



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

(11) PI 0620188-1 B1

(22) Data do Depósito: 07/12/2006

(45) Data de Concessão: 30/08/2016



(54) Título: PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE UM COMPONENTE DE COMBUSTÍVEL DESTILADO OU UM COMPONENTE DE LUBRIFICANTE E PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL OU LUBRIFICANTE

(51) Int.Cl.: C07C 2/58; C07C 2/60

(30) Prioridade Unionista: 20/12/2005 US 11/316628

(73) Titular(es): CHEVRON U.S.A INC.

(72) Inventor(es): SALEH ELOMARI, RUSSELL KRUG

5

-10

15

20

25

hidrogenar as olefinas de um modo tão completo quanto possível, ao mesmo tempo em que são minimizados quaisquer hidrocraqueamentos ou hidrodessalquilação. Isto é inerentemente difícil e tende a constituir um comprometimento.

5 O hidrocraqueamento de um material de hidrocarboneto ligeiramente ramificado pode também conduzir a uma menor ramificação. O craqueamento tende a ser favorecido nos centros terciários e secundários. Por exemplo, um hidrocarboneto ramificado pode ser craqueado em um centro secundário, formando duas ou mais moléculas lineares, o que é também, de
10 um modo direcional, indesejável.

Potencialmente, sistemas de catalisador líquidos iônicos podem ser usados para a oligomerização de olefinas, tais que alfa olefinas normais, de modo a produzir oligômeros de olefina. Uma patente, que descreve o uso de um catalisador líquido iônico para produzir polialfaolefinas
15 é a US 6.395.948, que é incorporada a esta, a título referencial, em sua totalidade. Um pedido publicado, que expõe um processo para a oligomerização de alfa olefinas em líquidos iônicos, é o da EP 791. 643.

Sistemas de catalisador líquidos iônicos foram também usados para reações de alquilação de isoparafina- olefina. As patentes, que expõem
20 um processo para a alquilação de isoparafinas por olefinas, são as US 5.750. 455 e US 6.028.024.

Seria desejável que houvesse um processo para a produção de um lubrificante ou de materiais de partida de lubrificante com um baixo grau de insaturação (baixa concentração de ligações duplas), deste modo reduzindo
25 a necessidade quanto à hidrogenação exaustiva, ao mesmo tempo em que é mantido ou de modo mais preferido aumentando, o peso molecular médio e a ramificação do material, ao mesmo tempo em que são também aumentadas as propriedades lubrificantes do produto. A presente invenção provê um novo processo e uma nova composição, que apresenta justamente tais

características desejadas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção provê um processo para a produção de um componente de lubrificante ou combustível através da oligomerização de olefinas , de modo a produzir oligômeros da faixa de comprimento de cadeia desejada e através da alquilação de um oligômero de olefina com uma isoparafina , de modo a “capear” (alquilar) pelo menos uma porção das ligações duplas remanescentes dos oligômeros de olefina.

10 Uma modalidade particular da presente invenção provê um processo para produzir um componente de combustível destilado ou um componente de lubrificante, que compreende contatar uma corrente, que compreende uma ou mais olefinas e uma corrente, que compreende uma ou mais isoparafinas, com um catalisador, que compreende um líquido iônico de cloroaluminato ácido, na presença de um ácido de Brönsted, de modo a
15 formar um produto oligomérico alquilado , tendo um Número de Bromo inferior a 4.

Em uma outra modalidade da presente invenção, é exposto um processo para produzir um combustível ou lubrificante, que compreende, passar uma mistura compreendendo olefinas e uma isoparafina a uma zona de
20 oligomerização/ alquilação, que compreende um líquido iônico de cloroaluminato líquido, em condições de oligomerização/ alquilação, de modo a formar um produto oligomérico alquilado, tendo um TBP @ 50 de pelo menos 1000 graus através de Destilação Simulada SIMDIST) e um número de Bromo inferior a 4.

