação clarificado aquecido 316 é obtido na forma de um fluxo de caldo de fermentação clarificado 318 do separador celular 317 e aquecido a  $50^\circ\text{C}$  no aquecedor 320. O fluxo de caldo de fermentação clarificado 318 é obtido após a separação de células em um separador celular 317. Também deixando o separador celular 317, encontra-se o fluxo de células concentrado 319 que é reciclado diretamente para o fermentador 302. O fluxo de alimentação 315 para o separador celular 317 compreende a fase líquida do fermentador 302. A coluna de extração de gás 314 contém uma quantidade suficiente de etapas teóricas necessárias para efetuar a transferência de isobutanol da fase líquida para a fase de gás. A quantidade de etapas teóricas depende do conteúdo dos dois fluxos 312 e 316, bem como suas velocidades de fluxo e temperaturas. Deixa a cobertura de extração de gás 314 um fluxo de caldo de fermentação clarificado com isobutanol esgotado 322 que é recirculado para o fermentador 302. Um fluxo de gás enriquecido com isobutanol 324 que deixa a coluna de

extração de gás 314 é alimentado em seguida para o compressor 326. Após a compressão, um fluxo de gás comprimido que compreende isobutanol 328 é alimentado em seguida ao condensador 330, onde o isobutanol no fluxo de gás é condensado em uma fase líquida que é separada de componentes não condensáveis no fluxo 328. Deixa o condensador 330 um fluxo de gás com isobutanol esgotado 332. Uma primeira parte de fluxo de gás 332 é sangrada do sistema na forma de fluxo de gás de sangramento 334 e a segunda parte restante de fluxo de gás com isobutanol esgotado 332, fluxo 336, é misturada em seguida com fluxo de gás  $\text{CO}_2$  de composição 306 para formar fluxo de gás  $\text{CO}_2$  combinado 307. A fase de isobutanol condensada em condensador 330 deixa um fluxo de isobutanol aquoso 342 e pode ser utilizada como alimentação para um aparelho de destilação que é capaz de separação de isobutanol aquoso de etanol, ou pode ser utilizada diretamente como alimentação para um recipiente de reação (não exibido) no qual o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência agora à Figura 4, é exibido um diagrama de bloco de aparelho de refino 400, apropriado para a produção de um fluxo de isobutanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende isobutanol e água e pode compreender adicionalmente etanol. O fermentador 402 contém um caldo de fermentação que compreende isobutanol e água e uma fase de gás que compreende  $\text{CO}_2$  e, até menor ponto, algum isobutanol vaporoso e água. As duas fases podem compreender adicionalmente etanol. Um fluxo 404 de caldo de fermentação é introduzido em um aquecedor prévio de alimentação 406 para elevar a temperatura do caldo para produzir um fluxo de caldo de fermentação aquecido 408 que é introduzido no extrator de solvente 410. No extrator de solvente 410, fluxo de caldo de fermentação aquecido 408 é colocado em contato com fluxo de solvente resfriado 412, em que o solvente

utilizado neste caso é decanol. Deixa o extrator de solvente 410 um fluxo de refinato 414 que tem isobutanol esgotado. O fluxo de refinato 414 é introduzido no refrigerador de refinato 416, no qual a sua temperatura é reduzida e ele é devolvido para o fermentador 402 na forma de fluxo de refinato resfriado 418.

5 Também deixa o extrator de solvente 410 fluxo de extrato 420 que contém solvente, isobutanol e água. O fluxo de extrato 420 é introduzido no aquecedor de solvente 422 no qual é aquecido. O fluxo de extrato aquecido 424 é introduzido em seguida em uma coluna de destilação de recuperação de solvente 426 na qual é forçada a separação do solvente do isobutanol e água.

10 A coluna de solvente 426 é equipada com um evaporador 428 necessário para fornecer calor para a coluna de solvente 426. Deixa o fundo da coluna de solvente 426 o fluxo de solvente 430. O fluxo de solvente 430 é introduzido em seguida no refrigerador de solvente 432, onde é resfriado a 50 °C. O fluxo de solvente resfriado 412 deixa o refrigerador de solvente 432 e é devolvido para o

15 extrator 410. Deixa o topo da coluna de solvente 426 o fluxo superior de solvente 434 que contém uma mistura azeotrópica de isobutanol e água com quantidades de traço de solvente. Este representa o primeiro fluxo de isobutanol e água substancialmente concentrado e parcialmente purificado que poderá ser alimentado a um recipiente de reação (não exibido) para conversão

20 catalítica do isobutanol em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter. Opcionalmente, o fluxo superior de solvente 434 poderá ser alimentado para o condensador 436, no qual causa-se a condensação do fluxo superior de solvente vaporoso em um fluxo líquido bifásico 438 e sua introdução no decantador 440. O decantador 440 conterá uma fase inferior 442

25 que contém cerca de 94% em peso de água e cerca de 6% em peso de isobutanol e uma fase superior 444 que contém cerca de 80% em peso de isobutanol e 20% em peso de água e uma pequena quantidade de solvente. A fase inferior 442 do decantador 440 deixa o decantador 440 na forma de fluxo

