

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

(21) **PI0619628-4 A2**

(22) Data de Depósito: 12/12/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



(51) Int.Cl.:

C10G 3/00
C10G 45/02
C10G 50/00
C10G 57/02
C10G 69/12
C07C 1/207
C10M 105/00
C10M 109/00

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMPONENTE DE HIDROCARBONETO SATURADO

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2005 FI 20055661,
12/12/2005 US 60/749,033

(73) Titular(es): Neste Oil Oyj

(72) Inventor(es): Eija Koivusalmi, Jorma Matikainen, Jukka Myllyoja

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT FI2006050553 de 12/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/068800de
21/06/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMPONENTE DE HIDROCARBONETO SATURADO. A presente invenção refere-se a um processo para a produção de óleo básico saturado de alta qualidade ou um componente de óleo básico baseado em hidrocarbonetos. O processo da invenção compreende duas etapas principais: a oligomerização e desoxigenação. Um material de partida biológico contendo ácidos carboxílicos não saturados e/ou ésteres de ácidos carboxílicos é de preferência empregado como a matéria-prima de alimentação.



PI0619628-4

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMPONENTE DE HIDROCARBONETO SATURADO".

Campo Técnico

5 A presente invenção refere-se a um processo baseado em oligomerização e desoxigenação para a produção de um componente de hidrocarboneto, e particularmente para a produção de óleo básico saturado de alta qualidade. No processo, a matéria-prima de alimentação de origem biológica é utilizada de preferência, eventualmente derivada de óleos vegetais e
10 de peixe, gorduras animais, ceras naturais, carboidratos e materiais sintéticos correspondentes e combinações destes.

Antecedente da Técnica

Óleos básicos são geralmente empregados para a produção de lubrificantes, tais como óleos lubrificantes para automóveis, lubrificantes industriais e graxas lubrificantes. Eles também são empregados como óleos de
15 processamento, óleos brancos e óleos de beneficiamento de metal. Lubrificantes acabados consistem em dois componentes gerais, óleo básico lubrificante e aditivos. O óleo básico lubrificante é o componente principal nestes lubrificantes acabados e contribui significativamente para as propriedades do
20 lubrificante acabado. Em geral, alguns óleos básicos lubrificantes são empregados para produzir uma ampla variedade de lubrificantes acabados variando-se as misturas de óleos básicos lubrificantes individuais e aditivos individuais.

Óleos básicos de acordo com a classificação do Instituto de Petróleo Americano (API) do Grupo III ou IV são empregados em lubrificantes de
25 alta qualidade. A classificação de óleo básico do API é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação de óleo básico do API

Grupo	Hidrocarbonetos saturados % em peso (ASTM D 2007)	Enxofre, % em peso (ASTM D 1552/D 2622/D 3120/D 4294/D 4927)	Índice de viscosidade (VI) (ASTM D 2270)
I	< 90 e/ou	> 0,03	$80 \leq VI < 120$
II	≥ 90	$\leq 0,03$	$80 \leq VI < 120$
III	≥ 90	$\leq 0,03$	≥ 120
IV	Todas as polialfaolefinas (PAO)		
V	Todos os outros óleos básicos que não pertencem aos Grupos I a IV		

Óleos do Grupo III são óleos básicos com índices de viscosidade muito altos (VHVI) produzidos através de métodos modernos a partir de óleo bruto por hidrocrackeamento, seguido por isomerização das parafinas lineares cerosas para produzir parafinas ramificadas. Óleos do Grupo III também incluem óleos básicos produzidos de parafinas "**Slack Wax**" de óleos minerais, e de ceras obtidas por síntese de Fischer-Tropsch (Ceras GTL), por exemplo de gás de carvão ou natural empregando técnicas de isomerização correspondentes. Óleos do Grupo IV são polialfaolefinas sintéticas (PAO). Uma classificação similar também é empregada pela ATIEL (Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants, ou Associação Técnica da Indústria Européia de Lubrificantes), a referida classificação também compreende o Grupo VI: Poliolefinas Internas (PIO). Além da classificação oficial, também o Grupo II+ é comumente empregado neste campo, este grupo compreende óleos básicos saturados e não sulfurosos que têm índices de viscosidade de mais de 110, mas abaixo de 120. Nestas classificações, hidrocarbonetos saturados incluem compostos parafínicos e naftênicos, mas não aromáticos.

Há também disponível uma definição para matérias-primas básicas de acordo com API 1509 como: "Uma matéria-prima básica é um componente de lubrificante que é produzido por um único fabricante para as mesmas especificações (independente da fonte de alimento ou localização do fabricante); que recebe a mesma especificação do fabricante; e que é identificado por uma única fórmula, número de identificação do produto, ou ambos. Matérias-primas básicas podem ser produzidas empregando-se uma variedade de processos diferentes". Óleo básico é a matéria-prima básica ou mistura de matérias-primas básicas empregadas em óleo licenciado pelo API. Os tipos de matéria-prima básica conhecidos são 1) Óleo mineral (parafínico, naftênico, aromático), 2) Sintético (polialfaolefinas, aromáticos alquilados, diésteres, ésteres de poliol, polialquilenos glicóis, ésteres de fosfato, silicões), e 3) óleo vegetal.

Já por muito tempo, especialmente a indústria automotiva tem requerido lubrificantes e por conseguinte óleos básicos com propriedades

técnicas melhoradas. Cada vez mais, as especificações para lubrificantes acabados requerem produtos com excelentes propriedades de baixa temperatura, alta estabilidade à oxidação e baixa volatilidade. Geralmente óleos básicos lubrificantes são óleos básicos que têm viscosidade cinemática de cerca de 3 cSt ou maior a 100°C (KV100); ponto de derramamento (PP) de cerca de -12°C ou menor; e índice de viscosidade (VI) aproximadamente 120 ou maior. Além de pontos de derramamento baixos a fluidez à baixa temperatura de óleos de motor de múltiplos graus é necessária para garantir que em tempo frio o motor dê a partida facilmente. A fluidez à baixa temperatura é demonstrada como viscosidade visível em testes de simulador do eixo de manivela a frio a temperatura de -5 a -40°C. Óleos básicos lubrificantes que têm KV100 de cerca de 4 cSt tipicamente devem ter viscosidade de CCS a -30°C (CCS-30) menor que 1800 e óleos que têm KV100 de cerca de 5 cSt devem ter CCS-30 menor que 2700. O valor mais baixo é o melhor. Em geral, óleos básicos lubrificantes devem ter uma volatilidade de Noack não maior do que óleos neutros leves do Grupo I ou Grupo II convencionais em circulação. Atualmente, somente uma pequena fração dos óleos básicos fabricados hoje é capaz de reunir estas especificações exigidas.

Não é mais possível produzir lubrificantes que obedeçam as especificações dos fabricantes de carro mais exigentes a partir de óleos minerais convencionais. Tipicamente, óleos minerais contêm freqüentemente concentrações muito altas de compostos aromáticos, de enxofre, e de nitrogênio, e além disso, eles também têm uma volatilidade alta e um índice de viscosidade modesto, quer dizer, dependência viscosidade-temperatura. Além disso, a resposta de óleos minerais a aditivos antioxidantes é freqüentemente baixa. Os óleos básicos sintéticos e os então chamados semi-sintéticos desempenham um papel cada vez mais importante especialmente em lubrificantes automotivos, tais como em óleos de motores e engrenagens. Um desenvolvimento similar pode ser observado com relação aos lubrificantes industriais. A vida útil dos lubrificantes é desejavelmente tão longa quanto possível, desse modo evitando trocas de óleo freqüentes pelo usuário, e também permitindo intervalos estendidos de manutenção de veículos

por exemplo em transporte comercial. Na última década, os intervalos de troca de óleo de motor para carros de passageiros aumentaram cinco vezes, sendo na melhor das hipóteses 50.000 km. Para veículos de serviço pesado, os intervalos de troca de óleo de motor estão no momento já no nível de

5 100.000 km.

A produção de lubrificantes é influenciada pela "Abordagem do Ciclo de Vida" (LCA) cada vez mais comum no que diz respeito a ambiente, saúde e fatores de segurança do produto. O que é visado com a LCA é uma vida útil estendida do produto, e prejuízos mínimos para os ambientes asso-

10 ciados com a produção, emprego, manipulação e disposição do produto. Intervalos de troca de óleo mais longos de óleos básicos de alta qualidade resultam em consumo diminuído de matérias-primas baseadas em óleo bruto mineral não renovável, e quantidades mais baixas de produtos de óleos residuais perigosos.

Além das demandas com relação à tecnologia de motores e produção de óleo básico, também exigências ambientais rígidas direcionam a indústria para desenvolver óleos básicos mais sofisticados. Combustíveis e óleos básicos sem enxofre são requeridos a fim de obter efeito total de novas e eficientes tecnologias antipoluição em veículos modernos e cortar as

15 emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e partículas voláteis, assim como obter redução direta de dióxido de enxofre em gases de escape. A União européia decidiu que estes combustíveis estarão disponíveis para o mercado a partir de 2005 e eles devem ser a única forma à venda a partir de 2009. Óleos básicos de óleo mineral convencionais contêm enxofre,

20 nitrogênio, compostos aromáticos, e tipicamente também compostos voláteis. Eles são menos adequados para motores novos e por conseguinte também ambientalmente mais prejudiciais do que óleos básicos mais novos sem aromáticos e enxofre.

25

Hoje em dia, o emprego de óleos reciclados e matérias-primas renováveis na produção de lubrificantes freqüentemente é um objeto de interesse. O emprego de matérias-primas renováveis de origem biológica em vez de matérias-primas fósseis não renováveis para produzir componentes

30

de hidrocarboneto é desejável, porque as matérias-primas fósseis são exauríveis e seu efeito sobre o meio ambiente é prejudicial. Problemas associados com óleos reciclados incluem etapas de purificação e reprocessamento complicadas para obter óleos básicos com alta qualidade. Além disso, o desenvolvimento de um sistema logístico de reciclagem extensiva e funcionamento é dispendioso.

Por enquanto, somente ésteres são empregados em lubrificantes de origem renovável e biológica. O emprego de ésteres está limitado a algumas aplicações especiais tais como óleos para lubrificantes de compressor de refrigeração, óleos bio-hidráulicos e óleos de beneficiamento de metal. Em lubrificantes automotivos e industriais normais, eles são empregados principalmente em escala aditiva. O preço alto também limita o emprego de ésteres. Além disso, os ésteres empregados em formulações de óleo de motor não são intercambiáveis com outros ésteres sem a execução de novos testes de motor, até mesmo em casos onde a composição química do éster substituinte é em princípio totalmente similar. Ao invés, óleos básicos que consistem em estrutura de hidrocarboneto puro são parcialmente intercambiáveis entre si. Também há alguns problemas técnicos associados com ésteres. Como compostos polares, os ésteres sofrem maior tendência de vedação-dilatação do que hidrocarbonetos puros. Isto criou muitos problemas referentes a elastômeros em aplicações hidráulicas. Além disso, óleos básicos de éster são ácidos de produção mais fácil hidrolisados, que por sua vez causam corrosão em sistemas de lubrificação. Além disso, a desvantagem ainda maior dos ésteres é que aditivos desenvolvidos para óleos básicos de hidrocarboneto não polares não são eficazes para óleos básicos de éster.

Processos em que triglicerídeos são reticulados de uma maneira controlada empregando-se um sal de metal adequado ou iniciador de peróxido, que facilmente capturam hidrogênio da ligação de C-H, junto com quantidades adequadas de oxigênio são conhecidos na técnica. Alguma reticulação também é causada pelo oxigênio atmosférico sem aquecimento do produto, a reação ficando, entretanto, mais lenta. Esta reticulação é baseada

em ligações de oxigênio-oxigênio formadas nas moléculas. Durante a reticulação dos triglicerídeos, o grau de reticulação pode ser controlado por meio do tempo de processamento e viscosidade cinemática. A viscosidade aumenta com a reticulação como uma função do tempo, e diminui conforme o produto decompõe-se.

Também um processo térmico de batelada baseado em reações de ligações duplas para a produção de óleo de linhaça refinado de triglicerídeos é conhecido, com dióxido de carbono que é introduzido no reator para impedir oxidação. Neste caso, a reticulação é baseada nas ligações de carbono-carbono formadas nas moléculas. Os produtos de decomposição da reação térmica são removidos por arrastamento com a corrente de gás de dióxido de carbono, ou alternativamente empregando-se vácuo. A reticulação é uma reação exotérmica e por conseguinte, tanto o aquecimento eficiente para prover a reação quanto o resfriamento eficiente para impedir o superaquecimento do produto são necessários para manter a temperatura entre 280 e 300°C. Além disso, o vaso de reação deve ser resfriado rapidamente depois de atingir a viscosidade desejada, indicando o grau de reticulação.

Em Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª Ed., vol. 7, Dimer acids, pág. 768 um método é apresentado para a produção de ácidos diméricos de ácidos carboxílicos não saturados com uma reação radical que emprega um catalisador catiônico, a temperatura de reação sendo 230°C. Além de ácido dimérico não saturado, ramificado acíclico como o produto principal também são formados dímeros mono e bicíclicos.

Álcoois não saturados podem ser oligomerizados de uma maneira similar conforme ácidos carboxílicos não saturados empregando-se aquecimento e/ou catalisador para produzir dímeros de álcool. Um dímero de diol acíclico não saturado ramificado é o produto principal.

Em Koster R.M. e outros, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 134 (1998) 159-169, a oligomerização de ácidos carboxílicos, ésteres de metila de ácido carboxílico, e álcoois e olefinas sintéticos é descrita, produzindo dímeros correspondentes.