25 A oligomerização de duas ou mais moléculas de olefina resulta na formação de um oligômero de olefina, que compreende, de um modo geral, uma molécula de cadeia ramificada longa com uma ligação dupla remanescente. A presente invenção provê um novo modo para reduzir a concentração de ligações duplas e, ao mesmo tempo, aumenta a qualidade do

combustível ou lubrificante desejado. Esta invenção também reduz a quantidade de hidroacabamento, que é requerida para que seja alcançado um produto com uma baixa concentração de olefina. A concentração de olefina pode ser determinada através do Índice de Bromo ou do Número de Bromo. O

5 Número de Bromo pode ser determinado através do teste ASTM D 1159. O Índice de Bromo pode ser determinado através do ASTM 2710. Os métodos de teste D 1159 e ASTM 2710 são incorporados a este, a título referencial, em sua totalidade. O Índice de Bromo é, de um modo efetivo, o número de miligramas de bromo (Br_2), que reagem com 100 gramas de amostra, sob as

10 condições do teste.

No presente Pedido, os dados de destilação foram gerados para vários dos produtos através de Destilação Simulada (SIMDIST). A Destilação Simulada (SIMDIST) envolve o uso da ASTM 6352 ou da ASTM 2887, conforme apropriado. A ASTM 6352 e a ASTM 2887 são incorporadas a este,

15 a título referencial, em sua totalidade. As curvas de destilação podem ser também geradas através do uso da ASTM D86, que é incorporada a este, a título referencial, em sua totalidade.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, HCl ou um componente, que supre prótons, é adicionado à mistura da reação. Embora

20 não desejemos estar limitados pela teoria, acredita-se que a presença de um ácido de Brönsted, tal que HCl, aumenta grandemente a atividade e, deste modo, a atividade do sistema de catalisador líquido iônico.

Dentre outros fatores, a presente invenção envolve uma modo surpreendentemente novo de produzir um óleo base lubrificante ou uma

25 mistura de combustível, que possui níveis reduzidos de olefinas sem hidrogenação ou com hidroacabamento mínimo. A presente invenção também aumenta o valor dos oligômeros de olefina resultantes através do aumento do peso molecular do oligômero e aumento da ramificação através da incorporação de grupos de isoparafina nos esqueletos dos oligômeros. Estas

propriedades podem ambas adicionar um valor significativo ao produto, em particular quando iniciadas com um hidrocarboneto altamente linear, tais que as alimentações preferidas para a presente invenção (isto é, hidrocarbonetos derivados de Fischer- Tropsch). O produto da presente invenção é baseado no uso de um catalisador líquido iônico de cloroaluminato ácido, de modo a alquilar uma olefina ou olefina oligomerizada com uma isoparafina, sob condições relativamente suaves. De um modo surpreendente, a alquilação pode ocorrer, de um modo efetivo, sob as mesmas condições que a oligomerização. De um modo preferido, as reações de alquilação e de oligomerização ocorrem de um modo conjunto, em uma zona de reação comum, o que resulta em um oligômero alquilado, tendo as propriedades desejáveis.

Um sistema de catalisador preferido da presente invenção é um sistema líquido iônico de cloroaluminato ácido. De modo mais preferido, o sistema líquido iônico de cloroaluminato ácido é usado na presença de um ácido de Brönsted. De modo preferido, o ácido de Brönsted é um halogeneto e de modo mais preferido é HCl.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção provê um novo processo para a produção de componentes de lubrificantes ou combustível através da oligomerização catalisada por ácido de olefinas e a alquilação com isoparafinas em meio líquido iônico, de modo a formar um produto tendo um conteúdo de olefina grandemente reduzido e qualidade aperfeiçoada. De um modo surpreendente, verificamos que a oligomerização de uma olefina e a alquilação de uma olefina e/ ou de seus oligômeros com uma isoparafina pode ser executada, de um modo conjunto, em uma zona de reação única. A corrente de oligômero alquilado ou parcialmente alquilado que resulta possui propriedades muito desejáveis para o uso como uma mistura de lubrificante ou combustível. De um modo particular, a presente invenção provê um processo para a produção

de combustível destilado, um lubrificante, um componente de combustível destilado, um componente de lubrificante, ou um solvente tendo propriedades aperfeiçoadas, tais que ramificação aumentada, peso molecular mais alto, e Número de Bromo mais baixo.

