



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

(11) PI 0700207-6 B1

(22) Data do Depósito: 24/01/2007

(45) Data de Concessão: 29/03/2016
(RPI 2360)



(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE TANTO UMA FRAÇÃO OLEFÍNICA COMO UMA COMPOSIÇÃO DE DIÉSTERES OU DIÁCIDOS DE GORDURAS INSATURADAS E CONSTRUÇÃO PARA EXECUTAR O REFERIDO PROCESSO

(51) Int.Cl.: C07C 67/347; C07C 69/593; C07C 57/02; C07C 6/04; C07C 27/00

(30) Prioridade Unionista: 24/01/2006 FR 06 00646

(73) Titular(es): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE

(72) Inventor(es): HÉLÈNE OLIVIER-BOURBIGOU, CHRISTOPHE VALLEE, GÉRARD HILLION

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE TANTO UMA FRAÇÃO OLEFÍNICA COMO UMA COMPOSIÇÃO DE DIÉSTERES OU DIÁCIDOS DE GORDURAS INSATURADAS E CONSTRUÇÃO PARA EXECUTAR O REFERIDO PROCESSO".**

5 CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a co-produção de olefinas e diésteres insaturados ou diácidos de gorduras insaturadas.

TÉCNICA ANTERIOR

Alfa-olefinas, mais particularmente 1-deceno, são intermediários de síntese desejáveis em petroquímica e são geral e inteiramente fabricações de materiais de partida fósseis, como etileno. 1-deceno é especialmente importante na manufatura de poli-alfa-olefinas (PAO) que são lubrificantes sintetizados e são usados na preparação de álcoois e em muitos outros processos de manufatura na indústria química. A manufatura de tais olefinas de um material de partida que é essencialmente de origem animal ou vegetal, e, logo, renovável, é potencialmente de um grande interesse.

Diésteres ou diácidos de cadeia longa, e mais particularmente 9-octadeceno-1,18-ácido dióico, um intermediário desejável na manufatura de certos polímeros, e geralmente obtidos por fermentação de parafinas derivadas do petróleo. Sua manufatura de um material de partida que é essencialmente de origem animal ou vegetal e, logo, renovável, é de um grande interesse potencial.

Ditos dois compostos podem ser obtidos independentemente de materiais de partidas de origem animal ou vegetal, por exemplo, de ácidos ou ésteres graxos insaturados que são principalmente presentes em óleos vegetais, por reações de metátese.

A Applicant's French patent application FR-2 878 246 descreve uma reação de metátese de uma gordura insaturada com etileno, na presença de pelo menos um líquido iônico não-aquoso, que pode produzir tanto uma fração de olefina e uma composição de ésteres de monoálcool ou de poliálcool. Mais particularmente, quando aplicado a um óleo de semente de girassol oleico, a um óleo de colza oleico ou a uma mistura de ésteres de mo-

noálcool de dito óleos, o processo pode produzir tanto uma fração olefinica e uma composição de monoálcool ou ésteres de glicerol mais que metade das cadeias das quais são geralmente constituídas por cadeias C₁₀ insaturadas.

5 A Applicant's French patent application FR 06/00645 depositada em 24 de janeiro de 2006 descreve um processo em que uma gordura insaturada é reagida, por uma reação de homometátese, na presença de pelo menos um líquido iônico não-aquoso, para produzir tanto uma fração olefinica de cadeia longa, a ligação dupla da qual está em uma posição interna e uma composição de diésteres de monoálcool ou diácidos. Mais particularmente, quando aplicados a uma mistura de um éster de um óleo de semente 10 de girassol oléico ou um óleo de colza oléico, o processo pode produzir tanto uma fração olefinica e uma composição de monoálcool ou diésteres diácidos onde mais da metade das cadeias é geralmente constituída por cadeias C₁₈ insaturadas.

15 OBJETIVO DA INVENÇÃO

A presente invenção propõe um processo para a co-produção de olefinas e diésteres ou diácidos insaturados incluindo:

a) uma etapa para metátese de pelo menos uma gordura insaturada que é rica em ésteres ou ácidos graxos insaturados com etileno na 20 presença de pelo menos um líquido iônico não-aquoso e pelo menos um catalisador;

b) uma etapa para separação e reciclagem do líquido iônico contendo o catalisador usado na etapa a);

c) uma etapa para separação de olefinas e dos ésteres ou ácidos 25 dos insaturados produzido na etapa a)

d) uma etapa para homometátese dos ésteres ou ácidos mono-insaturados produzido na etapa a), e separada na etapa realizado na fase líquida na presença de pelo menos um catalisador; e

e) opcionalmente, uma etapa para separação e reciclagem do 30 líquido iônico contendo o catalisador quando usado na etapa d).