Os produtos de dímero de álcool graxo, dímero de ácido carboxílico, dímero de éster de metila de ácido carboxílico, e triglicerídeo reticulado podem ser empregados em aplicações de lubrificantes, mas uma vez que os produtos contêm heteroátomos, eles são dotados com fragilidades correspondentes como os óleos básicos derivados de ésteres.

Processos em que o oxigênio de um éster ou ácido carboxílico é removido também são conhecidos. A descarboxilação de ácidos graxos resulta em hidrocarbonetos com um átomo de carbono menor que a molécula original. A viabilidade da descarboxilação varia muito com o tipo de ácido carboxílico empregado como o material de partida. Ácidos carboxílicos ativados contendo substituintes de atração de elétrons na posição alfa ou beta com respeito ao grupo carboxílico perdem dióxido de carbono espontaneamente a temperaturas ligeiramente elevadas. Neste caso, a ligação RC-COOH é enfraquecida pelo desvio de elétrons ao longo da cadeia de carbono.

Com outros tipos de ácidos carboxílicos, a cadeia de hidrocarboneto produz um aumento oposto da densidade de elétrons no carbono alfa, e desse modo, a clivagem de dióxido de carbono é difícil. Um catalisador adequado contribui para a reação. Em Maier, W.F. e outros, *Chemische Berichte* (1982), 115(2), 808-812, hidrocarbonetos são produzidos de ácidos carboxílicos que empregam catalisadores de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ e Pd/SiO_2 heterogêneos a 180°C sob atmosfera de hidrogênio.

Descarboxilação e hidrodessoxigenação combinadas de compostos contendo oxigênio são descritos em Laurent, E., Delmon, B.: *Applied Catalysis, A: General* (1994), 109(1), 77-96, e 97-115, em que óleos de pirólise derivados de biomassa foram submetidos à hidrodessoxigenação empregando catalisadores de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfurizados a 260 a 300°C , sob uma pressão de hidrogênio de 7 MPa. Reações de etapa de hidrodessoxigenação são altamente exotérmicas, e requerem altas quantidades de hidrogênio.

FI 100248 apresenta um processo com duas etapas em que o destilado intermediário é produzido de óleo vegetal por hidrogenação dos

ácidos carboxílicos ou triglicerídeos do óleo vegetal para produzir parafinas normais lineares, seguida por isomerização das referidas n-parafinas para produzir parafinas ramificadas. As condições deste tratamento de hidrogênio incluem uma temperatura entre 330 e 450°C, uma pressão de 3 MPa, e uma

5 velocidade espacial horária líquida (LHSV) de 0,5 a 5 l/h. Na etapa de isomerização uma temperatura entre 200 e 500°C sob pressão mais alta do que a atmosférica e LHSV de 0,1 a 10 l/h foram empregadas.

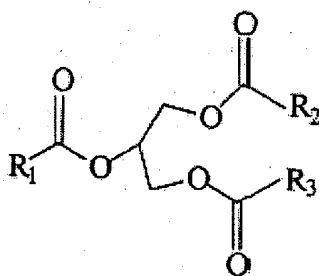
Em processos de isomerização, catalisadores de metal nobre que são muito dispendiosos e altamente sensíveis a venenos de catalisador

10 são empregados. Materiais de partida de fontes biológicas que contêm altas quantidades de oxigênio fornecendo água, monóxido de carbono, e dióxido de carbono quando o material de partida é processado. Além disso, os referidos materiais de partida de origem biológica freqüentemente contêm com-

15 postos de nitrogênio, enxofre e fósforo conhecidos como venenos de catalisador e inibidores de catalisadores de metal nobre. Eles produzem vida útil diminuída do catalisador, e provocam regeneração freqüente dos catalisadores necessários a menos que removidos antes do processo de isomerização.

A unidade estrutural básica típica de óleos vegetais e de peixe e gorduras animais é um triglicerídeo. O triglicerídeo é um éster de glicerol

20 com três moléculas de ácido graxo tendo a estrutura abaixo:



em que R_1 , R_2 e R_3 representam cadeias de C4-C30 hidrocarboneto. Ácidos graxos são ácidos carboxílicos tendo cadeias de hidrocarboneto não ramificadas longas. Os tamanhos das cadeias de hidrocarboneto são principalmente de 18 carbonos (C18). C18 ácidos graxos são tipicamente ligados ao

25 grupo hidroxila intermediário de glicerol. Os números de carbonos típicos dos ácidos graxos ligados aos dois outros grupos hidroxila são idênticos, estando entre os números de carbonos C14 e C22.

A composição de ácido graxo do material de partida de origem biológica pode variar consideravelmente entre matérias-primas de alimentação de fontes diferentes. Embora várias ligações duplas possam estar presentes em ácidos graxos, eles são não conjugados, mas pelo menos uma unidade de $-\text{CH}_2-$ intermediária está entre eles. Com respeito à configuração, as ligações duplas de ácidos graxos naturais são da forma *cis*, estando os átomos de hidrogênio desse modo localizados no mesmo lado da ligação dupla bastante rígida. Como o número das ligações duplas aumenta, elas ficam geralmente localizadas no terminal livre da cadeia. Tamanhos de cadeias de hidrocarboneto e números de ligações duplas dependem das várias gorduras ou ceras vegetais ou animais que servem como a fonte do ácido graxo. Gorduras animais tipicamente contêm mais ácidos graxos saturados do que ácidos graxos não saturados. Ácidos graxos de óleo de peixe contêm altas quantidades de ligações duplas, e o tamanho médio das cadeias de hidrocarboneto é mais alto comparado aos ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. A composição de ácido graxo desempenha um papel importante na avaliação da resistência à oxidação, resistência térmica, e propriedades de baixa temperatura da matéria-prima de alimentação submetida à oligomerização, e também, o tipo de produtos de oligomerização.

As ceras são principalmente ácidos carboxílicos esterificados com álcoois que têm cadeias longas. Além disso, as ceras contêm quantidades variadas de parafinas (*n*-alcanos), cetonas, e dicetonas, álcoois primários e secundários, aldeídos, ácidos de alcano (ácidos de carboxílico), e terpenos. Os números de carbonos das referidas cadeias de ácido carboxílico e álcool estão tipicamente entre C12 e C38.

Antes do processamento, materiais de partida de origem biológica são geralmente pré-tratados com quaisquer métodos conhecidos adequados tais como, termicamente, mecanicamente por exemplo por meio de forças de cisalhamento, quimicamente por exemplo com ácidos ou bases, ou fisicamente com radiação, destilação, resfriamento, ou filtragem. O propósito dos referidos pré-tratamentos químicos e físicos é remover impurezas interferindo com o processo ou envenenando os catalisadores, e reduzir reações

colaterais não desejadas.

Em um tratamento de hidrólise, óleos e gorduras reagem com água produzindo ácidos graxos livres e glicerol como o produto. Três processos principais para a produção industrial de ácidos graxos são conhecidos: divisão de vapor de triglicerídeos sob alta pressão, hidrólise básica, e hidrólise enzimática. No processo de divisão de vapor, a hidrólise de triglicerídeos empregando vapor é executada a temperaturas entre 100 e 300°C, sob uma pressão de 1 a 10 MPa, as condições preferíveis sendo de 250 a 260°C e de 4 a 5,5 MPa. Óxidos de metal como óxido de zinco podem ser adicionados como o catalisador para acelerar a reação. Alta temperatura e pressão contribuem para a dissolução de gorduras em água.

Óleos básicos sintéticos parafínicos produzidos através de oligomerização são conhecidos na técnica, os típicos sendo PAO (polialfaolefinas) e PIO (poliolefinas internas). Na produção destas, materiais de partida olefínicos de óleo bruto são empregados, os referidos materiais de partida não contendo nenhum heteroátomo. O desenvolvimento de óleos básicos do tipo polialfaolefina foi iniciado nos anos de 1930 tanto nos E.U.A. quanto na Alemanha onde principalmente produtos com propriedades de baixa temperatura superiores adequados para aeronaves foram desenvolvidos. Monômeros de 1-alqueno a ser empregados como materiais de partida para PAO são tipicamente produzidos de etileno. Com relação às PAOs comerciais, C8-C12 olefinas alfa ou C14-C18 olefinas alfa são principalmente empregadas como materiais de partida. Na produção de PAO, o monômero é polimerizado termicamente ou empregando-se catalisadores do tipo Ziegler ou Friedel-Crafts, ou empregando-se catalisadores de zeólito para produzir produtos mais pesados, seguido por destilação para obter-se frações do produto desejadas, e hidrogenadas para produzir parafinas saturadas. É possível produzir produtos de PAO que pertencem a várias classes de viscosidade, os representantes típicos tendo viscosidades cinemáticas de 2, 4, 6 e 8 mm²/s a 100°C (KV100). Além disso, óleos básicos particularmente espessos PAO40 e PAO100 que têm valores de KV100 de 40 e 100 mm²/s são produzidos, sendo os referidos óleos básicos geralmente empregados para a produção

de lubrificantes espessos, e como melhoradores de índice de viscosidade (VII). Produtos de PAO têm índices de viscosidade altos, e ao mesmo tempo, excelentes propriedades de baixa temperatura, pontos de derramamento sendo tão baixos quanto -60°C . Porque os compostos monoméricos mais
5 leves são removidos por destilação, as volatilidades dos produtos são baixas e os pontos de fulgor são altos. A resistência à oxidação é bastante modesta sem aditivos antioxidantes.

PIOs são produzidas por oligomerização de olefinas internas, cujas ligações duplas estão estatisticamente distribuídas ao longo do comprimento inteiro da cadeia de hidrocarboneto. Olefinas internas podem ser
10 produzidas por desidrogenação de n-parafinas derivadas de óleo bruto. As estruturas moleculares dos produtos produzidos de C15-C16 olefinas lineares internas diferem da de PAO. Em comparação à PAO, as propriedades de PIO são mais desfavoráveis; e o índice de viscosidade é mais baixo, o ponto
15 de derramamento é mais desfavorável, e a volatilidade é mais alta. Considerando a qualidade, PIOs situam-se entre PAO e VHVI. A tecnologia de produção para PIO é similar àquela para PAO, com a exceção de um sistema catalítico mais agressivo para a oligomerização das olefinas internas menos reativas. A solubilidade de aditivos em PAO e PIO é bastante fraca devido à
20 falta de polaridade. Ésteres são freqüentemente empregados em formulações para melhorar a solubilidade.

O emprego de materiais de partida de origem biológica contendo heteroátomos até agora não foi informado ou intermediários opcionalmente tratados térmica e/ou química e/ou física e/ou mecanicamente, na produção
25 de óleos básicos saturados de alta qualidade.

Com base na instrução acima, pode ser observado que há uma necessidade óbvia com relação a um novo processo alternativo para a produção de componentes de hidrocarboneto de preferência de materiais de partida de origem biológica, e para evitar problemas associados com solu-
30 ções da técnica anterior ou pelo menos reduzi-los substancialmente. Também há uma necessidade com relação aos óleos básicos saturados não polares que cumprem com as exigências de qualidade para óleos básicos de

alta qualidade, sendo o referido óleo básico de preferência de origem biológica e tendo efeitos mais preferíveis sobre o meio ambiente e para os usuários finais do que os óleos básicos minerais tradicionais. Além disso, há uma necessidade com relação a um processo baseado no emprego de matérias-primas de alimentação renováveis, desse modo economizando matérias-primas não renováveis.

Objetivos da Invenção

Um objetivo da invenção é um processo para a produção de um componente de hidrocarboneto saturado.

Um objetivo adicional da invenção é um processo para a produção de um componente de hidrocarboneto saturado em que materiais de partida de origem biológica são empregados.

Outro objetivo da invenção é um processo para a produção de um novo tipo de óleos básicos.

Ainda outro objetivo da invenção é um processo para a produção de óleos básicos saturados que não contêm heteroátomos de materiais de partida de origem biológica.

Além disso, outro objetivo da invenção é um processo para a produção de componentes de diesel saturado e componentes de gasolina que não contêm heteroátomos de materiais de partida de origem biológica.

Um objetivo da invenção é além disso um óleo básico que cumpre as exigências do Grupo III do API.

Os aspectos característicos do processo, e óleos básicos da invenção são apresentados nas reivindicações anexas.

Descrição Geral da Invenção

O processo da invenção compreende uma etapa de oligomerização em que as moléculas da matéria-prima de alimentação reagem entre si, desse modo aumentando o número de carbonos do componente obtido, e também, uma etapa de desoxigenação. A referida desoxigenação ou pode ser executada ou como reação de hidrodessoxigenação ou reações de descarboxilação/descarbonilação. Além disso, o processo da invenção também pode compreender uma etapa de isomerização opcional para isomerização

dos produtos mais leves, e/ou uma etapa de acabamento. A matéria-prima de alimentação para o processo é de preferência de origem biológica.

Neste contexto, oligomerização refere-se às reações de dimerização, trimerização e tetramerização, assim como reações de polimerização e reticulação.

A etapa de oligomerização do processo da invenção é executada para estender cadeia de hidrocarboneto de ácidos carboxílicos não saturados e/ou derivado destes, tais como ésteres, anidridos e álcoois de uma unidade monomérica para produzir um dímero com duas unidades monoméricas, e para oligômeros superiores. Nesta reação de oligomerização, ligações duplas dos componentes reagem entre si sob a influência de calor e/ou um catalisador.

Ácidos carboxílicos e derivados destes também incluem aqui ácidos graxos e derivado destes. O número de carbonos de ácidos carboxílicos e derivados destes é pelo menos C4. Ácidos graxos de origem biológica e/ou de derivados destes são de preferência empregados.

Desoxigenação refere-se aqui à remoção de oxigênio ou através de hidrodessoxigenação ou através de reação de descarboxilação/descarbonilação. Na desoxigenação, a estrutura do material de partida biológico será convertida para ser ou parafínica ou olefínica, de acordo com o catalisador e condições de reação empregados.

