



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

(11) PI 0801041-2 B1

(22) Data do Depósito: 11/03/2008

(45) Data de Concessão: 23/05/2017



(54) Título: COMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS, ÉSTER RAMIFICADO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÉSTER RAMIFICADO

(51) Int.Cl.: C10L 1/02; C07C 69/24; C07C 67/08

(30) Prioridade Unionista: 10/08/2007 IN 1547/MUM/2007

(73) Titular(es): INDIAN OIL CORPORATION LIMITED

(72) Inventor(es): RAKESH SARIN; RAVINDRA KUMAR; SURESH KUMAR PURI; ANURAG ATEET GUPTA; RAVINDER KUMAR MALHOTRA; SATISH MAKHIJA

“COMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS, ÉSTER RAMIFICADO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ÉSTER RAMIFICADO”

Campo da Invenção

De modo geral, a presente invenção se refere ao campo
5 de combustíveis. De forma mais específica, a presente invenção apresenta um óleo diesel sintético composto de ésteres ramificados, como uma alternativa ao óleo diesel, com propriedades de combustível melhoradas, bem como o método de preparação do mesmo.

Fundamentos da Invenção

10 O diesel mineral é a principal fonte de energia utilizada em todo o mundo e a mais explorada como um combustível de transporte. No entanto, o diesel mineral possui várias desvantagens, como, por exemplo, as fontes de petróleo bruto são limitadas e a queima de diesel em motores provoca problemas ambientais perigosos. Além disso, o diesel mineral é uma fonte de
15 energia não renovável. Por outro lado, a disponibilidade de petróleo bruto é limitada a algumas regiões do mundo. Conseqüentemente, a dependência do petróleo de qualquer nação sobre outra nação representa uma grande ameaça para a segurança das nações deficientes de petróleo. Portanto, no intuito de contornar estes problemas e reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, o
20 óleo diesel sintético alternativo tem sido objeto de estudo dos cientistas.

Nos últimos dez anos, foram focalizadas as vantagens da produção do processo de combustíveis econômicos e mais limpos, com base na tecnologia Fischer-Tropsch, que utiliza gás natural limpo. O óleo diesel sintético encontra aplicações em diversos segmentos. A utilização do óleo diesel sintético
25 em motores a diesel resulta em uma redução substancial de hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono e matérias particuladas e é considerado um "combustível limpo".

Contrariamente ao óleo diesel convencional, o qual é produzido como destilado fracionário do petróleo, o óleo diesel sintético é
30 produzido pelo processo Fischer-Tropsch, no qual a biomassa, o gás natural ou o carvão é gaseificado a gás sintético e, subseqüentemente, liquefeito, para a produção do óleo diesel sintético. Esses processos são chamados de Biomassa

para Líquido (BPL, em inglês, BTL), Gás para Líquido (GPL, em inglês, GTL) e Carvão para Líquido (CPL, em inglês, CTL), respectivamente. Esses tipos de óleo diesel sintético são algumas vezes denominados Diesel Fischer-Tropsch (DFT, em inglês, FTD).

5 Os combustíveis sintéticos são atraentes porque são projetados para fornecer bom desempenho ao motor e reduzir emissões. O uso de óleo diesel sintético resulta em uma significativa redução de emissões, incluindo de Óxido nitroso (NOx) e matérias particuladas. Os combustíveis sintéticos são caracterizados por excelentes propriedades, como, por exemplo, quantidade muito elevada de cetano e teor de enxofre nulo. Os combustíveis sintéticos podem ser utilizados nos motores a diesel já existentes, sem necessidade de modificações, ou podem ser misturados com petrodiesel. Os combustíveis sintéticos são ainda potencialmente apropriados para combustíveis de aviação com pontos de inflamação mais elevados.

15 Descrição da Técnica Anterior

Os processos de preparação de combustíveis sintéticos aprimorados têm sido tratados como um grande desafio científico. A técnica anterior apresenta muitos métodos convencionais para a preparação de combustíveis sintéticos e outros tipos de óleo diesel.

20 O Pedido de Patente Internacional PCT No. 2006/069.407 de David e outros apresenta a produção de óleo diesel aromático perto de zero, que compreende as etapas de conversão catalítica das olefinas leves derivadas do processo Fisher-Tropsch em destilados (conversão de olefinas em destilados, COD), em um catalisador do tipo zeólita a pressões superiores a 50 bar, seguida por uma etapa de hidrotratamento do produto COD, a qual envolve a hidrogenação das olefinas e dos aromáticos e, finalmente, a coleta de uma fração hidrotratada, que entra em ebulição a uma temperatura entre 180°C e 360°C. A quantidade de cetano é superior a 50 e o teor de enxofre total do combustível é de 2 ppm. A operabilidade à baixa temperatura é de 45°C. O combustível obtido
25 contém 0,1% v/v de aromáticos e hidrocarbonetos não detectáveis.