Essa sucessão de etapas pode simultaneamente produzir principalmente olefinas, as ligações duplas das quais está na posição terminal

(alfa-olefinas) e principalmente diésteres ou diácidos de cadeia longa insaturada. Uma das vantagens desse processo é que o etileno co-produzido na etapa d) do processo pode ser reusado por reciclá-lo para dentro da primeira etapa de metátese.

- 5 A invenção também se relaciona a uma construção usado para realizar o processo da invenção.

DESCRICAO DAS FIGURAS

A figura 1 mostra um fluxograma de uma construção para realizar o processo da invenção;

- 10 A figura 2 mostra um fluxograma de uma construção para a realização do processo da invenção incluindo uma etapa para reciclar o líquido iônico usado na reação de homometátese.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

- 15 Os alimentados tratados no processo da invenção são gorduras insaturadas incluindo pelo menos um monoácido carboxílico contendo 12 a 22 átomos de carbono e incluindo pelo menos uma ligação etilenicamente insaturada e/ou um monoéster formado entre o dito monoácido e pelo menos um composto alifático saturado monohidroxilado (monoálcool), o monoálcool sendo um monoálcool contendo 1 a 8 átomos de carbono, por exemplo:

- 20 Mais particularmente, o processo da invenção é de aplicação particular a um ácido oléico, um ácido graxo, a cadeia do qual possui uma única ligação insaturada, ou seus ésteres derivativos. Nesse caso, o processo produz apenas dois produtos, 1-deceno e o 1,18-diácido de 9-octadeceno ou o diéster correspondente.

- 25 Entretanto, nenhuma gordura de origem animal ou vegetal existe na natureza das cadeias graxas das quais são exclusivamente constituídos por cadeias oléicas. Logo, obter um éster de ácido oléico puro necessita do uso de uma operação de separação e purificação que usualmente emprega destilação sob condições de dificuldade, tornando-o dispendioso.

- 30 A natureza dos produtos obtidos e sua quantidade dependerá, logo da composição dos ácidos graxos (natureza e abundância) da gordura inicial usada.

A produção de produtos que são ricos em 1-deceno envolve o uso de um material de partida que seja rico em ésteres de ácido oléico.

Ditos óleos são preferivelmente usados na forma de uma mistura de ésteres de monoálcoois como metanol, etanol, propanol ou, mais geralmente, qualquer monoálcool contendo de 1 a 8 átomos de carbono.

Ésteres de ácido graxo saturado presentes no óleo de semente de girassol oléico ou no óleo de colza oléico ou em ésteres de monoálcool de ditos óleos não são reativos em reações de metátese e são recuperados no fim da operação.

O óleo vegetal sob consideração (ou o éster de monoálcool daquele óleo) é preferivelmente selecionado de óleo de semente de girassol oléico ou óleo de colza oléico (ou éster de monoálcool de ditos óleos). Esses óleos e ésteres de monoálcool derivados desses óleos são caracterizados por sua composição de ácido graxo, em particular pela natureza e proporção de seus ácidos graxos insaturados. Nesses óleos ou ésteres de monoálcool desses óleos, em geral pelo menos 80% das cadeias de ácido graxo são constituídos por cadeias oléicas (C_{18}); o conteúdo de cadeia graxa linoléica não excede 12% e o conteúdo da cadeia graxa linoléica não excede 0,3%. Nenhuma outra cadeia olefínica está presente em ditos óleos ou nos ésteres de monoálcool ou ditos óleos em uma quantidade maior que 0,3%. Nenhuma outra cadeia olefínica está presente em ditos óleos ou nos ésteres de monoálcool ou ditos óleos em uma quantidade de mais que 0,3%, enquanto a quantidade de cadeias saturadas, por exemplo, palmítica ou esteárica, está na faixa de 5% a 15%.