rico em água 446. O fluxo rico em água 446 é dividido em seguida em duas frações. Uma primeira fração de fluxo rico em água 446 é devolvida na forma de fluxo de refluxo rico em água 448 para a coluna de solvente 426. Uma segunda fração de fluxo rico em água 446, fluxo de produto rico em água 450, é enviada para mistura com fluxo rico em isobutanol 456. Um fluxo 452 de fase superior 444 é dividido em dois fluxos. O fluxo 454 é alimentado para a coluna de solvente 426, para uso como refluxo. O fluxo 456 é combinado com o fluxo 450 para gerar fluxo de produto 458. O fluxo de produto 458 pode ser introduzido na forma de alimentação para um aparelho de destilação que é capaz de separar isobutanol aquoso de etanol ou pode ser utilizado diretamente na forma de alimentação para um recipiente de reação (não exibido), no qual o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência agora à Figura 5, é exibido um diagrama de bloco de um aparelho de refino 500, apropriado para a concentração de isobutanol, quando o caldo de fermentação compreender isobutanol e água e pode adicionalmente compreender etanol. O fermentador 502 contém um caldo de fermentação que compreende isobutanol e água e uma fase de gás que compreende  $\text{CO}_2$  e, até menor ponto, algum isobutanol vaporoso e água. As duas fases podem adicionalmente compreender etanol. Um fluxo de caldo de fermentação que contém isobutanol 504 que deixa o fermentador 502 é introduzido em um separador celular 506. O separador celular 506 pode ser composto de centrífugas ou unidades de membrana para atingir a separação de células do caldo de fermentação. Deixa o separador celular 506 um fluxo que contém células 508 que é reciclado de volta para o fermentador 502. Também deixa o separador celular 506 o fluxo de caldo de fermentação clarificado 510. O fluxo de caldo de fermentação clarificado 510 é introduzido em seguida em uma ou uma série de colunas de adsorção 512, em que o

isobutanol é preferencialmente removido do fluxo líquido e adsorvido sobre o adsorvente de fase sólida (não exibido). Diagramaticamente, isso é exibido na Figura 5 como um sistema de duas colunas de adsorção, embora pudessem ser utilizadas mais ou menos colunas. O fluxo de caldo de fermentação clarificado 510 é dirigido à coluna de adsorção apropriada 512 utilizando uma válvula de comutação 14. Deixa o topo da coluna de adsorção 512 um fluxo com isobutanol esgotado 516 que passa através da válvula de comutação 520 e é devolvido para o fermentador 502. Quando a coluna de adsorção 512 atingir a capacidade, conforme comprovado por um aumento da concentração de isobutanol do fluxo com isobutanol esgotado 516, o fluxo de caldo de fermentação clarificado 510 é dirigido em seguida através da válvula de comutação 522 por meio de fechamento de válvula de comutação 514. Isso faz com que o fluxo de caldo de fermentação clarificado 510 entre na segunda coluna de adsorção 518 em que o isobutanol é adsorvido sobre o adsorvente (não exibido). Deixa o topo da segunda coluna de adsorção 518 um fluxo com isobutanol esgotado que é essencialmente o mesmo fluxo com isobutanol esgotado 516. Válvulas de comutação 520 e 524 realizam a função de desviar o fluxo de isobutanol esgotado 516 para que não retorne para uma das outras colunas que atualmente sofre dessorção. Quando a coluna de adsorção 512 ou a segunda coluna de adsorção 518 atingir a capacidade, o isobutanol e a água adsorvidos nos poros do adsorvente devem ser removidos. Isso é conseguido utilizando um fluxo de gás aquecido para efetuar a dessorção de isobutanol adsorvido e água. O fluxo de CO<sub>2</sub> 526 que deixa o fermentador 502 é misturado, em primeiro lugar, com fluxo de gás de composição 528 para produzir um fluxo de gás combinado 530. O fluxo de gás combinado 530 é misturado em seguida com o fluxo de gás resfriado 532 que deixa o decantador 534 para formar o segundo fluxo de gás combinado 536. O segundo fluxo de gás combinado 536 é alimentado em seguida ao aquecedor 538. Deixa o



aquecedor 538 o fluxo de gás aquecido 540 que é desviado para uma das duas colunas de adsorção por meio do controle de válvulas de comutação 542 e 544. Quando passado através da coluna de adsorção 512 ou da segunda coluna de adsorção 518, o fluxo de gás aquecido 540 remove o isobutanol e água do adsorvente sólido. Deixa a coluna de adsorção um fluxo de gás rico em isobutanol e água 546. Fluxo de gás rico em isobutanol e água 546 entra em seguida no resfriador de gás 548, o que causa a condensação do isobutanol vaporoso e água em fluxo de gás rico em isobutanol e água 546 em uma fase líquida que é separada das outras substâncias não condensáveis no fluxo. Deixa o resfriador de gás 548 um fluxo de gás bifásico 550 que é alimentado para o decantador 534. No decantador 534, a fase de isobutanol e água condensada é separada do fluxo de gás. Deixa o decantador 534 um fluxo de isobutanol aquoso 552 que é alimentado em seguida para um aparelho de destilação que é capaz de separar isobutanol aquoso de etanol, ou utilizado diretamente na forma de alimentação para um recipiente de reação (não exibido), no qual o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter. Também deixa o decantador 534 um fluxo de gás resfriado 532.

Com referência agora à Figura 6, é exibido um diagrama de bloco de aparelho de refino 600, apropriado para a produção de um fluxo de isobutanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende isobutanol e água, e pode adicionalmente compreender etanol. O fermentador 602 contém um caldo de fermentação que compreende isobutanol e água e uma fase de gás que compreende  $\text{CO}_2$  e, até menor ponto, algum isobutanol vaporoso e água. As duas fases podem adicionalmente compreender etanol. Um fluxo de caldo de fermentação que contém isobutanol 604 que deixa o fermentador 602 é introduzido em um separador celular 606. O fluxo que contém isobutanol 604 pode conter alguma substância de gás não condensável, tal como dióxido de

