



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

(21) **PI 0712272-1 A2**



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

(51) *Int.Cl.:*  
C07C 2/14  
C07C 9/21  
C07C 11/02  
C07C 29/04  
C07C 41/06

(54) **Título:** PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM ISOOCTENO, DE PRODUTOS DE REAÇÃO, DE PELO MENOS UM ISOOCTANO E DE PELOS MENOS UM ISOOCTANOL

(57) **Resumo:** PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM ISOOCTENO, DE PRODUTOS DE REAÇÃO, DE PELO MENOS UM ISOOCTANO E DE PELO MENOS UM ISOOCTANOL. A presente invenção se refere a um processo catalítico para a fabricação de isooctenos utilizando um reagente que compreende o isobutanol e a água. Os isooctenos assim produzidos são úteis para a produção de aditivos de combustíveis.

(30) **Prioridade Unionista:** 16/06/2006 US 60/814,153

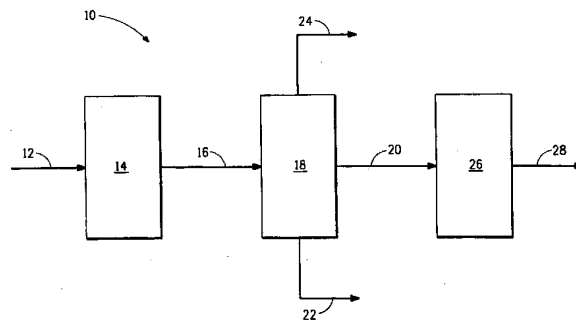
(73) **Titular(es):** E.I DU PONT DE MOURS AND COMPANY

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

(74) **Procurador(es):** Cristiane Araújo Rodrigues

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007014169 de 15/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/149373de 27/12/2007



**“PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM ISOCTENO,  
UM PRODUTO DE REAÇÃO E DE PELO MENOS UM ISOCTANO”**

**REFERÊNCIA CRUZADA AO PEDIDO DE PATENTE RELACIONADO**

Este pedido de patente reivindica a prioridade pela norma 35  
5 U.S.C. § 119 do Pedido de Patente Provisório de Série US 60/814.153  
(depositado em 16 de junho de 2006), a descrição do qual é incorporada como  
referência no presente para todos os propósitos conforme inteiramente  
apresentada.

**CAMPO DA INVENÇÃO**

10 A presente invenção se refere a um processo para a fabricação  
de isoctenos utilizando o isobutanol aquoso como um reagente.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Os isoctenos são intermediários úteis para a produção de  
aditivos de combustíveis. Os isoctenos são tipicamente produzidos a partir da  
15 reação do isobuteno ou das misturas de hidrocarboneto contendo isobuteno  
com um catalisador ácido. O pedido de patente US 2004/0054246, por  
exemplo, descreve a produção de diisobuteno a partir do isobuteno ou das  
misturas contendo isobutenos utilizando uma resina de troca iônica ácida  
sólida. O pedido de patente US 2002/0045786 descreve a preparação de  
20 diisobutileno a partir de um refinado contendo isobutanol utilizando um  
catalisador ácido. Meshcheryakov, A. P., et al., (Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.  
(1950) 282 - 285) descreve a reação do isobutanol puro em um meio de ácido  
sulfúrico para produzir di- e triisobutilenos.

Os esforços direcionados no melhoramento da qualidade do ar e  
25 no aumento da produção da energia a partir de fontes renováveis resultaram  
em novos interesses em combustíveis alternativos, tais como o etanol e o  
butanol, que podem substituir a gasolina e o combustível diesel. Esforços estão  
atualmente em andamento para aumentar a eficiência da produção do

isobutanol por microorganismos fermentativos com a expectativa de que as matérias primas renováveis, tais como resíduos de milho e o bagaço da cana de açúcar, possam ser utilizadas como fontes de carbono. Seria desejável ser capaz de utilizar tais correntes de isobutanol para a produção de isooctenos, e para a produção adicional de aditivos de combustíveis a partir de ditos isooctenos.

### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de pelo menos um isoocteno que compreende colocar em contato um reagente que compreende o isobutanol e pelo menos 5% de água (em peso com relação do peso da água mais o isobutanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um isoocteno, e recuperar pelo menos um isoocteno de dito produto da reação para obter pelo menos um isoocteno recuperado. Em uma realização, o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

Pelo menos um isoocteno recuperado é útil como um intermediário para a produção de combustíveis de transporte e aditivos de combustíveis. Em particular, pelo menos um isoocteno recuperado pode ser convertido em isooctanos, isooctanóis ou isooctil alquil éteres.

### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

As Figuras consistem em sete figuras.

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

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

A Figura 3 ilustra um método para a produção de uma corrente de isobutanol/ água utilizando a remoção de gás, em que o caldo de fermentação que compreende o isobutanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

5 A Figura 4 ilustra um método para a produção de uma corrente de isobutanol/ água utilizando a extração líquido — líquido, em que o caldo de fermentação que compreende o isobutanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

10 A Figura 5 ilustra um método para a produção de uma corrente de isobutanol/ água utilizando a adsorção, em que o caldo de fermentação que compreende o isobutanol e a água é utilizado como a corrente de alimentação.

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

A Figura 7 ilustra um método para a produção de uma corrente de isobutanol/ água utilizando a destilação, em que o caldo de fermentação que compreende o isobutanol e o etanol, mas sendo substancialmente livre de acetona, é utilizado como a corrente de alimentação.

## 20 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a fabricação de pelo menos um isoocteno a partir de um reagente que compreende água e isobutanol. Pelo menos um isoocteno assim produzido é útil como um intermediário para a produção de combustíveis de transporte, em que os  
25 combustíveis de transporte incluem, mas não estão limitados a, gasolina, combustível diesel e combustível para avião a jato. A presente invenção ainda se refere à produção de aditivos de combustível de transporte utilizando isooctenos produzidos pelo processo da presente invenção.

Em sua realização mais ampla, o processo da presente invenção compreende colocar o reagente que compreende o isobutanol e a água em contato com pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto de reação que compreende pelo menos um isoocteno, e a recuperação de pelo menos um isoocteno a partir de dito produto da reação para obter pelo menos um isoocteno recuperado. Por isoocteno entende-se qualquer olefina que possui oito carbonos, em que pelo menos um dos carbonos é um carbono secundário ou terciário.

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

Em uma realização preferida, o reagente é derivado do caldo de fermentação e compreende pelo menos cerca de 50% de isobutanol (em peso com relação ao peso do isobutanol mais a água) (referido algumas vezes no presente como "isobutanol aquoso"). Uma vantagem da produção microbiana (fermentativa) do isobutanol é a capacidade de utilizar matérias primas derivadas de fontes renováveis, tais como talo de milho, espigas de milho, cana de açúcar, beterraba sacarina ou trigo, para o processo de fermentação. Esforços estão atualmente em andamento para manipular (através de meios recombinantes) ou selecionar organismos que produzem isobutanol com maior eficiência do que é obtida com os microorganismos atuais. Espera-se que tais esforços sejam bem sucedidos, e o processo da presente invenção será aplicável a qualquer processo de fermentação que produza o isobutanol em níveis atualmente vistos com os microorganismos do tipo selvagem, ou com os microorganismos geneticamente modificados a partir do qual é obtida uma melhor produção do isobutanol.

O isobutanol também pode ser produzido do modo fermentativo por microorganismos recombinantes conforme descrito no pedido de patente copendente e de propriedade comum US 60/730290, pág. 5, linha 9 até pág. 45, linha 20, incluindo a listagem de seqüência. As vias biossintéticas permitem que os organismos recombinantes produzam um produto de fermentação que compreende o isobutanol a partir de um substrato, tal como a glicose; em adição ao isobutanol, o etanol é formado. A via biossintética permite que os organismos recombinantes produzam o isobutanol a partir de um substrato, tal como a glicose. A via biossintética para o isobutanol compreende as seguintes conversões de substrato em produto:

(a) piruvato em acetolactato, conforme catalisado, por exemplo, pela acetolactato sintetase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 19;

(b) acetolactato em 2,3-dihidroxiisovalerato, conforme catalisado, por exemplo, pela acetohidróxi ácido isomero-redutase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 31;

(c) 2,3-dihidroxiisovalerato em  $\alpha$ -cetoisovalerato, conforme catalisado, por exemplo, pelo ácido acetohidróxi desidratase codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 33;

(d)  $\alpha$ -cetoisovalerato em isobutiraldeído, conforme catalisado, por exemplo, por um ceto ácido decarboxilase de cadeia ramificada codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 35; e

(e) isobutiraldeído em isobutanol, conforme catalisado, por exemplo, por um álcool desidrogenase de cadeia ramificada codificada pelos genes dados como a SEQ ID NO: 37.

Os métodos para a geração dos microorganismos recombinantes, incluindo os genes de isolamento, vetores de construção, hospedeiros de transformação e análise de expressão dos genes da via biossintética são

descritos com detalhes por Maggio- Hall, et al., no documento 60/730290.

Acredita-se que a produção biológica do butanol por microorganismos seja limitada pela toxicidade do butanol no organismo hospedeiro. O pedido de patente copendente e comumente de propriedade de número de documento CL-3423, pág. 5, linha 1 até 36, Tabela 5, e incluindo a listagem de seqüência (depositado em 4 de Maio de 2006), torna possível um método para a seleção de microorganismos possuindo uma melhor tolerância ao butanol, em que o "butanol" se refere ao 1-butanol, 2-butanol, isobutanol ou suas combinações. Um método é apresentado para o isolamento de um microorganismo tolerante ao butanol que compreende:

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

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

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

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

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

A metodologia de fermentação é bem conhecida no estado da técnica e pode ser realizada de modo em batelada, contínuo ou semi-contínuo. Conforme é bem conhecido pelo técnico no assunto, a concentração de isobutanol no caldo de fermentação produzido por qualquer processo irá depender da cepa microbiana e das condições, tais como temperatura, meio de crescimento, agitação e substrato, em que o microorganismo é cultivado.

Seguinte à fermentação, o caldo de fermentação do fermentador pode ser utilizado para o processo da presente invenção. Em uma realização preferida, o caldo de fermentação é submetido ao processo de refinamento para produzir uma corrente aquosa que compreende uma concentração enriquecida de isobutanol. Por "processo de refinamento" entende-se um processo que compreende uma unidade de operação ou uma série de unidades de operação que permite a purificação de uma corrente aquosa impura que compreende o isobutanol para gerar uma corrente aquosa que compreende substancialmente o isobutanol puro. Por exemplo, em uma realização, o processo de refinamento gera uma corrente que compreende pelo menos cerca de 5% de água e isobutanol, mas é substancialmente livre de etanol e/ou acetona que pode ter estado presente no caldo de fermentação.