Como um exemplo, considere um éster metílico de um óleo de semente de girassol oléico com a seguinte composição:

oleato de metila:	cerca de 83% em peso;
linolato de metila:	cerca de 10% em peso;
palmitato de metila:	cerca de 3% em peso;
esterato de metila:	cerca de 4% em peso;

As condições particulares das várias etapas do processo da invenção serão agora consideradas, realizadas usando uma ligação etilenica-

mente insaturada, contendo gordura, e com objetivo de simultaneamente produzir uma fração olefinica composta principalmente de alfa olefinas e um diéster ou diácido de cadeia longa insaturado.

O principal objetivo da primeira etapa a) é transformar o éster ou
5 ácido graxo insaturado derivado de um óleo vegetal, em particular um éster metílico de um óleo de semente de girassol oléico, a composição do qual sendo detalhada acima:

primeiramente, na fração olefinica constituída principalmente de
1-deceno (fração A)

10 e então em uma mistura de ésteres onde mais da metade de cadeias é constituída por cadeias C₁₀ insaturadas (fração B). Dita composição não corresponde a qualquer gordura conhecida. Tal mistura de ésteres é caracterizada tal que sua concentração de cadeias C₁₀ insaturadas é muito alta. É também caracterizada pela posição da ligação insaturada localizada
15 entre o átomo de carbono na posição 9 e aquele na posição 10 na cadeia carbonacea. A posição da ligação insaturada é diferente daquela observada em produtos naturais.

A primeira etapa envolve metátese das gorduras insaturadas, do tipo descrito acima, com um excesso de etileno. É realizado na presença de
20 pelo menos um catalisador e na presença de pelo menos um líquido iônico não-aquoso como descrito na Applicant's French patent application FR-2 878 246 citada acima.

Nessa etapa, o catalisador (por exemplo, baseado em um complexo de rutênio) é vantajosamente usado no líquido iônico não-aquoso, cu-
25 jos produtos formados são muito pouco miscíveis. O catalisador é imobilizado e estabilizado no líquido iônico. Esse líquido, contendo o catalisador, pode ser reciclado e reusado.

Os catalisadores usados nessa primeira etapa do processo incluindo metátese das gorduras insaturadas com etileno em excesso podem
30 consistir em qualquer catalisador de metátese conhecido, em particular catalisadores incluindo pelo menos um composto de rutênio.

O solvente iônico não-aquoso é selecionado do grupo formado

por sais líquidos que têm a fórmula geral Q^+A^- , onde Q^+ representa um amônio quaternário, um fosfônio quaternário, um guanidínio quaternário ou um sulfônio quaternário, e A^- representa qualquer ânion que pode formar um sal líquido a temperaturas menores, ou seja, abaixo de 90°C e vantajosamente
5 abaixo de 85°C, preferivelmente abaixo de 50°C.

De acordo com um processo da invenção, a reação de metátese da etapa a) do processo é realizado com etileno usado em excesso. A reação pode ser realizada na ausência ou na presença de um co-solvente orgânico. No caso cujo solvente ou mistura de solventes é usado seu papel pode
10 ser de melhorar a dissolução dos reagentes e do catalisador no líquido iônico. Pode também agir para otimizar a extração de produtos em uma segunda etapa. Exemplos de solventes que podem usados são cloroalcanos, como diclorometano, clorofórmio ou dicloro- ou tricloro-metano, solventes aromáticos, como tolueno, xilenos ou clorobenzeno, ou solventes alifáticos co-
15 mo heptano ou ciclohexano.

A metátese de uma gordura insaturada (monoácido ou monoéster) derivada, por exemplo, de óleo de semente de girassol oléico ou óleo de colza oléico com etileno, usado em excesso, pode ser realizado em um sistema fechado (em batelada), em um sistema semi-aberto ou contínuo com
20 uma ou mais etapas de reação.

Agitação vigorosa deve garantir bom contato entre os reagentes (gás ou líquido) e a mistura catalítica. A temperatura de reação pode ser de 0°C a +150°C, preferivelmente 20°C a 120°C.

A operação pode ser realizada acima ou abaixo do ponto de fusão do meio, a etapa sólida dispersada não sendo uma limitação ao curso próprio da reação.
25

A pressão pode ser, por exemplo, de uma pressão atmosférica de 50 MPa.