O Pedido de Patente Internacional PCT No. 2005/001.002 apresenta um estoque da mistura de combustível de avião ou óleo diesel

destilado altamente parafínico e moderadamente insaturado, bem como o processo de elaboração do mesmo. O dito processo compreende as etapas de conversão do gás sintético, por meio de um processo Fischer Tropsch e também do hidroprocessamento do estoque da mistura derivado do processo Fischer-
5 Tropsch a uma temperatura entre 525°F e 775°F, uma pressão inferior a 1000 psig e uma velocidade espacial horária do líquido superior a 0,25 h-l; e, finalmente, a recuperação de um combustível destilado altamente parafínico e moderadamente insaturado, cuja quantidade de cetano é superior a 60, sendo que inclui entre 2% e 20% em peso de insaturados, o que é inferior a 1 ppm de
10 enxofre, e precursores de peróxido, em uma quantidade inferior a 5 ppm. O estoque da mistura de combustível destilado apresenta excelentes propriedades de combustão em motores de avião e a diesel, em decorrência do elevado teor de parafina.

O Pedido de Patente Internacional PCT No. 2004/113.474
15 de Miller e outros apresenta um estoque da mistura de combustível destilado moderadamente aromático e altamente parafínico, bem como o processo de elaboração do mesmo, sendo que o dito processo compreende a conversão do gás sintético em uma matéria-prima derivada do processo Fischer Tropsch, por meio de um processo Fischer Tropsch, e o hidroprocessamento da mesma, a uma
20 temperatura entre 525°F e 775°F, a uma pressão inferior a 1000 psig, e uma velocidade espacial horária do líquido superior a 0,25 hora, para produzir um estoque da mistura de combustível destilado. Isto é seguido pela adição de uma mistura aromática para produzir um estoque da mistura de combustível destilado moderadamente aromático e altamente parafínico contendo entre 2% e 20% em
25 peso de aromáticos e 80% ou mais em peso de parafinas. O diesel ou o combustível para avião obtido apresenta uma quantidade de cetano superior a 60, uma quantidade de enxofre e de nitrogênio inferior a 1ppm e uma quantidade de aromáticos inferior a 5% em peso.

O Pedido de Patente Internacional PCT No. 2004/106.467
30 de Johnson e outros apresenta produtos de petróleo bruto sintético com ponto de fluidez baixo, como, por exemplo, óleo diesel com ponto de fluidez baixo e óleos sintéticos de base lubrificante com um ponto de ebulição inicial superior a 120°C,

bem como o processo de elaboração do mesmo, sendo que o dito processo compreende desde a instalação do processo Fischer-Tropsch, que envolve a desparafinação do C5 recuperado mais a matéria-prima de hidrocarboneto em uma zona de hidroisomerização, por meio do contato de C5 mais a matéria-prima do petróleo bruto sintético com um catalisador de hidrogenação (por exemplo, Pt ou Pd) sustentado em um silicoaluminofosfato de poro intermediário (SAPO) ou catalisador zeólita, seguida por hidroacabamento. Os produtos hidroacabados rendem uma fração de C1-4-hidrocarboneto (gás combustível), nafta, diesel sintético, com um ponto de fluidez mais baixo e uma fração de óleo de base lubrificante.

O Pedido de Patente Internacional PCT No. 2004/033.513 de Krug e outros apresenta combustíveis derivados do processo Fischer-Tropsch de baixa toxicidade, que são apropriados para o uso em um motor diesel, bem como o método de preparação do mesmo. As frações dos combustíveis derivados do processo Fischer-Tropsch suavizam os efeitos tóxicos da fração de ebulição intermediária. Conseqüentemente, graças ao aumento da proporção da fração maior de ebulição, especialmente da fração que entra em ebulição a uma temperatura acima de aproximadamente 750°F, a toxicidade de toda a composição é significativamente reduzida. A fração que entra em ebulição a uma temperatura acima de aproximadamente 800°F é particularmente eficaz na redução da toxicidade de toda a composição. As composições do combustível da presente invenção geralmente têm 95 pontos percentuais em peso da distribuição de faixas de ebulição mais elevada do que os 95 pontos percentuais em peso da distribuição de faixas de ebulição do diesel convencional. Devido às propriedades únicas das composições de combustível derivadas do processo Fischer-Tropsch apresentadas na invenção, os combustíveis da referida patente são apropriados para uso em motores a diesel, caracterizados por uma distribuição de faixas de ebulição, sendo que 5 pontos percentuais em peso estão a 570°F e 95 pontos percentuais em peso estão a 680°F, uma viscosidade cinemática a 40°C de <5,5 cSt e um ponto de turvamento inferior a -18°C.

O Pedido de Patente Europeu No. 1398364 de Jakkula e outros apresenta uma composição de combustível para motores a diesel. A

composição de combustível compreende entre 0,1% e 99%, em peso, de um componente ou de uma mistura de componentes produzidos a partir de matérias-primas biológicas provenientes de plantas e/ou animais e/ou peixes. A composição do combustível compreende entre 0% e 20% dos componentes
5 contendo oxigênio. Ambos componentes são misturados com os componentes dieiseis baseados em petróleo bruto e/ou frações provenientes do processo Fischer-Tropsch. A mistura resultante contém um elevado teor naftênico e parafínico, uma quantidade maior de cetano e um teor de hidrocarbonetos aromáticos mais baixo do que o óleo diesel padrão e o teor de fuligem e as
10 emissões de óxido nitroso (NOx) são reduzidos.