Tipicamente, os processos de refinamento utilizam uma ou mais etapas de destilação como um meio para a recuperação de um produto de fermentação. Entretanto, espera-se que os processos fermentativos produzam o isobutanol em concentrações muito baixas com relação à concentração da água no caldo de fermentação. Isto pode levar a grandes despesas de capital e energia para recuperar o isobutanol apenas por destilação. Como tal, outras técnicas podem ser utilizadas sozinhas ou em combinação com a destilação como um meio de concentrar o produto de isobutanol diluído. Em tais processos em que as técnicas de separação estão integradas com a etapa de fermentação, as células são freqüentemente removidas da corrente a ser refinada por centrifugação ou técnicas de separação em membrana, gerando um caldo de fermentação clarificado. As células removidas são então devolvidas ao fermentador para melhorar a produtividade do processo de fermentação do isobutanol. O caldo de fermentação clarificado é então submetido a tais técnicas como a pervaporação, remoção de gás, extração líquido-líquido, perstração, adsorção, destilação ou suas combinações.

Dependendo da mistura do produto, estas técnicas podem fornecer uma corrente que compreende água e o isobutanol apropriado para a utilização no processo da presente invenção. Se uma purificação adicional for necessária, a corrente pode ser ainda tratada por destilação para produzir uma corrente de isobutanol aquoso.

#### SIMILARIDADES DE SEPARAÇÃO DO 1-BUTANOL E DO ISOBUTANOL

O 1-butanol e o isobutanol partilham de muitas características comuns que permitem os esquemas de separação desenvolvidos para a separação do 1-butanol e da água a ser aplicável no sistema de isobutanol e água. Por exemplo, ambos o 1-butanol e o isobutanol são igualmente moléculas hidrofóbicas que possuem coeficientes de log Kow de 0,88 e 0,83, respectivamente. Kow é o coeficiente de partição de uma espécie em equilíbrio em um sistema octanol – água. Com base nas similaridades de natureza hidrofóbica das duas moléculas, seria esperado que ambas as moléculas se separassem, basicamente da mesma maneira quando expostas a diversos sistemas de solventes, tais como decanol, ou quando adsorvidas em diversas fases sólidas, tais como silicone ou silicato. Em adição, ambos o 1-butanol e o isobutanol partilham de valores K similares ou coeficientes de partição vapor – líquido, quando em solução com água. Outro termo termodinâmico útil é o  $\alpha$  que é a proporção dos coeficientes de partição, valores K, para um dado sistema binário. Para uma dada concentração e temperatura até 100° C, os valores para K e  $\alpha$  são quase idênticos para o 1-butanol e o isobutanol em seus respectivos sistemas butanol – água, indicando que nos esquemas de separação do tipo evaporação, tais como remoção de gás, pervaporação e destilação, ambas as moléculas deveriam se comportar de modo equivalente.

A separação do 1-butanol da água e a separação do 1-butanol da mistura de acetona, etanol, 1-butanol e água como parte do processo de fermentação ABE por destilação foi descrita. Em particular, em um sistema de

butanol e água, o 1-butanol forma um azeótropo heterogêneo de baixo ponto de ebulição em equilíbrio com 2 fases líquidas compreendidas de 1-butanol e água. Este azeótropo é formado em uma composição de fase vapor de cerca de 58% em peso de 1-butanol (com relação ao peso da água mais o 1-butanol) quando o sistema está na 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, EUA). As fases líquidas são de cerca de 6% em peso de 1-butanol (com relação ao peso da água mais o 1-butanol) e 80% em peso de 1-butanol (com relação ao peso da água mais o 1-butanol), respectivamente. De um modo similar, o isobutanol também forma um azeótropo heterogêneo de ebulição mínima com água que está em equilíbrio com duas fases líquidas. O azeótropo é formado em uma composição de fase vapor de 67% em peso de isobutanol (com relação ao peso da água mais o 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, EUA). As duas fases líquidas são de cerca de 6% em peso de isobutanol (com relação ao peso da água mais o isobutanol) e 80% em peso de isobutanol (com relação ao peso da água mais o isobutanol), respectivamente. Portanto, no processo de separação destilativa de um sistema de 1-butanol e água ou isobutanol e água diluído, um procedimento simples de sub-resfriamento da composição azeótropa na região de duas fases permite que se cruze o limite da destilação formado pelo azeótropo.

### DESTILAÇÃO

Para os processos de fermentação em que o isobutanol é o álcool predominante, o isobutanol aquoso pode ser recuperado por destilação azeotrópica, conforme descrito, em geral, por Ramey, D. and Young, S. T. (*Production of butyric acid and butanol from biomass*, Relatório Final do trabalho realizado pelo U. S. Department of Energy DE-F-G02-00ER86106,

págs 57 – 58) para a produção do 1-butanol. Uma corrente de isobutanol aquosa do caldo de fermentação é alimentada a uma coluna de destilação, do qual um azeótropo de isobutanol – água é removido como uma fase vapor. A fase vapor da coluna de destilação (que compreende pelo menos cerca de 33% de água (em peso com relação ao peso da água mais isobutanol)) pode então ser utilizada diretamente como o reagente para o processo da presente invenção ou pode ser alimentada a um condensador. No resfriamento, uma fase rica em isobutanol (que compreende de pelo menos cerca de 16% de água (em peso com relação ao peso da água mais isobutanol)) irá se separar de uma fase rica em água no condensador. Um técnico no assunto saberá que a solubilidade é uma função da temperatura e que a concentração real de água na corrente de isobutanol aquosa irá variar com a temperatura. A fase rica em isobutanol pode ser decantada e utilizada para o processo da presente invenção e a fase rica em água é, de preferência, retornada para a coluna de destilação.

Para os processos de fermentação em que uma corrente aquosa que compreende o isobutanol e o etanol é produzida, a corrente de isobutanol/ etanol aquosa é alimentada a uma coluna de destilação, da qual um azeótropo ternário de isobutanol/ etanol/ água é removido. O azeótropo de isobutanol, etanol e água é alimentado a uma segunda coluna de destilação do qual um azeótropo de etanol/ água é removido como uma corrente superior. Uma corrente que compreende o isobutanol, água e pouco etanol é então resfriada e alimentada a um decantador para formar uma fase rica em isobutanol e uma fase rica em água. A fase rica em isobutanol é alimentada a uma terceira coluna de destilação para separar uma corrente de isobutanol/ água de uma corrente de etanol/ água. A corrente de isobutanol/ água obtida a partir desta coluna pode ser então utilizada para o processo da presente invenção.

### PERVAPORAÇÃO

Em geral, há duas etapas envolvidas na remoção dos componentes voláteis por pervaporação. Uma é a sorção do componente volátil em uma membrana e a outra é a difusão do componente volátil através da membrana devido ao gradiente de concentração. O gradiente de concentração é criado ou por um vácuo aplicado no lado oposto da membrana ou através da utilização de um gás de varredura, tal como o ar ou o dióxido de carbono, também aplicado junto da parte posterior da membrana. A pervaporação para a separação do 1-butanol do caldo de fermentação foi descrita por Meagher, M. M., et al., na patente US 5.755.967 (Coluna 5, linha 20 até Coluna 20, linha 59) e por Liu, F., et al., (*Separation and Purification Technology* (2005) 42: 273 – 282). De acordo com o documento US 5.755.967, a acetona e/ou o 1-butanol foram removidos seletivamente do caldo de fermentação ABE utilizando uma membrana de pervaporação que compreende partículas de silicato embebidas em uma matriz polimérica. Os exemplos de polímeros incluem o polidimetilsiloxano e o acetato de celulose, e foi utilizado vácuo como o meio para criar o gradiente de concentração. O método US 5.755.967 pode ser utilizado de modo similar para recuperar uma corrente que compreende o isobutanol e a água do caldo de fermentação, e esta corrente pode ser utilizada diretamente como o reagente da presente invenção, ou pode ser ainda tratada por destilação para produzir uma corrente de isobutanol aquosa que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

### REMOÇÃO DE GÁS

Em geral, a remoção de gás se refere a remoção dos compostos voláteis, tais como o butanol, do caldo de fermentação ao passar um fluxo de remoção de gás, tal como dióxido de carbono, hélio, hidrogênio, nitrogênio ou suas misturas, através da cultura do fermentador ou através de uma coluna de remoção externa para formar um gás de remoção enriquecido. A remoção de

gás para remover o 1-butanol da fermentação ABE foi exemplificada por Ezeji, T., et al., (pedido de patente US 2005/0089979, parágrafos 16 até 84). De acordo com o documento US 2005/0089979, um removedor de gás (*stripping gas*) (dióxido de carbono e hidrogênio) foi alimentado em um fermentador por meio de um pulverizador. A velocidade de fluxo da remoção de gás através do fermentador foi controlada para fornecer o nível desejado de remoção do solvente. A velocidade de fluxo de remoção do gás é dependente de tais fatores como a configuração do sistema, concentração da célula e concentração do solvente no fermentador. Este processo também pode ser utilizado para produzir um gás de remoção enriquecido que compreende o isobutanol e a água, e esta corrente pode ser utilizada diretamente como o reagente da presente invenção, ou pode ainda ser tratada pela destilação para produzir uma corrente de isobutanol aquosa que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

15

#### ADSORÇÃO

Utilizando a adsorção, os compostos orgânicos de interesse são removidos das soluções aquosas diluídas pela sorção seletiva do composto orgânico por um sorvente, tal como a resina. Feldman, J., na patente US 4.450.294 (Coluna 3, linha 45 até a Coluna 9, linha 40 (Exemplo 6)) descreve a recuperação de um composto orgânico oxigenado a partir de uma solução aquosa diluída com uma resina de polivinilpiridina reticulada ou seus derivados substituídos no núcleo. Os compostos orgânicos oxigenados apropriados incluem o etanol, acetona, ácido acético, ácido butírico, n-propanol e n-butanol. O composto adsorvido foi desorvido utilizando um gás inerte quente, tal como o dióxido de carbono. Este processo também pode ser utilizado para recuperar uma corrente aquosa que compreende o isobutanol desorvido, e esta corrente pode ser utilizada diretamente como o reagente da presente invenção, ou pode ainda ser tratada pela destilação para produzir uma corrente de isobutanol

25

aquosa que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

### EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO

A extração líquido-líquido é uma operação de transferência de massa em que uma solução líquida (a alimentação) é colocada em contato com um líquido imiscível ou quase imiscível (solvente) que exibe uma afinidade preferencial ou seletividade em relação a um ou mais componentes na alimentação, permitindo a separação seletiva de ditos um ou mais componentes da alimentação. O solvente que compreende um ou mais componentes de alimentação pode então ser separado, caso necessário, dos componentes por técnicas padrão, tais como destilação ou evaporação. Um exemplo da utilização da extração líquido – líquido para a separação do ácido butírico e butanol do caldo de fermentação microbiano foi descrito por Cenedella, R.J., na patente US 4.628.116 (Coluna 2, linha 28 até Coluna 8, linha 57). De acordo com o documento US 4.628.116, o caldo de fermentação contendo ácido butírico e/ou butanol foi acidificado em um pH de cerca de 4 a cerca de 3,5, e o caldo de fermentação acidificado foi então introduzido no fundo de uma série de colunas de extração contendo brometo de vinila como o solvente. O caldo de fermentação aquoso, sendo menos denso do que o brometo de vinila, flutuou em cima da coluna e foi retirado. Qualquer ácido butírico e/ou butanol presente no caldo de fermentação foi extraído no brometo de vinila na coluna. A coluna foi então extraída, o brometo de vinila foi evaporado resultando no ácido butírico e/ou no butanol purificado.