O etileno pode ser usado puro ou misturado ou diluído com uma parafina (inerte).
30

A segunda etapa b) do processo da invenção consiste em separar a etapa iônica líquida contendo o catalisador da etapa contendo os pro-

5 dutos da reação de metátese realizada na primeira etapa. Nessa segunda etapa, os produtos da reação da primeira etapa de metátese podem ser separados do líquido iônico contendo o catalisador tanto por destilação se o líquido iônico for não-volátil, ou por decantação se a solubilidade das olefinas formadas no líquido iônico for baixa.

10 A terceira etapa c) do processo da invenção consiste em separar os produtos formados durante a primeira etapa de metátese do processo da invenção. A fração olefínica pura (fração A constituída por mono- e biolefinas, principalmente composta de 1-deceno) pode ser facilmente separada da fração B constituída por uma mistura de ésteres (ou ácidos) que estão presentes (principalmente decenoato de metila) por uma etapa de evaporação, dependendo da diferença do ponto de ebulição das duas frações.

15 No processo da presente invenção, a mistura das olefinas isoladas acima (fração A) podem sofrer destilação para separar as biolefinas e monoolefinas, bem como qualquer excesso de etileno. O excesso de etileno pode ser reciclado para a etapa a) do mesmo processo ou pode ser usado durante uma nova reação de metátese, enquanto cada uma das mono- (ou bi-) olefinas pode ser melhorada e usada separadamente.

20 Após evaporação da fração puramente olefínica A, o meio de reação residual (fração B), como uma consequência, contém uma mistura de ésteres, ou seja, um éster de ácido 9-decenóico na forma de éster de monoálcool, ou na forma de um ácido e também possivelmente ácidos ou ésteres de ácidos saturados presentes no material de partida, ou seja, ácidos palmítico e esteárico na forma de ésteres de monoálcool ou na forma ácida, dependendo do material de partida usado. Tais estruturas saturadas não são envolvidas na reação de metátese.

25 A quarta etapa d) do processo da invenção consiste da fração B constituída por ésteres insaturados que sofrem uma reação de homometátese.

30 Os catalisadores usados nessa quarta etapa do processo para realizar homometátese dos ésteres ou ácidos insaturados podem consistir

em qualquer catalisador de metátese conhecido, em particular, catalisadores incluindo em pelo menos um composto de rutênio.

5 Dita reação de homometátese é realizada na etapa líquida. O catalisador pode ser usado em um líquido iônico não-aquoso como descrito na etapa a) do processo.

Também é possível a realização da reação na ausência do solvente ou na presença de um solvente orgânico. Exemplos de solventes que podem ser usados para a invenção que podem ser citados são cloroalcanos, como diclorometano, clorofórmio ou dicloro- ou tricloro-etano, solventes a-
10 romáticos, como tolueno, xilenos, ou clorobenzeno, ou alifáticos, como heptano ou ciclohexano.

A temperatura da reação pode ser de 0°C a 150°C, preferivelmente de 20°C a 120°C.

A reação de metátese nessa quarta etapa do processo pode ser
15 realizada em um sistema de batelada semi-aberto ou em um sistema contínuo com uma ou mais etapas de reação.

O etileno gasoso que é co-produzido nessa etapa é separado e transferido para a etapa do processo da invenção.

No caso em que a reação de homometátese realizada na etapa
20 d) usa um líquido iônico como solvente para o catalisador, o processo da invenção pode incluir uma quinta etapa e) que consiste na separação do líquido iônico o catalisador dos produtos de reação e reciclagem do líquido iônico para o interior da etapa de metátese d) da mesma maneira como após a etapa b) (mostrado na figura 2).

25 A invenção também envolve uma construção (mostrada nas figuras 1 e 2) usadas para realizar o processo descrito acima. É constituída por diferentes zonas em que as várias etapas do processo da invenção ocorrem em sucessão:

uma zona I para metátese de gorduras insaturadas com um excesso de etileno, a dita zona I incluindo pelo menos um meio 1 para a introdução de gordura insaturada, e pelo menos um meio 2 para a introdução de etileno, e pelo menos um meio 3 para a introdução do catalisador. O efluente
30

da dita zona I é removido através de pelo menos um meio 4;