5 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos constituem uma categoria de compostos, que são produzidos inteiramente de íons e são, de um modo geral, líquidos nas temperaturas do processo, ou abaixo das temperaturas do processo. De um modo freqüente, sais que são compostos inteiramente de íons, são sólidos com
 10 altos pontos de fusão, por exemplo acima de 450°C. Estes sólidos são comumente conhecidos como “sais fundidos”, quando aquecidos a acima de seus pontos de fusão. O cloreto de sódio, por exemplo, é um “sal fundido” , com um ponto de fusão de 800 °C. Os líquidos iônicos diferem dos “sais fundidos” pelo fato de que eles apresentam baixos pontos de fusão, por
 15 exemplo de -100 °C a 200 °C. Líquidos iônicos tendem a permanecer líquidos em uma ampla faixa de temperaturas, alguns tendo uma faixa líquida de até 300 °C, ou mais alta. Os líquidos iônicos são, de modo geral, não- voláteis, efetivamente sem pressão de vapor. Muitos são estáveis ao ar e à água , e podem ser bons solventes para uma ampla variedade de materiais inorgânicos,
 20 orgânicos e poliméricos.

As propriedades dos líquidos iônicos podem ser ajustadas através da variação do emparelhamento do cátion e do ânion. Os líquidos iônicos e algumas de suas aplicações comerciais são descritos, por exemplo, em J. Chem. Tech. Biotechnol. 68: 351 – 356 (1997); J. Phys. Condensed
 25 Matter, 5 (sup. 34 B): B 99 – B 106 (1993); Chemical and Engineerig News, Mar. 30, 1998, 32- 37; J. Mater. Chem. * 2627 – 2636 (1998) ;e Chem. Rev. , 99 : 2071 – 2084 (1999), cujos conteúdos são incorporados a este, a título referencial.

Muitos líquidos iônicos são à base de amina. Dentre os

líquidos iônicos mais comuns, estão aqueles formados através de um anel heterocíclico contendo nitrogênio (aminas cíclicas), de modo preferido anéis aromáticos contendo nitrogênio (aminas aromáticas), com um agente de alquilação (por exemplo, um halogeneto de alquila), de modo a formar um sal de amônio quaternário, seguido por troca iônica ou de outras reações adequadas com ácidos de Lewis ou as suas bases conjugadas, de modo a formar líquidos iônicos. Exemplos de anéis heteroaromáticos adequados incluem piridina e seus derivados, imidazol e seus derivados, e pirrol e os seus derivados. Estes anéis podem ser alquilados com agentes de alquilação variáveis, de modo a incorporar uma ampla faixa de grupos alquila no nitrogênio, incluindo um grupo alquila C_{1-20} , reto, ramificado ou cíclico, mas, de modo preferido, grupos alquila C_{1-12} , pois grupos alquila maiores do que C_{1-12} podem produzir produtos sólidos indesejáveis, preferivelmente a líquidos iônicos. Líquidos iônicos à base de piridínio e imidazólio são, talvez, os líquidos iônicos mais comumente usados. Outros líquidos iônicos à base de amina, que incluem os sais de amônio quaternários cíclicos e não- cíclicos, são freqüentemente usados. Líquidos iônicos à base de fosfônio e de sulfônio foram também usados.

Contra ânions, que foram usados, incluem cloroaluminato, bromoaluminato, cloreto de gálio, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, nitrato, sulfonato de triclorometano, metil sulfonato, p-tolueno sulfonato, hexafluoroantimonato, hexafluoroarsenato, tetracloroaluminato, tetrabromoaluminato, perclorato, ânion de hidróxido, ânion de dicloreto de cobre, ânion de tricloreto de ferro, hexafluoreto de antimônio, ânion de dicloreto de cobre, ânion de tricloreto de zinco, assim como vários íons de lantânio, potássio, lítio, níquel, cobalto, manganês e outros íons metálicos. Os líquidos iônicos usados na presente invenção são, de modo preferido, haloaluminatos ácidos e, de modo preferido, cloroaluminatos.

A forma do cátion no líquido iônico da presente invenção

podem ser selecionada a partir do grupo, que consiste de cátions à base de piridínio e à base de imidazólio. Foi verificado que os cátions, que foram considerados como sendo particularmente úteis no processo da presente invenção, incluem os cátions à base de piridínio.

- 5 Líquidos iônicos preferidos, que podem ser usados no processo da presente invenção, incluem os líquidos iônicos de cloroaluminato ácido. Líquidos iônicos preferidos, usados na presente invenção, são os cloroaluminatos de piridínio ácidos. Líquidos iônicos mais preferidos, úteis no processo da presente invenção, são cloroaluminatos de alquil piridínio.
- 10 Líquidos iônicos ainda mais preferidos, úteis no processo da presente invenção, são cloroaluminatos de alquil piridínio tendo um grupo alquila linear único de 1 a 6 átomos de carbono de comprimento. Um líquido iônico particular, que comprovou ser efetivo, é o cloroaluminato de 1-butil-piridínio.

