

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

Processo de Produção e Purificação de Compostos Oxigenados

Campo da Invenção

5 A presente invenção está relacionada ao processo de produção de éteres de alto peso molecular oriundos de biomassa. Mais especificamente, a presente invenção se relaciona a um método de obtenção de éteres de alto peso molecular, para aplicação em formulações de combustíveis para motores de combustão interna, a fim de aumentar a eficiência térmica e a redução da
10 formação de contaminantes atmosféricos. A presente invenção também está relacionada a um processo de purificação do produto obtido.

Antecedentes da Invenção

Os éteres são compostos orgânicos caracterizados pela presença de um
15 átomo de oxigênio entre dois carbonos da cadeia. Podem ser formados pela desidratação intramolecular de álcoois, e apresentam a fórmula genérica R-O-R', onde R e R' são radicais orgânicos (alquila ou arila).

As pressões ambientais e as regulamentações internacionais sobre a conservação do meio ambiente forçaram o uso de gasolinas sem chumbo. Os
20 aditivos oxigenados são, em regra, a alternativa mais viável e a que tem sido escolhida, uma vez que garantem uma redução significativa das emissões, além de permitirem o uso de catalisadores para a conversão dos hidrocarbonetos não convertidos no motor, que seriam envenenados pelos aditivos com chumbo.

25 Inicialmente, nos Estados Unidos e na Europa, os automóveis foram equipados com um conversor catalítico para minimizar as emissões de monóxido de carbono. Para utilização deste catalisador, tornou-se necessário diminuir os níveis de chumbo na gasolina, pois ele atuava como envenenador neste catalisador de platina. Logo depois, foram feitas restrições diretas ao uso
30 do chumbo-tetraetila na gasolina, por problemas ambientais do próprio chumbo. Para compensar a proibição do chumbo-tetraetila, utilizado na gasolina como promotor de octanagem, foram feitas várias modificações na formulação da gasolina.

Atualmente, os principais compostos oxigenados utilizados como aditivos da gasolina são o etanol, o metanol, o MTBE, o TAME (éter t-amil-metílico), o ETBE (éter etil-t-butílico) e o TBA (t-butanol). Razões técnicas, somadas ao fato de oferta de matéria-prima, fizeram do MTBE o promotor de octanagem mais utilizado na gasolina na última década.

O MTBE é geralmente produzido pela eterificação do isobuteno com metanol. O isobuteno é gerado em unidades de pirólise de nafta e em unidades de FCC, mas esta produção não é suficiente para atender a demanda de MTBE. Rotas como a isomerização de n-butanos a isobutano seguida de desidrogenação e a isomerização de n-butenos estão sendo estudadas como forma de incrementar a produção de isobuteno.

A isomerização de n-butenos tem sido a rota preferida na ampliação da produção de MTBE, pois as unidades de MTBE têm como refinado uma corrente de n-butenos. O isobuteno também é matéria-prima do TBA (álcool t-butílico) que também é utilizado na gasolina. Recentemente, surgiram preocupações quanto à contaminação do solo e das águas subterrâneas com MTBE e, em alguns locais, já está em andamento uma política de revisão do uso deste aditivo, o que poderia resultar em menor demanda de isobuteno. Entretanto, acredita-se que eventuais restrições ao uso do MTBE serão compensadas, do ponto de vista de demanda de isobutenos, pelo maior uso desses na síntese de octenos ramificados, sabidamente possuidores de excelentes características de octanagem e cujo emprego como aditivos na gasolina vem sendo estimulado.

Os éteres apresentam algumas vantagens ambientais sobre os álcoois pelo fato de possuírem baixa solubilidade na água, diminuindo a permeabilidade dos hidrocarbonetos no solo. Outro fato importante a salientar é que a utilização dos éteres na formulação de gasolinas diminui a pressão de vapor reduzindo a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC's) ao contrário dos álcoois que aumentam a pressão de vapor e conseqüentemente a emissão dos VOC's.

Dentre os éteres, o MTBE, também conhecido como éter metílico terc-butílico, e seus similares foram os que mais se destacaram, apresentando

olefínicos contendo de 5 a 8 átomos de carbono. Esse combustível é produzido por um processo de eterificação das olefinas da mistura de hidrocarbonetos, utilizando-se pelo menos um álcool contendo de 1 a 4 átomos de carbono. Em seguida, há uma etapa de lavagem com água do produto contendo éter.