Neste contexto, hidrodessoxigenação (HDO) refere-se à remoção de oxigênio por meio de hidrogênio. Água é liberada na reação quando ésteres, álcoois, anidridos ou grupos ácido carboxílico são decompostos. Todos os átomos de oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre são removidos.

Descarboxilação refere-se aqui à remoção de oxigênio como dióxido de carbono, e descarbonilação refere-se à remoção de oxigênio como monóxido de carbono.

Neste contexto, isomerização refere-se à hidroisomerização de hidrocarboneto lineares (parafinas) resultando em uma estrutura ramificada.

A expressão "hidrocarboneto saturado", empregada no relatório descritivo refere-se aos compostos parafínicos e naftênicos, mas não aos

aromáticos. Compostos parafínicos ou podem ser ou ramificados ou lineares. Compostos naftênicos são hidrocarbonetos saturados cíclicos, isto é cicloparafinas. Um tal hidrocarboneto com uma estrutura cíclica é tipicamente derivado de ciclopentano ou ciclohexano. Um composto naftênico pode

5 compreender uma única estrutura de anel (mononafteno) ou duas estruturas de anel isoladas (dinafteno isolado), ou duas estruturas de anel fundido (dinafteno fundido) ou três ou mais estruturas de anel fundido (naftenos policíclicos ou polinaftenos).

Óleos básicos saturados compreendem aqui hidrocarbonetos

10 saturados.

Ácidos carboxílicos designados por exemplo C18:1 significam cadeia de C18 com uma ligação dupla.

Neste contexto, as pressões são pressões manométricas relativas à pressão atmosférica normal.

15 A classificação da tabela periódica dos elementos é a classificação de IUPAC.

Neste contexto, a amplitude da faixa do número de carbonos refere-se à diferença dos números de carbonos das moléculas maiores e menores, mais um, no produto final.

20 A invenção é agora ilustrada com a figura 1 anexada sem desejar limitar o escopo da invenção à modalidade da referida figura.

Figura

A figura 1 mostra uma modalidade preferível do processo de acordo com a invenção. Uma ou mais matéria(s)-prima(s) de alimentação selecionada(s) do grupo que consiste em: corrente de alimentação de triglicerídeo 1, corrente de alimentação de ácido graxo 2, corrente de alimentação 3 dos ésteres de ácidos graxos com álcoois que têm cadeias curtas 3, corrente de anidrido de ácido graxo 4, e corrente de álcool graxo 6, são introduzidas no reator de oligomerização 10 ou como componentes separados ou como

25 misturas. Parte da fração de produto mais leve a ser reciclada (por exemplo 52), ou a corrente de hidrocarboneto 201 pode ser opcionalmente introduzida no reator de oligomerização 10 como um diluente. A corrente de diluente

30

202 compreende a corrente reciclada 52, ou a corrente de hidrocarboneto 201, ou uma mistura destas. O produto 11 contendo componentes da matéria-prima de alimentação reagida nas ligações duplas, e hidrogênio como corrente 7 são passados do reator de oligomerização 10 para um reator de pré-hidrogenação opcional 20 opcionalmente também recebendo uma corrente de diluente 202. O produto hidrogenado nas ligações duplas do reator de pré-hidrogenação 20 é passado como corrente 21, e hidrogênio é opcionalmente passado como corrente 7 para um reator de desoxigenação 30 opcionalmente também recebendo um diluente 202. No caso em que a desoxigenação é executada como reação de descarboxilação/descarbonilação, uma mistura de hidrogênio 7 e um gás inerte por exemplo nitrogênio pode ser empregada como a corrente de gás (não mostrada na figura). O produto contendo hidrocarbonetos saturados do reator de desoxigenação 30 é passado como corrente 31 para uma unidade de destilação e/ou separação 40 para a separação de várias frações de produto, gás 44, gasolina 43, diesel 42, e óleo básico 41. Frações de gasolina e diesel mais leves, respectivamente 43 e 42, são opcionalmente isomerizadas em unidade de hidroisomerização 50 na presença de hidrogênio 7, desse modo produzindo correntes de gasolina e diesel, respectivamente 51 e 52, contendo hidrocarbonetos ramificados.

Particularmente no caso em que ácidos graxos 2 e/ou ésteres de ácido graxo 3 e/ou álcoois graxos 6 são oligomerizados, a corrente de produto 12 pode ser retirada do reator de oligomerização 10 seguido por separação dos componentes não oligomerizados por exemplo por destilação 60. Os componentes não oligomerizados leves são reciclados de novo para o reator de oligomerização 10 como a corrente 61, e os componentes oligomerizados podem ser passados para a pré-hidrogenação 20 como a corrente 62. Na reciclagem, a corrente 63 da destilação 69 pode ser passada para a filtração a baixa temperatura 80 em que componentes saturados 81 são separados de componentes 82 tendo ligações duplas a serem passadas para oligomerização 10. Alternativamente, o destilado 61 pode ser passado para o reator de pós-oligomerização 70, no qual ácidos carboxílicos não saturados

8 com moléculas menores, ou olefinas 5 podem ser introduzidos para ramificação de componentes não saturados não oligomerizados lineares. O produto contendo componentes da matéria-prima de alimentação reagida nas ligações duplas é passado do reator de pós-oligomerização 70 como a corrente 5 71 para um reator de pré-hidrogenação opcional 20.

Descrição Detalhada da Invenção

Foi descoberto agora surpreendentemente que com o processo da invenção que compreende etapas de oligomerização e desoxigenação e uma etapa de isomerização opcional, componentes de hidrocarboneto de alta qualidade e particularmente óleos básicos saturados podem ser produ- 10 zidos de ácidos carboxílicos não saturados contendo heteroátomos, e de derivados destes, particularmente de ácidos graxos, ésteres de ácido graxo, álcoois graxos, anidridos de ácido graxo respectivos de origem biológica, e/ou misturas destes. Os problemas dos processos de técnica anterior e 15 produtos obtidos com estes podem ser evitados, ou pelo menos substancialmente reduzidos por meio do processo da invenção.

No processo da invenção, especialmente reações de oligomerização de materiais de origem biológica podem ser utilizadas em combinação com reação de desoxigenação para a produção de óleos básicos saturados 20 de uma nova maneira. Para a oligomerização de ácidos carboxílicos não saturados e/ou derivados destes, tais como ácidos graxos, ésteres de ácido graxo, álcoois graxos, anidridos de ácido graxo, e/ou misturas destes, os monômeros são convertidos em dímeros com dois monômeros e em oligômeros superiores. No caso em que materiais de partida de origem biológica 25 são empregados para a produção de óleos básicos, é necessário estender o tamanho da cadeia de hidrocarboneto para alcançar a faixa do número de carbonos requerida nas aplicações de óleo básico, deixando somente ligações de carbono-carbono na estrutura principal da molécula. De acordo com a invenção, isto é executado permitindo os compostos que têm ligações du- 30 plas reagirem entre si, desse modo produzindo ligações de carbono-carbono desejadas, e também, produzindo hidrocarbonetos com números de carbonos na faixa de C18 a C550. Em aplicações de óleo básico, a faixa do núme-

ro de carbonos é tipicamente de C18 a C76, e particularmente a faixa do número de carbonos de óleos básicos espessos pode até mesmo ser de C150 a C550. Na reação de oligomerização, por exemplo ligações duplas das moléculas de triglicerídeo reagem entre si, desse modo formando uma

5 rede de triglicerídeo polimérico. Com outras matérias-primas de alimentação, principalmente dímeros, trímeros, e tetrâmeros são formados. No caso em que a matéria-prima de alimentação contém cadeias de hidrocarboneto poli-insaturado, depois da oligomerização e desoxigenação, maiores quantidades de trímeros e hidrocarbonetos com estrutura de anel são obtidas do que com

10 cadeias de hidrocarboneto mono-insaturado.

No processo da invenção, a matéria-prima de alimentação de origem biológica e/ou sintética é oligomerizada e desoxigenada. A oligomerização de componentes de matéria-prima de alimentação não saturados é de preferência executada primeiro, seguida por desoxigenação para obter-se

15 parafinas saturadas sem heteroátomos. Alternativamente, a matéria-prima de alimentação não saturada é primeiramente submetida a desoxigenação para remover heteroátomos, seguida por oligomerização do produto olefínico obtido, sendo a desoxigenação, entretanto, executada em seguida por reação de descarboxilação ou descarbonilação, uma vez que a reação de hidrodessoxigenação é neste caso inadequada.

20

Em seguida à desoxigenação, o processo também pode compreender uma isomerização opcional dos componentes mais leves. Parafinas normais lineares que têm cadeias mais curtas, não pertencentes à classe de carbono de óleo básico, e produzidas como subprodutos do processo,

25 podem ser isomerizadas para introduzir ramificações na cadeia de hidrocarboneto melhorando as propriedades de fluxo a frio do produto. Estes produtos isomerizados podem ser empregados por exemplo como componentes de gasolina ou diesel, e também, componentes que têm números de carbonos de C18 a C24 também podem ser empregados como componentes de

30 óleo básico leve.

O processo também pode compreender uma etapa de pré-hidrogenação opcional antes da desoxigenação, uma etapa de pós-

oligomerização opcional, em seguida à etapa de oligomerização atual, etapas de purificação opcionais dos intermediários, etapas de reciclagem dos produtos, e uma etapa de acabamento. As matérias-primas de alimentação podem opcionalmente ser submetidas a uma ou mais etapa(s) de pré-tratamento, por exemplo purificação.

Matéria-prima de Alimentação

No processo da invenção, a alimentação compreende um ou mais componente(s) selecionado(s) do grupo que consiste em triglicerídeos, ácidos carboxílicos tendo números de carbono de C4 a C38, ésteres de C4 a C38 ácidos carboxílicos e C1-C11 álcoois, anidridos de C4-C38 ácido carboxílico, e C4-C38 álcoois. A matéria-prima de alimentação é de preferência selecionada do grupo que consiste em triglicerídeos, ácidos graxos que têm números de carbono de C4 a C24, ésteres de C12 a C24 ácidos graxos e C1-C3 álcoois, anidridos de C12-C24 ácido graxo, e C12-C24 álcoois graxos, e misturas destes. A matéria-prima de alimentação de preferência origina-se de materiais de partida de origem biológica, ou misturas destes.

Materiais de partida adequados de origem biológica são selecionados do grupo que consiste em:

a) gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e

b) ácidos graxos livres ou ácidos graxos obtidos por reações de hidrólise, transesterificação ácida ou pirólise de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e

c) ésteres obtidos por transesterificação de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e

d) ésteres obtidos por esterificação de ácidos graxos livres de origem vegetal, animal e piscosa com álcoois, e misturas destes, e

e) álcoois graxos obtidos como produtos de redução de ácidos graxos de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras ani-

mais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e

f) gorduras e óleos de classificação alimentícia residuais e reciclados, e gorduras, óleos e ceras obtidos através de engenharia genética, e misturas destes, e

g) misturas dos referidos materiais de partida.

Neste contexto, plantas e animais também incluem algas e insetos, respectivamente. O material de partida de origem biológica também pode conter ácidos carboxílicos livres e/ou ésteres de ácidos carboxílicos, ou produtos de oligomerização de materiais de partida biológicos, sem interferir substancialmente com o processo. Matérias-primas de alimentação adequadas também são todos os tipos de composto mencionados que são produzidos sintética, total ou parcialmente.

Uma vez que o propósito do processo é a oligomerização de componentes que têm ligações duplas, a matéria-prima de alimentação contém de preferência pelo menos 50%, e mais preferivelmente pelo menos 80%, em peso, de compostos não saturados e/ou poliinsaturados. O composto não saturado é de preferência um componente monoinsaturado, particularmente de preferência um componente de C16:1 e/ou C18:1 presente na matéria-prima de alimentação em concentrações acima de 40%, e de preferência acima de 70%, em peso.

Exemplos de materiais de partida biológicos adequados incluem óleos de peixe tais como óleo de arenque do báltico, óleo de salmão, óleo de arenque, óleo de atum, óleo de anchova, óleo de sardinha, e óleo de cavali-
nha; óleos vegetais tais como óleo de semente de colza, óleo de colza, óleo de canola, óleo alto, óleo de semente de girassol, óleo de soja, óleo de milho, óleo de cânhamo, azeite de oliva, óleo de caroço de algodão, óleo de mostarda, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de rícino, óleo de semente de jatrofa, óleo de semente de palma, e óleo de coco; e além disso, adequadas são também gorduras animais tais como banha de porco, sebo, e também gorduras e óleos de classificação alimentícia residuais e reciclados, assim como gorduras, ceras e óleos produzidos através de engenharia ge-

nética. Além de gorduras e óleos, materiais de partida adequados de origem biológica incluem ceras animais tais como cera de abelha, cera chinesa (cera de inseto), cera de verniz, e lanolina (cera de lã), assim como ceras vegetais tais como cera de palma de carnaúba, cera de palma de ouricuri, óleo de semente de jojoba, cera de candelila, cera de esparto, cera do Japão, e óleo de farelo de arroz.

O processo também pode ser empregado para processamento de misturas de matérias-primas de alimentação de origem biológica, e matérias-primas de alimentação sintéticas, empregando-se matérias-primas de alimentação adicionais produzidas com outros processos, ou matérias-primas de alimentação sintéticas, se necessário, adequadas para o etapa de processo em questão. Também matérias-primas de alimentação sintéticas puras são adequadas, mas neste caso, os produtos não são baseados em recursos naturais renováveis.

Se desejado, também olefinas lineares e olefinas tendo anel estrutura de anel, de preferência C₂-C₁₄ olefinas, também podem ser adicionadas na matéria-prima de alimentação, desse modo permitindo o aumento da massa molecular com números de carbonos mais baixos do que C₁₂-C₂₄ ácidos carboxílicos típicos. Componentes da fração de terebintina de óleo alto olefinas tal como pineno alfa, e/ou compostos tendo ligações duplas derivadas de açúcares, e/ou compostos não saturados produzidos por ácidos carboxílicos por meio de metátese, e/ou compostos sintéticas tais como etileno ou propileno podem ser empregados como componentes olefínicos adicionais adequados.