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

recuperado da fase menos densa por destilação.

Estes processos também podem ser utilizados para obter uma corrente aquosa que compreende o isobutanol que pode ser utilizado diretamente como o reagente da presente invenção, ou pode ainda ser tratado  
5 pela destilação para produzir uma corrente de isobutanol aquosa que pode ser utilizada como o reagente da presente invenção.

As correntes aquosas que compreendem o isobutanol, conforme obtidas por quaisquer dos métodos acima, podem ser reagentes para o processo da presente invenção. A reação para formar pelo menos um  
10 isoocteno é realizada em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C. Em uma realização mais específica, a temperatura é de cerca de 100° C a cerca de 250° C.

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

A reação pode ser realizada na fase líquida ou vapor e pode ser realizada no modo batelada ou contínuo conforme descrito, por exemplo, em H.  
20 Scott Fogler, (*Elements of Chemical Reaction Engineering.*, 2ª edição, (1992) Prentice-Hall Inc., CA, EUA).

Pelo menos um catalisador ácido pode ser um catalisador homogêneo ou heterogêneo. O catalisador homogêneo é o catalisador em que todos os reagentes e o catalisador estão dispersos molecularmente em uma  
25 fase. Os catalisadores ácidos homogêneos incluem, mas não estão limitados a, ácidos inorgânicos, ácidos sulfônicos orgânicos, heteropoliácidos, ácidos sulfônicos de fluoroalquila, sulfonatos metálicos, trifluoroacetatos metálicos, seus compostos e suas combinações. Os exemplos de catalisadores ácidos

homogêneos incluem o ácido sulfúrico, ácido fluorosulfônico, ácido fosfórico, ácido *p*-toluenossulfônico, ácido benzenossulfônico, fluoreto de hidrogênio, ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido trifluorometanossulfônico.

O catalisador heterogêneo se refere à catálise em que o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos. Os catalisadores ácidos heterogêneos incluem; mas não estão limitados a, (1) heteropoliácidos heterogêneos (HPAs), (2) argila mineral natural, tais como aquelas contendo alumina ou sílica, (3) resinas de troca de cátion, (4) óxidos metálicos, (5) óxidos metálicos misturados, (6) sais metálicos, tais como os sulfetos metálicos, sulfatos metálicos, sulfonatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos metálicos, molibdatos metálicos, tungstatos metálicos, boratos metálicos, e (7) zeólitos, (8) as combinações ou grupos de 1 a 7. Vide, por exemplo, *Solid Acid and Base Catalysts*, págs 231-273 (Tanabe, K., em *Catalysis: Science and Technology*, Anderson, J. and Boudart, M (eds.) 1981 Springer-Verlag, Nova Iorque, EUA) para uma descrição dos catalisadores sólidos.

O catalisador ácido heterogêneo também pode ser mantido em um suporte de catalisador. Um suporte é um material em que o catalisador ácido é disperso. Os suportes de catalisadores são bem conhecidos no estado da técnica e são descritos, por exemplo, em Satterfield, C. N. (*Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2ª edição, Capítulo 4 (1991) McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA).

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

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

Um técnico no assunto saberá que as condições, tais como a temperatura, metal catalítico, suporte, configuração do reator e tempo podem afetar as cinéticas de reação, rendimento do produto e seletividade do produto. Dependendo das condições de reação, tais como o catalisador particular utilizado, os produtos exceto os isooctenos podem ser produzidos quando o isobutanol é colocado em contato com um catalisador ácido. Os produtos adicionais compreendem os dibutil éteres (tais como o di-1-butil éter) e os butenos. A experimentação padrão, realizada conforme descrito nos Exemplos no presente, pode ser utilizada para otimizar o rendimento dos isooctenos a partir da reação.

Seguinte à reação, caso necessário, o catalisador pode ser separado do produto da reação por qualquer técnica apropriada conhecida pelo técnico no assunto, tal como decantação, filtração, extração ou separação por membrana (vide, Perry, R. H. and Green, D.W. (eds), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª edição, Seção 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA, Seções 18 e 22).

Pelo menos um isoocteno pode ser opcionalmente recuperado do produto da reação por destilação conforme descrito em Seader, J. D., et al., (*Distillation*, em Perry, R. H. and Green, D.W. (eds), *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7ª edição, Seção 13, 1997, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA). Alternativamente, pelo menos um isoocteno pode ser recuperado pela separação de fase ou extração com um solvente apropriado, tal como o

trimetilpentano ou o octano, conforme é bem conhecido no estado da técnica. O isobutanol não reagido pode ser recuperado seguinte a separação de pelo menos um isoocteno e utilizado nas reações subseqüentes.

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

Com referência agora a Figura 1, é mostrado um diagrama em bloco ilustrando de um modo muito geral o equipamento 10 para a derivação dos isooctenos a partir do isobutanol aquoso produzido por fermentação. Uma corrente aquosa 12 de carboidratos derivados da biomassa é introduzida em um fermentador 14. O fermentador 14 contém pelo menos um microorganismo (não mostrado) capaz de fermentar os carboidratos para produzir um caldo de fermentação que compreende o isobutanol e a água. Uma corrente 16 do caldo de fermentação é introduzida em um equipamento de refinamento 18 de modo a produzir uma corrente de isobutanol aquoso. O isobutanol aquoso é removido do equipamento de refinamento 18 como a corrente 20. A água é removida do equipamento de refinamento 18 como a corrente 22. Outros componentes orgânicos presentes no caldo de fermentação podem ser removidos como a corrente 24. A corrente de isobutanol aquoso 20 é introduzida no recipiente de reação 26 contendo um catalisador ácido (não mostrado) capaz de converter o isobutanol em um produto da reação que compreende pelo menos um isoocteno. O produto da reação é removido como a corrente 28.

Com referência agora a Figura 2, é demonstrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 100, apropriado para a produção de uma corrente de isobutanol aquosa, quando o caldo de fermentação compreende o isobutanol e a água e é substancialmente livre de etanol. Uma corrente 102 do caldo de fermentação é introduzida em um aquecedor prévio de alimentação 104 para aumentar o caldo a uma temperatura de cerca de 95° C para produzir uma corrente de alimentação aquecida 106 que é introduzida

em uma coluna de cerveja 108. A estrutura da coluna de cerveja 108 precisa possuir um número suficiente de estágios teóricos para ocasionar a separação do isobutanol da água, tal que um azeótropo de isobutanol/ água pode ser removido como uma corrente superior azeótropa de isobutanol/ água 110 e

5 uma corrente inferior de água quente 112. A corrente inferior 112 é utilizada para fornecer calor para o aquecedor prévio de alimentação 104 e deixa o aquecedor prévio de alimentação 104 como uma corrente inferior de temperatura mais baixa 142. O refeedor 114 é utilizado para fornecer calor à

10 coluna de cerveja 108. Uma corrente superior azeótropa de isobutanol/ água vaporosa 110 é de cerca de 67% em peso de isobutanol do isobutanol total e da corrente de água. Esta é a primeira oportunidade em que uma corrente de isobutanol e água concentrada e parcialmente purificada poderia ser obtida; esta corrente de isobutanol e água parcialmente purificada pode ser utilizada

15 como a corrente de alimentação para um recipiente de reação (não mostrado) em que o isobutanol aquoso é cataliticamente convertido a um produto de reação que compreende pelo menos um isoocteno. A corrente azeótropa de butanol/ água vaporosa 110 pode ser alimentada em um condensador 116, o que diminui a temperatura da corrente ocasionando a condensação da corrente superior azeótropa de butanol/ água vaporosa 110 em uma corrente líquida

20 bifásica 118, que é introduzida no decantador 120. O decantador 120. O decantador 120 irá conter uma fase inferior 122 que é de cerca de 94% em peso de água e de cerca de 6% em peso de isobutanol e uma fase superior 124 que é de cerca de 80% em peso de isobutanol e cerca de 20% em peso de água. Uma corrente de refluxo 126 de uma fase inferior 122 é introduzida

25 próxima ao topo da coluna de cerveja 108. Uma corrente 128 da fase superior 124 pode ser então utilizada como a corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto da reação que compreende pelo menos um

isoocteno.

Com referência agora à Figura 3, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 300, apropriado para a produção de uma corrente de isobutanol aquoso quando o caldo de fermentação compreende o isobutanol e a água, e pode compreender, adicionalmente, o etanol. O fermentador 302 contém um caldo de fermentação que compreende o isobutanol líquido e a água e uma fase gasosa que compreende o CO<sub>2</sub> e, em uma menor proporção, algum butanol e água vaporoso. Ambas as fases podem compreender adicionalmente o etanol. A corrente de CO<sub>2</sub> 304 é então misturada com a corrente de CO<sub>2</sub> combinada 307 para fornecer a segunda corrente de CO<sub>2</sub> combinada 308. A segunda corrente de CO<sub>2</sub> combinada 308 é então alimentada no aquecedor 310 e aquecida a 60° C para fornecer a corrente de CO<sub>2</sub> aquecida 312. A corrente de CO<sub>2</sub> aquecida é então alimentada na coluna de remoção de gás 314, onde ela é colocada em contato com a corrente do caldo de fermentação clarificado aquecido 316. A corrente do caldo de fermentação clarificada aquecida 316 é obtida como uma corrente do caldo de fermentação clarificada 318 do separador de células 317 e aquecido a 50° C em um aquecedor 320. A corrente do caldo de fermentação clarificado 318 é obtida seguinte à separação de células no separador de células 317. A corrente de células concentrada 319 também sai do separador de células 317 que é reciclada diretamente no fermentador 302. A corrente de alimentação 315 no separador de células 317 compreende a fase líquida do fermentador 302. A coluna de remoção do gás 314 contém um número suficiente de estágios teóricos necessários para efetuar a transferência do isobutanol da fase líquida para a fase gasosa. O número de estágios teóricos é dependente dos conteúdos de ambas as correntes de caldo 312 e 316, bem como de suas velocidades de fluxo e temperaturas. Uma corrente de caldo de fermentação clarificado depletado por isobutanol 322 sai da coluna de remoção de gás 314

e é recirculada para o fermentador 302. Uma corrente gasosa enriquecida por isobutanol 324 que sai da coluna de remoção 314 é então alimentada a um compressor 326. Seguinte à compressão, uma corrente de gás comprimida que compreende o butanol 328 é então alimentada em um condensador 330 onde o isobutanol na corrente gasosa é condensado em uma fase líquida que é separada dos componentes não condensáveis na corrente 328. Uma corrente de gás depletada por isobutanol 332 sai do condensador 330. Uma primeira porção da corrente gasosa 332 é retirada do sistema como uma corrente de remoção de gás 334, e a segunda porção remanescente da corrente de gás depletada por isobutanol 332, a corrente 336, é então misturada com a composição da corrente de gás  $\text{CO}_2$  306 para formar a corrente de gás  $\text{CO}_2$  combinada 307. A fase isobutanol condensada no condensador 330 sai como a corrente de isobutanol aquosa 342 e pode ser utilizada como a alimentação em um equipamento de destilação que é capaz de separar o isobutanol aquoso do etanol, pode ser utilizado diretamente como uma alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto da reação que compreende pelo menos um isocteno.