- Em uma modalidade mais preferida da presente invenção, o
- 15 cloroaluminato de 1-butil- piridínio é suado na presença de um ácido de Brönsted. Não estando limitado pela teoria o ácido de Brönsted age como um promotor ou um co-catalisador. Exemplos de ácidos de Brönsted são o ácido sulfúrico, HCl, HBr, HF, fosfórico, HI, etc. Outros ácidos ou espécies próticas, que direta ou indiretamente auxiliam no suprimento de prótons,
- 20 podem ser também usados como ácidos de Brönsted em lugar dos ácidos de Brönsted.

As Alimentações

- No processo da presente invenção, uma das cargas de alimentação importantes compreende um hidrocarboneto olefínico . O grupo
- 25 olefínico provê o sítio reativo para a reação de oligomerização, assim como para a reação de alquilação. O hidrocarboneto olefínico pode ser uma fração de hidrocarboneto olefínico razoavelmente pura ou pode ser uma mistura de hidrocarbonetos tendo diferentes comprimento de cadeia, deste modo em uma faixa de ebulição ampla. O hidrocarboneto olefínico pode ser uma olefina

terminal (uma alfa olefina) ou pode ser uma olefina interna (ligação dupla interna). A cadeia de hidrocarboneto olefínica pode ser uma cadeia reta ou ramificada, ou uma mistura de ambas. As cargas de alimentação, que podem ser usadas na presente invenção, podem incluir diluentes não- reativos, tais
5 que a parafinas normais.

Em uma modalidade da presente invenção, a alimentação olefínica compreende uma mistura de olefinas substancialmente lineares de C_2 a cerca de C_{30} . As olefinas são, principalmente, mas não inteiramente, alfa olefinas.

10 Em uma outra modalidade da presente invenção, a alimentação olefínica pode compreender pelo menos 50% de uma espécie de alfa olefina única.

Em uma outra modalidade da presente invenção, a alimentação olefínica pode compreender uma fração de (NAO) a partir de um processo de
15 Alfa Olefina Normal (NAO) de alta pureza, produzida através de oligomerização de etileno.

Em uma modalidade da presente invenção, alguma ou toda a alimentação olefínica para o processo da presente invenção compreende hidrocarbonetos termicamente craqueados, de modo preferido cera craqueada,
20 e de modo mais preferido um processo de Fischer- Tropsch (FT). Um processo para a produção de olefinas através de produtos FT de craqueamento é exposto na patente US 6. 497. 812, que é incorporada a este, a título referencial, em sua totalidade.

No processo da presente invenção, uma outra carga de
25 alimentação importante é uma isoparafina. A isoparafina mais simples é o isobutano. Isopentanos, isoexanos, isoeptanos, e outras isoparafinas mais altas podem ser também usadas no processo da presente invenção. A economia e a disponibilidade são os acionadores principais da seleção de isoparafinas. Isoparafinas mais leves tendo a ser menos dispendiosas e mais disponíveis

devido a seu valor de mistura de gasolina mais baixo (devido a sua pressão de vapor relativamente alta). Misturas de isoparafinas leves podem ser também usadas na presente invenção. Misturas, tais que isoparafinas C₄₋₅ podem ser também usadas e podem ser vantajosas devido a custos de separação
 5 reduzidos. A corrente de alimentação de isoparafinas pode também conter diluentes, tais que as parafinas normais. Isto pode constituir uma redução de custo por meio da redução do custo de separação de isoparafinas a partir daqueles parafinas de ebulição próxima. As parafinas normais tendem a ser diluentes não- reativos no processo da presente invenção.

10 Em uma modalidade opcional da presente invenção, o oligômero alquilado resultante produzido na presente invenção pode ser hidrogenado de modo a diminuir, ainda mais, a concentração de olefinas e, deste modo, o Número de Bromo. Após a hidrogenação, o componente lubrificante ou o óleo base possui um Número de Bromo inferior a 0,8, de
 15 modo preferido inferior a 0,5, de modo mais preferido inferior a 0,3, e de modo ainda mais preferido inferior a 0,2.

As condições de alquilação/oligomerização para o processo da presente invenção incluem uma temperatura de a partir de cerca de 0 a cerca de 200 °C, de modo preferido de cerca de 0 a cerca de 150 °C, e de modo
 20 ainda mais preferido a partir de cerca de 0 a cerca de 100, e de modo ainda mais preferido a partir de 20 a 70 °C .