carbono. O separador celular 606 pode ser compreendido de centrífugas ou unidades de membrana para atingir a separação de células do caldo de fermentação. Deixa o separador celular 606 um fluxo celular concentrado 608 que é reciclado de volta para o fermentador 602. Também deixa o separador celular 606 um fluxo de caldo de fermentação clarificado 610. O fluxo de caldo de fermentação clarificado 610 pode ser introduzido em seguida no aquecedor opcional 612, no qual é opcionalmente elevado até uma temperatura de 40 a 80 °C. Deixa o aquecedor opcional 612 um fluxo de caldo clarificado opcionalmente aquecido 614. O fluxo de caldo clarificado opcionalmente aquecido 614 é introduzido em seguida no lado do líquido de um primeiro módulo de pervaporação 616. O primeiro módulo de pervaporação 616 contém um lado líquido que é separado de um lado de fase de gás ou sob baixa pressão por uma membrana (não exibida). A membrana serve para manter as fases separadas e também exibe uma certa afinidade para isobutanol. No processo de pervaporação, qualquer quantidade de módulos de pervaporação pode ser utilizada para efetuar a separação. A quantidade é determinada pela concentração de substâncias a serem removidas e pelo tamanho dos fluxos a serem processados. Diagramaticamente, duas unidades de pervaporação são exibidas na Figura 6, embora qualquer quantidade de unidades possa ser utilizada. No primeiro módulo de pervaporação 616, isobutanol é removido seletivamente da fase líquida por meio de um gradiente de concentração causado pela aplicação de vácuo ao lado de pressão baixa da membrana. Opcionalmente, um gás de varrimento pode ser aplicado ao lado não líquido da membrana para atingir um propósito similar. O primeiro fluxo de isobutanol esgotado 618 que sai do primeiro módulo de pervaporação 616 entra em seguida no segundo módulo de pervaporação 620. O segundo fluxo com isobutanol esgotado 622 que sai do segundo módulo de pervaporação 620 é reciclado de volta em seguida para o fermentador 602. Os fluxos sob baixa

pressão 619 e 621 que saem dos primeiro e segundo módulos de  
pervaporação 616 e 620, respectivamente, são combinados para formar um  
fluxo de isobutanol e água sob baixa pressão 624. O fluxo de isobutanol e água  
sob baixa pressão 624 é alimentado em seguida para o resfriador 626, no qual  
5 é causada a condensação do isobutanol e água em um fluxo de isobutanol e  
água sob baixa pressão 624. Deixa o resfriador 626 um fluxo de água e  
isobutanol sob baixa pressão condensado 628. Fluxo de água e isobutanol sob  
baixa pressão condensado 628 é alimentado em seguida para o recipiente  
receptor 630, em que o fluxo de isobutanol e água condensado é recolhido e  
10 descartado na forma de fluxo 632. Uma bomba a vácuo 636 é conectada ao  
recipiente receptor 630 por um conector 634, de forma a fornecer vácuo para o  
aparelho 600. Fluxo de gás não condensável 634 sai do decantador 630 e é  
alimentado para a bomba a vácuo 636. Fluxo de isobutanol aquoso 632 é  
alimentado em seguida para um aparelho de destilação que seja capaz de  
15 separar isobutanol aquoso de etanol ou é utilizado diretamente como  
alimentação para um recipiente de reação (não exibido), no qual o isobutanol  
aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que  
compreende pelo menos um dibutil éter.

Com referência agora à Figura 7, é exibido um diagrama de bloco  
20 de aparelho de refino 700, apropriado para a produção de um fluxo de  
isobutanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende isobutanol,  
etanol e água. Um fluxo 702 de caldo de fermentação é introduzido em um  
aquecedor prévio de alimentação 704 para elevar a temperatura do caldo para  
produzir um fluxo de alimentação aquecido 706 que é introduzido em uma  
25 coluna de cerveja 708. A coluna de cerveja 708 necessita ter uma quantidade  
suficiente de estágios teóricos para causar a separação de um azeotropo  
ternário de isobutanol, etanol e água a ser removido como um fluxo de produto  
superior 710 e um fluxo inferior de água quente 712. O fluxo inferior de água

quente 712 é utilizado para fornecer calor para alimentar o aquecedor prévio 704 e o deixa na forma de um fluxo inferior sob temperatura mais baixa 714. O evaporador 716 é utilizado para fornecer calor para a coluna de cerveja 708. O fluxo superior 710 é um azeotropo ternário de isobutanol, etanol e água e é alimentado para a coluna de etanol 718. A coluna de etanol 718 contém uma quantidade suficiente de estágios teóricos para efetuar a separação de um azeotropo de água e etanol como fluxo superior 720 e fluxo inferior bifásico 721 que compreende isobutanol, etanol e água. O fluxo inferior bifásico 721 é alimentado em seguida ao resfriador 722, no qual a temperatura é reduzida para garantir separação de fases completa. Deixa o resfriador 722 um fluxo inferior resfriado 723 que é introduzido em seguida no decantador 724, no qual uma fase rica em isobutanol 726 é mantida para separação de fases de uma fase rica em água 728. As duas fases ainda contêm alguma quantidade de etanol. Um fluxo de fase rica em água 730 que compreende uma pequena quantidade de etanol e isobutanol é devolvido para a coluna de cerveja 708. Um fluxo rico em isobutanol 732 que compreende uma pequena quantidade de água e etanol é alimentado para a coluna de isobutanol 734. A coluna de isobutanol 734 é equipada com evaporador 736 necessário para fornecer calor para a coluna. A coluna de isobutanol 734 é equipada com uma quantidade suficiente de estágios teóricos para produzir um fluxo inferior de isobutanol e água 738 e um fluxo azeotrópico de etanol e água 740 que é devolvido para a coluna de etanol 718. O fluxo inferior de isobutanol e água 738 (ou seja, fluxo de isobutanol aquoso) pode ser utilizado em seguida como alimentação para um recipiente de reação (não exibido) no qual o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um dibutil éter.

### **MÉTODOS GERAIS E MATERIAIS**

Nos exemplos a seguir, “C” é grau centígrado, “mg” é miligrama,

“ml” é mililitro, “MPa” é megaPascal, “% peso” é percentual em peso, “GC/MS” é cromatografia de gás/espectrometria de massa.