Com referência agora à Figura 4, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 400, apropriado para a produção da corrente de isobutanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende o isobutanol e a água, e pode, adicionalmente, compreender o etanol. O fermentador 402 contém um caldo de fermentação que compreende o isobutanol e a água e uma fase gás compreendendo o  $\text{CO}_2$  e, em um grau menor, um pouco de isobutanol e água vaporosa. Ambas as fases podem compreender adicionalmente o etanol. Uma corrente 404 do caldo de fermentação é introduzida em um aquecedor prévio de alimentação 406 para aumentar a temperatura do caldo para produzir uma corrente do caldo de

fermentação aquecida 408, que é introduzida no extrator do solvente 410. Em um extrator do solvente 410, a corrente do caldo de fermentação aquecido 408 é colocada em contato com a corrente do solvente resfriada 412, o solvente utilizado neste caso sendo o decanol. A corrente refinada 414 sai do extrator de solvente 410 e é depletada em isobutanol. A corrente refinada 414 é introduzida no resfriador de refinamento 416 onde a temperatura é diminuída e retornada ao fermentador 402 como uma corrente refinada resfriada 418. A corrente de extração 420 também sai do extrator de solvente 410 que contém o solvente, o isobutanol e a água. A corrente extraída 420 é introduzida no aquecedor do solvente 422 onde ela é aquecida. A corrente extraída aquecida 424 é então introduzida na coluna de destilação de recuperação do solvente 426 onde o solvente é deixado separar do isobutanol e da água. A coluna do solvente 426 é equipada com o refeedor 428 necessário para fornecer calor à coluna do solvente 426. A corrente do solvente 430 sai de baixo da coluna do solvente 426. A corrente do solvente 430 é então introduzida no resfriador do solvente 432 onde ela é resfriada a 50° C. A corrente do solvente resfriada 412 deixa o resfriador do solvente 432 e é retornada ao extrator 410. A corrente superior do solvente 434 sai do topo da coluna do solvente 426 e contém uma mistura azeotrópica de isobutanol e água, com quantidades traço de solvente. Isto representa a primeira corrente de isobutanol/ água substancialmente concentrada e parcialmente purificada que poderia alimentar um recipiente de reação (não mostrado) para converter cataliticamente o isobutanol em um produto de reação que compreende pelo menos um isoocteno. Opcionalmente, a corrente superior de solvente 434 poderia então ser alimentada no condensador 436, onde a corrente superior do solvente vaporoso é deixada condensar em uma corrente líquida bifásica 438 e introduzida no decantador 440. O decantador 440 irá conter uma fase inferior 442 que é de cerca de 94% em peso de água e de cerca de 6% em peso de isobutanol e uma fase superior

444 que é de cerca de 80% em peso de isobutanol e de cerca de 20% em peso de água e uma pequena quantidade solvente. A fase inferior 442 do decantador 440 sai do decantador 440 como uma corrente rica em água 446. A corrente rica em água 446 é então dividida em duas frações. Uma primeira fração de corrente rica em água 446 é retornada como corrente de refluxo rica em água 448 para a coluna do solvente 426. Uma segunda fração da corrente rica em água 446, a corrente do produto rico em água 450 é enviada para ser misturada com a corrente rica em isobutanol 456. Uma corrente 452 da fase superior 444 é dividida em duas correntes. A corrente 454 é alimentada em uma coluna do solvente 426 para ser utilizada como refluxo. A corrente 456 é combinada com a corrente 450 para produzir a corrente do produto 458. A corrente do produto 458 pode ser introduzida como a alimentação em um equipamento de destilação que é capaz de separar o isobutanol aquoso do etanol, ou pode ser utilizado diretamente como uma alimentação em um recipiente de reação (não mostrado) em que o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto da reação que compreende pelo menos um isoocteno.

Com referência agora à Figura 5, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 500, apropriado para concentrar o isobutanol, quando o caldo de fermentação compreende o isobutanol e a água, e pode, adicionalmente, compreender o etanol. O fermentador 502 contém um caldo de fermentação que compreende o isobutanol e a água e uma fase gás que compreende o CO<sub>2</sub> e, em um menor grau, um pouco de isobutanol e água vaporosa. Ambas as fases podem compreender, adicionalmente, o etanol. O isobutanol contendo a corrente do caldo de fermentação 504 que sai do fermentador 502 é introduzido no separador da célula 506. O separador da célula 506 pode ser compreendido de centrífugas ou de unidades de membrana para realizar a separação das células do caldo de fermentação. A

corrente contendo a célula 508 sai do separador de célula 506 e é reciclada de volta para o fermentador 502. A corrente de caldo de fermentação clarificada 510 também sai do separador de célula 506. A corrente do caldo de fermentação clarificado 510 é então introduzida em uma coluna ou uma série

5 de colunas de adsorção 512 onde o isobutanol é preferencialmente removido da corrente líquida e adsorvido na fase sólida adsorvente (não mostrado). Diagramaticamente, isto é mostrado na Figura 5 como um sistema de duas colunas de adsorção, embora mais ou menos colunas poderiam ser utilizadas. O fluxo de corrente do caldo de fermentação clarificado 510 está direcionado

10 para a coluna de adsorção apropriada 512 através do uso de válvula de distribuição 514. A corrente depletada de isobutanol 516 sai do topo da coluna de adsorção 512 e passa através da válvula de distribuição 520 e é retornada ao fermentador 502. Quando a coluna de adsorção 512 atinge a capacidade, conforme evidenciado por um aumento na concentração de isobutanol da

15 corrente depletada de isobutanol 516, o fluxo da corrente do caldo de fermentação clarificado 510 é, então, direcionado através da válvula de distribuição 522 pelo fechamento da válvula de distribuição 514. Isto ocasiona a entrada do fluxo da corrente do caldo de fermentação clarificado 510 na segunda coluna de adsorção 518 onde o isobutanol é adsorvido no adsorvente

20 (não mostrado). A corrente depletada de isobutanol sai do topo da segunda coluna de adsorção 518 e é essencialmente a mesma que a corrente depletada de isobutanol 516. As válvulas de distribuição 520 e 524 realizam a função de desviar o fluxo da corrente de isobutanol depletada 516 de retornar a uma das outras colunas que está sendo atualmente desorvida. Quando a coluna de

25 adsorção 512 ou a segunda coluna de adsorção 518 atinge a capacidade, o isobutanol e a água adsorvida nos poros do adsorvente devem ser removidos. Isto é realizado utilizando uma corrente de gás aquecida para efetuar a desorção do isobutanol e da água adsorvidos. A corrente de CO<sub>2</sub> 526 que sai

do fermentador 502 é primeiro misturada com a composição de corrente de gás 528 para produzir a corrente de gás combinada 530. A corrente de gás combinada 530 é então misturada com a corrente de gás resfriada 532 deixando o decantador 534 para formar a segunda corrente de gás combinada 536. A segunda corrente de gás combinada 536 é então alimentada ao aquecedor 538. A corrente do gás aquecido 540 sai do aquecedor 538 e é desviado em uma das duas colunas de adsorção através do controle das válvulas de distribuição 542 e 544. Quando passado através da coluna de adsorção 512 ou da segunda coluna de adsorção 518, a corrente de gás aquecida 540 remove o isobutanol e a água do adsovente sólido. A corrente de gás rica em isobutanol/ água 546 sai da coluna de adsorção. A corrente de gás rica em isobutanol/ água 546 entra, então, no resfriador de gás 548 que causa a condensação do isobutanol e da água vaporosos na corrente de gás rica em isobutanol/ água 546 em uma fase líquida que é separada das outras espécies não condensáveis na corrente. A corrente de gás bifásica 550 sai do resfriador de gás 548 e é alimentada no decantador 534. No decantador 534, a fase isobutanol/ água condensada é separada da corrente de gás. A corrente de isobutanol aquoso 552 sai do decantador 534 e é então alimentada em um equipamento de destilação que é capaz de separar o isobutanol aquoso do etanol, ou utilizado diretamente como uma alimentação do recipiente de reação (não mostrado) em que o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um isoocteno. A corrente de gás resfriada 532 também sai do decantador 534.

Com referência agora à Figura 6, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 600, apropriado para a produção de uma corrente de isobutanol aquoso, quando o caldo de fermentação compreende o isobutanol e a água, e pode compreender, adicionalmente, o etanol. O fermentador 602 contém um caldo de fermentação que compreende o

isobutanol e a água e uma fase gás que compreende o CO<sub>2</sub> e, em um menor grau, um pouco de isobutanol e água vaporosa. Ambas as fases podem compreender, adicionalmente, o etanol. A corrente do caldo de fermentação contendo isobutanol 604 que sai do fermentador 602 é introduzida no  
5 separador da célula 606. A corrente contendo isobutanol 604 pode conter algumas espécies de gás não condensável, tal como dióxido de carbono. O separador da célula 606 pode ser compreendido de centrífugas ou unidades de membrana para realizar a separação das células do caldo de fermentação. A corrente de célula concentrada 608 sai do separador de célula 606 e é  
10 reciclada de volta para o fermentador 602. A corrente de caldo de fermentação clarificada 610 também sai do separador de célula 606. A corrente do caldo de fermentação clarificado 610 pode ser então introduzida em um aquecedor opcional 612 onde ela é, opcionalmente, aumentada a uma temperatura de 40 a 80° C. A corrente do caldo clarificado opcionalmente aquecido 614 sai do  
15 aquecedor opcional 612. A corrente do caldo clarificado opcionalmente aquecida 614 é então introduzida na lateral líquida do primeiro módulo de pervaporação 616. O primeiro módulo de pervaporação 616 contém uma lateral líquida que é separada de uma lateral de baixa pressão ou fase gás por uma membrana (não mostrada). A membrana serve para manter as fases  
20 separadas e também exhibe uma certa afinidade pelo isobutanol. No processo de pervaporação, qualquer número de módulos de pervaporação pode ser utilizado para efetuar a separação. O número é determinado pela concentração de espécies a serem removidas e do tamanho das correntes a serem processadas. Diagramaticamente, duas unidades de pervaporação são  
25 mostradas na Figura 6, embora qualquer número de unidades possa ser utilizado. No primeiro módulo de pervaporação 616, o isobutanol é seletivamente removido da fase líquida através de um gradiente de concentração ocasionado quando um vácuo é aplicado na lateral de baixa

pressão da membrana. Opcionalmente, um gás de arraste pode ser aplicado na lateral não líquida da membrana para obter um propósito similar. A primeira corrente de isobutanol depletada 618 que sai do primeiro módulo de pervaporação 616, entra então no segundo módulo de pervaporação 620. A