Na oligomerização, também ácidos dicarboxílicos não saturados que têm cadeias mais curtas (< C₁₂), ácidos carboxílicos, álcoois, e ésteres de alquila podem ser empregados como matérias-primas adicionais, permitindo o aumento da massa molecular com carbono inferior do que C₁₂-C₂₄ ácidos carboxílicos típicos, ou derivados de ácidos carboxílicos. Ácidos dicarboxílico não saturados adequados incluem ácido de maléico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido de mesacônico, ácido de itacônico, ácido glutárico de 2-metileno, e ácido de mucônico.

Na reação de pós-oligomerização opcional da invenção, por exemplo as moléculas acima referidas tendo cadeias curtas podem ser oligomerizadas para ácidos carboxílicos ou ésteres de alquila de um ácido carboxílico ou triglicerídeos ou outras moléculas com ligações duplas. Ligações duplas de compostos derivados de ácidos carboxílicos ficam geralmente localizadas no meio da cadeia de hidrocarboneto. Moléculas menores são reagidas com ligações duplas para produzir estruturas lineares ou de anel localizadas no meio de cadeia de hidrocarboneto.

Uma vez que a duração do ciclo do catalisador é curta nos processos de ácidos carboxílicos, a matéria-prima de alimentação podem primeiramente ser convertida em ésteres ou álcoois que são menos agressivos ao catalisador. Triglicerídeos podem ser transesterificados com um álcool para obter-se ésteres de alquila. Triglicerídeos decompõem-se para formar um éster com o álcool e glicerol. Tipicamente metanol é empregado como o álcool, mas também outros C1-C11 álcoois podem ser empregados. Condições típicas para a transesterificação são como seguem: a temperatura entre 60 e 70°C, pressão entre 0,1 e 2 MPa. Quantidades excessivas de hidróxidos de sódio e potássio dissolvidas em metanol são empregadas como catalisadores. A esterificação de ácidos carboxílicos e álcool requer a temperatura e pressão elevadas (por exemplo 240°C e 9 MPa), ou condições acídicas.

Ácidos carboxílicos também podem ser reduzidos de maneira conhecida para álcoois graxos, ou por redução direta dos grupos acídicos para álcoois com hidreto de alumínio de lítio, desta forma ligações duplas restantes em álcoois, ou por hidrogenação dos ésteres de alquila de ácidos carboxílicos para produzir álcoois graxos não saturados empregando empregando-se um catalisador de cobre-zinco a uma temperatura entre 200 e 230°C, e sob uma pressão de hidrogênio entre 20 e 30 MPa. Na reação de hidrogenação, o álcool empregado para a esterificação do ácido carboxílico é liberado e pode ser reciclado novamente para a esterificação, enquanto que os álcoois graxos não saturados são passados para a oligomerização.

Em várias etapas do processo, hidrocarbonetos podem ser em-

pregados como diluentes na matéria-prima de alimentação. O hidrocarbônico pode ser por exemplo de origem biológica e ebulição em combustível diesel na faixa entre 150 e 400°C, tipicamente entre 180 e 360°C.

O material de partida biológico produzindo a matéria-prima de alimentação é de preferência pré-tratado através de métodos conhecidos por exemplo para remover impurezas. A reação de hidrólise de triglicerídeos pode ser utilizada para produzir ácidos carboxílicos para serem empregados como um alimento para etapa de oligomerização. Alternativamente, os triglicerídeos podem ser hidrolizados seguindo a oligomerização. Na hidrólise, glicerol é obtido como o subproduto, e desse modo nenhum hidrogênio é consumido na etapa de HDO durante hidrogenação de glicerol para produzir gás propano. Por exemplo, ou a matéria-prima de alimentação ou o produto pode ser fracionado através de destilação para frações mais restritas com respeito as faixas de ebulição ou números de carbono, e além disso, impurezas da matéria-prima de alimentação ou do produto final podem ser removidas por filtragem através de auxiliar de filtragem adequado.

O Processo

Etapa de Oligomerização

De acordo com uma modalidade preferível do processo da invenção, a matéria-prima de alimentação compreendendo pelo menos um componente com ligações duplas é selecionada do grupo de triglicerídeos, ácidos carboxílicos, anidridos de ácidos, e/ou álcoois graxos e oligomerizados. A matéria-prima de alimentação contém pelo menos 50% em peso de compostos não saturados e/ou poliinsaturados. Um dos componentes da matéria-prima de alimentação é de preferência selecionado como material de partida principal para a etapa de oligomerização e as condições de oligomerização são ajustadas de acordo com este material de partida principal. Outros materiais de alimentação podem ser misturados com os referidos materiais de partida principais contanto que eles não interfiram com o processo, ou sejam vantajosos para o processamento.

Reações de Oligomerização são catalisadas por calor e um catalisador adequado. Catalisadores adequados incluem catalisadores de argila

catiônicos, de preferência catalisadores de zeólito, particularmente preferível montmorilonita. Reações de Oligomerização de ácidos carboxílicos podem ser realçadas por reagentes adicionais tais como água. Na oligomerização de ácidos carboxílicos, até 10%, de preferência de 0,1 a 4%, e particularmente de preferência de 1 a 2%, em peso, de água são adicionados à matéria-prima de alimentação. Não é preferível empregar quantidade excessiva de água, porque "*estolides*" não dimerizados com ligações de carbono-carbono são então produzidos como subprodutos.

Reatores de oligomerização adequados incluem reatores de leito fixos e reatores de tanque de mistura. Diluentes para ajustar a oligomerização podem ser empregados na reação. A fração de diesel ou outro hidrocarboneto obtido do processo é um diluente adequado que pode ser reciclado. A pressão da etapa de oligomerização está entre 0 e 10 MPa, a temperatura sendo entre 100 e 500°C, de preferência de 0 a 5 MPa, e de 200 a 400°C, respectivamente. Neste caso a reação é executada como uma reação de batelada, a quantidade catalisadora é de 0,01 a 30%, em peso da mistura reacional total, de preferência de 0,5 a 10% em peso. Neste caso um reator de leito fixo é empregado, a quantidade da matéria-prima de alimentação, expressa como gramas por hora por grama do catalisador, varia entre 0,1 e 100 l/h.

Em um reator de tanque misto, o tempo de reação é menos de 16 horas, de preferência menos de 8, particularmente preferível menos de 4 horas. No caso em que o tempo de residência curto é empregado, os componentes não oligomerizados mais leves podem ser separados dos componentes mais pesados já oligomerizados por exemplo por destilação, seguida por reciclagem dos componentes mais leves para oligomerização. Durante a reciclagem, os componentes saturados não reativos podem ser separados dos componentes que têm ligações duplas por exemplo por filtração a baixa temperatura. Os componentes saturados são passados para a desoxigenação, e isomerização opcional para ramificação das cadeias de hidrocarboneto.

Etapa de Pré-hidrogenação

- A atividade de catalisadores de hidrogenação perde-se primeiramente devido ao coque formado na superfície do catalisador, e por conseguinte o produto da etapa de oligomerização pode ser opcionalmente submetido a pré-hidrogenação sob condições brandas par hidrogenar as ligações duplas, e além disso, reduzir a formação de coque na próxima etapa de desoxigenação. A pré-hidrogenação é executada na presença de catalisador de pré-hidrogenação, a uma temperatura entre 50 e 400°C, sob uma pressão de hidrogênio que varia de 0,1 a 20 MPa, a taxa de fluxo WHSV estando entre 0,1 e 10 l/h, de preferência a uma temperatura entre 150 e 250°C, sob uma pressão de hidrogênio que varia de 1 a 10 MPa, a taxa de fluxo sendo de 1 a 5 l/h. O catalisador de pré-hidrogenação contém metais do Grupo VIII e/ou VIA da tabela periódica dos elementos. O catalisador de pré-hidrogenação é de preferência um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo suportado, sendo o suporte qualquer alumina e/ou sílica.

Etapa de Desoxigenação

- A desoxigenação pode alternativamente ser executada ou como hidrodesoxigenação ou descarboxilação/descarbonilação. A desoxigenação executada como hidrodesoxigenação (HDO) é adequada para todas as matérias-primas de alimentação. Na etapa de HDO, a corrente de oxigênio e oligomerizada e opcionalmente pré-hidrogenada é passada para o leito de catalisador de HDO compreendendo um ou mais leito(s) de catalisador(es). Na etapa de HDO, a pressão está entre 0 e 20 MPa, de preferência entre 1 e 15 MPa, particularmente de preferência de 3 a 10 MPa, a temperatura sendo de 100 a 500°C, de preferência de 200 a 400°C, particularmente de preferência de 250 a 350°C, a taxa de fluxo WHSV é de 1 a 5 l/h, particularmente de preferência WHSV de 1 a 3 l/h. Na etapa de HDO, catalisadores de hidrodesoxigenação especiais que contêm um metal do Grupo VIII e/ou VIA da tabela periódica dos elementos, e um suporte podem ser empregados. O catalisador de HDO é de preferência um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo suportado, sendo o suporte qualquer alumina e/ou sílica.

No caso em que a matéria-prima de alimentação contém ácidos

carboxílicos e/ou ésteres de ácido carboxílico, a desoxigenação pode ser executada empregando-se uma reação de descarboxilação/descarbonilação. Na reação de descarboxilação/descarbonilação, a matéria-prima de alimentação e um diluente opcional são introduzidos no leito de catalisador. A reação ocorre na fase líquida, e pode ser executada em pressão atmosférica. Entretanto, é preferível empregar pressão de vapor de acordo com a temperatura de reação da mistura reacional. Dependendo da matéria-prima de alimentação, a pressão na etapa de descarboxilação/descarbonilação está entre 0 e 20 MPa, de preferência entre 0,1 e 20 MPa, a temperatura é de 200 a 400°C, de preferência de 250 a 350°C, e a taxa de fluxo WHSV é de 0,1 a 10 l/h, de preferência WHSV de 1 a 5 l/h. Na etapa de descarboxilação/descarbonilação, catalisadores especiais são empregados. O catalisador contém um metal do Grupo VIII e/ou VIA da tabela periódica dos elementos, tal como um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo suportado, sendo o suporte qualquer alumina e/ou sílica e/ou carbono ativado. O catalisador de descarboxilação/descarbonilação é de preferência Pd suportado sobre carbono no caso em que nenhum hidrogênio é empregado no processo, e NiMo sulfurizado suportado sobre alumina no caso em que uma mistura de hidrogênio e um gás inerte tal como nitrogênio é empregada no processo. Grupos funcionais não mais existem no produto da etapa de descarboxilação/descarbonilação e os produtos contêm somente carbono e hidrogênio. O número de carbonos foi reduzido em um carbono por grupo funcional removido.

No caso em que a desoxigenação é executada como descarboxilação/descarbonilação, a oligomerização pode ser executada antes da desoxigenação, e por conseguinte, a matéria-prima de alimentação da etapa de oligomerização contém ácidos carboxílicos não saturados e/ou ésteres de ácidos carboxílicos. No caso em que a oligomerização é executada depois da etapa de descarboxilação/descarbonilação, a alimentação da etapa de oligomerização contém compostos não saturados de descarboxilação/descarbonilação que têm os números de carbonos reduzidos em um carbono por grupo funcional removido, comparado à matéria-prima de alimentação.

Na etapa de desoxigenação, reações de HDO e de descarboxilação/descarbonilação descritas acima podem ser executadas simultaneamente para produzir dióxido de carbono ou monóxido de carbono de parte dos grupos funcionais e parte dos grupos funcionais é hidrodesoxigenada.

- 5 Em seguida à etapa de desoxigenação, frações leves podem ser passadas com hidrogênio para uma etapa de isomerização separada. A pressão da etapa de isomerização é de 0,1 a 20 MPa, de preferência de 5 a 10 MPa. A temperatura é entre 100 e 500°C, de preferência de 200 a 400°C. Na etapa de isomerização, catalisadores de isomerização especiais que con-
- 10 têm uma peneira molecular e um metal do Grupo VIII da tabela periódica dos elementos, tal como Pd, e Pt podem ser empregados. Alumina e/ou sílica podem ser empregadas como o suporte.

- Em seguida às etapas de oligomerização e desoxigenação, a corrente de produto pode opcionalmente ser acabada para remover ligações
- 15 duplas e aromáticos. No caso em que a etapa de acabamento é executada empregando-se hidrogênio na presença de um catalisador, a etapa é chamada hidroacabamento. Na etapa de hidroacabamento, a pressão é de 1 a 20 MPa, de preferência de 5 a 15 MPa. A temperatura é entre 50 e 500°C, de preferência de 100 a 400°C. Na etapa de hidroacabamento, catalisadores
- 20 especiais que contêm um metal do Grupo VIII assim como alumina e/ou sílica podem ser empregados. O catalisador de hidroacabamento é de preferência um catalisador de Pd, Pt, ou Ni suportado, sendo o suporte qualquer alumina e/ou sílica. O acabamento também pode ser executado sem hidro-
- gênio por remoção dos componentes polares empregando-se materiais de
- 25 adsorção, por exemplo argila ou peneira molecular.

- Em seguida à oligomerização, desoxigenação e etapas de isomerização e acabamento opcionais, o produto é fracionado, por exemplo por destilação. Faixas do número de carbonos típicas dos componentes do produto são como segue: gás C1-C4, gasolina C5-C10, diesel C11-C26, óleo
- 30 básico C18-C76.