uma zona II em que o líquido iônico é reciclado. Nessa zona, o líquido iônico contendo o catalisador é separado do efluente da zona I, a dita zona incluindo pelo menos um meio 4 para a introdução do efluente da zona I, pelo menos um meio 5 para a reciclagem do líquido iônico contendo o catalisador para o interior da zona I, pelo menos um meio 6 para a remoção da etapa orgânica contendo a fração olefínica e o éster insaturado ou fração de ácido graxo;

uma zona III para a separação de efluente orgânico da zona II, incluindo pelo menos um meio 6 para a introdução do efluente da zona II, pelo menos um meio 7 para a remoção da fração olefínica A, e pelo menos um meio 8 para a remoção de uma fração B constituída por ésteres ou ácidos graxos insaturados;

uma zona IV em que a reação de homometátese ocorra, incluindo pelo menos um meio 8 para a introdução do efluente para ser convertido derivado da zona III, pelo menos um meio 9 para a remoção de efluente principalmente contendo o diéster de cadeia longa insaturado ou diácido formado, pelo menos um meio 10 para a separação do etileno gasoso co-produzido pela reação de homometátese, o meio 10 para separar o etileno em dita zona IV sendo conectado aos meios 2 para a introdução de etileno na zona I, e pelo menos um meio 11 para a introdução do catalisador.

No caso em que a reação de metátese da zona IV é realizada na presença de um líquido iônico, o processo da invenção pode incluir opcionalmente:

uma zona V para a separação do líquido iônico contendo o catalisador do efluente formado, incluindo pelo menos um meio 12 para a separação do líquido iônico e sua reciclagem para o interior da zona IV, e pelo menos um meio 13 para a separação do efluente formado em dita zona (mostrado na figura 2).

Os seguintes exemplos ilustram a invenção sem limitar sua extensão.

EXEMPLO 1: Metátese por etenólise de oleato de metila catali-

sado por um complexo de tipo 3 (Figura 1) de um líquido iônico

1 mL de 3-butil-1,2-dimetilimidazólio bis-trifilamida de fórmula [BMMI]⁺[N(CF₃SO₂)₂]⁻ pré-seco da noite para o dia a 80°C, 148 mg de oleato de metila (fonte: Fluka, com pureza maior que 98%) e 15 mg do complexo de fórmula Cl₂Ru(=CH-O-O-iPrC₆H₄)PCy₃ (sintetizado pela reação do complexo de 1ª geração de Grubbs de fórmula Cl₂Ru(=CHC₆H₄)(PCy₃)₂ com 1-isopropóxi-2-vinilbenzeno na presença de CuCl), isso correspondendo a 5% molar do catalisador com respeito a oleato de metila, foram introduzidos, em uma atmosfera inerte de argônio, em um reator de autoclave fornecido com um sistema de agitação e um sensor de pressão. A autoclave foi então colocada sob vácuo e pressurizada para obter uma pressão de 10 bar (1 MPa) de etileno (origem: Alphagas, qualidade N25). A temperatura foi mantida constante a 20°C.

O meio foi agitado a temperatura ambiente por 2 horas, então o excesso de etileno foi lentamente purgado por retorno a pressão atmosférica não excedendo 20°C e a autoclave foi novamente colocada sob atmosfera de argônio. Os produtos foram separados do líquido iônico por adição de 2 a 3 mL de heptano destilado sobre CaH₂ e desgaseificado. Uma alíquota (100 µL) da solução extraída foi passada através de uma coluna de sílica pequena (2 cm) eluída com éter dietílico. Foi analisado por cromatografia em fase gasosa (coluna ZB-1, 100% de dimetilpolissiloxano, 30 metros, vetor de gás hélio 2 mL/min, temperatura programada: 60°C então 5°C/min a 220°C) junto a um espectrômetro de massa.

A conversão de oleato de metila foi de 95%. Foi calculada usando decano como referência interna. Os produtos de reação foram compostos de 1-deceno (fração A) e decanoato de metila (fração B).

A presença de isômeros de 1-deceno não foi detectada. Produtos de homo-metátese estavam presentes em quantidades mínimas, e não puderam ser detectados.