Em resumo, os benefícios potenciais do processo e da composição da presente invenção incluem:

- custo de capital reduzido para o hidrotratamento/
 25 hidroacabamento
- custo operacional mais baixo devido ao hidrogênio reduzido e a requerimentos de hidrogenação extensivos
- uso do mesmo sistema de catalisador líquido iônico para a oligomerização e alquilação em um processo de estágio único

- características de ramificação aperfeiçoadas do produto
- peso molecular total aumentado do produto
- incorporação de alimentação de baixo custo (isoparafinas) de modo a aumentar o rendimento do combustível destilado de alto valor ou dos componentes de lubrificante

EXEMPLOS

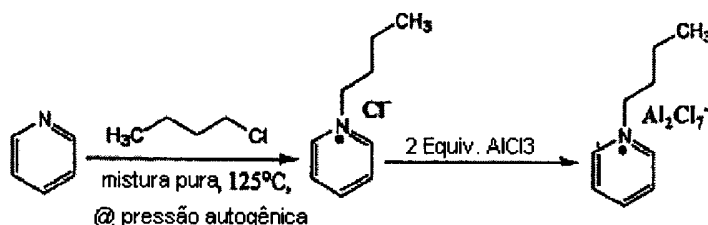
Exemplo 1:

Preparação de Líquido iônico de Cloroaluminato de 1-Butil-piridínio Fresco

Cloroaluminato de 1-butil-piridínio é um líquido iônico em temperatura ambiente, preparado pela mistura de cloreto de 1-butil-piridínio puro (um sólido) (com tricloreto de alumínio sólido puro, em uma atmosfera inerte. As sínteses de cloreto de 1-butil-piridínio e do cloroaluminato de 1-butil-piridínio correspondente são descritas abaixo. Em uma autoclave forrada de Teflon de 2 litros, 400 g (5,05 mol) de piridina anidra (99,9% pura, adquirida de Aldrich) foram misturados com 650 g (7 ml) de 1-clorobutano (99,5% puro, adquirido de Aldrich). A mistura pura foi vedada e deixada em agitação a 125°C, sob pressão autogênica, durante a noite. Após o resfriamento da autoclave e sua ventilação, a mistura da reação foi diluída e dissolvida em clorofórmio e transferida a um frasco de fundo redondo de três litros. A concentração da mistura da reação, sob pressão reduzida, em um evaporador rotativo (em um banho de água quente), para remover o cloreto em excesso, a piridina não- reagida e o solvente clorofórmio forneceu um produto sólido. A purificação do produto foi executada através da dissolução dos sólidos obtidos em acetona quente e a precipitação do produto puro através do resfriamento e adição de éter dietílico. A filtração e a secagem sob vácuo e calor em um evaporador rotativo forneceu 750 g (88% de rendimento) do produto desejado como um sólido brilhante bege. RMN ¹H e RMN ¹³ C foram ideais para o cloreto de 1-butil-piridínio desejado e não foi

observada a presença de impurezas através de análise de RMN.

Cloroaluminato de 1-butil-piridínio foi preparado através da mistura lenta de cloreto de 1-butil- piridínio seco e de cloreto de alumínio anidro (AlCl_3) de acordo com o procedimento que se segue. O cloreto de 1-butil-piridínio (preparado como acima descrito) foi secado sob vácuo a 80°C durante 48 horas, de modo a eliminar a água residual (cloreto de 1-butil-piridínio é higroscópico e absorve prontamente água a partir da exposição ao ar). Quinhentos gramas (2,91 mol) do cloreto de 1-butil- piridínio seco foram transferidos a um béquer de 2 litros, em uma atmosfera de nitrogênio, em uma caixa de luvas. Então, 777,4 g (5,83 mol) de AlCl_3 em pó anidro (99,99% de Aldrich) foram adicionados em pequenas porções (enquanto sob agitação) de modo a controlar a temperatura da reação altamente exotérmica. Uma vez adicionado todo o AlCl_3 , o líquido similar a âmbar resultante foi deixado em agitação branda, durante a noite, na caixa de luvas. O líquido foi então filtrado de modo a remover qualquer AlCl_3 não- dissolvido. O cloroaluminato de 1-butil-piridínio ácido resultante foi usado como o catalisador para os Exemplos no Presente Pedido.