O Pedido de Patente Internacional PCT No. 2004/009.739 de Hoek e outros apresenta um processo de preparação de ceras microcristalinas e destilados médios com grande quantidade de cetano a partir de ceras com alto peso molecular derivadas da reação Fischer-Tropsch, por meio de
15 hidrocrackeamento-hidroisomerização das ceras produzidas, seguido de uma ou mais etapas de destilação, para obter uma fração de combustível destilado médio e uma cera microcristalina com um ponto de ebulição inicial entre 500°C e 600°C. Depois da remoção do óleo da cera, uma etapa adicional de remoção do óleo é feita para obter uma cera com teor de óleo entre 0,1% e 2% em peso. A matéria-
20 prima da cera de parafina de partida tem um peso de hidrocarbonetos C_{60} a hidrocarbonetos C_{30-60} , na proporção de 0,2:1. As ceras microcristalinas produzidas têm um ponto de ebulição inicial entre 500°C e 600°C, um ponto de congelamento de 95 a 120 e um índice de penetração (de acordo com IP 376) a 43°C de >0,8 mm. O subproduto destilado médio tem uma temperatura T95 de
25 360°C, um ponto de turvamento de -20°C, um ponto de entupimento de filtro a frio de -21°C, uma densidade de 0,78 kg/L e um índice de cetano de 85. Os destilados médios recuperados da reação Fischer-Tropsch têm propriedades de fluxo a frio muito boas e quase não têm impurezas. Os níveis de enxofre e de nitrogênio ficam abaixo dos limites de detecção, que atualmente são 5 ppm para
30 enxofre e 1 ppm para nitrogênio.

O Pedido de Patente Norte-Americano No. 6.274.029 de Wittenbrink e outros apresenta um destilado para ser utilizado como um óleo

diesel sintético ou como um material de estoque da mistura de óleo diesel com uma grande quantidade de cetano, bem como o processo de preparação do destilado. O destilado é preparado a partir de uma cera proveniente do processo Fischer-Tropsch, sendo que um destilado limpo utilizado como combustível é mais
5 pesado do que a gasolina e tem uma quantidade de cetano de pelo menos aproximadamente 60, de preferência, de pelo menos aproximadamente 70, preferivelmente, de pelo menos aproximadamente 74, e é produzido a partir de uma cera proveniente do processo Fischer-Tropsch, por meio do uso catalisador Fischer-Tropsch. O dito processo também envolve a separação do produto
10 ceráceo em uma fração mais pesada e em uma fração mais leve. A separação nominal ocorre a uma temperatura aproximada de 700°F, e fração mais pesada contém basicamente 700°F+ e a fração mais leve contém basicamente 700°F. O destilado obtido possui pelo menos 95% em peso de parafina, com uma razão iso à razão normal entre aproximadamente 0,3 e 3,0. O teor de nitrogênio e enxofre
15 do combustível é igual ou inferior a 50 ppm.

O Pedido de Patente Norte-Americano No. 3381022 de William apresenta ésteres ou derivados de éster, como, por exemplo, ésteres ácidos, diésteres e as misturas de tais substâncias, que são úteis como aditivos em combustíveis, composições lubrificantes, etc., sendo que os ditos ésteres
20 compreendem, essencialmente, ésteres do ácido succínico com olefina substituída polimerizada substancialmente saturada e álcoois alifáticos mono- ou poli- hídricos ou compostos aromáticos, como, por exemplo, fenóis e naftóis, que têm até 40 átomos de carbono. Os ésteres são preparados por meio de esterificação, sendo que o etileno glicol é reagido com anidrido succínico
25 substituído ou ácido succínico ou haleto de ácido succínico.

O Pedido de Patente Norte-Americano No. 5681.800 de Duncan e outros apresenta um estoque de base sintética biodegradável que compreende o produto de reação de um álcool ramificado ou linear e ácidos misturados e aproximadamente de 20% a 70% mole, de preferência,
30 aproximadamente de 35% a 55% mole, de pelo menos um ácido ramificado, cujo número de carbono varia entre aproximadamente C₅ e C₁₃, sendo que o éster apresenta as seguintes propriedades: pelo menos 60% de biodegradabilidade, um

ponto de fluidez inferior a -25°C , uma viscosidade inferior a 7500 cps a 25°C e estabilidade oxidativa de até 45 minutos. O éster sintético biodegradável preparado a partir de álcoois ramificados ou lineares pode, alternativamente, ser misturado com outros ésteres menos biodegradáveis, sendo que o produto
5 misturado biodegrada melhor do que qualquer componente sozinho.

O Pedido de Patente Norte-Americano No. 568.9031 de Berlowitz e outros apresenta um combustível destilado mais pesado do que a gasolina, como, por exemplo, diesel, sendo que o dito combustível destilado é preparado por meio de um processo que inclui as etapas de separar o produto
10 ceráceo de um processo Fischer-Tropsch em uma fração mais pesada contendo $700^{\circ}\text{F}+$ e uma fração mais leve contendo $700^{\circ}\text{F}-$ e ainda separar a fração mais leve em pelo menos duas frações, sendo que uma fração contém álcoois primários $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$, seguida pela hidroisomerização e mistura de pelo menos uma parte do produto recuperado. O destilado obtido contém uma quantidade de
15 cetano de pelo menos 70 e contém pelo menos 95% em peso de parafinas. O teor de enxofre e de nitrogênio é inferior a 50 ppm.