Se desejado, o componente de hidrocarboneto obtido como o produto ou outra corrente de hidrocarboneto adequada pode ser reciclado

para várias etapas de processo tais como para etapas de oligomerização e desoxigenação para melhorar a conversão e/ou seletividade, ou para controlar a natureza exotérmica das reações.

Em uma modalidade da invenção, o produto já oligomerizado
5 pode ser oligomerizado novamente por introdução de monômero adicional (reator de tanque de misturação) no processo, ou por reciclagem repetida do produto já oligomerizado durante a adição do monômero (reator contínuo). Deste modo, óleos básicos especialmente espessos que têm números de carbonos tão altos quanto C150-C550 podem ser fornecidos, os referidos
10 óleos básicos espessos sendo úteis na produção de lubrificantes espessos e como melhoradores do índice de viscosidade.

Produto

Foi surpreendentemente descoberto que o componente de hidrocarboneto não polar saturado de alta qualidade de preferência de origem
15 biológica, tendo viscosidade excelente e propriedades de baixa temperatura, especialmente adequado como óleo básico foi obtido com o processo da invenção. O produto é ramificado por ligações de carbono-carbono.

Um componente de hidrocarboneto de preferência de origem biológica, adequado como solvente, gasolina ou combustível diesel ou com-
20 ponente de combustível diesel também é obtido. O componente diesel ou componente de C18-C24 óleo básico pode ser isomerizado para melhorar as propriedades de baixa temperatura. O componente gasolina pode ser isomerizado para aumentar o índice de octano. Não há nenhuma necessidade quanto à isomerização no caso em que olefinas com cadeias curtas ou áci-
25 dos carboxílicos não saturados com cadeias curtas são empregados na pós-oligomerização do processo para ramificar as ligações duplas restantes.

O número de carbonos e a faixa do número de carbonos do óleo básico dependem ambos do material de partida biológico da matéria-prima de alimentação e do processo de produção. A faixa do número de carbonos
30 convencional das aplicações de óleo básico da técnica anterior é de C18 a C76, enquanto que a faixa do número de carbonos de óleos básicos particularmente espessos pode ser tão alta quanto de C150 a C550. No caso em

que a faixa de viscosidade cinemática KV100 entre 4 e 7 mm²/s é desejada, parafinas ramificadas e/ou cíclicas com um único número de carbonos são tipicamente obtidas de matérias-primas de alimentação que contêm ácidos carboxílicos com tamanhos de cadeia idênticos empregando-se o processo da invenção, em seguida às etapas de oligomerização e HDO.

A faixa do número de carbonos do óleo básico ou componente de óleo básico produzida pela oligomerização e processo de HDO-descarboxilação/descarbonilação combinadas da invenção é extremamente reduzida, a faixa do número de carbonos do produto sendo de C30 a C32 para matérias-primas de alimentação contendo tipicamente componentes de C16, e de C34 a C36 para matérias-primas de alimentação contendo componentes de C18, no caso em que a faixa de viscosidade KV100 entre 4 e 7 mm²/s é desejada. No caso em que a matéria-prima de alimentação é uma mistura de componentes de C16 e C18, a amplitude da faixa do número de carbonos do produto é tipicamente sete carbonos. A faixa do número de carbonos do óleo básico da invenção também pode estar em nível muito alto, mesmo tão alto quanto de C150 a C550 no caso em que óleos básicos particularmente pesados adequados como aumentadores de viscosidade e melhoradores do índice de viscosidade são desejados.

Na Tabela 2 abaixo, números de carbonos e estruturas típicas de óleos básicos de origem biológica de acordo com a invenção (1 e 2), e óleos básicos sintéticos da técnica anterior que têm um KV100 de 4 a 6 mm²/s (3 a 5) são apresentados. Números de carbonos mais típicos estão em negrito. Com respeito às estruturas moleculares, o óleo básico ou componente de óleo básico da invenção difere dos produtos da técnica anterior, como mostrado pela tabela.

Na Tabela 2, estruturas de naftenos são exemplos típicos de um grupo de composto. Em exemplos estruturais, as faixas do número de carbonos dos dímeros oligoméricos n° 1 e 2 produzidos de C18 estão entre C34 e C36, e entre C51 e C54, respectivamente, enquanto que as faixas do número de carbonos de óleos básicos de hidrocarboneto sintéticos conhecidos da mesma classe de viscosidade, tais como PAO, estão entre C32 e C48, e

C30 e C48 para PIO.

Tabela 2.

Números de carbonos e estruturas típicas de óleos básicos

Óleo básico	Número de carbonos/%, FIMS	Estrutura
1 Dímero oligomérico derivado de alimentação de C18	C34/C35/C36 componente acíclico < 50% naftênico > 50%	
2 Trímero oligomérico derivado de alimentação de C18	C51/C52/C53/C54	
3 C16 PAO	C32 aproximadamente 60% + C48 aproximadamente 40%	
4 C10 PAO	C30 aproximadamente 80% + C40 aproximadamente 20%	
5 PIO	C30-C48	

- 5 Hidrocarbonetos saturados são classificados de acordo com os átomos de carbono e hidrogênio através de espectrometria de massa de ionização de campo (empregando a FIMS)

	1	$C(n).H(2n+2)$	parafinas
	2	$C(n).H(2n)$	mononaftenos
	3	$C(n).H(2n-2)$	dinaftenos
	4	$C(n).H(2n-4)$	trinaftenos
5	5	$C(n).H(2n-6)$	tetranafteos
	6	$C(n).H(2n-8)$	pentanaftenos

Na Tabela 2, as porcentagens (% , por FIMS) referem-se aos grupos de compostos determinados de acordo com o referido método.

Os componentes de óleo básico da Tabela 2 são produzidos como segue:

1. Dímero de C18 ácido graxo oligomerizado e hidrogenado de acordo com a invenção, produzidos de óleo alto
 2. Trímero de C18 ácido graxo oligomerizado e hidrogenado de acordo com a invenção, produzido de óleo alto
 3. C16 PAO produzida por oligomerização de 1-hexadeceno empregando-se um catalisador heterogêneo
 4. C10 PAO produzida por oligomerização de 1-deceno empregando-se um catalisador homogêneo
 5. PIO produzida por dimerização de C15-C16 olefina interna.
- Dímeros e trímeros oligomerizados da invenção (estruturas 1 e 2 da Tabela 2) são ramificados nas ligações duplas dentro da cadeia de C18 hidrocarboneto, desse modo tendo pares de carbonos terciários em átomos de carbono adjacentes na estrutura molecular. PIO é tipicamente um dímero produzido de C15-C16 hidrocarbonetos mais curtos, enquanto que o produto da invenção é um C16 e/ou C18 dímero. Além disso, quantidade significativa, até mesmo mais que 50%, por FIMS, de mononaftenos está presente no produto da invenção.

No método de produção de polialfaolefinas da técnica anterior, a reação tipicamente ocorre com catalisadores de trifluoreto de boro em ligações duplas no término da cadeia de C10, desse modo deixando um grupo metileno ($-CH_2-$) entre carbonos terciários (estrutura 4 na Tabela 2). No caso em que a oligomerização é executada empregando-se um catalisador hete-

rogêneo, as ligações duplas são deslocadas da posição alfa, enquanto simultaneamente, a isomerização esquelética ocorre, desse modo deixando de 1 a 10 grupos metileno entre carbonos terciários na estrutura típica do óleo básico obtido (estrutura 3 na Tabela 2, por exemplo 4 grupos metilenos). No caso em que a oligomerização é executada empregando-se um catalisador homogêneo, a isomerização esquelética ocorre respectivamente na etapa de hidrogenação em seguida à oligomerização, e por conseguinte ramificações laterais de C1-C3 são formadas próximas a ligações duplas nas moléculas de estrutura 4 mostradas na Tabela 2. Há principalmente ramificações de alquila em óleos básicos de PAO e PIO da técnica anterior, enquanto que componentes naftênicos ramificados por estruturas de anel estão presentes no produto da invenção, além das ramificações de alquila.

O ponto de derramamento do óleo básico de alta qualidade obtido com o processo da invenção é na melhor das hipóteses menor que - 40°C, e por conseguinte, o óleo básico é muito adequado para condições de baixa temperatura exigidas. O índice de viscosidade do produto pode ser tão alto quanto 125, sendo o produto desse modo adequado em aplicações de óleo básico do Grupo III.

A massa molecular do produto pode ser ajustada de acordo com as faixas do número de carbonos necessários para aplicações diferentes por adição de ácidos carboxílicos não saturados ou olefinas adequadas à matéria-prima de alimentação. Ácidos carboxílicos tendo moléculas pequenas, ou olefinas reticulando ou oligomerizando com os ácidos graxos de triglicerídeos formam ramificações curtas na cadeia de hidrocarboneto principal do ácido graxo. No caso em que outros compostos cíclicos naturais tais como pineno alfa são empregados como componentes adicionais da matéria-prima de alimentação, moléculas que têm estruturas de anel na cadeia lateral dentro da cadeia molecular são obtidos. Um ou dois componentes adicionais são de preferência oligomerizados no produto. De acordo com a invenção, produtos correspondentes adaptados com respeito aos tamanhos de hidrocarboneto também podem ser produzidos de outros ácidos carboxílicos e de outros bio-componentes com cadeias curtas. Componentes ramificados mais

leves de tratamento de HDO são muito adequados como componentes de biodiesel.

O óleo básico de origem biológica de acordo com a invenção compreende um produto de hidrocarboneto saturado ramificado. O referido produto é produzido a partir de material de partida biológico, o referido produto contendo pelo menos 90%, de preferência pelo menos 95%, particularmente de preferência pelo menos 97%, e na melhor das hipóteses 99% em peso, de hidrocarbonetos saturados. Além disso, o produto da invenção contém mais de 20%, mas não mais de 90%; de preferência mais de 20%, mas não mais de 80%; e particularmente de preferência mais de 20%, mas não mais de 60% de mononaftenos, com base no método de FIMS, e menos de 3,0%, de preferência menos de 1,0%, e particularmente de preferência menos que 0,1% de naftenos policíclicos por FIMS. Além disso, o produto da invenção contém até 20%, de preferência até 10%, e particularmente de preferência até 5%, e na melhor das hipóteses até 1% em peso de parafinas lineares (GC).

Para óleos básicos da invenção, o índice de viscosidade é pelo menos 100 e de preferência pelo menos 110, e particularmente de preferência pelo menos 128, como determinado pelo método de ASTM D 2270.

O produto da invenção é ramificado com ligações de carbono-carbono, esta estrutura dotando o produto com um ponto de derramamento muito baixo não maior que 0°C, de preferência não maior que -10°C, e particularmente de preferência não maior que -35°C (ASTM D 5950).

Para óleos básicos da invenção, tendo uma viscosidade KV100 de 4 a 7 mm²/s, a amplitude da faixa do número de carbonos é não maior que 9 carbonos, de preferência não maior que 7 carbonos, e particularmente de preferência não maior que 3 carbonos (determinada através de espectrometria de massa de ionização de campo, FIMS). Mais de aproximadamente 50%, de preferência mais de 75% e particularmente de preferência mais de 90% em peso do óleo básico contém hidrocarbonetos pertencendo a esta distribuição reduzida do número de carbonos.

O conteúdo de enxofre do referido óleo básico da invenção é

menos de 300 ppm, de preferência menos de 50 ppm, e particularmente de preferência menos de 1 ppm (ASTM D 3120).

O conteúdo de nitrogênio do referido óleo básico da invenção é menos de 100 ppm, de preferência menos de 10 ppm, e particularmente de preferência menos de 1 ppm (ASTM D 4629).

Os óleos básicos da invenção contêm isótopo ^{14}C de carbono que pode ser considerado como uma indicação do emprego de matérias-primas renováveis. O conteúdo do isótopo ^{14}C típico do produto completamente de origem biológica é pelo menos 100%, determinado como o conteúdo de carbono radioativo com base no conteúdo de carbono radioativo na atmosfera em 1950 para um produto completamente baseado em materiais biológicos (ASTM D 6866). O conteúdo do isótopo ^{14}C do óleo básico é mais baixo no caso em que diferentes componentes biológicos são empregados no processamento do produto, sendo o referido conteúdo, entretanto, mais de 50%, de preferência mais de 90%, particularmente de preferência mais de 99%. Deste modo, até mesmo baixas quantidades de óleo básico de origem biológica podem ser detectadas em outros tipos de óleos básicos de hidrocarboneto.

A volatilidade do componente de óleo básico com uma faixa de ebulição reduzida, obtido de acordo com a invenção, é extremamente baixa comparado a produtos similares da técnica anterior. Para óleo básico da invenção a volatilidade do produto, tendo KV100 de 3 cSt a 8 cSt, é não mais que $2271,2 \cdot (\text{KV}100)^{-3,5373}$ % em peso como determinado pelo método DIN 51581-2 (Método matemático de Noack baseado em destilação de GC de ASTM D 2887).

O número cetânico do produto obtido com o processo da invenção, adequado como um componente de diesel, é maior que 40, de preferência maior que 55, e particularmente de preferência maior que 70. Contém mais de 60%, de preferência mais de 99% em volume, de parafinas, e menos de 30%, de preferência menos de 1% em volume, de aromáticos, baseado no método IP-391. O produto de diesel compreende menos de 40%, de preferência menos de 10%, em peso, de n-parafinas lineares. O ponto de

turvação do componente de diesel é menor que 0°C, de preferência menor que -15°C, e particularmente menor que -30°C. Tipicamente, o produto de diesel obtido é totalmente de origem biológica. No produto da invenção, há ramificações formadas por ligações de carbono-carbono, resultando esta estrutura em um ponto de turvação muito baixo. Devido à origem biológica, os referidos produtos de origem biológica também contêm o isótopo ^{14}C de carbono indicando que matérias-primas renováveis são empregadas. O conteúdo de ^{14}C de um produto de origem totalmente biológica é pelo menos 100%.