5 segunda corrente depletada de isobutanol 622 que sai do segundo módulo de pervaporação 620 é então reciclada de volta ao fermentador 602. As correntes de baixa pressão 619, 621 que saem ambas do primeiro e do segundo módulo de pervaporação 616 e 620, respectivamente, são combinadas para formar a corrente de isobutanol/ água de baixa pressão 624. A água/ corrente de

10 isobutanol de baixa pressão 624 é então alimentada no resfriador 626 onde o isobutanol e a água na corrente de isobutanol em baixa pressão 624 são deixados condensar. A corrente de água/ isobutanol de baixa pressão condensada 628 sai do resfriador 626. A corrente de isobutanol/ água de baixa pressão condensada 628 é então alimentada ao recipiente receptor 630, em

15 que a corrente de isobutanol/ água condensada coleta e é retirada como a corrente 632. A bomba a vácuo 636 é conectada ao recipiente de recepção 630 por um conector 634, fornecendo deste modo vácuo ao equipamento 600. A corrente de gás não condensável 634 sai do decantador 630 e é alimentada na bomba de vácuo 636. A corrente de isobutanol aquosa 632 é então alimentada

20 em um equipamento de destilação que é capaz de separar o isobutanol aquoso do etanol, ou é utilizado diretamente como uma alimentação do recipiente de reação (não mostrado), em que o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um isoocteno.

25 Com referência agora à Figura 7, é mostrado um diagrama em bloco para o equipamento de refinamento 700, apropriado para a produção de uma corrente de isobutanol aquosa, quando o caldo de fermentação compreende o isobutanol, o etanol e a água. Uma corrente 702 do caldo de

fermentação é introduzida no aquecedor prévio de alimentação 704 para aumentar a temperatura do caldo para produzir uma corrente de alimentação aquecida 706 que é introduzida em uma coluna de cerveja 708. A coluna de cerveja 708 precisa possuir um número suficiente de estágios teóricos para causar a separação do azeótropo ternário do isobutanol, etanol e água a ser removido como uma corrente do produto superior 710 e uma corrente inferior de água quente 712. As correntes inferiores de água quente 712 são utilizadas para fornecer calor para o aquecedor prévio de alimentação 704 e sai como uma corrente inferior de temperatura mais baixa 714. O refeedor 716 é utilizado para fornecer calor à coluna de cerveja 708. Uma corrente superior 710 é um azeótropo ternário de isobutanol, etanol e água e é alimentada em uma coluna de etanol 718. A coluna de etanol 718 contém um número suficiente de estágios teóricos para ocasionar a separação de um azeótropo de etanol água como a corrente superior 720 e a corrente de fundo bifásica 721 que compreende o isobutanol, o etanol e a água. A corrente de fundo bifásica 721 é então alimentada no resfriador 722 onde a temperatura é diminuída para assegurar a completa separação de fase. A corrente de fundo resfriada 723 sai do resfriador 722 e é então introduzida no decantador 724, em que a fase rica em isobutanol 726 é deixada para separar a fase de uma fase rica em água 728. Ambas as fases ainda contém alguma quantidade de etanol. Uma corrente de fase rica em água 730 que compreende uma pequena quantidade de etanol e isobutanol é retornada à coluna de cerveja 708. Uma corrente rica em isobutanol 732 que compreende uma pequena quantidade de água e etanol é alimentada na coluna de isobutanol 734. A coluna de isobutanol 734 é equipada com um refeedor 736 necessário para fornecer calor à coluna. A coluna de isobutanol 734 é equipada com uma quantidade suficiente de estágios teóricos para produzir uma corrente inferior de isobutanol/ água 738 e uma corrente azeótropa de etanol – água 740 que é retornada à coluna de

etanol 718. A corrente inferior de isobutanol/ água 738 (isto é, corrente de isobutanol aquosa) pode ser então utilizada como a corrente de alimentação em um recipiente de reação (não mostrado), em que o isobutanol aquoso é convertido cataliticamente em um produto de reação que compreende pelo menos um isoocteno.

Pelo menos um isoocteno recuperado pode ser ainda convertido em isooctanos, isooctanóis ou isooctil alquil éteres, que são combustíveis aditivos úteis. Os termos isooctanos e isooctanóis pretendem significar compostos de oito carbonos que possuem pelo menos um carbono secundário ou terciário. O termo isooctil alquil éter pretende significar um composto, a porção isooctil do qual contém oito carbonos, pelo menos um carbono do qual é um carbono secundário ou terciário.

Em uma realização da presente invenção, pelo menos um isoocteno é colocado em contato com pelo menos um catalisador de hidrogenação na presença de hidrogênio para produzir um produto de reação que compreende pelo menos um isooctano. Os solventes, catalisadores, equipamentos e procedimentos apropriados para a hidrogenação, em geral, podem ser encontrados em Augustine, R. L. (*Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Decker, Nova Iorque, 1996, seção 3); a hidrogenação pode ser realizada conforme exemplificado no pedido de patente US 2005/0054861, parágrafos 17 – 36). Em geral, a reação é realizada em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 300° C e em uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20 MPa. O componente principal do catalisador de hidrogenação pode ser selecionado a partir de metais do grupo que consiste em paládio, rutênio, rênio, ródio, irídio, platina, níquel, cobalto, cobre, ferro, ósmio; seus compostos e suas combinações. O catalisador pode ser com suporte ou sem suporte. Pelo menos um isooctano pode ser separado a partir do catalisador de hidrogenação por qualquer método apropriado, incluindo a

decantação. Pelo menos um isooctano pode então ser recuperado (por exemplo, se a reação não for terminada ou se um catalisador homogêneo for utilizado) a partir do produto da reação por destilação (vide, Seader, J. D., acima) para obter um isooctano recuperado e adicionado ao combustível de transporte. Alternativamente, o produto da reação por si pode ser adicionado a um combustível de transporte. Caso presente, os isooctenos não reagidos podem ser utilizados nas reações subseqüentes para produzir os isooctanos.

Em outra realização, pelo menos um isoocteno é colocado em contato com água na presença de pelo menos um catalisador ácido para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um isooctanol. A hidratação das olefinas é bem conhecida, e um método para realizar a hidratação utilizando um catalisador de zeólito é descrito na patente US 5.288.924 (coluna 3, linha 48 até coluna 7, linha 66), em que uma temperatura de cerca de 60° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 700 kPa a cerca de 24.500 kPa é utilizada. A proporção de água para olefina é de cerca de 0,05 a cerca de 30. Onde um catalisador sólido ácido é utilizado, tal como um zeólito, pelo menos um isooctanol pode ser separado de pelo menos um catalisador ácido por qualquer método apropriado, incluindo a decantação. Pelo menos um isooctanol pode então ser recuperado a partir do produto da reação por destilação, (vide Seader, J. D., acima) para obter um isooctanol recuperado e adicionado ao combustível de transporte. Alternativamente, o produto da reação por si pode ser adicionado a um combustível de transporte. Os isooctenos não reagidos, se presente, podem ser utilizados nas reações subseqüentes para produzir isooctanóis.

Ainda, em outra realização, pelo menos um isoocteno é colocado em contato com pelo menos um catalisador ácido na presença de pelo menos um álcool de cadeia linear ou ramificado C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> para produzir um produto da reação que compreende pelo menos um isooctil alquil éter. Um técnico no

assunto irá reconhecer que os alcoóis  $C_1$  e  $C_2$  não podem ser ramificados. A reação de eterificação é descrita por Stüwe, A., et al., (*Synthesis of MTBE and TAME and related reactions*, seções 3.11, em *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 4, (Ertl, G., Knözinger, H., e Weitkamp, J. (eds), 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemanha)) para a produção de metil-*t*-butil éter. A reação de eterificação é, em geral, realizada em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 200° C em uma pressão de cerca de 0,1 a cerca de 20,7 MPa. Os catalisadores ácidos apropriados incluem, mas não estão limitados a, resinas de troca iônica ácidas. Onde um catalisador ácido sólido é utilizado, tal como uma resina de troca iônica, pelo menos um isooctil alquil éter pode ser separado de pelo menos um catalisador ácido por qualquer método apropriado, incluindo a decantação. Pelo menos um isooctil alquil éter pode, então, ser recuperado a partir do produto da reação por destilação (vide, Seader, J. D., acima) para obter um isooctil alquil éter recuperado, e adicionado a um combustível de transporte. Se presente, os isooctenos não reagidos podem ser utilizados em reações subseqüentes para produzir o isooctil alquil éteres.

De acordo com as realizações descritas acima, os isooctenos produzidos pela reação do isobutanol aquoso com pelo menos um catalisador ácido são primeiro recuperados a partir do produto da reação antes de serem convertidos a compostos úteis em combustíveis de transporte. Entretanto, conforme descrito nas seguintes realizações, o produto da reação que compreende os isooctenos também pode ser utilizado nas reações subseqüentes sem primeiro recuperar ditos isooctenos.

Portanto, uma realização alternativa da presente invenção é um processo para a fabricação de pelo menos um isoocteno, que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o isobutanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o isobutanol) com o pelo menos um catalisador ácido em uma

temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende, pelo menos, um isoocteno;

(b) colocar em contato dito primeiro produto da reação com hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um isooctano; e

(c) recuperar pelo menos um isooctano do segundo produto de reação para produzir um isooctano recuperado.

Pelo menos um isooctano recuperado pode, então, ser adicionado a um combustível de transporte.

Outra realização alternativa da presente invenção é um processo para a fabricação de pelo menos um isooctanol, que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o isobutanol e pelo menos cerca de 5% de água (em peso com relação ao peso da água mais o isobutanol) com o pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende, pelo menos, um isoocteno;

(b) colocar em contato dito primeiro produto da reação com água e pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um isooctanol; e

(c) opcionalmente, recuperar pelo menos um isooctanol do segundo produto de reação para produzir um isooctanol recuperado.

O terceiro produto da reação ou pelo menos um isooctano recuperado pode ser então adicionado ao combustível de transporte.

#### **MÉTODOS GERAIS E MATERIAIS**

Nos seguintes exemplos, "C" é graus centígrados, "mg" é

miligrama; “mL” é mililitro; “MPa” é mega Pascal; “% em peso” é porcentagem em peso; “GC/MS” é cromatografia a gás/ espectrometria de massa.