O Pedido de Patente Norte-Americano No. 661.0637 de Curtis e outros apresenta um lubrificante para uso em motores a diesel, que compreende óleo de base sintética, modificador de viscosidade e detergente. Os
20 óleos de base sintética podem ser selecionados entre óleos de hidrocarboneto, polímeros de óxido alquilenos ou ésteres do ácido dicarboxílico, bem como aqueles produzidos a partir do ácido monocarboxílico de C_5 a C_{12} e éteres polióis.

O Pedido de Patente Norte-Americano No. 645.8176 de Yeh e outros apresenta uma composição de combustível para uso em motores de
25 combustão interna, que compreende uma grande quantidade de combustível de base contendo não mais do que 10% em peso de olefinas e não mais do que 10% em peso de ésteres, como, por exemplo, os orto-ésteres de ácido acético e ácido fórmico, éteres, glicóis, polioxilalquilenos glicóis éteres e ésteres de glicerol, e ésteres do ácido carbônico, e mais do que 5% do peso total, com base na
30 composição total, de um oxigenado selecionado do grupo constituído por álcool monoídrico alifático saturado, que tem, em média, de 8 a 20 átomos de carbono,

uma ou mais cetonas, que tem, em média, de 5 a 25 carbonos, e as misturas do(s) álcool/álcoois e cetona(s).

O Pedido de Patente Norte-Americano No. 500.4478 de Vogel e outros apresenta um motor de combustível para motores de combustão interna contendo uma pequena quantidade de um aditivo, que compreende um detergente convencional contendo amino ou amido, para a limpeza, uma mistura de óleo de base e um éster de ácido monocarboxílico ou policarboxílico e um alcanol ou poliol. O dito éster possui uma viscosidade mínima de $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 100°C e os ésteres utilizados são ácidos di-, tri- e tetracarboxílicos aromáticos com álcoois alifáticos de cadeia longa compostos apenas de carbono, hidrogênio e oxigênio, sendo que o número total de átomos de carbono dos ésteres é 22 ou mais, e o peso molecular é de 370 a 1500, de preferência, de 414 a 1200. Os ésteres preferidos são adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos e trimelitatos de isooctanol, isononanol, isodecanol e isotridecanol e as misturas de tais substâncias.

O Pedido de Patente Internacional PCT No. 96/23.855 apresenta uma composição aditiva que compreende um dispersante sem cinzas, um composto de nitrogênio acilado e um ácido carboxílico, ou um éster do ácido carboxílico e um álcool, sendo que o ácido tem de 2 a 50 átomos de carbono e o álcool tem um ou mais átomos de carbono, o que proporciona uma melhoria na lubrificidade dos óleos combustíveis e apresenta melhor solubilidade no óleo combustível.

Sumário da Invenção

O principal objetivo da presente invenção consiste em apresentar um combustível sintético. Além disso, outro objetivo da presente invenção consiste em fornecer este combustível alternativo como um óleo diesel alternativo.

Além disso, outro objetivo da presente invenção consiste em apresentar um combustível sintético, sendo que o dito combustível é caracterizado por ter um teor zero de aromáticos, um teor zero de olefinas e um teor zero de enxofre.

Outro objetivo da presente invenção consiste em apresentar um combustível sintético, sendo que o dito combustível é caracterizado por ter um conteúdo rico em oxigênio e melhores propriedades à baixa temperatura, como, por exemplo, maior quantidade de cetano, lubricidade
5 melhorada e estabilidade à oxidação.

Estes e outros objetivos são concretizados de acordo com a presente invenção, cujas modalidades são apresentadas abaixo. Entretanto, as modalidades descritas no presente relatório estão de acordo com os melhores modos de realização e a presente invenção não deverá ficar restrita a
10 determinadas modalidades.

De acordo com outra modalidade preferida da presente invenção, é apresentado um óleo diesel sintético, sendo que o dito combustível é ésteres quimicamente ramificados, cujo composto é o da Fórmula I.

De acordo com outras modalidades preferidas da
15 presente invenção, é apresentado um óleo diesel sintético, sendo que o dito combustível é ésteres quimicamente ramificados, tendo beta ramificação.

De acordo com outra modalidade do presente invenção, é apresentado um óleo diesel sintético, sendo que o dito combustível é ésteres quimicamente ramificados e o dito éster é preparado por meio de um processo
20 que inclui a dimerização do álcool alquílico, por meio do uso da reação Guerbet, para a produção do álcool ramificado, oxidando os álcoois ramificados resultantes, para a obtenção dos ácidos ramificados, esterificando os ácidos ramificados resultantes (ácidos Guerbet), na presença do catalisador ácido para a produção dos ésteres ramificados, sendo que o éster resultante é caracterizado
25 por ter melhores propriedades do óleo diesel.

De acordo com outra modalidade da presente invenção, os ésteres aqui apresentados, que são produzidos pelo processo acima, no qual o éster resultante é produzido pela esterificação dos ácidos ramificados na presença do álcool e do catalisador ácido, para converter a porção ácida
30 ramificada regioespecífica do dito ácido em ésteres, conseqüentemente, os ésteres resultantes proporcionam excelentes propriedades à baixa temperatura e estabilidade oxidativa do diesel sintético.

De acordo outra modalidade da presente invenção, é apresentado um óleo diesel sintético, sendo que o éster resultante pode ser utilizado como substituto (100%) do diesel de alta velocidade ou como mistura (de 1% a 99%) com biodiesel ou diesel convencional.