A seleção da matéria-prima de alimentação biológica tem uma forte influência na composição e faixa de ebulição do produto. Além disso, a alimentação pode ser fracionada por destilação para frações tendo números de carbonos reduzidos que podem ser ajustados para aplicações diferentes. Para matérias-primas de alimentação que têm tamanhos de cadeia de hidrocarboneto de C16, C18, C20, e C22, números de carbonos típicos dos produtos de dímero são respectivamente C32, C36, C40, e C44 em seguida à hidrodessoxigenação, sendo os referidos números de carbonos reduzidos em dois para C30, C34, C38, e C42 em seguida à descarboxilação/descarbonilação. Uma vez que a faixa de destilação do produto depende principalmente do tamanho de cadeia do hidrocarboneto, frações de produto reduzidas são obtidas.

Vantagens da Invenção

O processo da invenção, e o produto obtido têm várias vantagens, incluindo por exemplo o emprego de matérias-primas renováveis em vez de matérias-primas de alimentação não-renováveis para diminuir as emissões de dióxido de carbono contribuindo para o efeito estufa. Um material de partida biológico contendo heteroátomos serve de acordo com a invenção como uma fonte de matéria-prima totalmente nova para óleos básicos saturados de alta qualidade.

Os materiais de partida do processo da invenção estão disponíveis no mundo inteiro, e além disso, a utilização do processo não está limitada por investimentos iniciais significantes, em contraste por exemplo com a tecnologia de GTL.

Os produtos do processo inventivo são neutros em dióxido de carbono com respeito ao emprego e disposição destes, quer dizer, eles não aumentam a carga de dióxido de carbono da atmosfera, em contraste com produtos derivados de materiais de partida fósseis.

5 O óleo básico preparado de acordo com a presente invenção é hidroliticamente mais estável e tem uma estrutura que não se decompõe sob condições úmidas, ao contrário dos ésteres e outros óleos básicos que con-
têm heteroátomos, tais como dímeros de álcool graxo. Além disso, a resis-
tência à oxidação de hidrocarbonetos saturados é melhor que a de óleos
10 básicos correspondentes que contêm grupos não saturados com base em dímeros de ácido graxo ou álcool graxo, ou óleos básicos de éster. Um com-
ponente de hidrocarboneto saturado não é decomposto tão facilmente quan-
to ésteres que formam ácidos corrosivos. Um componente de hidrocarboneto
não polar e saturado é obtido empregando-se o processo da invenção remo-
15 vendo-se o oxigênio de álcoois, ésteres, ou ácidos carboxílicos na etapa de desoxigenação assim como os heteroátomos de quaisquer impurezas da
matéria-prima de alimentação. A oligomerização de derivados de ácido car-
boxílico produz uma estrutura que tem ramificações formadas por ligações
de carbono-carbono em seguida à desoxigenação. Na oligomerização de
20 C12:1 - C20:1, os tamanhos das ramificações obtidas são tipicamente de C3
a C11. Tais hidrocarbonetos têm pontos de derramamento muito baixos fa-
voráveis para aplicações de óleo básico, e por conseguinte o produto é líqui-
do a temperaturas muito baixas, e além disso, tem um índice de viscosidade
superior. O produto de hidrocarboneto saturado produzido é um componente
25 adequado de óleos básicos sem quaisquer limitações de misturação, e além
disso, é compatível com aditivos de lubrificante.

O óleo básico da invenção é dotado com propriedades técnicas superiores quando comparado aos óleos de hidrocarboneto convencionais da classe de viscosidade correspondente, particularmente em casos onde
30 KV100 é de 4 a 7 mm²/s. A faixa de ebulição reduzida indica que o produto não contém nenhuma fração leve inicial, significando moléculas considera-
velmente mais leves do que a média mostrada como volatilidade diminuída

do produto e resultando em emissões reduzidas em aplicações práticas. O produto de óleo básico não contém "cauda" de destilação pesada significando t as moléculas consideravelmente mais pesadas do que a média, resultando em excelentes propriedades de baixa temperatura do produto.

5 Para o óleo básico da invenção, o número de carbonos e faixas de ebulição são regulados pela composição de matéria-prima de alimentação. Para óleos básicos da técnica anterior, a faixa de ebulição é ajustada por destilação do produto para obter-se uma fração tendo a viscosidade cinemática desejada. É preferível para os lubrificantes terem óleos básicos
10 com números de carbono reduzidos e por conseguinte faixas de ebulição reduzidas, e por conseguinte, as composições contêm moléculas de tamanhos similares que se comportam sob condições diferentes de um modo similar.

 Para o óleo básico ou componente de óleo básico, o índice de
15 viscosidade alto indica que a quantidade do melhorador do índice de viscosidade tipicamente empregado em composições lubrificantes pode ser reduzida. Geralmente é sabido que por exemplo em óleos de motores, o componente VII é a causa principal quanto a sujeira do motor. Além disso, a redução das quantidades de VII resulta em economias significantes em custos.

20 Comparados aos óleos básicos convencionais derivados de óleo bruto, nenhum enxofre ou nitrogênio está presente nos referidos produtos. O processo baseado em materiais de partida purificados derivados de ácidos graxos naturais permite o emprego seguro de produtos em aplicações semelhantes onde os usuários são expostos ao referido óleo ou vapor do óleo.
25 Além disso, a resposta do produto da invenção à agentes antioxidantes e agentes diminuindo o ponto de derramamento é excelente, desse modo permitindo o emprego mais longo dos lubrificantes preparados do referido óleo básico, assim como o emprego destes sob condições de tempo frio.

 Comparado aos ésteres, o óleo básico da invenção é mais com-
30 patível com componentes de óleo básico convencionais derivados de óleo bruto e com outros óleos básicos de hidrocarboneto, também com aditivos de lubrificante. Além disso, não há nenhum problema semelhante com elas-

tômeros tais como materiais de vedação como encontrados para ésteres.

As vantagens do óleo básico da invenção incluem o fato de que ele cumpre com as exigências para óleos básicos de acordo com o Grupo II do API, de preferência Grupo III, e pode ser empregado em composições de
5 óleos de motores como outros óleos básicos de classificação de Grupo II ou III do API, de acordo com mesmas regras de troca de óleo.

O óleo básico da invenção é derivado de recursos naturais renováveis como claramente observado a partir do conteúdo do isótopo ^{14}C do produto. O conteúdo do isótopo ^{14}C do produto é pelo menos 100% para
10 produtos de origem biológica, e 0% para produtos derivados de óleo bruto. A proporção do componente de óleo básico de origem biológica também pode ser determinada com base no conteúdo do isótopo ^{14}C do óleo básico com uma precisão de pelo menos 1%.

As propriedades de baixa temperatura e o número cetânico do
15 destilado intermediário produzido pelo processo da invenção, adequado como um combustível diesel, também são excelentes, sendo o destilado intermediário por conseguinte adequado em aplicações de baixa temperatura exigidas.

Com a etapa de pré-hidrogenação opcional, reações colaterais
20 de ligações duplas tais como polimerização, formação de anel, e aromatização podem ser diminuídas, sendo as referidas reações colaterais prejudiciais às propriedades de viscosidade dos produtos e causando a formação de coque no catalisador de HDO.

Por meio de uma reciclagem opcional dos componentes de ma-
25 téria-prima de alimentação não reagidos, mais reações das ligações duplas podem ser obtidas para melhorar a produção do produto.

Em vez de ou além de materiais de partida biológicos, compostos sintéticos que têm uma estrutura química correspondente também podem ser empregados na invenção como a alimentação.

30 As propriedades dos componentes de hidrocarboneto produzidos de acordo com a invenção, e descritos nos exemplos seguintes são excelentes, e além disso, as faixas do número de carbonos e faixas de destila-

ção são muito reduzidas. O processo da invenção fornece uma estrutura molecular que tem propriedades de viscosidade superiores e excelentes propriedades de baixa temperatura. Os produtos são bem-adequados como óleos básicos sem limitações de misturação, e além disso, os produtos também são compatíveis com aditivos de lubrificante.

A invenção é ilustrada agora por meio dos exemplos seguintes. O propósito não é, entretanto, limitar o escopo desta para as modalidades descritas ou combinações destas. A invenção também pode ser executada de outra forma do que do modo especificamente descrito sem afastar-se das reivindicações anexas.

Exemplos

Exemplo 1

Preparação de um componente de hidrocarboneto de óleo vegetal

Matéria-prima de alimentação que contém 200 ml de óleo de soja, 6 g de catalisador de montmorilonita, e 5 ml de água destilada, foi carregada em reator de Parr de alta pressão. A temperatura foi aumentada para 270°C e o óleo foi deixado oligomerizar desse modo misturando lentamente durante 7 horas.

Depois disso, na etapa de HDO, a mistura oligomerizada acima foi hidrogenada no reator de Parr de alta pressão empregando-se catalisador de NiMo/Al₂O₃ ativado e seco para produzir i-parafina. 200 ml de mistura de óleo de soja oligomerizado foram hidrogenados a 325°C, sob uma pressão de hidrogênio de 5 MPa, até que nenhum grupo ácido fosse detectado no espectro de FTIR da amostra. A mistura reacional foi misturada a 300 rpm. O produto final foi destilado, e principalmente C36 parafina ramificada e cíclica foi obtida como o produto.

As propriedades do componente de hidrocarboneto obtido são mostradas na Tabela 3. Os componentes de hidrocarboneto também podem ser produzidos de uma maneira similar a partir de outros óleos vegetais e de óleos de peixe compreendendo ligações duplas.

Exemplo 2

Preparação de um componente de hidrocarboneto de ésteres de metila de ácidos carboxílicos derivados de óleo de soja

O óleo de soja foi pré-tratado por transesterificação com metanol sob condições básicas, a temperatura de 70°C sob uma pressão de 0,1 MPa na presença de um catalisador de metóxido de sódio em duas etapas. Ésteres de metila de ácidos carboxílicos foram purificados por lavagem com um ácido e água, e em seguida eles foram secados. A composição de ácido carboxílico do éster de metila derivado de óleo de soja ficou como segue:

5 C16:0, 11%; C18:2, 20%; C18:1, 8%; C18:2, 54%; e C18:3, 6%.

A mistura de éster de metila de ácido carboxílico obtida acima foi oligomerizada em um reator de Parr de alta pressão. 200 ml da matéria-prima de alimentação e 6 g de catalisador de bentonita foram introduzidos no reator, o reator foi pressurizado duas vezes com nitrogênio para remover oxigênio, em seguida a temperatura foi aumentada para 350°C, e a mistura de éster de metila de ácido carboxílico foi deixada oligomerizar enquanto misturando lentamente durante 7,2 horas. Ésteres de metila monoméricos, diméricos, e triméricos foram separados da mistura reacional empregando-se uma coluna de sílica.

15

Em seguida, os ésteres de metila diméricos e triméricos obtidos acima foram respectivamente hidrogenados como descrito no exemplo 1, e o produto final foi destilado, desse modo produzindo 26% , em peso, de C36 parafina ramificada e cíclica, e 15% em peso, de C54 parafina ramificada e cíclica.

20

As propriedades do componente de hidrocarboneto obtido são apresentadas na Tabela 3. As propriedades do produto são excelentes, sendo a distribuição molecular muito reduzida. Os componentes de hidrocarboneto também podem ser produzidos de uma maneira similar de outros ésteres de metila de ácidos carboxílicos de origem vegetal, piscosa ou animal compreendendo várias ligações duplas. A produção do processo pode ser melhorada por reciclagem dos monômeros não reagidos.

25

30

Exemplo 3

Preparação de um componente de hidrocarboneto de ácidos carboxílicos derivados de óleo alto

Na etapa de pré-tratamento, ácidos carboxílicos livres de óleo alto foram destilados. Depois disso, os ácidos carboxílicos foram oligomerizados em uma reator de Parr de alta pressão. 200 g do matéria-prima de alimentação (ácidos de carboxílico), 16 g de catalisador de montmorilonita, e 10 g de água foram introduzidas no reator. A temperatura foi aumentada para 255°C, e os ácidos carboxílicos foram deixados a oligomerizar enquanto misturando lentamente durante 3 horas. A mistura foi resfriada, e o catalisador foi filtrado. Os monômeros foram separados dos dímeros e trímeros (ácidos) da mistura reacional empregando-se uma coluna de sílica. A produção do dímero de ácido carboxílico foi 45%, em peso.

Na etapa de HDO, a fração contendo dímeros foi hidrogenada como no Exemplo 1 até que nenhum pico de ácido carboxílico estivesse presente no espectro de FTIR. Tanto a parafina ramificada quanto a cíclica foram obtidas como o produto.

As propriedades do componente de hidrocarboneto obtido são apresentadas na Tabela 3. Os componentes de hidrocarboneto também podem ser produzidos de uma maneira similar de ácidos carboxílicos livres derivados de outros óleos do que de óleo alto, ou de ácidos carboxílicos hidrolisados de óleo vegetal ou de peixe, ou gorduras animais, os referidos ácidos compreendendo ligações duplas.

Exemplo 4

Preparação de um componente de hidrocarboneto de ácidos carboxílicos derivados de óleo alto, utilizando pré-hidrogenação

Na etapa de pré-tratamento, ácidos carboxílicos livres de óleo alto foram destilados. Então, a matéria-prima de alimentação compreendeu 30% de C18:1, 42% de C18:2, e 9% de C18:3 de ácidos carboxílicos, em peso. Além disso, a matéria-prima de alimentação continha 2% de ácidos de resina. Os ácidos carboxílicos de óleo alto foram oligomerizados em uma reator de Parr de alta pressão. 200 g da mistura de alimentação, 16 g de um

catalisador de montmorilonita, e 10 g de água foram carregados em um reator. Para a remoção de oxigênio, a pressão de nitrogênio foi aumentada para 0,5 MPa, e a mistura foi agitada a 600 rpm durante um momento. A pressão foi liberada, e a pressurização com nitrogênio foi repetida. Em seguida a temperatura foi aumentada para 225°C, e os ácidos carboxílicos foram deixados a oligomerizar enquanto misturando lentamente durante duas horas. O produto foi resfriado, e o catalisador foi filtrado. Os monômeros, dímeros, e trímeros (ácidos) foram separados da mistura reacional empregando-se uma coluna de sílica. A produção do dímero de ácido carboxílico foi 45%, em peso.