5 O pedido internacional WO 01/07539 está relacionado à utilização de éteres de baixa solubilidade em água para utilização como compostos oxigenados em combustíveis líquidos, incluindo gasolina automotiva, diesel e combustível de aviação. Essa invenção proporciona um combustível compreendendo um éter com solubilidade em água menor que 3,00 mg/l a
10 20°C, além do processo para sua produção e para a produção de outros hidrocarbonetos. O processo consiste na oligomerização de olefinas C2, C3, C4 e/ou C5 para formar um produto oligomerizado, e sem seguida pelo menos uma parte desse produto é submetido a eterificação com metanol ou etanol.

O pedido internacional WO 94/10107 descreve um processo de
15 conversão de biomassa para reformulação de componentes da gasolina compreendendo éteres, álcoois e misturas dos mesmos. Esse processo compreende a alimentação de um reator com biomassa, com o auxílio de um gás carreador, ocorrendo pirólise. Em seguida, ocorre o craqueamento catalítico do vapor pirolisado e condensação de frações de subprodutos
20 aromáticos, além da alquilação catalítica do benzeno ainda presente após a condensação. Há então a oligomerização catalítica do etileno e propileno em olefinas maiores, e a isomerização dessas olefinas em iso-olefinas reativas. Essas iso-olefinas reativas são então reagidas em presença de um catalisador com um álcool para formar éteres ou com água para formar álcoois.

25 Há muitas referências que tratam sobre a síntese de compostos oxigenados (MTBE, ETBE, TAEE, TAME), inclusive seu efeito quando utilizado nas formulações em gasolinas automotivas. No entanto não foram encontradas referências sobre a síntese, purificação e utilização do éter isoamílico, a partir do óleo fusel.

30 A grande vantagem técnica da produção de éteres a partir do corte de olefinas C5 juntamente com o óleo fusel é a obtenção de compostos oxigenados, semi-renováveis, para utilização em formulações de combustíveis.

Neste processo se obtém produtos de elevado valor agregado, para exploração industrial, a partir de matérias-primas que não são devidamente aproveitadas.

A inovação deste invento se dá a partir da possibilidade de se obter compostos bio-renováveis para formulação de gasolinas de alto desempenho, sintetizando éteres a partir do óleo fusel.

Sumário da Invenção

As pressões ambientais e as regulamentações internacionais sobre a conservação do meio ambiente forçaram o uso de gasolinas sem chumbo. Os aditivos oxigenados são, em regra, a alternativa mais viável, uma vez que garantem uma redução significativa das emissões, além de permitirem o uso de catalisadores para a conversão dos hidrocarbonetos não convertidos no motor, que seriam envenenados pelos aditivos com chumbo. Dessa forma, é um dos objetos da presente invenção proporcionar um processo de produção e recuperação de compostos oxigenados, semi-renováveis, para utilização em formulações de combustíveis. Neste processo se obtém produtos de elevado valor agregado, para exploração industrial, a partir de matérias-primas que não são devidamente aproveitadas.

Estes e outros objetos da presente invenção serão melhor compreendidos e valorizados a partir da descrição detalhada da invenção e das reivindicações anexas.

Breve Descrição das Figuras

A **Figura 1** apresenta o diagrama do processo de produção e purificação dos éteres, compreendendo como principais equipamentos de processo dois reatores de leito fixo e 5 colunas fracionadoras, para purificação do produto obtido.

Descrição Detalhada da Invenção

Os éteres de alto peso molecular são sintetizados e purificados utilizando reatores de leito fixo, em fluxo. Os reagentes utilizados são o óleo fusel, juntamente com os isoamilenos (2-metilbuteno-1 e 2-metilbuteno-2), presentes no corte de olefinas C5. Como catalisador, utiliza-se uma resina de

intercâmbio iônico ácida. O óleo fusel é constituído de 40 a 80% de álcool isoamílico e 5 a 20% de álcool isobutílico, os demais compostos não são considerados reativos na reação. A carga de hidrocarbonetos do corte C5 contém entre 15 a 30% de isoamilenos reativos (2-metilbuteno-1 e 2-metilbuteno-2).

A produção dos éteres se dá a partir da reação dos isoamilenos reativos do corte C5 com os álcoois isoamílico e isobutílico, presentes na composição do óleo fusel. O fluxo dos reagentes para o sistema reacional é ajustado a fim de obter a velocidade espacial desejada. A temperatura do leito catalítico é controlada em função da temperatura da carga para o sistema reacional, de modo que na saída do reator se obtenha as condições próximas do equilíbrio. O sistema reacional opera na pressão de 5 bar para garantir que a reação ocorra em fase líquida. Nestas condições, obtém-se 40% de conversão dos isoamilenos da carga por passe reacional.