Amberlyst® (fabricado pela Rohm and Haas, Filadélfia PA), ácido túngstico, isobutanol e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram obtidos por meio da Alfa Aesar (Ward Hill MA); CBV-3020E foi obtido por meio da PQ Corporation (Berwyn PA); zircônia sulfatada foi obtida por meio da Engelhard Corporation (Iselin NJ); 13% Nafion®/SiO<sub>2</sub> pode ser obtido por meio da Engelhard; e H-Mordenita pode ser obtida por meio da Zeolyst Intl. (Valley Forge PA).

#### **PROCEDIMENTO GERAL DE CONVERSÃO DE ISOBUTANOL EM ÉTERES:**

Uma mistura de isobutanol, água e catalisador foi contida em uma ampola de 2 ml equipada com uma barra de agitação magnética. A ampola foi vedada com uma tampa de soro perfurada com uma agulha para facilitar a troca de gases. A ampola foi colocada em um aquecedor de bloco incluído em um recipiente sob pressão. O recipiente foi purgado com nitrogênio e a pressão foi ajustada em 6,9 MPa. O bloco foi trazido para a temperatura indicada e controlado àquela temperatura pelo tempo indicado. Após resfriamento e ventilação, o conteúdo da ampola foi analisado por meio de GC/MS utilizando uma coluna capilar ((a) CP-Wax 58 (Varian; Palo Alto CA); 25 m x 0,25 mm, 45 C/6 min, 10 C/min até 200 C, 200 C/10 min ou (b) DB-1701 (J&W (disponível por meio da Agilent; Palo Alto CA)), 30 m x 0,25 mm, 50 C/10 min, 10 C/min até 250 C, 250 C/2 min).

Os exemplos abaixo foram realizados de acordo com este procedimento sob as condições indicadas para cada exemplo.

#### **EXEMPLOS 1 A 19**

#### **REAÇÃO DE ISOBUTANOL (ISO-BUOH) COM UM CATALISADOR ÁCIDO PARA PRODUZIR**

#### **DIBUTIL ÉTERES**

O estoque de alimentação foi de 85% em peso de isobutanol e 15% em peso de água. Abreviações: press é pressão; conv é conversão; sel é

seletividade.

| Ex. nº | Catalisador                    | Carga de catal. (mg) | Tempo (h) | Temp. (C) | Press N <sub>2</sub> (MPa) | % conv iso-buOH | % sel éteres |
|--------|--------------------------------|----------------------|-----------|-----------|----------------------------|-----------------|--------------|
| 1      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 50                   | 2         | 120       | 6,9                        | 6,4             | 1,6          |
| 2      | Amberlyst® 15                  | 50                   | 2         | 120       | 6,9                        | 0,4             | 6,7          |
| 3      | 13% Nafion®/SiO <sub>2</sub>   | 50                   | 2         | 120       | 6,9                        | 0,4             | 3,6          |
| 4      | CBV-3020E                      | 50                   | 2         | 120       | 6,9                        | 0,5             | 9,8          |
| 5      | H-mordenita                    | 50                   | 2         | 120       | 6,9                        | 0,6             | 8,0          |
| 6      | Ácido túngstico                | 50                   | 2         | 120       | 6,9                        | 0,5             | 6,5          |
| 7      | Zircônia sulfatada             | 50                   | 2         | 120       | 6,9                        | 0,5             | 2,9          |
| 8      | Amberlyst® 15                  | 50                   | 1         | 200       | 6,6                        | 29,5            | 24           |
| 9      | 13% Nafion®/SiO <sub>2</sub>   | 50                   | 1         | 200       | 6,6                        | 4,2             | 23,6         |
| 10     | CBV-3020E                      | 50                   | 1         | 200       | 6,6                        | 45,6            | 32,4         |
| 11     | H-mordenita                    | 50                   | 1         | 200       | 6,6                        | 23,7            | 22,6         |
| 12     | Ácido túngstico                | 50                   | 1         | 200       | 6,6                        | 7,0             | 3            |
| 13     | Zircônia sulfatada             | 50                   | 1         | 200       | 6,6                        | 3,5             | 1,4          |
| 14     | Amberlyst®                     | 16,5                 | 1         | 200       | 6,9                        | 11,6            | 32,1         |

| Ex. n° | Catalisador                  | Carga de catal. (mg) | Tempo (h) | Temp. (C) | Press N <sub>2</sub> (MPa) | % conv iso-buOH | % sel éteres |
|--------|------------------------------|----------------------|-----------|-----------|----------------------------|-----------------|--------------|
|        | 15                           |                      |           |           |                            |                 |              |
| 15     | 13% Nafion®/SiO <sub>2</sub> | 16,5                 | 1         | 200       | 6,9                        | 5,0             | 4,8          |
| 16     | CBV-3020E                    | 16,5                 | 1         | 200       | 6,9                        | 22,9            | 35,4         |
| 17     | H-mordenita                  | 16,5                 | 1         | 200       | 6,9                        | 11,4            | 15,6         |
| 18     | Ácido túngstico              | 16,5                 | 1         | 200       | 6,9                        | 6,3             | 0,6          |
| 19     | Zircônia sulfatada           | 16,5                 | 1         | 200       | 6,9                        | 17,4            | 0,1          |