Antes da etapa de HDO, as ligações duplas dos dímeros obtidos acima foram hidrogenados empregando-se um catalisador de NiMo/Al₂O₃ pressulfurizado em uma reator de Parr de alta pressão de 450 ml. A pré-hidrogenação foi executada empregando-se um catalisador seco e ativado a 230°C, sob uma pressão de hidrogênio de 5 MPa durante a mistura a 300 rpm. A hidrogenação dos dímeros continuou até que nenhuma ligação dupla fosse observada no espectro de FTIR.

Os dímeros foram hidrogenados na etapa de HDO como no Exemplo 1, até que o pico de ácido carboxílico desaparecesse do espectro de FTIR, seguido por filtragem do produto parafínico diatomito. Igualmente C34, C35, C36 parafinas ramificadas e cíclicas foram obtidas como os produtos finais.

As propriedades dos componentes de hidrocarboneto obtidas estão apresentadas na Tabela 3. As propriedades do componente de hidrocarboneto são excelentes, sendo a distribuição molecular muito reduzida. Os componentes de hidrocarboneto também podem ser produzidos de uma maneira similar de ácidos carboxílicos derivados de outros óleos do que de óleo alto, ou de ácidos carboxílicos hidrolisados de óleo vegetal ou de peixe, ou gorduras animais, os referidos ácidos compreendendo ligações duplas.

Exemplo 5

Preparação de um componente de hidrocarboneto de ésteres de metila de ácidos carboxílicos derivados de óleo de soja, e pineno alfa

O óleo de soja foi transesterificado com metanol como no Exem-

plo 2, desse produzindo ésteres de metila de ácidos carboxílicos. A mistura reacional foi purificada por meio de lavagem com um ácido e água. Finalmente, o éster de metila de ácido carboxílico foi secado. A composição de ácido carboxílico do éster de metila foi como segue: C16:0, 11%; C18:0, 20%; C18:1, 8%; C18:2, 54%; e C18:3, 6%.

O éster metila de óleo de soja obtido acima foi oligomerizado com pineno alfa, a razão molecular sendo 2:1 respectivamente, em um reator de Parr de alta pressão empregando 8% de um catalisador de bentonita, e 4% de água. 200 ml da mistura de matéria-prima de alimentação foram carregados no reator. A remoção de oxigênio foi feita como no exemplo 4. A temperatura e a pressão foram respectivamente aumentadas para 310°C, e 2MPa, e o éster de metila de óleo de soja foi deixado oligomerizar com pineno alfa ao mesmo tempo que misturando-se lentamente durante 6 horas.

O produto oligomerizado foi submetido à hidrodessoxigenação como descrito no Exemplo 1. Os monômeros foram separados do produto final através de destilação, desse modo produzindo C28 isoparafina "ramificada por pineno", e uma mistura de dímeros e trímeros parafínicos de éster de metila de ácido carboxílico. As propriedades do componente de hidrocarboneto obtido como o produto são apresentadas na Tabela 3. Componentes de hidrocarboneto ramificados também podem ser produzidos de uma maneira similar de outros ácidos carboxílicos de origem vegetal, animal ou piscosa, ou gorduras, os referidos ácidos compreendendo várias ligações duplas, ou ésteres de metila de ácidos carboxílicos e compostos adequados com tamanhos moleculares pequenos, de preferência de origem biológica.

Exemplo 6

Preparação de um componente de hidrocarboneto pesado de ácidos carboxílicos de óleo alto

Óleo alto foi oligomerizado como no Exemplo 3, com a exceção que a reação foi realizada durante misturação lenta durante 7 horas. Os trímeros foram separados dos dímeros e monômeros da mistura reacional empregando-se uma coluna de sílica.

Os trímeros obtidos acima foram hidrogenados em uma etapa de

- HDO como no Exemplo 1 até que nenhum pico de ácido carboxílico estivesse presente no espectro de FTIR. Tanto a parafina ramificada quanto a cíclica foram obtidas como o produto. As propriedades do produto são mostradas na Tabela 3. Componentes de hidrocarboneto também podem ser produzidos de uma maneira similar de ácidos carboxílicos livres derivados de outros óleos do que de óleo alto, ou de ácidos carboxílicos hidrolisados de óleo vegetal ou de peixe, ou gorduras animais, os referidos ácidos compreendendo ligações duplas.

Tabela 3

10 Propriedades dos componentes de hidrocarboneto processados

Análise	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Método
KV100 (mm ² /s)	5,2	6,0	5,6	6,6	5,4	25,1	ASTM D445
KV40 (mm ² /s)	28,9	35,8	32,0	38,0	31,8	248,4	ASTM D445
VI (-)	113	111	113	129	104	129	ASTM D2270
Ponto de derramamento (°C)	-9	-12	-57	-39	0	-9	ASTM D5950
Destilação de GC (°C)							ASTM D2887
5%			394	398	380	335	
50%			458	469	427	478	
95%			482	626	495	647	
GC-Noack, % em peso			6,7	5,7			DIN51581-2
Distribuição molecular, % em peso							
aromáticos				0,0			ASTM D2549
n-parafinas				<1			GC
i-parafinas				28			FIMS
Mononaftenos				57			FIMS
Dinaftenos				15			FIMS
outros naftenos				0			FIMS
Enxofre, ppm,				<1			ASTM D3120/ D 4294
nitrogênio, ppm				1,5			ASTM D4629
¹⁴ C, % de carbono moderno				100			

Tabela 4. Propriedades de óleos básicos da técnica anterior

Análise	API GpIII HC-CDW	API GpIII HC-CDW	API GpIII SW	API GpIV PAO	Método
KV100 (mm ² /s)	4,29	6,00	4,0	5,7	ASTM D445
KV40 (mm ² /s)	20,0	33,1	16,8	30	ASTM D445
VI, (I)	122	128	140	135	ASTM D2270
Ponto de derramamento (°C)	-18	-12	-21	<-63	ASTM D5950
GC-distilação (°C)					
5%	388	404	388		
50%	421	459	421		
95%	469	533	485		
GC-Noack, p -%	13,3	5,8			DIN 51581-2
Distribuição molecular % em peso					
Aromáticos	0,0	0,0	0,0	0,0	ASTM D2549
Parafinas	37,0	26,8	72,4	100	FIMS
Mononaftenos	37,3	39,3	23,9	0,0	FIMS
Dinaftenos	16,1	20,3	3,5	0,0	FIMS
Outros naftenos	9,8	13,6	0,2	0,0	FIMS
Enxofre, ppm,	<0,2	<0,2		<1	ASTM D3120/D 4294
Nitrogênio, ppm,	<1	<1		<1	ASTM D4629
¹⁴ C % de carbono moderno		0			ASTM D6866

HC-CDW = hidrocraqueado, óleo básico isomerizado por cera

Exemplo 7

Demonstração da origem biológica do componente de hidrocarboneto

- 5 O componente de hidrocarboneto de origem biológica do exemplo 6 foi pesado em um óleo básico derivado de óleo mineral do Grupo III, e misturou completamente. Para a primeira amostra, 0,5014 g do componente de hidrocarboneto de origem biológica foi pesado, e componente de óleo básico do Grupo II foi adicionado em uma quantidade para obter um peso
- 10 total de 10,0 g; para a segunda amostra, 1,0137 g do componente de hidro-

- carboneto de origem biológica foi pesado, e componente de óleo básico do Grupo que II foi adicionado em uma quantia para obter um peso total de 10,0232 g. Os resultados medidos estão na Tabela 5, baixo. Os resultados são expressos como "por cento de carbono moderno", baseado no conteúdo de carbono radioativo da atmosfera em 1950. No momento, porcentagem de carbono moderno na atmosfera é aproximadamente 107%. & ¹³ C valores apresentam a relação de isótopos de carbono estáveis ¹³C/¹²C. Por meio deste valor, o fracionamento de isótopo ocorre na amostra de processo de tratamento e pode ser corrigido. Resultados atuais são apresentados na última coluna. O método é ASTM D6866.

Tabela 5

Resultados de carbono radioativo

Amostra	¹⁴ C conteúdo, %	(¹³ C	Por cento carbono moderno, %
Óleo mineral	0,1±0,07	-29,4	0
Óleo bio	106,7±0,4	-28,9	100
Óleo mineral + bio, 5%, em peso,	5,0±0,3	-29,3	4,60±0,28
Óleo mineral + bio, 10%, em peso,	10,8±0,3	-29,6	10,04±0,29

Exemplo 8

Distribuição do número de carbonos

- A distribuição do número de carbonos dos óleos básicos de acordo com invenção é descrita mais reduzida do que a dos óleos básicos convencionais. Os óleos básicos da invenção contêm quantidade elevada de frações de C34 - C36 de ebulição elevada comparados aos produtos convencionais da mesma faixa de viscosidade (KV100 aproximadamente 4 cSt), como mostrado na Figura 2. A distribuição do número de carbonos é determinada por FIMS. A amostra da análise de FIMS é aquela do exemplo 4 com alimentação de ácido graxo de C18 óleo alto. Além da hidrodesoxigenação para produzir compostos de C36, também descarboxilação/descarbonilação conduzem a compostos de C35/C34 parafínicos (HDO-descarboxilação/descarbonilação combinadas).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um componente de hidrocarboneto saturado, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de alimentação compreendendo um ou mais componente(s) selecionado(s) do grupo que consiste em ácidos carboxílicos tendo números de carbono de C4 a C38, ésteres de C4 a C38 ácidos carboxílicos e C1-C11 álcoois, anidridos de C4-C38 ácido carboxílico, e C4-C38 álcoois é oligomerizada e desoxigenada, a referida matéria-prima de alimentação contendo pelo menos 50% em peso de compostos não saturados e/ou poliinsaturados.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de alimentação compreende um ou mais componente(s) selecionado(s) do grupo que consiste em ácidos carboxílicos tendo números de carbono de C4 a C24, ésteres de C12 a C24 ácidos carboxílicos e C1-C3 álcoois, anidridos de C12-C24 ácido carboxílico e C12-C24 álcoois.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de alimentação compreende pelo menos um material de partida de origem biológica, selecionado do grupo que consiste em triglicerídeos, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e álcoois, anidridos de ácido graxo, e álcoois graxos.
4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o material de partida é selecionado do grupo que consiste em:
 - a) gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e
 - b) ácidos graxos livres ou ácidos graxos obtidos por reações de hidrólise, transesterificação ácida ou pirólise de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e
 - c) ésteres obtidos por transesterificação de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e

d) ésteres obtidos por esterificação de ácidos graxos livres de origem vegetal, animal e piscosa com álcoois, e misturas destes, e

e) álcoois graxos obtidos como produtos de redução de ácidos graxos de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e

f) gorduras e óleos de classificação alimentícia residuais e reciclados, e gorduras, óleos e ceras obtidos através de engenharia genética, e misturas destes, e

g) misturas dos referidos materiais de partida.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de alimentação contém pelo menos 80% em peso de compostos não saturados e/ou poliinsaturados.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a oligomerização é executada sob uma pressão de 0 a 10 MPa, e a uma temperatura de 100 a 500°C.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a oligomerização é executada na presença de um catalisador de argila catiônico, de preferência um catalisador de zeólito.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que até 10%, de preferência de 0,1 a 4% em peso de água são adicionados à matéria-prima de alimentação contendo ácidos carboxílicos na etapa de oligomerização.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a desoxigenação é executada como hidrodesoxigenação ou como descarbonilação/descarboxilação, a desoxigenação sendo executada antes da, ou em seguida à oligomerização.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a hidrodesoxigenação é executada na presença de hidrogênio, a uma temperatura entre 100 e 500°C, sob uma pressão entre 0 e 20 MPa, a taxa de corrente WHSV estando entre 0,1 e 10 l/h, na presença de um catalisador de hidrodesoxigenação.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrodessoxigenação é um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo tendo um suporte de alumina e/ou sílica.

5 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo fato de que antes da hidrodessoxigenação, o produto da etapa de oligomerização é submetido à pré-hidrogenação na presença de um catalisador, a uma temperatura entre 50 e 400°C, sob uma pressão de hidrogênio entre 0,1 e 20 MPa, a taxa de corrente WHSV estando entre 0,1 e 10 l/h.

10 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador é um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo tendo um suporte de alumina e/ou sílica.

15 14. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de alimentação do processo, ou o produto da etapa de oligomerização é submetido à descarboxilação/descarbonilação na presença de um catalisador de descarboxilação/descarbonilação, a uma temperatura entre 200 e 400°C, pressão entre 0 e 20 MPa, a taxa de corrente WHSH estando entre 0,1 e 10 l/h.

20 15. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador de descarboxilação/descarbonilação é um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo tendo um suporte de alumina e/ou sílica ou um suporte de carbono ativado.

25 16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que em seguida às etapas de oligomerização e desoxigenação, o produto é submetido à isomerização na presença de gás de hidrogênio sob uma pressão entre 0,1 e 20 MPa, a uma temperatura entre 100 e 500°C, na presença de um catalisador de isomerização.

30 17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o catalisador de isomerização é um catalisador suportado que contém uma peneira molecular e um metal do Grupo VIII da tabela periódica dos elementos.

18. Uso do processo como definido em qualquer uma das reivin-

dicações 1 a 17, para a produção de frações de gasolina, solvente, e/ou diesel.