5 Descrição Detalhada da Invenção

Embora o presente relatório descritivo conclua com reivindicações que apontam de forma específica e reivindica de forma distinta, deve ficar compreendido que a presente invenção poderá ser mais facilmente compreendida através da leitura da descrição detalhada da invenção abaixo e do
10 estudo dos exemplos incluídos.

A presente invenção foi concebida no intuito de apresentar um óleo diesel com propriedades melhoradas, que foi obtido por meio da produção de ésteres ramificados, como combustíveis. O diesel sintético composto de ésteres tem, essencialmente, uma grande quantidade de cetano,
15 sem enxofre, sem aromáticos, sem olefinas, melhor estabilidade oxidativa e excelentes propriedades à baixa temperatura.

Em um esforço para encontrar um novo óleo diesel alternativo, um processo melhorado de produção de biodiesel foi desenvolvido (Pedido de Patente Norte-Americano No. 2006/0.094.890), que basicamente é um
20 éster alquílico de ácidos graxos, principalmente, com quantidades de átomos de carbono entre C_{16} e C_{18} . O uso de biodiesel em motores a diesel convencionais resulta em uma redução substancial de hidrocarbonetos não queimados, bem como de monóxido de carbono e de matérias particuladas. O biodiesel é considerado um combustível limpo, pois quase não tem enxofre e nem
25 aromáticos, além de ter aproximadamente 10% de oxigênio embutido, o que contribui para queimá-lo completamente. A sua maior quantidade de cetano melhora a qualidade da ignição, mesmo em misturas com óleo diesel. No entanto, alguns problemas foram encontrados ao utilizar ésteres de ácidos graxos de cadeia linear (biodiesel), como, por exemplo, propriedades deficientes à baixa
30 temperatura e estabilidade oxidativa deficiente. No processo de comercialização do biodiesel, é muito desejável melhorar as propriedades à temperatura fria e a estabilidade oxidativa, para que este possa ser utilizado sob condições mais

adversas. Existem muitas variações estruturais possíveis, o que pode ter um impacto sobre o desempenho dos ésteres.

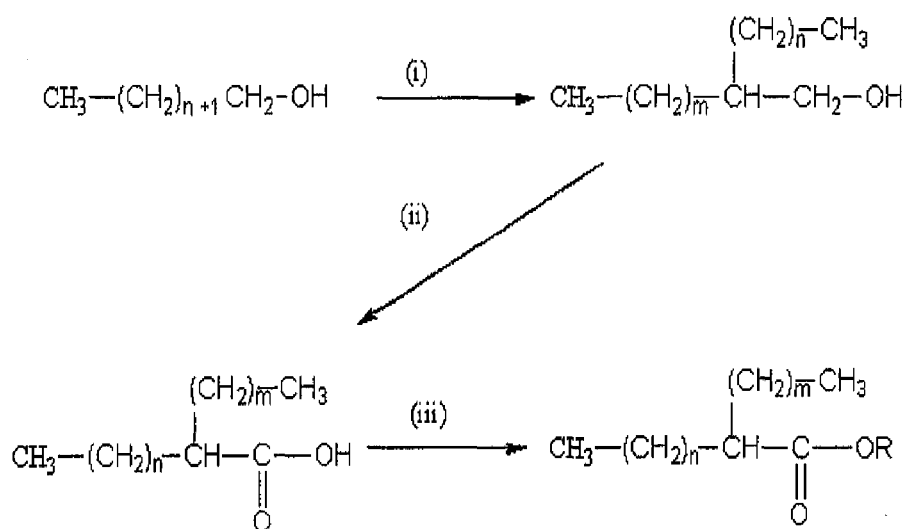
De acordo com a presente invenção, descobriu-se que a presença de uma determinada ramificação beta nas cadeias laterais dos ésteres
5 moleculares resulta em propriedades melhoradas. Conseqüentemente, a presente invenção apresenta um óleo diesel sintético, que é um éster quimicamente ramificado, rico em teor de oxigênio e com propriedades melhoradas à baixa temperatura, maior quantidade de cetano e maior estabilidade à oxidação.

A síntese do diesel sintético pode ser obtida por meio de
10 qualquer processo apropriado, incluindo processos químicos, bioquímicos, biológicos ou biotecnológicos, e não fica restrito a apenas um único processo, no qual o diesel sintético preparado é um éster quimicamente ramificado, rico em teor de oxigênio e com propriedades melhoradas à baixa temperatura, maior quantidade de cetano e maior estabilidade à oxidação.

Os ésteres, de acordo com a presente invenção, podem
15 ser utilizados puros ou misturados com o óleo diesel mineral, com misturas de 1% a 99%. Isto é totalmente misturável com óleo diesel em qualquer proporção. Este éster graxo ramificado é preparado por meio da reação de ácidos graxos ramificados com álcool, na presença do catalisador ácido, à temperatura de
20 refluxo e é realizada à temperatura de 60°C a 100°C.