Exemplo 2:

Oligomerização de 1-Deceno em Líquidos Iônicos na Presença de Iso-Butano

A oligomerização de 1-deceno foi executada em cloroaluminato de 1-butil- piridínio ácido, na presença de 10 mol % de isobutano. A reação foi executada na presença de HCl como um promotor. O procedimento abaixo descreve, de um modo geral, o processo. A 42 g de cloroaluminato de 1-butil- piridínio, em uma autoclave de 300 cm^3 equipada

com um agitador aéreo, foram adicionados 101 g de 1-deceno e 4,6 g de isobutano e a autoclave foi vedada. Então, 0,4 g de HCl foram introduzidos e a agitação foi iniciada. A reação foi aquecida a 50°C. A reação foi exotérmica e a temperatura pulou, de modo rápido, para 88°C. Em poucos minutos, a temperatura retornou para 44°C e foi colocada em 50°C, e a reação foi vigorosamente agitada, a cerca de 1200 rpm, durante uma hora, em pressão autogênica (~ pressão atmosférica neste caso). Então, a agitação foi interrompida e a reação foi resfriada à temperatura ambiente. O conteúdo foi deixado sedimentar e a camada orgânica (imiscível no líquido iônico) foi decantada e lavada com solução aquosa de KOH 0, 1 N . O óleo incolor foi analisado com destilação simulada e análise de bromo. O Número de Bromo foi de 2,6. Número de Bromo é muito inferior àquele que é usualmente observado para a oligomerização de 1-deceno, na ausência de iC_4 , estando na faixa de 7,5 – 7,9, com base no período de tempo de contato e nas quantidades de catalisador usadas na reação de oligomerização.

A Tabela 1 compara os Números de Bromo do 1-deceno de partida, produtos de oligomerização na presença de iC_4 , produtos de oligomerização de 1-deceno sem iC_4 , e os produtos de alquilação de oligômeros de 1-deceno com iC_4 em excesso.

20

Tabela 1

Material	1-Deceno	Oligomerização alquilação de 1 Deceno com 10 mol% de iC_4	Produtos de Oligomerização de 1-Deceno Sem iC_4	Oligômeros de 1-deceno alquilados
Número de Bromo	114	2,6	7,9	2,8

Os dados acima sugerem que a oligomerização/ alquilação in situ (em que as isoparafinas são introduzidas no reator de oligomerização) conduz a óleos com baixa concentração de olefina. Os dados na Tabela 1 comparam o olefinicidade dos produtos a partir dos produtos de

oligomerização/ alquilação com oligômeros puros e com os produtos obtidos a partir da alquilação dos oligômeros com isobutano em um segundo estágio da reação.

Exemplo 3:

5 Oligomerização de uma Mistura de Alfa Olefinas na Presença de Isobutano

Uma mistura de 1:1:1 de 1-hexeno: 1-octeno: 1-deceno foi oligomerizada na presença de isobutano, nas condições de reação precedentemente descritas para a oligomerização de 1-deceno na presença de isobutano (100 g de olefinas, 20 g de catalisador IL, 0, 25 g de HCl como co-catalisador, 50°, pressão autogênica, 1 hora). Os produtos foram separados a partir do catalisador IL, a camada de IL foi enxaguada com hexano, que foi decantado e adicionado aos produtos. Os produtos e a lavagem de hexano foram tratados com NaOH 0,1 N, de modo a remover qualquer AlCl_3 residual.

15 As camadas orgânicas foram coletadas e secadas com MgSO_4 anidro. A concentração (em um evaporador rotativo em pressão reduzida, em um banho de água a $\sim 70^\circ\text{C}$) forneceu o produto oligomérico como óleos amarelos viscosos. A Tabela 2 abaixo mostra a Destilação Simulada, a viscosidade, o ponto de fluidez e os dados de ponto de turvação dos produtos oligoméricos

20 alquilados da mistura olefinica na presença de isobutano.