O diagrama do processo de produção dos éteres encontra-se representado na Figura 1. Segundo este modelo, a conversão da reação é avaliada em função da temperatura da reação (45-70°C) e relação molar da carga (0,8 a 1,3). Nestas condições, trabalha-se com uma velocidade espacial fixa de 0,5 h⁻¹. Os resultados indicam que o produto com a composição mais próxima do éter desejado (C₅-O-C₅) é favorecido nas temperaturas de reação entre 50 e 55 °C e relação molar (RM) estequiométrica, visto que nestas condições a formação de produtos secundários é menor.

Neste modelo, o sistema reacional é constituído de dois estágios reacionais, com dois reatores tubulares. O primeiro é alimentado com a carga (óleo fusel e a mistura de hidrocarbonetos C₅) e o segundo é alimentado com o produto fracionado na primeira coluna de destilação juntamente com óleo fusel, cujo volume é calculado para a relação molar desejada. Ambos reatores operam sob pressão de 5 bar.

A corrente rica nos produtos resultantes do primeiro estágio reacional é encaminhada para uma coluna fracionadora, sendo eliminado os compostos leves no topo (hidrocarbonetos C₅ inertes na reação) e no fundo da coluna são recolhidos os éteres, juntamente com os álcoois não reagidos.

O topo da primeira coluna juntamente com o óleo fusel (cujo volume é corrigido para obter a relação molar desejada) alimentam o segundo estágio reacional. O efluente do segundo reator é carga para a segunda coluna de destilação. Dos produtos fracionados nesta coluna, são recolhidos no topo os hidrocarbonetos leves, sendo estes aproveitados no “pool” de gasolinas e os produtos do fundo (com temperatura de ebulição de 125°C), somados ao efluente da primeira coluna, são retificados em uma terceira coluna fracionadora, no qual os produtos do topo e do fundo são novamente processados (nas colunas 4 e 5).

Os álcoois obtidos no topo da quarta coluna ($C_4\text{-OH} + C_5\text{-OH}$), na temperatura de aproximadamente 131°C, são reciclados no processo, sendo, portanto, utilizados como carga para o primeiro ou para o segundo reator. O efluente da coluna, obtido na temperatura de 145°C, corresponde ao éter ($C_4\text{-O-C}_5$) produzido a partir dos álcoois isoamílico e isobutílico da carga do óleo fusel.

O produto do topo da quinta coluna corresponde a um éter ($C_5\text{-O-C}_5$), denominado di-TAE (di-terc-amil etil éter), com ponto de ebulição de 160 °C. Este produto pode ser utilizado na formulação de gasolinas especiais. No fundo da coluna se obtém uma corrente de produtos com faixa de destilação entre 180 a 260 °C, os quais podem ser aproveitados no “pool” do óleo diesel.

A inovação deste invento se dá a partir da possibilidade de se obter compostos bio-renováveis para formulação de gasolinas de alto desempenho, sintetizando éteres a partir do óleo fusel.

Uma grande vantagem da produção de éteres a partir do corte de olefinas C5 juntamente com o óleo fusel é a obtenção de compostos oxigenados, semi-renováveis, para utilização em formulações de combustíveis. Neste processo se obtém produtos de elevado valor agregado, para exploração industrial, a partir de matérias-primas que não são devidamente aproveitadas.

Na indústria petroquímica, os produtos do corte C5, constituídos basicamente de olefinas, são aproveitados na formulação de gasolinas, no entanto, estes produtos, por apresentarem baixa octanagem e elevada formação de goma, diminuem a qualidade do combustível.

O óleo fusel é a fração menos volátil obtida durante a produção do álcool combustível. A produção média deste produto é estimada em 2,5L para 1.000L de álcool. No entanto, considerando que anualmente no Brasil são produzidos aproximadamente 15 bilhões de etanol, tem-se uma quantidade de 37,5 milhões de litros de óleo fusel. Entretanto, apesar de o óleo fusel constituir um dos principais subprodutos da redestilação do álcool, ainda não é devidamente aproveitado pelas usinas.

Portanto, a produção destes éteres, aproveita matérias-primas de baixo valor comercial da indústria petroquímica e alcooleira e desenvolve tecnologia para a exploração industrial de produtos oxigenados para possível utilização como combustível em motores de combustão interna.

Os éteres produzidos poderão ser utilizados como aditivos em formulações com gasolinas tipo eurosuper, bem como em formulações de gasolinas especiais destinadas a exportação. Devido a necessidade de atender o protocolo de kioto, é conhecido que a partir de 2007 as gasolinas européias e de Fórmula 1 devem utilizar combustíveis amigáveis (biofuel), com uma parcela de compostos derivados da biomassa, desta forma, a produção destes éteres poderá vir a atender o mercado europeu.