30 EXEMPLO 2: Reciclagem do líquido iônico contendo catalisador

Após o primeiro ciclo realizado de acordo com o Exemplo 1, a autoclave contendo o líquido iônico e o catalisador foi colocada sob vácuo

para eliminar traços de heptano. Em uma atmosfera de argônio, 148 mg de oleato de metila foi adicionado, então o reator foi pressurizado para obter uma pressão de 10 bar (1 Mpa) de etileno. A temperatura foi mantida a 20°C.

- 5 O mesmo procedimento como aquele descrito no Exemplo 1 foi realizado para analisar os produtos formados.

3 ciclos sucessivos foram realizados sem a adição de líquido catalisador ou iônico.

- 10 A conversão de oleato de metila e a composição dos produtos formados foram determinadas para cada ciclo (Tabela 1 abaixo).

TABELA 1

	Conversão de oleato de metila (% em peso)	Produtos formados
1º ciclo (Exemplo 1)	95	1-deceno + decanoato de metila
2º ciclo	95	1-deceno + decanoato de metila
3º ciclo	85	1-deceno + decanoato de metila

EXEMPLO 3: Homometátese bifásica do decanoato de metila em líquido iônico

- A um frasco de reação de vidro foram adicionados (50 mg, 0.062 mmol, 0.01 eq) (1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno) dicloro(benzilideno) (triciclohexilfosfina)rutênio. 1.5 mL (6,62 mmoles, 1 eq.) de decanoato de metila obtido após a separação das duas frações produzidas no Exemplo 1, 1 mL de 1-butil-1-metilpirrolidínio bis(trifluorometanossulfonil)amida (BMPyrr)(NTf₂), 2 mL de heptano e 0,1 mL de dodecano como padrão interno. A mistura era bifásica. Foi agitada e aquecida à temperatura ambiente. Após 2 horas de tempo de reação, uma pequena alíquota da etapa superior do líquido foi removida para análise por GC. A análise por GC indicou que a reação de metátese procedeu-se normalmente, gerando produtos de dimetiloctadeceno-1,18-dioato. A conversão de decanoato de metila 9- a esses produtos foi de 70% em peso.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de tanto uma fração olefínica como uma composição de diésteres ou diácidos de gorduras insaturadas, caracterizado pelo fato de que inclui uma sucessão de etapas incluindo:

5 a) uma etapa para contato, sob condições de metátese, de pelo menos uma gordura insaturada incluindo pelo menos um monoácido carboxílico contendo de 12 a 22 átomos de carbono e incluindo pelo menos uma ligação etilenicamente insaturada ou um monoéster do dito monoácido, com etileno em excesso, na presença de um catalisador e na presença de pelo
10 menos um líquido iônico não aquoso, juntamente produzindo uma fração olefínica e uma fração de monoésteres ou monoácidos de gorduras insaturadas;

b) uma etapa para separação e reciclagem do líquido iônico contendo o catalisador usado na etapa a);

15 c) uma etapa para separação de frações olefínicas e frações dos monoésteres ou monoácidos de gordura insaturados (fração B) produzidas na etapa a);

d) uma etapa para homometátese da fração B dos ésteres ou monoácidos de gordura insaturados separada na etapa c), a dita reação
20 sendo realizada na fase líquida na presença de pelo menos um catalisador, o etileno gasoso co-produzido sendo separado e transferido para a etapa a).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa a) é empregada uma alimentação constituída de pelo menos um éster de gordura insaturada formado entre pelo menos um mono-
25 ácido carboxílico incluindo pelo menos uma ligação etilenicamente insaturada e contendo de 12 a 22 átomos de carbono e pelo menos um composto alifático saturado monohidroxilado (monoálcool) contendo de 1 a 8 átomos de carbono.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado
30 pelo fato de que na etapa a) é empregada uma gordura insaturada selecionada de misturas de ésteres de monoálcool de óleo de semente de girassol oléico e óleo de colza oléico para produzir ambas, uma fração olefínica A e

uma composição de ésteres de monoálcool, em pelo menos uma porção das cadeias, a qual é constituída por cadeias C_{10} insaturadas (fração B).