O Amberlyst® (fabricado pela Rohm and Haas, Philadelphia, PA, EUA), o isobutanol e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram obtidos pela Alfa Aesar (Ward Hill, MA); o  
5 CBV-3020E foi obtido pela PQ Corporation (Berwyn, PA, EUA); 13% de Nafion®/SiO<sub>2</sub> pode ser obtido pela Engelhard; e o H-Mordenite pode ser obtido pela Zeolyst Intl. (Valley Forge, PA).

#### **PROCEDIMENTO GERAL PARA A CONVERSÃO DO ISOBUTANOL EM ISOCTENOS**

Uma mistura do isobutanol, água e do catalisador estava contido  
10 em um frasco de 2 mL equipado com uma barra de agitação magnética. O frasco foi selado com uma tampa de soro perfurada com uma agulha para facilitar a troca gasosa. O frasco foi colocado em um aquecedor em bloco fechado em um recipiente de pressão. O recipiente foi purgado com nitrogênio e a pressão foi estabelecida em 6,9 MPa. O bloco foi trazido para a  
15 temperatura indicada e controlado naquela temperatura pelo tempo indicado. Após o resfriamento e a ventilação, os conteúdos do frasco foram analisados pela GC/MS utilizando uma coluna capilar (um (a) CP-Wax 58 [Varian; Palo Alto, CA], 25 m X 0,25 mm, 45 C/ 6 min, 10 C/ min até 200 C, 200 C /10 min, ou  
20 (b) DB-1701 [J&W (disponível pela Agilent; Palo Alto, CA)], 30 m X 0,25 mm, 50 C/ 10 min, 10 C/ min até 250 C, 250 C/ 2 min).

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

#### **EXEMPLOS**

##### **EXEMPLOS DE 1 A 5**

#### **25 REAÇÃO DO ISOBUTANOL (ISO-BUOH) COM UM CATALISADOR ÁCIDO PARA PRODUZIR OS ISOCTENOS**

As matérias-primas eram 85% em peso de isobutanol/ 15% em peso de água. Abreviações: Pres é pressão; conv é conversão; sel é

seletividade.

**TABELA 1**

Ex. N°	Catalisador	Carga de catalisador (mg)	Tempo (h)	Temp (C)	Pressão de N <sub>2</sub> (MPa)	iso-BuOH % de conv	Isooctenos % de sel
1	Amberlyst® 15	107	2	200	6,6	53,5	54,1
2	13% de Nafion®/ SiO <sub>2</sub>	119	2	200	6,6	4,0	2,2
3	CBV-3020E	102	2	200	6,6	49,8	45,6
4	H-Mordenite	103	2	200	6,6	47,0	42,7
5	Ácido sulfúrico	54	2	200	6,6	96,3	61,3

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

### REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM ISOCTENO, que compreende colocar em contato um reagente que compreende o isobutanol e pelo menos 5% de água (em peso com relação do peso da água mais o isobutanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um produto da reação que compreende, pelo menos, um isoocteno, e recuperar pelo menos um isoocteno de dito produto da reação para obter pelo menos um isoocteno recuperado.
2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que dito reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.
3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que o dito reagente é obtido ao submeter o caldo de fermentação a um processo de refinamento que compreende pelo menos uma etapa selecionada a partir do grupo que consiste em pervaporação, remoção do gás, adsorção, extração líquido-líquido e destilação.
4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, em que dita destilação produz uma fase vapor da que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 33% (em peso com relação ao peso da água mais o isobutanol), e em que a fase vapor é utilizada como o reagente.
5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1 ou 4, em que pelo menos um catalisador ácido é um catalisador heterogêneo, e a temperatura e a pressão são selecionados de modo a manter o reagente e o produto da reação na fase vapor.
6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, em que dita destilação produz uma fase vapor, em que a fase vapor é condensada para produzir uma fase líquida rica em isobutanol que possui uma concentração de água de pelo menos cerca de 16% (em peso com relação ao peso da água

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

7. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, compreendendo pelo menos um isooctano, que compreende colocar em contato um reagente que compreende o isobutanol e pelo menos 5% de água (em peso com relação do peso da água mais o isobutanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende, pelo menos, um isoocteno, e recuperar pelo menos um isoocteno de dito produto da reação para obter pelo menos um isoocteno recuperado, e

(a) colocar em contato pelo menos um isoocteno recuperado com o hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um isooctano; e

(b) recuperar opcionalmente pelo menos um isooctano do produto de reação para obter pelo menos um isooctano recuperado.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

9. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isooctanol, que compreende colocar em contato um reagente que compreende o isobutanol e pelo menos 5% de água (em peso com relação do peso da água mais o isobutanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende, pelo menos, um isoocteno, e recuperar pelo menos um isoocteno de dito primeiro produto da

reação para obter pelo menos um isoocteno recuperado, e

(a) colocar em contato pelo menos um isoocteno recuperado com água e pelo menos um catalisador ácido para produzir dito produto da reação que compreende pelo menos um isooctanol; e

5 (b) recuperar opcionalmente pelo menos um isooctanol do produto de reação para obter pelo menos um isooctanol recuperado.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

11. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO  
10 DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um isooctil alquil éter, que compreende colocar em contato um reagente que compreende o isobutanol e pelo menos 5% de água (em peso com relação do peso da água mais o isobutanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca  
15 de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende, pelo menos, um isoocteno, e recuperar pelo menos um isoocteno de dito primeiro produto da reação para obter pelo menos um isoocteno recuperado, e

(a) colocar em contato pelo menos um isoocteno recuperado com pelo menos um álcool C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> de cadeia linear ou ramificada e pelo menos um  
20 catalisador ácido para produzir dito produto da reação que compreende pelo menos um isooctil alquil éter; e

(b) recuperar opcionalmente pelo menos um isooctil alquil éter do produto de reação para obter pelo menos um isooctil alquil éter recuperado.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, em que o  
25 reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

13. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM ISOCTANO, que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o isobutanol

e pelo menos 5% de água (em peso com relação do peso da água mais o isobutanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende,  
5 pelo menos, um isoocteno,

(b) colocar em contato dito primeiro produto da reação com hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um isooctanol; e

10 (c) recuperar pelo menos um isooctano do segundo produto de reação para produzir pelo menos um isooctano recuperado.

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

15 15. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM ISOOCCTANO, que compreende:

(a) colocar em contato um reagente que compreende o isobutanol e pelo menos 5% de água (em peso com relação do peso da água mais o isobutanol) com pelo menos um catalisador ácido em uma temperatura de cerca de 50° C a cerca de 450° C e uma pressão de cerca de 0,1 MPa a cerca  
20 de 20,7 MPa para produzir um primeiro produto da reação que compreende, pelo menos, um isoocteno,

(b) colocar em contato dito primeiro produto da reação com água e pelo menos um catalisador ácido para produzir um segundo produto da reação que compreende pelo menos um isooctanol; e

25 (c) recuperar opcionalmente pelo menos um isooctanol do segundo produto de reação para obter pelo menos um isooctanol recuperado.

16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 15, em que o reagente é obtido a partir do caldo de fermentação.