### **REIVINDICAÇÕES**

1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER, que compreende o contato de um reagente que compreende isobutanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais isobutanol) com pelo menos um catalisador ácido sob temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 450 °C e pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para gerar um produto de reação que compreende o mencionado pelo menos um dibutil éter e recuperação do mencionado pelo menos um dibutil éter do mencionado produto de reação para obter pelo menos um dibutil éter recuperado.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o reagente é obtido a partir de um caldo de fermentação.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que o reagente é obtido submetendo-se o caldo de fermentação a um processo de refino que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste de pervaporação, extração de gás, adsorção, extração de líquidos e destilação.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, em que a mencionada destilação produz uma fase de vapor que possui concentração em água de pelo menos cerca de 33% (em peso com relação ao peso da água mais isobutanol), em que a fase de vapor é utilizada como reagente.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer das reivindicações 1 ou 4, em que o pelo menos um catalisador ácido é um catalisador heterogêneo e a temperatura e a pressão são selecionadas de forma a manter o reagente e o produto de reação na fase de vapor.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, em que a mencionada destilação produz uma fase de vapor, em que a fase de vapor é condensada para produzir uma fase líquida rica em isobutanol que possui uma



- concentração de água de pelo menos (em peso com relação ao peso da água mais isobutanol) de cerca de 16% e uma fase líquida rica em água, em que a fase líquida rica em isobutanol é separada da fase rica em água e a fase líquida rica em isobutanol é utilizada como reagente.
-