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a alimentação introduzida na etapa a) é um éster metílico de um

5 óleo de semente de girassol oléico com a seguinte composição:

oleato de metila: cerca de 83% em peso;

linolato de metila: cerca de 10% em peso;

palmitato de metila: cerca de 3% em peso;

esterato de metila: cerca de 4% em peso;

10 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a fração A obtida é principalmente 1-deceno e a fração B é principalmente 9-decenoato de metila.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico não aquoso é selecionado
15 do grupo formado por sais líquidos de fórmula geral Q^+A^- , onde Q^+ representa um fosfônio quaternário, um amônio quaternário, um guanidínio quaternário, ou um sulfônio quaternário, e A^- representa qualquer ânion que possa formar um sal líquido a baixas temperaturas, ou seja, abaixo de 90°C .

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
20 6, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto de rutênio é usado como catalisador nas etapas a) e d).

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a etapa b) é uma etapa para a separação da etapa de líquido iônico contendo o catalisador e os produtos de reação da
25 etapa a), ou por destilação, ou por decantação.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8 caracterizado pelo fato de que inclui uma etapa para a separação das frações A e B por evaporação durante a etapa c).

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo
30 fato de que ainda inclui uma etapa na qual as monoolefinas e as biolefinas da fração A são separadas por destilação.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 3

a 10, caracterizado pelo fato de que a alimentação introduzida na etapa d) é um éster de ácido 9-decenóico na forma de éster de monoálcool.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a etapa de homometatase da etapa d) é realizada na presença de um líquido iônico não aquoso contendo o catalisador.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o processo inclui uma etapa para a separação e reciclagem do líquido iônico usado na etapa d) contendo o catalisador.

14. Construção para executar o processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que é constituída das seguintes zonas I a IV:

uma zona para metátese incluindo pelo menos um meio 1 para a introdução de gordura insaturada, pelo menos um meio 2 para a introdução de etileno, e pelo menos um meio 3 para a introdução do catalisador, o efluente da dita zona I sendo removido através de pelo menos um meio 4;

uma zona II em que o líquido iônico contendo o catalisador é separado do efluente da zona I e reciclado, a dita zona incluindo pelo menos um meio 4 para a introdução do efluente da zona I, pelo menos um meio 5 para a reciclagem do líquido iônico contendo o catalisador para o interior da zona I, pelo menos um meio 6 para a remoção da etapa orgânica contendo a fração olefinica e o éster insaturado ou fração de ácido graxo;

uma zona de separação III incluindo pelo menos um meio 6 para a introdução do efluente da zona II, pelo menos um meio 7 para a remoção da fração olefinica A, e pelo menos um meio 8 para a remoção de uma fração B constituída por ésteres ou ácidos graxos insaturados;

uma zona de homometátese IV incluindo pelo menos um meio 8 para a introdução do efluente para ser convertido em derivado da zona III, pelo menos um meio 9 para a remoção do efluente, principalmente contendo o diéster de cadeia longa insaturado ou diácido formado, pelo menos um meio 10 para a separação do etileno gasoso co-produzido pela reação de homometátese, o meio 10 para separar o etileno na dita zona IV sendo co-

nectado ao meio 2 para a introdução de etileno na zona I, e pelo menos um meio 11 para a introdução do catalisador.

15. Construção de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que ainda inclui uma zona V para a separação do líquido iônico contendo o catalisador do efluente formado, incluindo pelo menos um meio 12 para a separação do líquido iônico e sua reciclagem para o interior da zona IV, e pelo menos um meio 13 para a separação do efluente formado na dita zona.