Tabela 2

SIMDIST TBP (% em peso)	Oligômeros de C6=,C8=,C10= W/iC4 °F (-17,22°C)
TBP @0,5	313
TBP @5	450
TBP @10	599
TBP @15	734
TBP @20	831
TBP @30	953
TBP @40	1033
TBP @50	1096
TBP @60	1157
TBP @70	1220
TBP @80	1284
TBP @90	1332
TBP @95	1357
TBP @99,5	1384
Propriedades Físicas	
IV	140
VIS @ 100	7,34 CST
VIS @ 40	42 CST
Ponto de fluidez	-54 °C
Ponto de Turvação	<-52 °C
Bromo #	3,1

Exemplo 4:**Oligomerização de 1-Deceno em Líquidos iônicos na Presença de Concentrações de iso- Butano variáveis**

5 O oligomerização de 1-deceno foi executada em cloroaluminato de 1-butil- piridínio ácido, na presença de um % molar variável de isobutano. A reação foi executada na presença de HCl como um promotor (co-catalisador). O procedimento abaixo descreve, de um modo geral, o processo. A 42 g de cloroaluminato de 1-butil-piridínio em uma

10 autoclave de 300 mm equipada com um agitador aéreo, 101 g de 1-deceno e

4,65 g de isobutano foram adicionados, e a autoclave foi vedada. Então, de 0,2- 0,5 g de HCl foram introduzidos no reator, e então, a agitação foi iniciada. A reação é exotérmica e a temperatura pulou rapidamente para 88° C. A temperatura caiu rapidamente para o meio de 40 e foi colocada novamente em 50°C , e foi mantida em torno de 50°C durante o restante do período de tempo de reação. A reação foi vigorosamente agitada durante cerca de uma hora na pressão autogênica. A agitação foi interrompida, e a reação foi resfriada à temperatura ambiente. Foi deixado com que o conteúdo fosse sedimentado e a camada orgânica (imiscível no líquido iônico) foi decantada e foi lavada com solução aquosa de KOH 0,1 N. Os óleos recuperados foram caracterizados com destilação simulada, análise de bromo, viscosidade, índices de viscosidade e pontos de fluidez e de turvação.

A Tabela 3 abaixo apresenta as propriedades dos óleos resultantes de diferentes razões de 1-deceno/ isobutano. Todas as reações foram processadas durante aproximadamente 1 hora, a 50°C, na presença de 20 g de catalisador líquido iônico.

Tabela 3

SIMDISTTBP (% em peso) °F (-17,22°C)	C ₁₀ [°] /C ₄ =0.8	C ₁₀ [°] /C ₄ =1	C ₁₀ [°] /C ₄ =4	C ₁₀ [°] /C ₄ =5.5	C ₁₀ [°] /C ₄ =9
TBP @ 0,5	301	311	322	329	331
TBP @ 5	340	382	539	605	611
TBP @ 10	440	453	663	746	775
TBP @ 20	612	663	792	836	896
TBP @ 30	798	842	894	928	986
TBP @ 40	931	970	983	999	1054
TBP @ 50	1031	1041	1007	1059	1105
TBP @ 60	1098	1099	1067	1107	1148
TBP @ 70	1155	1154	1120	1154	1187
TBP @ 80	1206	1205	1176	1200	1228
TBP @ 90	1258	1260	1242	1252	1278
TBP @ 95	1284	1290	1281	1282	1305
TBP @ 99,5	1311	1326	1324	1313	1335

Os dados apresentados na Tabela 3 indicam que a quantidade

de isobutano adicionada à reação influencia a faixa de ebulição dos óleos produzidos. Como mostrado na Tabela 3, existe mais hidrocarbonetos na reação nas frações de ebulição inferiores em concentração mais alta. Isto indica que mais alquilação está participando diretamente na reação quando mais isobutano está presente. Quando mais isobutano está presente, a alquilação de 1-deceno com iC_4 para produzir C_{14} e a alquilação de dímero de deceno para produzir C_{24} irá prevalecer mais do que em concentrações mais baixas de isobutano. Portanto, o grau de ramificação e de oligomerização pode ser ajustado através da escolha de olefinas, isoparafinas, razões de olefina/ isoparafina, período de tempo de contato e condições de reação.

Os oligômeros alquilados não mais farão parte em oligomerizações adicionais devido ao “capeamento” de seus sítios olefínicos, e a cadeia oligomérica final será talvez mais curta do que os produtos oligoméricos normais, porém com mais ramificação.

Embora a via de oligomerização seja o mecanismo dominante, fica muito claro que a alquilação de 1-deceno e de seus oligômeros com isobutano faz parte, de um modo efetivo, na química.

A Tabela 4 abaixo compara as propriedades físicas dos produtos obtidos a partir de reação da Tabela 3.