Além disso, os ésteres, de acordo com a presente invenção, para uso como óleo diesel em motores de ignição por compressão, são produzidos a partir de uma matéria-prima composta de ácidos ramificados. Alternativamente, podem ser preparados a partir de álcoois com 3 a 16 átomos de
25 carbono. Estes álcoois sob dimerização, por meio do uso da reação Guerbet, produzem o álcool Guerbet (iso-álcoois), que, sob oxidação seguida de esterificação, fornecem os desejados ésteres. O seguinte esquema de reação também explica as etapas envolvidas no processo:

Esquema 1: Reagentes e condições: i) ZnO, KOH, CaO,
30 Cu-Bronze, 230^UC, 10h, 80%; reagente de Jones, acetona, temperatura ambiente, 6h, 70%; iii) Álcool, ácido, refluxo, 20h, 75%.



Sendo que R é selecionado do grupo que consiste em metila, etila, propila, iso-propila, butila, iso-butila, butila terciária ou a mistura de tais substâncias.

5 Os álcoois empregados na preparação do diesel sintético composto de ésteres ramificados incluem álcoois primários, secundários ou terciários, como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol e butanol terciário.

10 O catalisador ácido empregado na preparação do diesel sintético composto de ésteres ramificados inclui ácido sulfúrico, ácido p-toluenossulfônico, zircônia sulfatada, catalisador ácido heterogêneo, zeólitos e argila, ou combinações de tais substâncias. As quantidades utilizadas do catalisador são de 0,1% a 5,0%, em peso, do ácido ramificado. De preferência, as quantidades do catalisador ácido são de aproximadamente 1% a 3%, em peso.

15 O diesel sintético que compreende os novos ácidos ramificados são beta-ramificados específicos, isto é, uma cadeia de hidrocarboneto é ligada à posição beta ao grupo carboxílico. Ambas as ramificações de hidrocarbonetos podem ser semelhantes em comprimento ou podem ter comprimentos diferentes. De preferência, a quantidade de átomos de carbono de uma cadeia é de dois carbonos a mais que a quantidade de átomos de carbono da outra cadeia.

20 A reação de esterificação para a preparação de novos ésteres para a síntese do diesel sintético pode ser feita em batelada ou de forma

contínua, em qualquer dos sistemas conhecidos de reação. Em geral, o álcool é utilizado em um excesso de 10% a 300% em relação à quantidade estequiométrica necessária para as reações de esterificação. A reação de esterificação é realizada com álcoois substancialmente anidros. Os catalisadores
5 apropriados para esterificação incluem qualquer tipo de catalisador ácido, especialmente, ácido sulfúrico e o ácido p-toluenossulfônico.

O óleo diesel sintético produzido apresenta uma viscosidade cinemática a 40°C, medida pelo método ASTM D445 (pode ser) abaixo de aproximadamente 5,0 cSt, mas não inferior a 2,0 cSt, medida a uma
10 temperatura de 40°C. A viscosidade cinemática desempenha um papel importante na capacidade da bomba de óleo diesel, bem como na capacidade dos injetores de combustível, para injetar o combustível de forma eficiente. Os combustíveis de alta viscosidade influenciam negativamente o processo de atomização do combustível, o que limita a formação de pequenas gotículas, levando a uma má
15 mistura de ar e combustível dentro da câmara de combustão (cilindro), o que resulta, por sua vez, na combustão incompleta acompanhada de perda de potência e economia. Viscosidades excessivamente baixas causam vazamentos da bomba de combustível, medição incorreta e incapacidade para a pulverização atomizada fina, para penetrar no comprimento da câmara de combustão e
20 resultará na combustão insuficiente e, por sua vez, resultará em perda de potência e economia. De preferência, a viscosidade fica entre 2,0 e 6,0 cSt, conforme teste realizado pelo método ASTM D445, a uma temperatura de 40°C.

O óleo diesel sintético da presente invenção compreende ésteres ramificados, cujo ponto de turvamento é melhorado. O ponto de
25 turvamento é a temperatura na qual uma nuvem de cristais de cera aparece primeiramente em uma amostra de combustível, que é resfriada nas condições descritas pelo método ASTM D2500. O ponto de fluidez é a temperatura mais baixa à qual o movimento da amostra de combustível pode ser determinado, quando o recipiente da amostra é inclinado a um ângulo de 45°. O aparelho
30 utilizado é o mesmo empregado para o ponto de turvamento. A amostra deve ser resfriada, de acordo com o procedimento descrito no ASTM D97. O ponto de obstrução do filtro a frio é determinado conforme definido pelo Padrão

Internacional de Petróleo IP-309 e ASTM D 6371-99. Determina-se a menor temperatura, sendo que 20 ml de combustível podem ser extraídos através de uma tela de 45 microns em 60 segundos, com 200 mm de água (1,96 kPa), a vácuo.

5 O óleo diesel sintético da presente invenção composto de ésteres ramificados também tem melhor estabilidade à oxidação, cujo teste foi realizado por meio do uso do equipamento Rancimat Modelo 743, conforme descrito pelo método EN-14112. A oxidação foi induzida pela passagem de uma corrente de ar purificado, à taxa de 10 Litros/Hora, através da amostra de biodiesel (aproximadamente 5 ml), mantida à temperatura constante. Os vapores liberados durante o processo de oxidação, juntamente com o ar, são passados para o frasco contendo 60 ml de água, que foi desmineralizada ou destilada, e contém um eletrodo para a medição da condutividade. O eletrodo é conectado a um dispositivo de medição e gravação. Ele indica o fim do período de indução, quando a condutividade começa a aumentar rapidamente. Este aumento acelerado é causado pela dissociação dos ácidos carboxílicos voláteis produzidos durante o processo de oxidação e absorvidos na água. Quando a condutividade da solução de medição é registrada continuamente, uma curva de oxidação é obtida, cujo ponto de inflexão é conhecido como indução, que fornece o valor característico para a estabilidade à oxidação. O limite, de acordo com a especificação deste método, é de 6 horas, no mínimo.