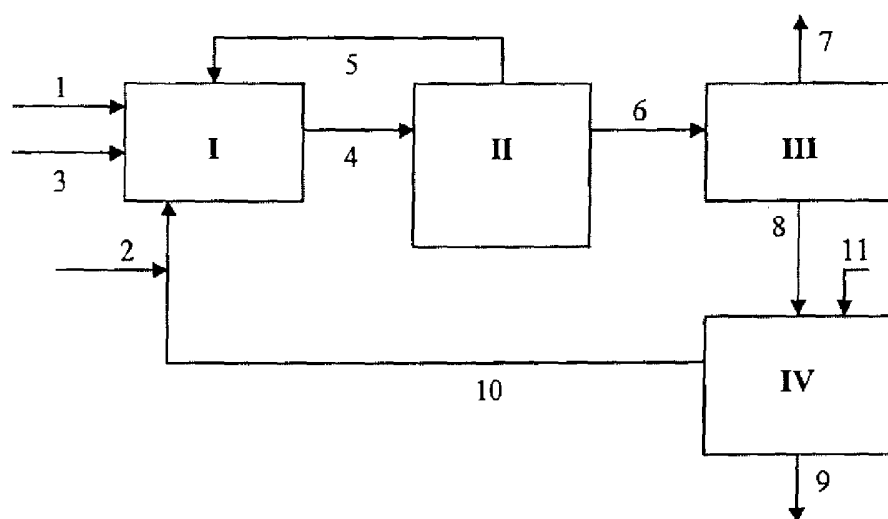


FIG.1

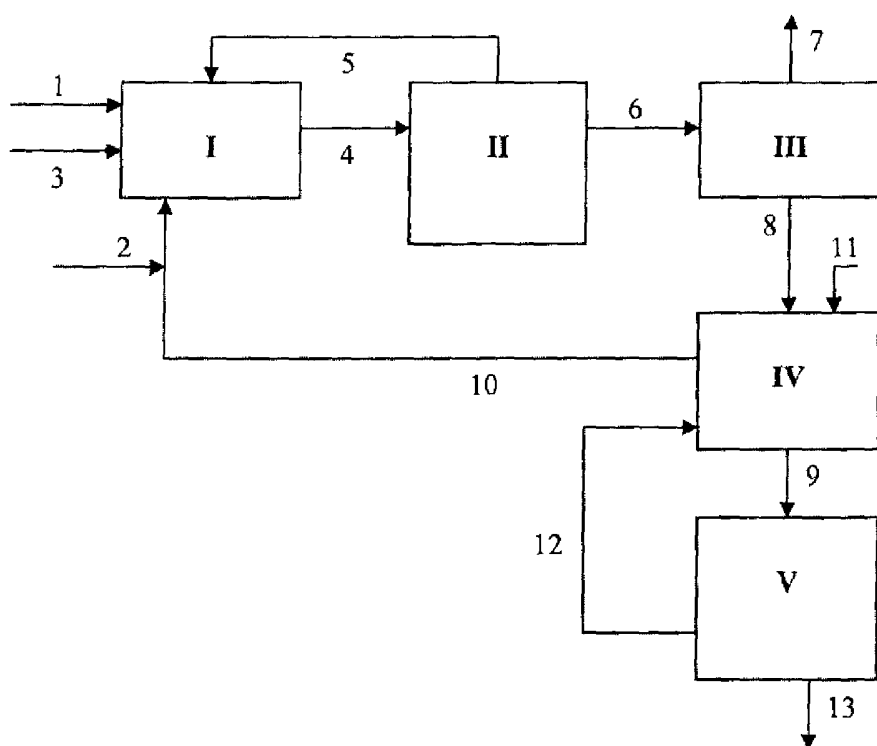


FIG.2

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE TANTO UMA FRAÇÃO OLEFÍNICA COMO UMA COMPOSIÇÃO DE DIÉSTERES OU DIÁCIDOS DE GORDURAS INSATURADAS E CONSTRUÇÃO PARA EXECUTAR O REFERIDO PROCESSO".**

A presente invenção refere-se a produzir tanto uma fração olefínica e uma composição de diácidos ou diésteres de gorduras, onde um processo é realizado incluindo, em sucessão:

- a) metátese de uma gordura insaturada com etileno na presença de pelo menos um líquido iônico não-aquoso;
- b) separação e reciclagem do líquido iônico usado na primeira etapa;
- c) separação por destilação, da fração olefínica (fração A) da fração de ácido monobásico ou monoéster da gordura insaturada (fração B) formado na etapa a);
- d) homometátese do éster de gordura monoinsaturada ou parte ácida (fração B) que permita a co-produção de diésteres ou diácidos de gordura insaturada (fração C) e etileno que é reciclado na primeira etapa de metátese do processo; e
- e) opcionalmente, reciclagem do líquido iônico contendo o catalisador usado na etapa d).

De aplicação particular a um óleo de semente de girassol oléico, um óleo de semente de colza oléico ou a uma mistura de ésteres de monoálcool de tais óleos, onde o processo pode produzir tanto uma fração olefínica (composta principalmente de 1-deceno) e uma composição de diésteres ou diácidos onde, em geral, mais da metade das cadeias é constituída de cadeias C₁₈ insaturadas (principalmente compostas de 9-octadeceno-1,18-diácido ou diéster) e a reciclagem do etileno empregado.