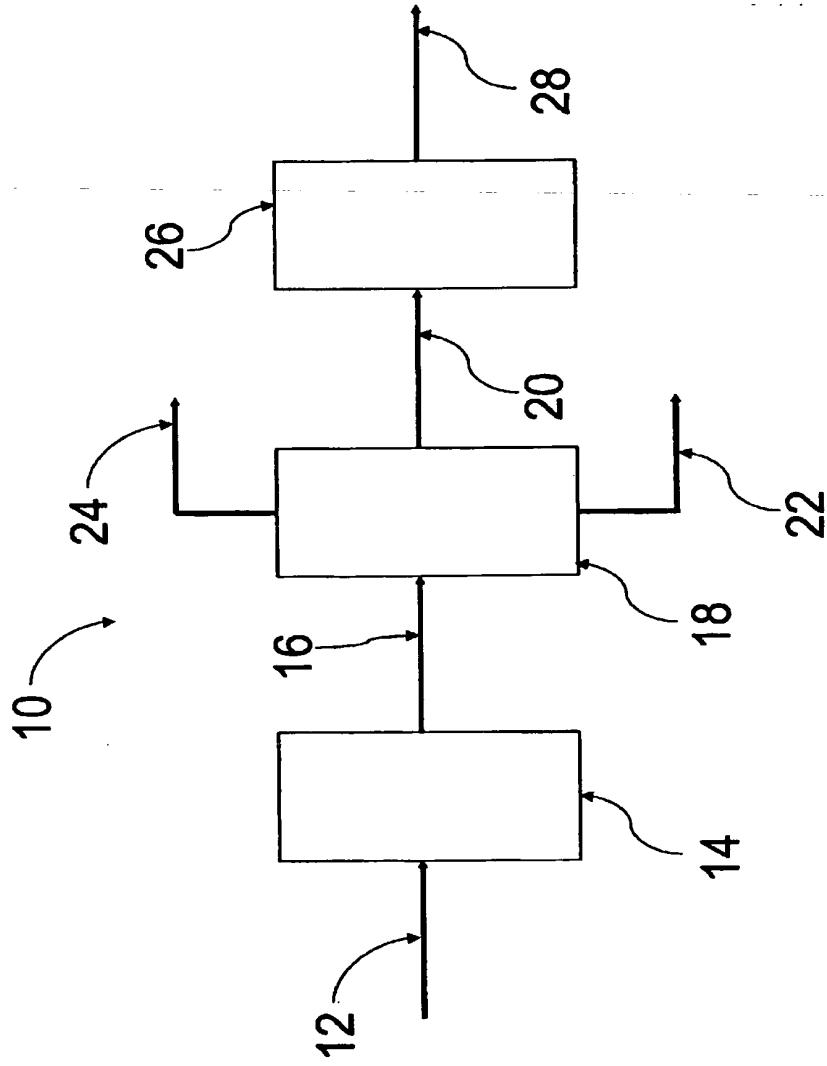


Fig.1

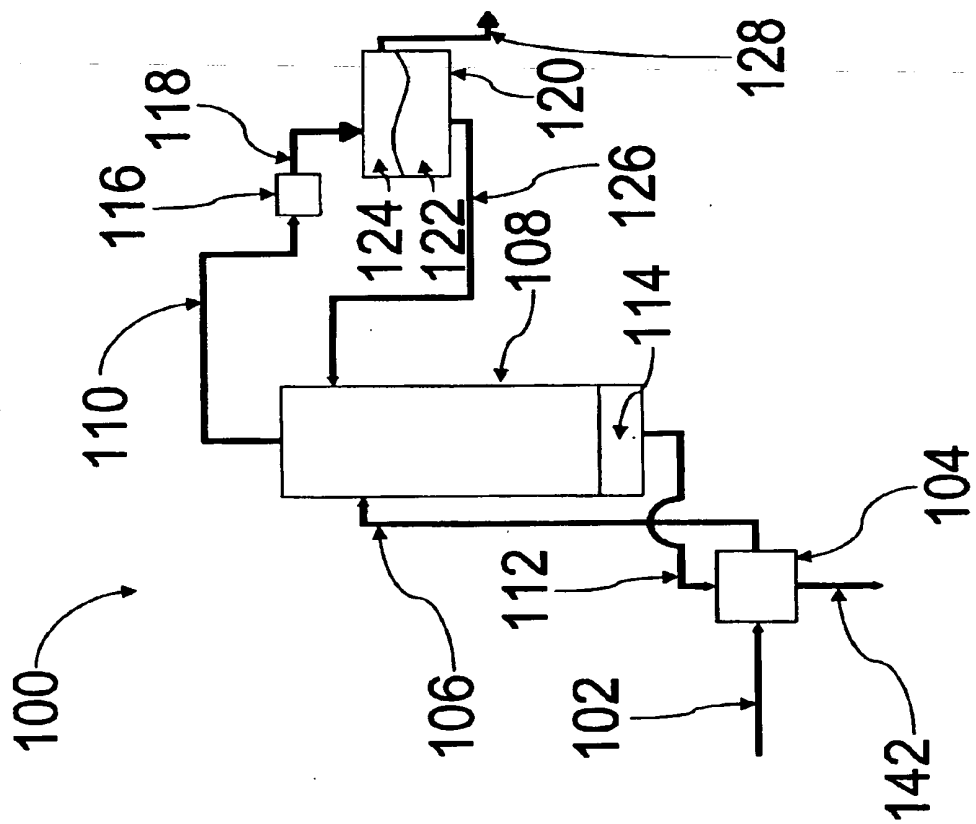


Fig. 2

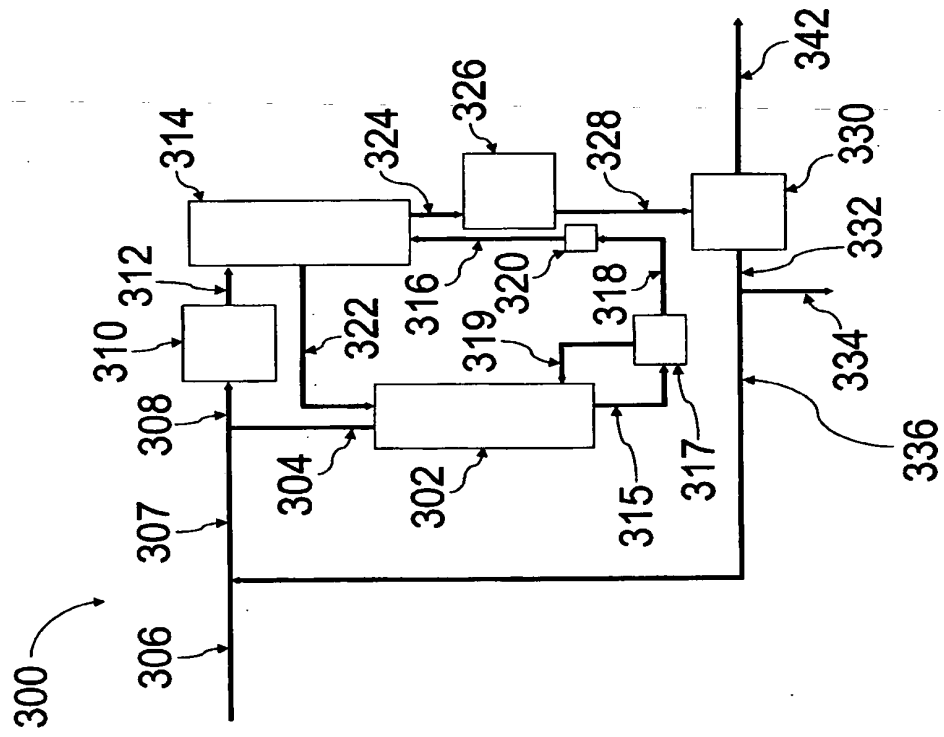


Fig. 3

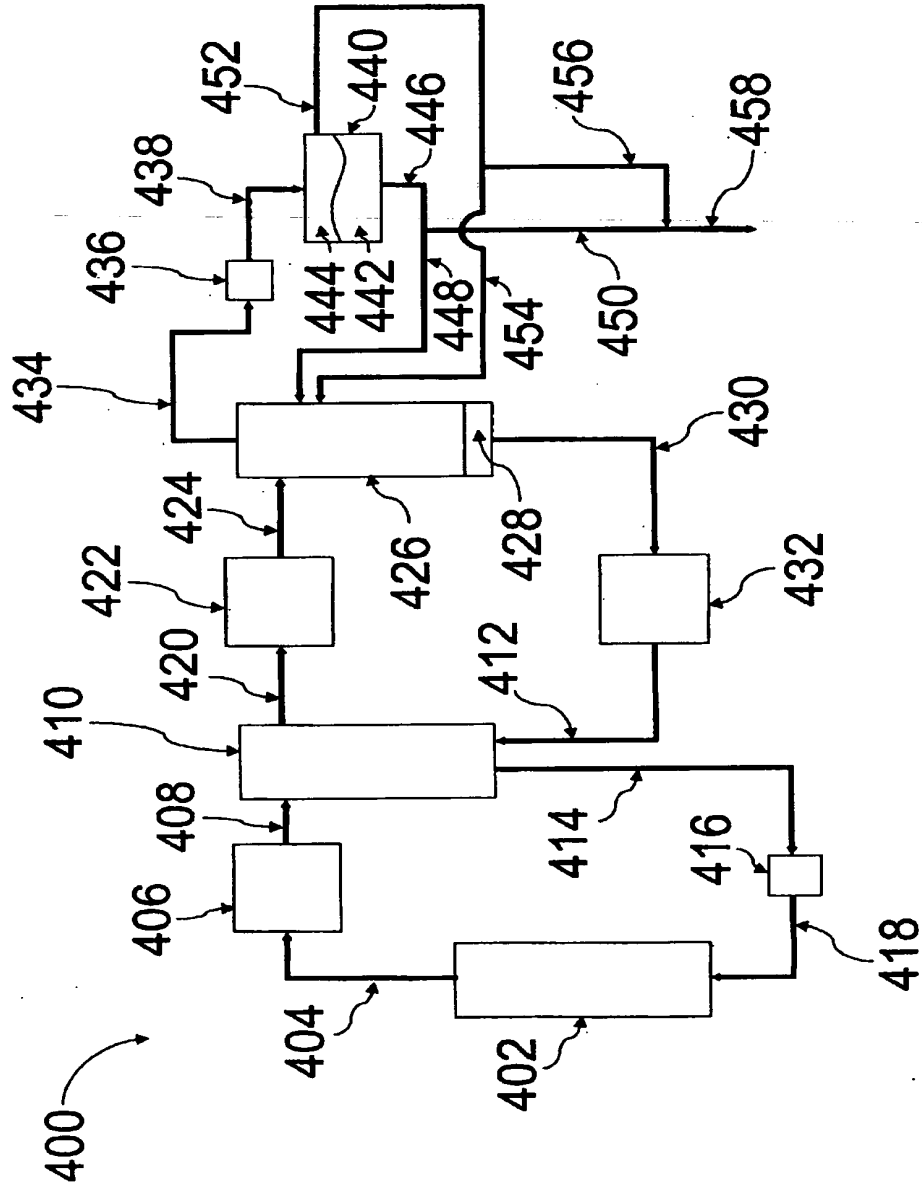


Fig. 4