A fração de compostos com alto peso molecular e alto ponto de ebulição (180°C a 260 °C), produzidos no processo de produção dos éteres, poderá ser utilizada na formulação do diesel.

Os versados na arte valorizarão imediatamente os importantes benefícios decorrentes do uso da presente invenção. Variações na forma de concretizar o conceito inventivo aqui exemplificado devem ser compreendidas como dentro do espírito da invenção e das reivindicações anexas.

Reivindicações

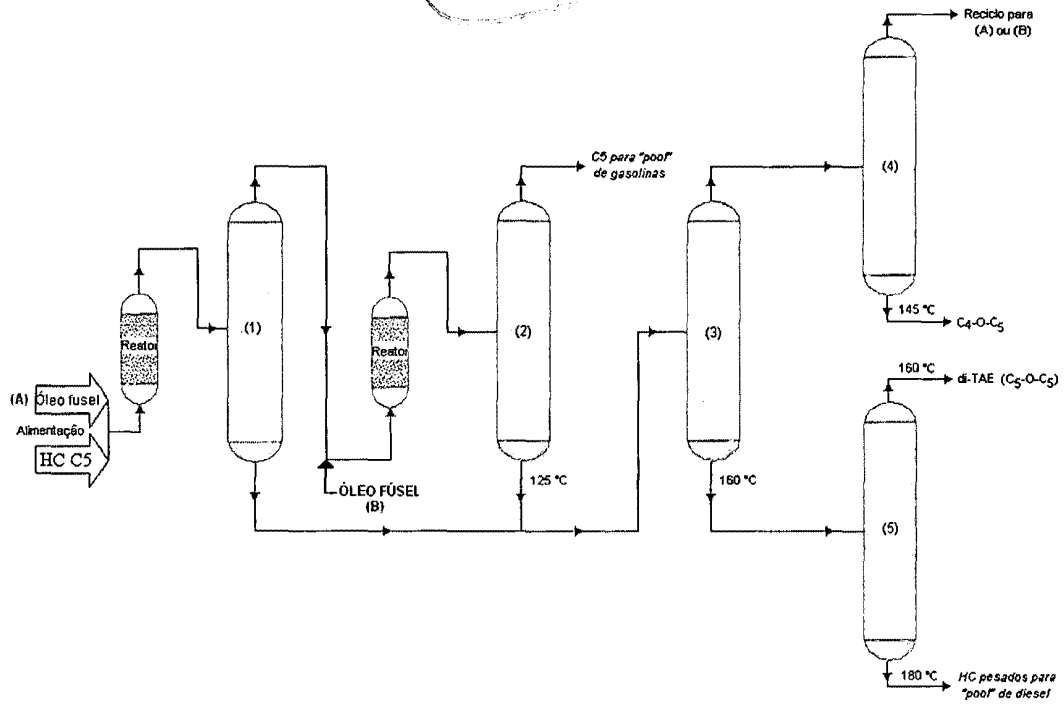
Processo de Produção e Purificação de Compostos Oxigenados

- 5 1. Processo de Produção e purificação de compostos oxigenados **caracterizado por** compreender a reação de isoamilenos com os álcoois isoamílico e/ou isobutílico, em presença de catalisador.
- 10 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** o referido catalisador ser uma resina de intercâmbio iônico ácida.
- 15 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** os referidos isoamilenos serem provenientes do corte de olefinas de 5 carbonos.
- 20 4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** os referidos álcoois isoamílico e/ou isobutílico serem provenientes do óleo fusel.
- 25 5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** o sistema reacional operar sob uma pressão preferencial de 5 bar.
- 30 6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** a reação ser realizada na faixa de temperatura de 45°C a 70°C, preferencialmente de 50°C a 55°C.
7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender a utilização de uma ou mais colunas fracionadoras para purificação do produto obtido.
8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** compreender a utilização de um ou mais reatores tubulares.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender a recuperação de reagentes não reagidos no processo.
- 5 10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** compreender a obtenção de compostos bio-renováveis, preferencialmente éteres, para serem utilizados em formulações de combustíveis.
- 10 11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** produzir compostos bio-renováveis para utilização na formulação de gasolinas de alto desempenho.

Figuras

Figura 1



Resumo

Processo de Produção e Purificação de Compostos Oxigenados

A presente invenção está relacionada ao processo de produção de
5 compostos oxigenados oriundos de biomassa. Mais especificamente, a
presente invenção se relaciona a um método de obtenção de éteres de alto
peso molecular, para aplicação em formulações de combustíveis para motores
de combustão interna, a fim de aumentar a eficiência térmica e a redução da
10 formação de contaminantes atmosféricos. A presente invenção também está
relacionada a um processo de purificação do produto obtido.