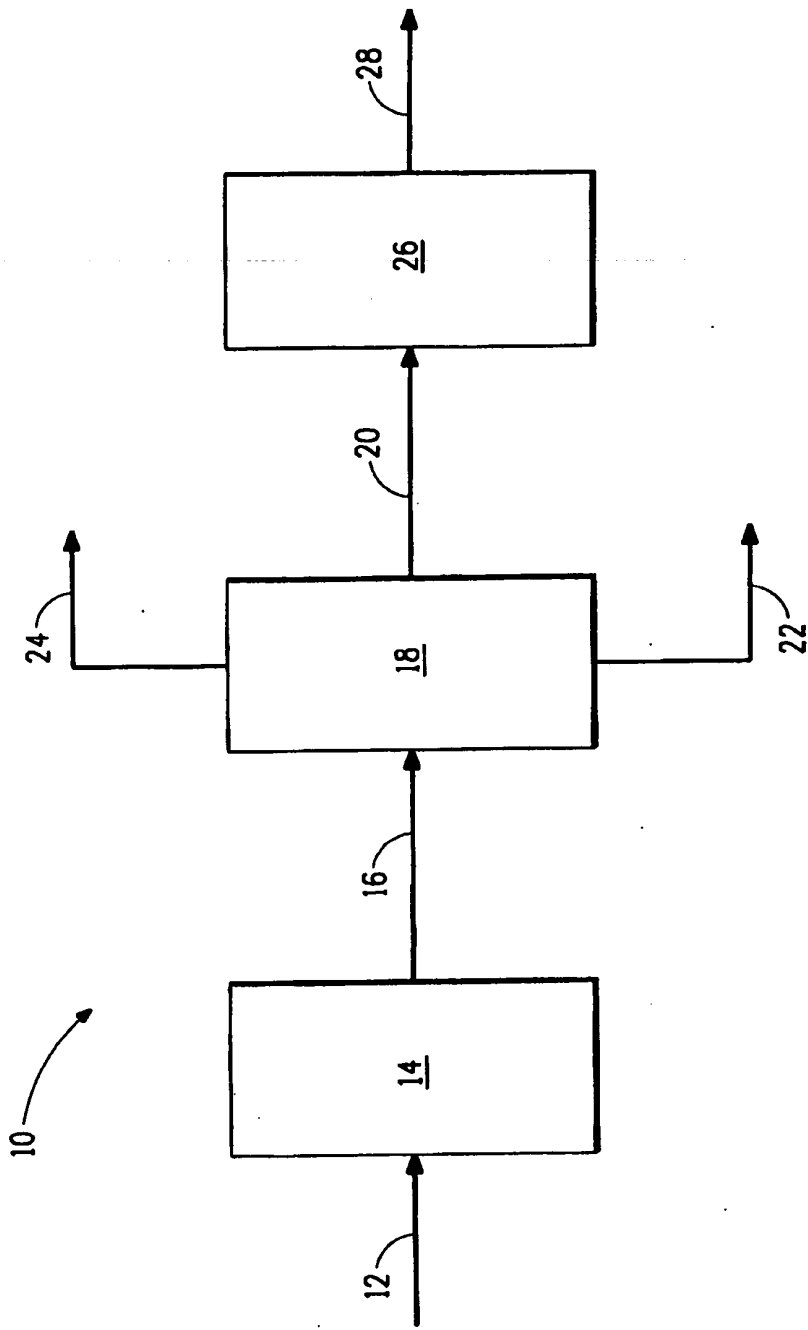


Fig. 1

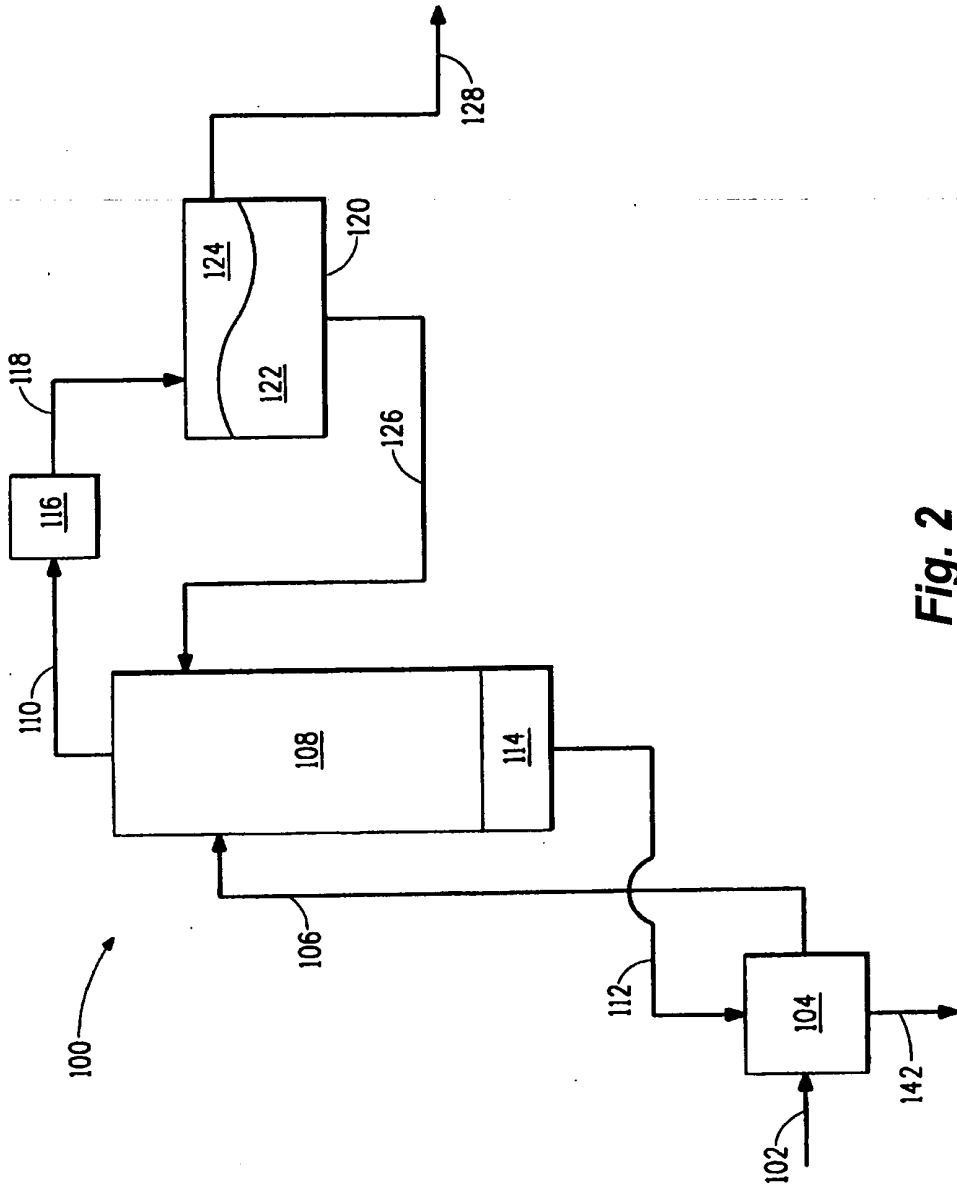


Fig. 2

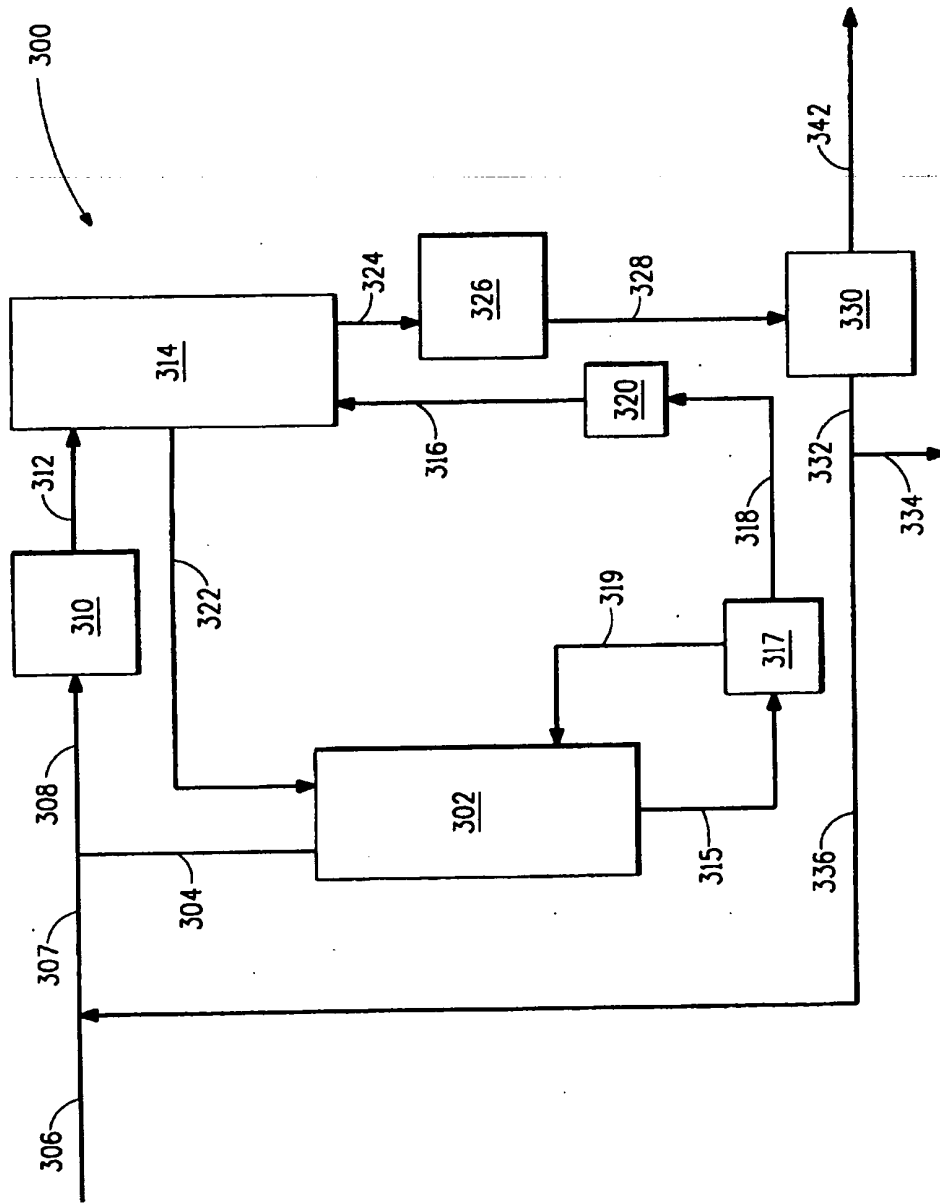


Fig. 3

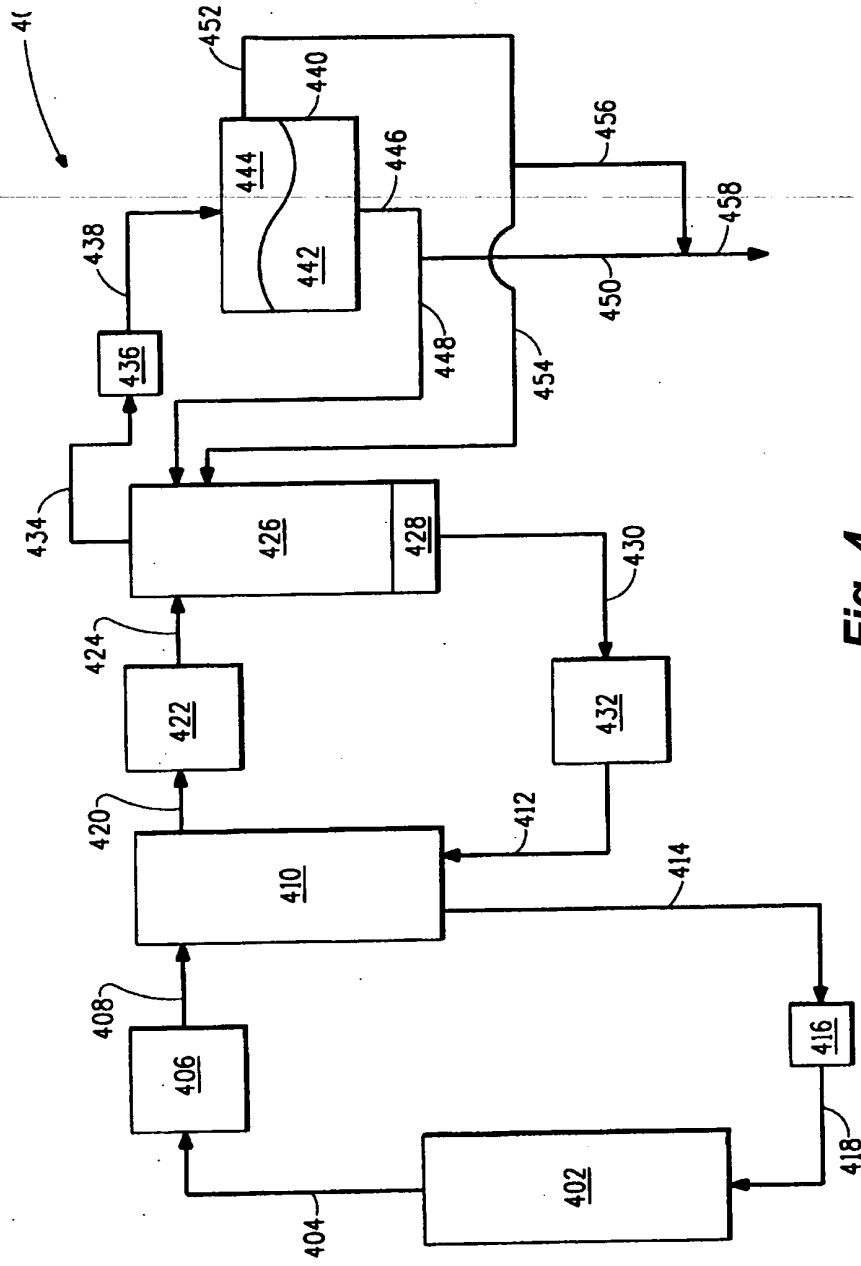


Fig. 4

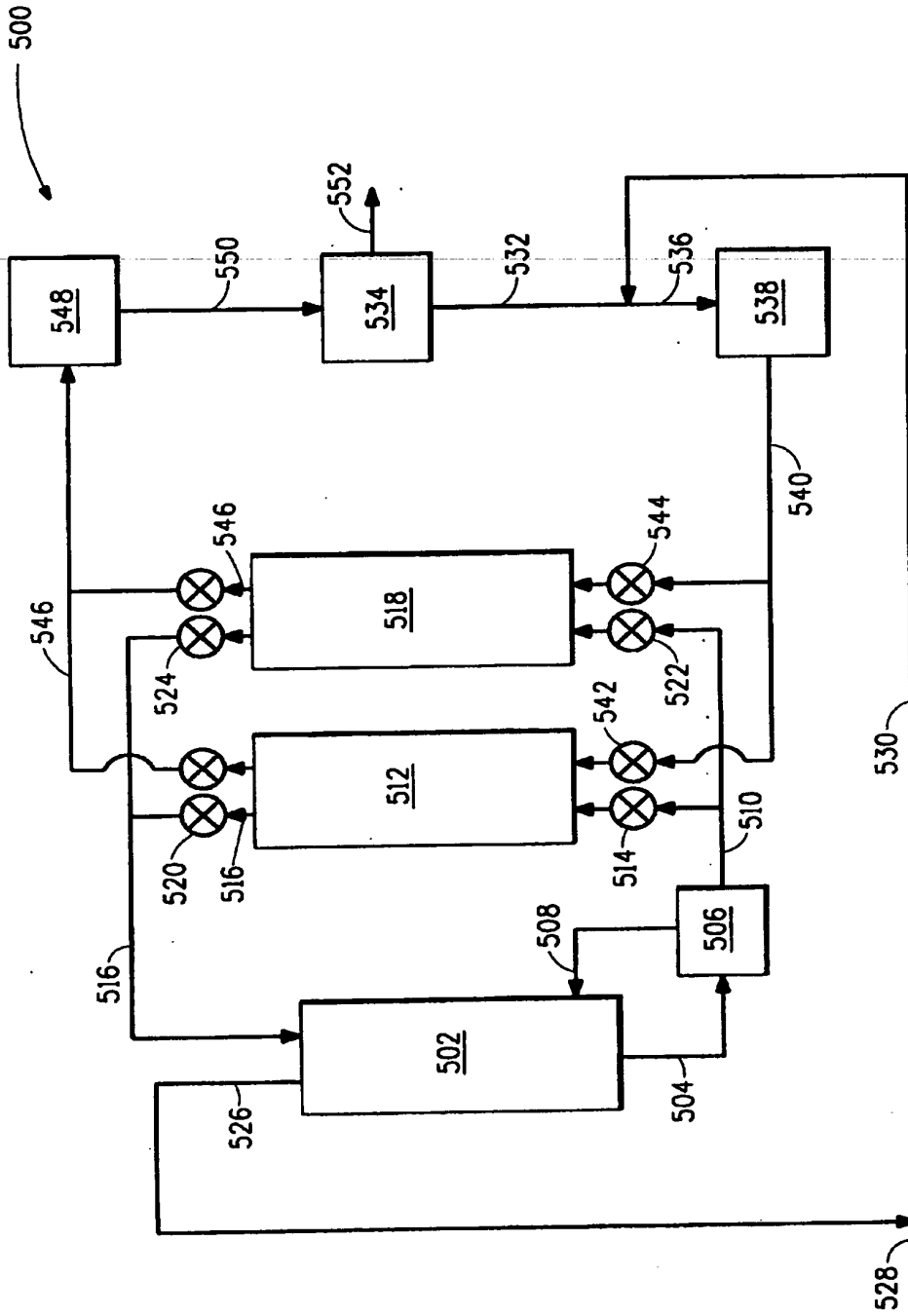


Fig. 5

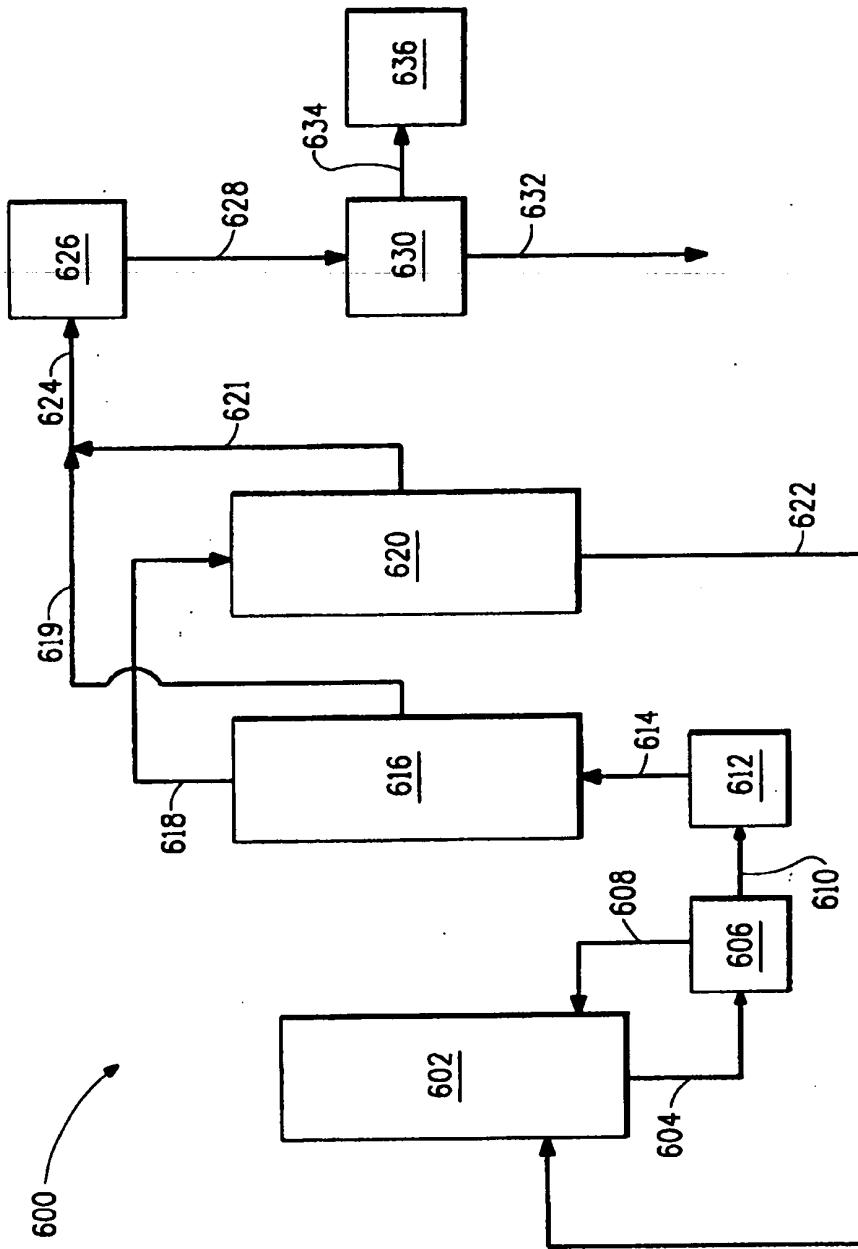


Fig. 6

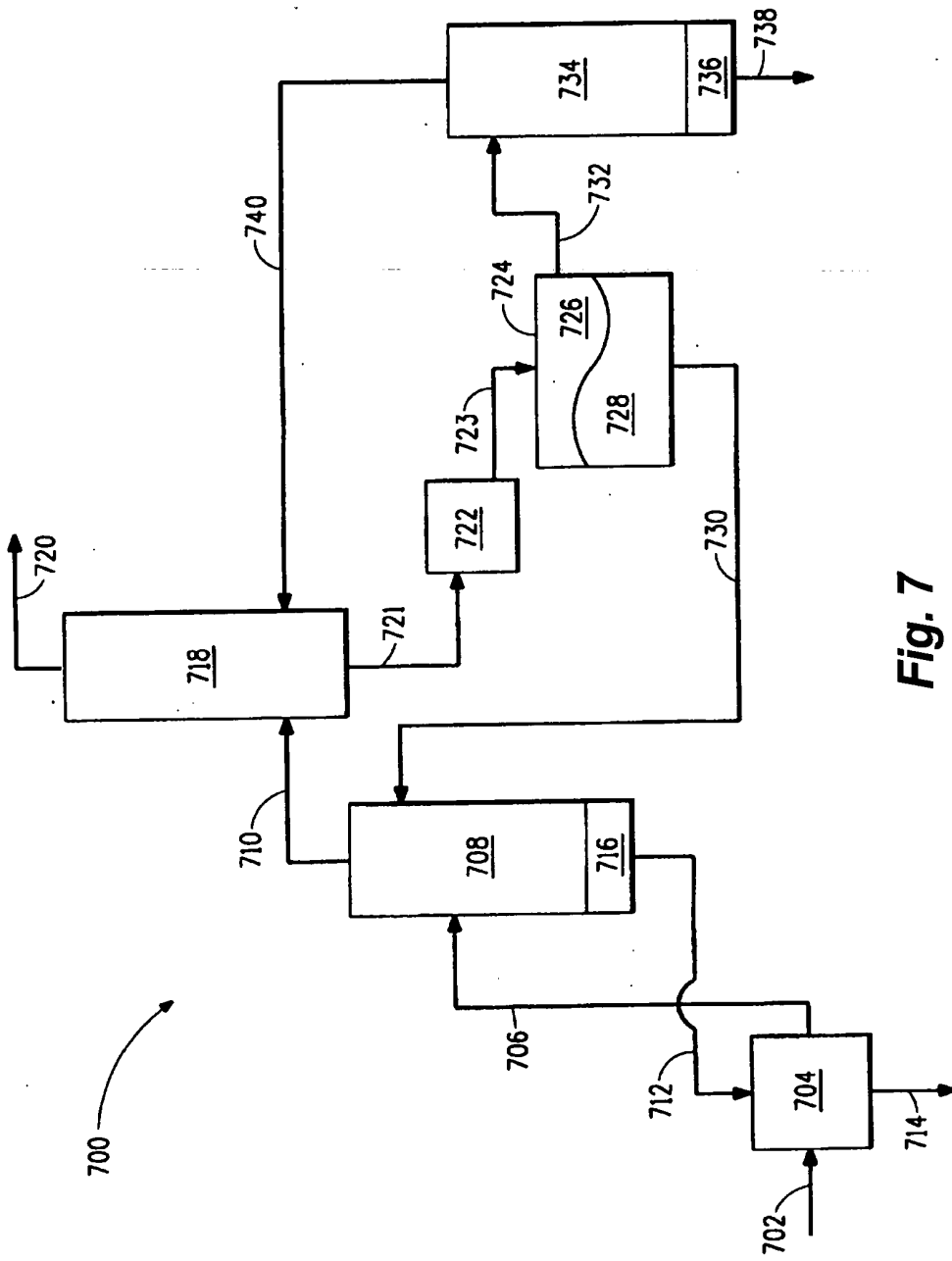


Fig. 7

**RESUMO****“PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PELO MENOS UM ISOCTENO,  
UM PRODUTO DE REAÇÃO E DE PELO MENOS UM ISOCTANO”**

A presente invenção se refere a um processo catalítico para a  
5 fabricação de isooctenos utilizando um reagente que compreende o isobutanol  
e a água. Os isooctenos assim produzidos são úteis para a produção de  
aditivos de combustíveis.