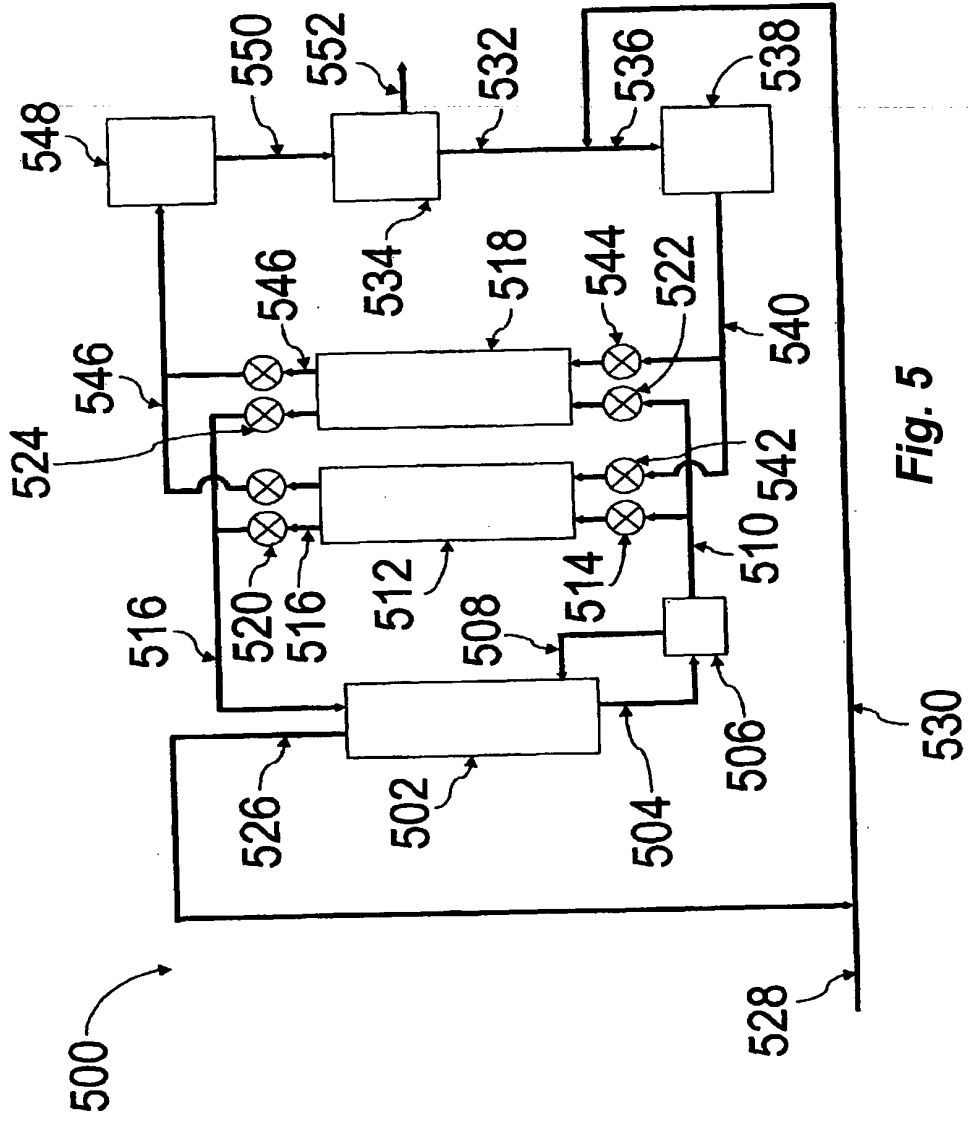


Fig. 5

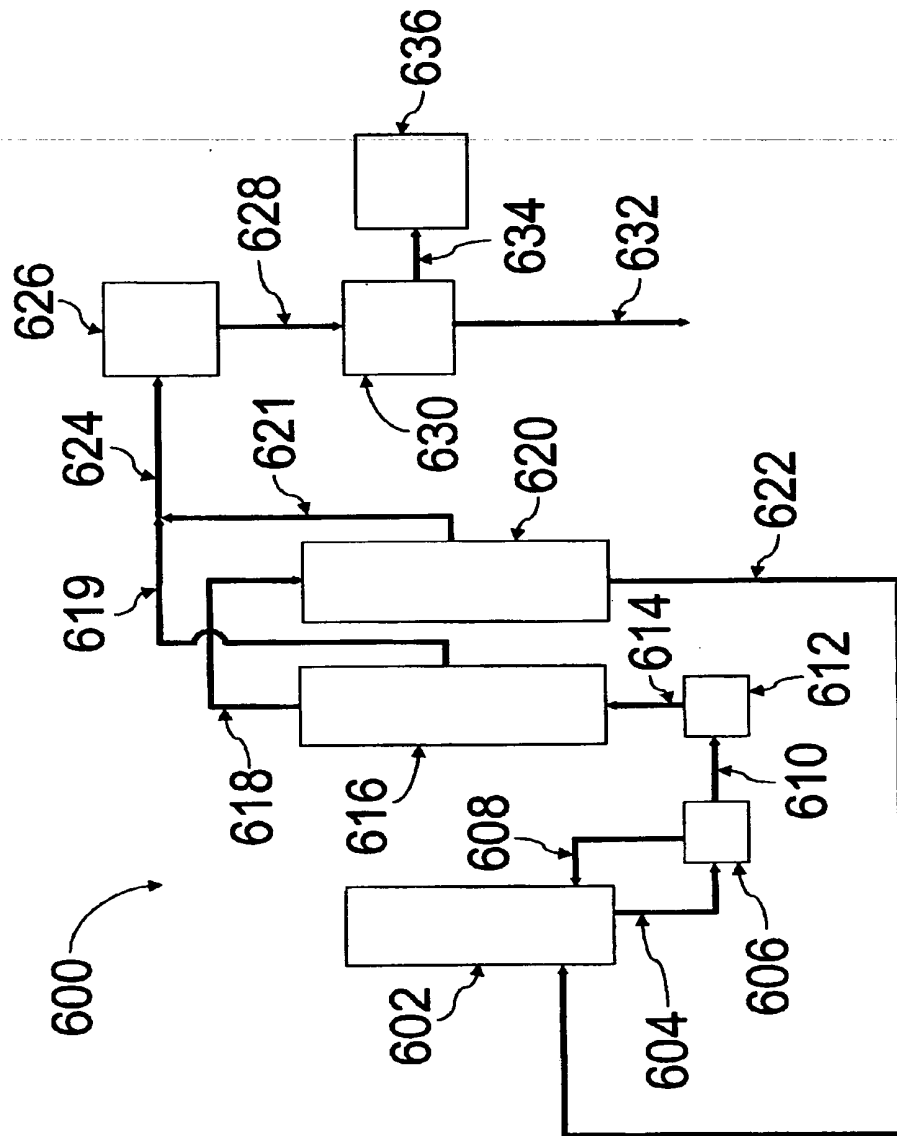


Fig. 6

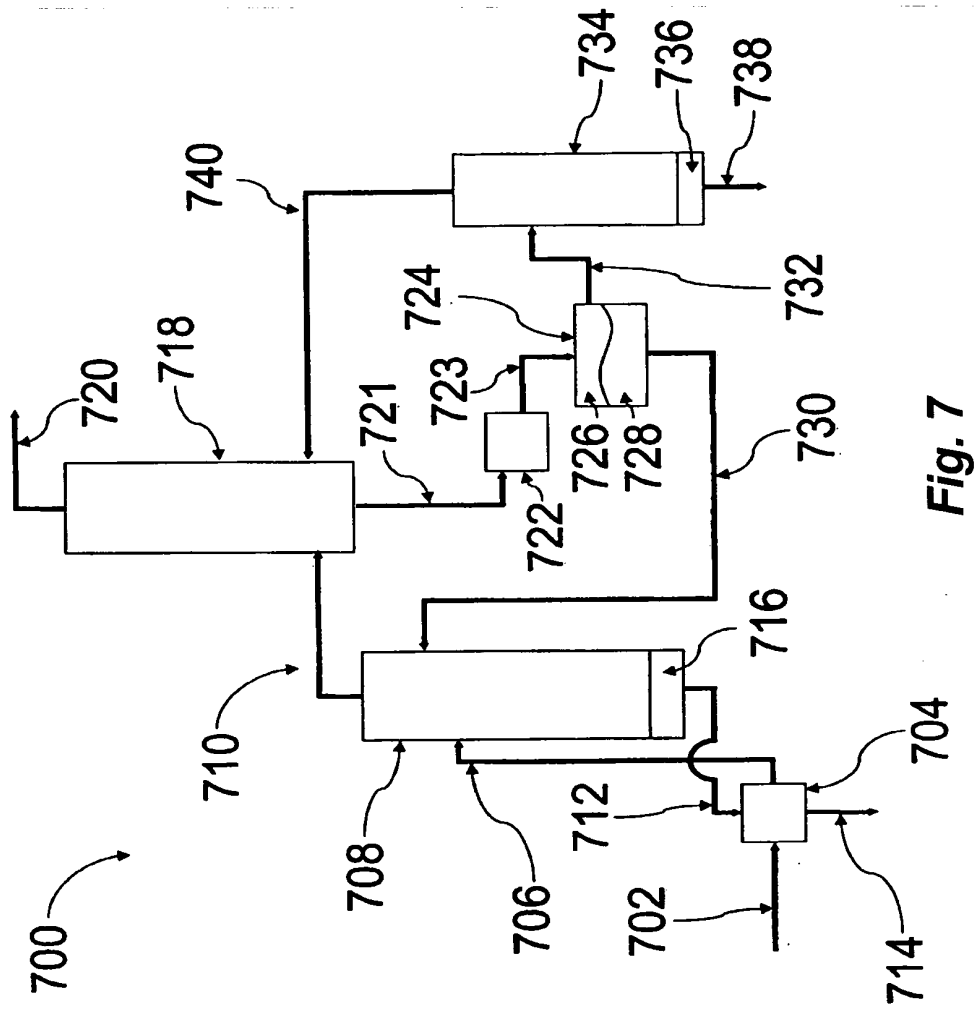


Fig. 7



**RESUMO****“PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM DIBUTIL ÉTER”**

A presente invenção refere-se a um processo catalítico de elaboração de dibutil éteres utilizando um reagente que compreende isobutanol e água. Os dibutil éteres produzidos desta forma são úteis em combustíveis de transporte.