19. Óleo básico, caracterizado pelo fato de que o referido óleo básico contém pelo menos 90% em peso de hidrocarbonetos saturados, 20 a 90% de mononaftenos, não mais de 20% em peso de parafinas lineares, e pelo menos 50% em peso dos hidrocarbonetos saturados estão dentro da faixa do número de carbonos de não mais que 9 carbonos.

20. Óleo básico de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o óleo básico contém pelo menos 95% em peso de hidrocarbonetos saturados, 20 a 80% de mononaftenos, não mais de 10% em peso de parafinas lineares, e pelo menos 75% em peso dos hidrocarbonetos saturados estão dentro da faixa do número de carbonos de não mais que 9 carbonos.

21. Óleo básico de acordo com a reivindicação 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que o referido óleo básico contém pelo menos 97% em peso de hidrocarbonetos saturados, 20 a 60% de mononaftenos, não mais de 5% em peso de parafinas lineares, e pelo menos 90% em peso dos hidrocarbonetos saturados estão dentro da faixa do número de carbonos de não mais que 9 carbonos.

22. Óleo básico de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 21, caracterizado pelo fato de que a volatilidade do óleo básico tendo uma viscosidade cinemática de 3 cSt a 8 cSt, não é mais de $2271,2 \cdot (KV100)^{-3,5373} \%$.

23. Óleo básico de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 22, caracterizado pelo fato de que a faixa do número de carbonos é até 7 carbonos, de preferência até 3 carbonos.

24. Óleo básico de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 23, caracterizado pelo fato de que o conteúdo do isótopo de ^{14}C do óleo básico é pelo menos 100%.

25. Óleo básico de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 24, caracterizado pelo fato de que o referido óleo básico é produzido com o processo como definido em qualquer das reivindicações 1 a 18.

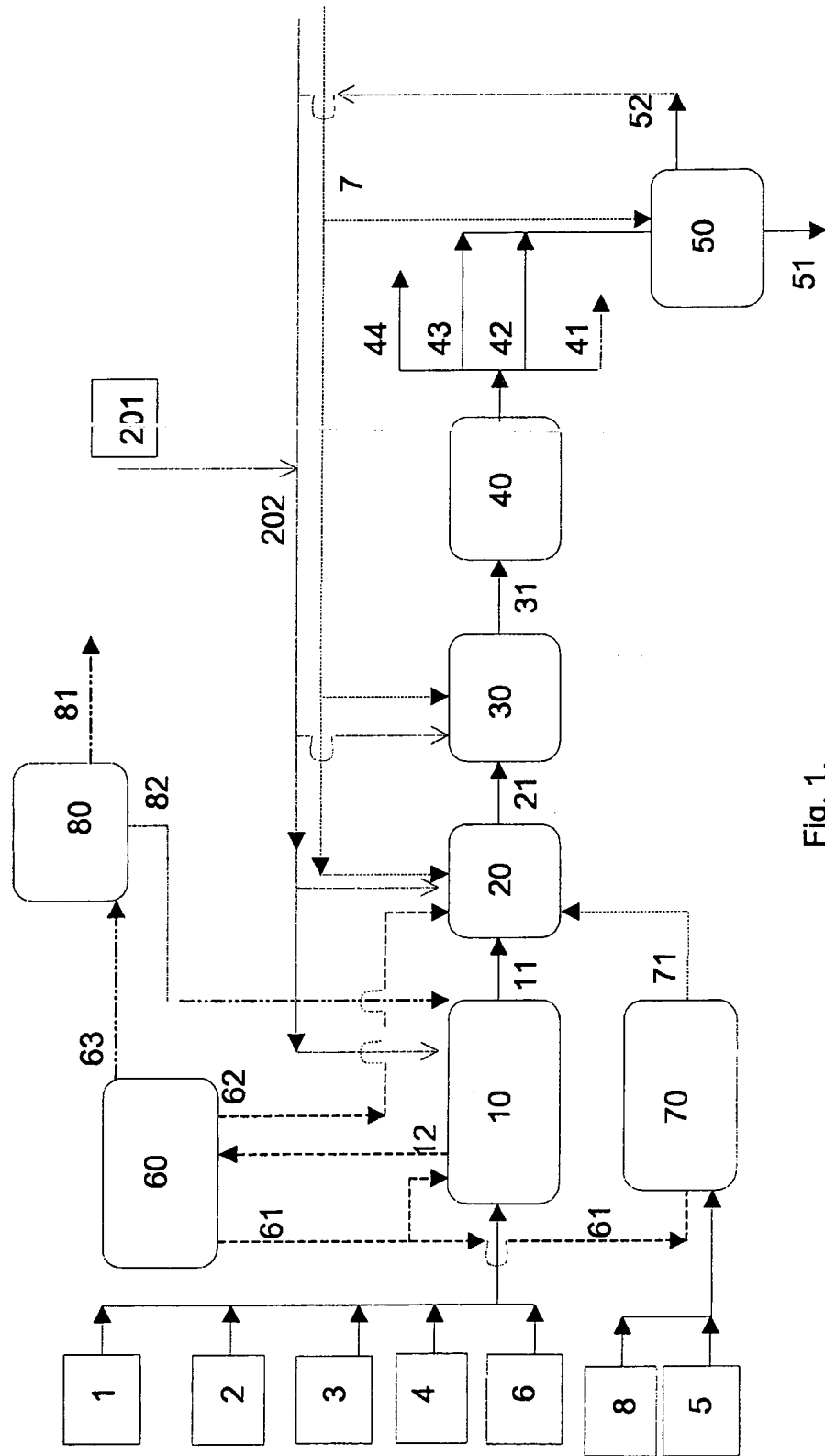


Fig. 1.

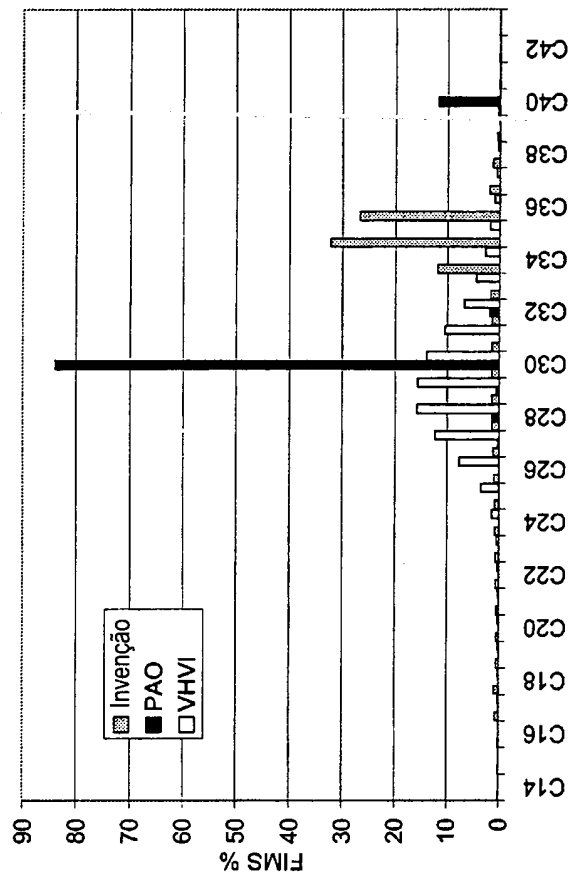


Fig. 2.

BOG 9028-4

RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMPONENTE DE HIDROCARBONETO SATURADO".

A presente invenção refere-se a um processo para a produção
5 de óleo básico saturado de alta qualidade ou um componente de óleo básico
baseado em hidrocarbonetos. O processo da invenção compreende duas
etapas principais: a oligomerização e desoxigenação. Um material de partida
biológico contendo ácidos carboxílicos não saturados e/ou ésteres de ácidos
carboxílicos é de preferência empregado como a matéria-prima de alimenta-
10 ção.

- Novo quadro reivindicatório (total de 24 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações, conforme Relatório de Exame Preliminar.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um componente de hidrocarboneto saturado, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de alimentação compreendendo um ou mais componente(s) selecionado(s) do grupo que consiste em ácidos carboxílicos tendo números de carbono de C4 a C38, ésteres de C4 a C38 ácidos carboxílicos e C1-C11 álcoois, anidridos de C4-C38 ácido carboxílico, e C4-C38 álcoois é oligomerizada na presença de um catalisador de argila catiônico e desoxigenada, a referida matéria-prima de alimentação contendo pelo menos 50% em peso de compostos não saturados e/ou poliinsaturados.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de alimentação compreende um ou mais componente(s) selecionado(s) do grupo que consiste em ácidos carboxílicos tendo números de carbono de C4 a C24, ésteres de C12 a C24 ácidos carboxílicos e C1-C3 álcoois, anidridos de C12-C24 ácido carboxílico e C12-C24 álcoois.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de alimentação compreende pelo menos um material de partida de origem biológica, selecionado do grupo que consiste em triglicerídeos, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e álcoois, anidridos de ácido graxo, e álcoois graxos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o material de partida é selecionado do grupo que consiste em:

a) gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e

b) ácidos graxos livres ou ácidos graxos obtidos por reações de hidrólise, transesterificação ácida ou pirólise de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e

c) ésteres obtidos por transesterificação de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras

animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e

d) ésteres obtidos por esterificação de ácidos graxos livres de origem vegetal, animal e piscosa com álcoois, e misturas destes, e

5 e) álcoois graxos obtidos como produtos de redução de ácidos graxos de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e misturas destes, e

10 f) gorduras e óleos de classificação alimentícia residuais e reciclados, e gorduras, óleos e ceras obtidos através de engenharia genética, e misturas destes, e

g) misturas dos referidos materiais de partida.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de alimentação contém
15 pelo menos 80% em peso de compostos não saturados e/ou poliinsaturados.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a oligomerização é executada sob uma pressão de 0 a 10 MPa, e a uma temperatura de 100 a 500°C.

20 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a oligomerização é executada na presença de um catalisador de zeólito.

25 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que até 10%, de preferência de 0,1 a 4% em peso de água são adicionados à matéria-prima de alimentação contendo ácidos carboxílicos na etapa de oligomerização.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a desoxigenação é executada como hidrodesoxigenação ou como descarbonilação/descarboxilação, a desoxigenação sendo executada antes da, ou em seguida à oligomerização.

30 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a hidrodesoxigenação é executada na presença de hidrogênio, a uma temperatura entre 100 e 500°C, sob uma pressão entre 0 e 20

MPa, a taxa de corrente WHSV estando entre 0,1 e 10 l/h, na presença de um catalisador de hidrodessoxigenação.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrodessoxigenação é um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo tendo um suporte de alumina e/ou sílica.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo fato de que antes da hidrodessoxigenação, o produto da etapa de oligomerização é submetido à pré-hidrogenação na presença de um catalisador, a uma temperatura entre 50 e 400°C, sob uma pressão de hidrogênio entre 0,1 e 20 MPa, a taxa de corrente WHSV estando entre 0,1 e 10 l/h.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador é um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo tendo um suporte de alumina e/ou sílica.

14. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de alimentação do processo, ou o produto da etapa de oligomerização é submetido à descarboxilação/descarbonilação na presença de um catalisador de descarboxilação/descarbonilação, a uma temperatura entre 200 e 400°C, pressão entre 0 e 20 MPa, a taxa de corrente WHSH estando entre 0,1 e 10 l/h.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o catalisador de descarboxilação/descarbonilação é um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo tendo um suporte de alumina e/ou sílica ou um suporte de carbono ativado.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que em seguida às etapas de oligomerização e desoxigenação, o produto é submetido à isomerização na presença de gás de hidrogênio sob uma pressão entre 0,1 e 20 MPa, a uma temperatura entre 100 e 500°C, na presença de um catalisador de isomerização.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o catalisador de isomerização é um catalisador suportado que contém uma peneira molecular e um metal do Grupo VIII da tabela peri-

ódica dos elementos.

18. Uso do processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 17, para a produção de frações de gasolina, solvente, e/ou diesel.

5 19. Óleo básico, caracterizado pelo fato de que o óleo básico contém pelo menos 90% em peso de hidrocarbonetos saturados, 20 a 90% de mononaftenos, menos de 3,0% de naftenos policíclicos, não mais de 20% em peso de parafinas lineares, e pelo menos 50% em peso dos hidrocarbonetos saturados têm a amplitude da faixa do número de carbonos de não
10 mais que 9 carbonos, o óleo básico sendo de origem biológica e tendo viscosidade cinemática a 100°C de 3 cSt a 8 cSt.

 20. Óleo básico de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o óleo básico contém pelo menos 95% em peso de hidrocarbonetos saturados, 20 a 80% de mononaftenos, não mais de 10% em
15 peso de parafinas lineares, e pelo menos 75% em peso dos hidrocarbonetos saturados têm a amplitude da faixa do número de carbonos de não mais que 9 carbonos.

 21. Óleo básico de acordo com a reivindicação 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que o óleo básico contém pelo menos 97% em peso de
20 hidrocarbonetos saturados, 20 a 60% de mononaftenos, não mais de 5% em peso de parafinas lineares, e pelo menos 90% em peso dos hidrocarbonetos saturados têm a amplitude da faixa do número de carbonos de não mais que 9 carbonos.

 22. Óleo básico de acordo com qualquer uma das reivindicações
25 19 a 21, caracterizado pelo fato de que a volatilidade do óleo básico é não mais que $2271,2 \cdot (KV100)^{-3,5373\%}$.

 23. Óleo básico de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 22, caracterizado pelo fato de que a amplitude da faixa do número de carbonos é até 7 carbonos, de preferência até 3 carbonos.

30 24. Óleo básico de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 23, caracterizado pelo fato de que o conteúdo do isótopo de ^{14}C do óleo básico é pelo menos 100%.