As propriedades dos combustíveis sintéticos, de acordo com a presente invenção, apresentaram melhores características. As propriedades dos combustíveis sintéticos são avaliadas em comparação com o biodiesel e ilustradas na Tabela I abaixo:

Tabela I: Propriedades dos combustíveis - Combustíveis sintéticos em comparação com o biodiesel

Número	Especificações (Unidade)	Método do Teste D 6751-07	Limites do Biodiesel	Propriedades dos Combustíveis		
				Éster Metílico (C16)	Éster Etílico (C16)	Éster Metílico (C24)
1	Quantidade de cetano, Mínimo	D613	47	62,3	62,5	63,3

2	Água e sedimentos, % volume, Máximo	D2709	0,05	zero	zero	zero
3	Ponto de turvamento (°C), Máximo	D2500	Relatar	-39	<-51	17
4	Teor de Fósforo, (% massa), Máximo	D4951	0,001	zero	zero	zero
5	Enxofre, (% massa), Máximo	D5453	0,0015	zero	zero	zero
6	Corrosão da placa de cobre, (3 horas @ 40 °C), Máximo	D130	No. 3	No. 1	No. 1	No. 1
7	Destilação % v/v recuperado @ (360 °C), Máximo	D1160	360	360	360	423
8	Ponto de inflamação, (°C), Mínimo	D 93	130	60,8	64,0	71,0
9	Teor de metanol, (% volume), Máximo	EN 14110	0,2	zero	zero	zero
10	Na/K, (ppm), Máximo	EN14538	5	zero	zero	zero
11	Ca/Mn. (ppm)	EN14538	5	zero	zero	zero
12	K. V. @ 40 °C (cSt)	D 445	1,9-6	4,32	4,14	9,79
13	Quantidade de ácido (mg KOH/gm), Máximo	D664	0,8	0,02	0,06	0,02
14	CCR (% peso) de 100% de Resíduo	D 4530	0,050	0,019	0,02	0,02
15	Estabilidade à oxidação (Ind. tempo, hora), Mínimo	EN14112	3h	>10h	>9	>7h
16	Cinza sulfatada (% massa), Máximo	D 874	0,02	0,01	0,01	0,01
17	Teor de metanol, (% volume), Máximo	EN 14110	0,2	zero	zero	zero

18	Isento de glicerina, (% massa), Máximo	D6584	0,020	zero	zero	zero
19	Glicerina Total (% massa), Máximo	D6584	0,24	zero	zero	zero

Além disso, as propriedades dos combustíveis sintéticos, de acordo com a presente invenção, são avaliadas em comparação com o óleo diesel, sendo que o dito combustível sintético é utilizado como uma mistura a 10% com diesel convencional e os resultados são ilustrados na Tabela II abaixo:

5 **Tabela II: Propriedades dos combustíveis de misturas de combustíveis sintéticos (10%) em diesel**

Número	Especificações (Unidade)	Método de Teste IS-1460	Limites E-III	Propriedades dos Combustíveis		
				Éster Metílico (C16) (10% em diesel)	Éster Etilico (C16) (10% em diesel)	Éster Metílico (C24) (10% em diesel)
1	Índice de Cetano, Mínimo	D4737	46	51,8	51,5	51,4
2	Ponto de fluidez (°C), Máximo	D5949	3 (W) 15 (S)	-6	-6	-6
3	CFPP, (°C), Máximo	D6371	6 (W) 18 (S)	-2	-3	-3
4	Contaminante Total, (mg/kg) Máximo	EN12662	24	20	18	16
5	Corrosão Cu, 3 horas @100 °C, Máximo	ISO2160	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1
6	Destilação % v/v recuperado 90% @ 360 °C, Mínimo.	ISO3405	95	97,0	92,0	90
7	Ponto de inflamação, (°C), Mínimo.	P:20	35	57	54	53
8	Água, (mg/kg), Máximo	ISO6296	200	zero	zero	zero
9	K. V. @ 40 °C (cSt)	ISO3104	2-4,5	3,23	3,30	3,44

10	Densidade @ 15 °C, (Kg / m ³)	D4052	820-845	843,2	844,0	842,7
11	Teor de acidez total, (mg KOH / gm), Máximo	P:2	Relatar	0,06	zero	zero
12	Teor de acidez, inorgânico	P:2	zero	zero	zero	zero
13	CCR (% peso de 10 % de Resíduo),	ISO10370	0,30	0,20	0,10	0,10
14	Cinza Sulfatada (% massa), Máximo	ISO6245	0,01	< 0,01	<0,01	< 0,01
15	Enxofre (% massa), Máximo	D5433	350	zero	zero	zero
16	Lubricidade, wsd 1,4 @ 60 °C, (μ) Máximo	ISO12156-1	460	440	430	425
17	PAH, (% massa), Máximo	EN12916	11	zero	zero	zero
18	Estabilidade à oxidação, g/m ³ , Máximo	D2274	25	16	18	10