Tabela 4

	$C_{10}^*/iC_4=0.8$	$C_{10}^*/iC_4=1$	$C_{10}^*/iC_4=4$	$C_{10}^*/iC_4=5.5$	$C_{10}^*/iC_4=9$
VI	145	171	148	190	150
Vis@100	9,84	7,507	9,73	7,27	11,14
VIS@40	61,27	37,7	59,63	33,5	70,21
Ponto de Fluidez	-42	-42		-44	-52
Ponto de Turvação	-63	-64		-69	-28
Número de Bromo	3,1	0,79	2,2	3,8	6,1

A corrida de oligomerização/ alquilação @ uma razão de 1-deceno/ iC_4 de 5,5 foi repetida , várias vezes, nas mesmas razões e condições de alimentação. A viscosidade @100 nas amostras repetidas estava em uma faixa de 6,9 –11, 2. O IV estava na faixa de 156 – 172. Todas as amostras repetidas continham baixas frações de ebulição (abaixo de 775 °F) (412 °C) na faixa de 10% - 15%. A fração de baixo ponto de ebulição parece influenciar o IV.

Os Números de Bromo apresentados na Tabela 4 são muito inferiores àqueles usualmente observados para a oligomerização de 1-deceno na ausência de isobutano. O Número de Bromo para a oligomerização de 1-deceno na ausência de iC_4 está na faixa de 7,5-7,9 com base no catalisador, período de tempo de contato e quantidades de catalisador usadas na reação de oligomerização.

Como mostrado acima, a alquilação e a oligomerização concorrente conduzem a produtos oligoméricos com Número de Bromo, IV, viscosidades, e pontos de fluidez e turvação desejáveis.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um componente de combustível destilado ou um componente de lubrificante, caracterizado pelo fato de que compreende realizar alquilação e oligomerização de forma
5 concorrente em uma zona de reação comum, em uma faixa de temperatura de 0 a 200°C, pelo contato de uma corrente que compreende uma ou mais olefinas e uma corrente que compreende uma ou mais isoparafinas, em que a razão molar de olefina para isoparafina na zona de reação comum é de pelo menos 0,5, com um catalisador que compreende um líquido iônico de
10 cloroaluminato ácido que é cloroaluminato de 1-butil- piridínio, na presença de um ácido de Brönsted, para formar um produto oligomérico alquilado tendo um Número de Bromo inferior a 4.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido produto oligomérico alquilado possui um Número
15 de Bromo inferior a 3.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido produto oligomérico alquilado é usado como um combustível ou uma base de combustível.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
20 pelo fato de que o referido produto oligomérico alquilado é usado como um óleo de base lubrificante ou uma base de lubrificante.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido produto oligomérico alquilado possui um Número de Bromo inferior a 2,7.

25 6. Processo para a produção de um combustível ou lubrificante, caracterizado pelo fato de que compreende passar uma mistura que compreende uma ou mais olefinas e uma isoparafina, em que a mistura tem uma razão molar da uma ou mais olefinas para a isoparafina de 0,5 ou mais, a uma zona de oligomerização e alquilação, que é uma zona de reação

comum, compreendendo um líquido iônico de cloroaluminato ácido que é cloroaluminato de 1-butil- piridínio, em condições de oligomerização e alquilação, de modo a formar um produto oligomérico alquilado tendo um TBP @ 50 de pelo menos 538°C por SIMDIST e um Número de Bromo inferior a 4.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a zona de oligomerização/ alquilação compreende ainda um ácido de Brönsted.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a isoparafina é selecionada a partir do grupo, que consiste em isobutano, isopentano, e de uma mistura que compreende isobutano e isopentano.

9. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o produto oligomérico alquilado é submetido à hidrogenação de modo a produzir um óleo de base lubrificante com baixo teor de olefina.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o referido óleo de base lubrificante com baixo teor de olefina possui um Número de Bromo inferior a 0,2 pela ASTM D 1159.

11. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a mistura que compreende uma ou mais olefinas, compreende pelo menos uma alfa olefina.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a mistura, que compreende uma ou mais olefinas, compreende pelo menos 50% em mol de uma espécie de alfa olefina única.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a mistura, que compreende uma ou mais olefinas, consiste em uma mistura de alfa olefinas.

14. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o produto oligomérico alquilado é submetido à hidrogenação, de modo a formar um oligômero alquilado com baixo teor de olefina.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o oligômero alquilado com um baixo teor de olefina possui um Número de Bromo inferior a 0,2, conforme medido pela ASTM D 1159.