Além disso, as propriedades dos combustíveis sintéticos, de acordo com a presente invenção, são avaliadas em comparação com o óleo diesel e os resultados são ilustrados na Tabela III abaixo:

Tabela III: Propriedades dos combustíveis de combustíveis sintéticos em

5 comparação com o diesel

Número	Especificações (Unidade)	Método de Teste IS-1460	Limites Euro-III	Propriedades dos Combustíveis		
				Éster Metílico (C16)	Éster Etilico (C16)	Éster Metílico (C24)
1	Quantidade de cetano, Mínimo	ISO5165	51	62,3	62,5	63,3
2	Ponto de fluidez (°C), Máximo	D5949	3 (W) 15 (S)	-51	<-51	9
3	CFPP, (°C), Máximo	D6371	6 (W) 18 (S)	<-34	<-34	15
4	Contaminante Total, (mg/kg) Máximo	EN12662	24	zero	zero	zero
5	Corrosão Cu, 3 horas @100 °C, Máximo	ISO2160	No. 1	No. 1	No. 1	No. 1

6	Destilação % v/v recuperado 90% @ 360 °C, Min.	ISO3405	95	360	360	423
7	Ponto de inflamação, (°C), Mínimo.	P:20	35	60,8	64,0	71,0
8	Água, (mg/kg), Máximo	ISO6296	200	zero	zero	zero
9	K. V. @ 40 °C (cSt)	ISO3104	2-4,5	4,32	4,14	9,79
10	Densidade @ 15 °C, (Kg / m ³)	D4052	820-845	862	856	855
11	Teor de acidez total, (mg KOH / gm), Máximo	P:2	Relatar	0,02	0,06	0,02
12	Teor de acidez, inorgânico	P:2	zero	zero	zero	zero
13	CCR (% peso de 10 % Resíduos),	ISO10370	0,30	0,019	0,02	0,02
14	Cinza Sulfatada (% massa), Máximo	ISO6245	0,02	0,01	0,01	0,01
15	Enxofre (% massa), Máximo	D5433	350	zero	zero	zero
16	Lubricidade, wsd 1,4 @ 60 °C, (μ) Máximo	ISO12156-1	460	436	433	430
17	PAH, (% massa), Máximo	EN12916	11	zero	zero	zero
18	Estabilidade à oxidação, g/m ³ , Máximo	D2274	25	15	14	21

Abaixo, exemplos que também ilustram a presente invenção, sem limitar o âmbito de aplicação da mesma.

Exemplo 1

Os combustíveis sintéticos foram preparados por meio do uso de um reator de vidro de 1000 ml, providos de termostato, agitação mecânica, saída de amostragem e sistema de condensação. Carregou-se octanol-1 (300g) no reator e foram acrescentados ZnO (2g), KOH (6g), CaO (5g) e Cu-Bronze (1,5g). A mistura da reação acima foi aquecida a 200 °C por 8 horas para completar a reação. A mistura da reação foi filtrada e purificada por meio de destilação para a obtenção de 2-hexil-1-decanol (250g). 2-Hexil-1-decanol (250g) reagiu com o reagente de Jones (200ml) em acetona (200ml), para a obtenção do

ácido 2-hexil-1-decanóico. O ácido 2-hexil-1-decanóico produzido (200g) foi novamente carregado no reator acima e, subseqüentemente, o metanol (200 g) e o ácido sulfúrico (6,0 g) foram adicionados lentamente ao reator, sob agitação. A mistura de reação foi refluída até a conclusão da reação. A mistura de reação foi
5 passada através de alumina básica para a eliminação do catalisador residual. A mistura isenta do catalisador foi fracionada para separar o metanol não-reagido e o diesel sintético. O combustível sintético preparado foi avaliado pelas propriedades de combustível e os resultados foram registrados em tabelas.

Exemplo 2

10 Como no Exemplo 1, carregou-se decanol-1 (300g) no reator e ZnO (2g), KOH (6g), CaO (5g) e Cu-Bronze (1,5g) foram acrescentados. A mistura da reação acima foi aquecida a 200° C por 6 horas para completar a reação. A mistura da reação foi filtrada e purificada por meio de destilação, para a obtenção de 2-octil-1-dodecanol (250g). 2-Octil-1-dodecanol (250g) reagiu com o
15 reagente de Jones (200ml) em acetona (200ml), para a obtenção do ácido 2-octil-1-dodecanóico. O ácido 2-octil-1-dodecanóico produzido (200g) foi novamente carregado no reator acima e, subseqüentemente, o metanol (200 g) e o ácido sulfúrico (6,0 g) foram adicionados lentamente ao reator, sob agitação. A mistura de reação foi refluída até a conclusão da reação. A mistura de reação foi passada
20 através de alumina básica para a eliminação do catalisador residual. A mistura isenta do catalisador foi fracionada para separar o metanol não-reagido e o diesel sintético. O combustível sintético preparado foi avaliado pelas propriedades de combustível e os resultados foram registrados em tabelas.

Exemplo 3

25 O ácido 2-hexil-1-decanóico (100g), preparado como no Exemplo 1, foi reagido com etanol (100g) e ácidos p-toluenossulfônicos (5g) para refluxo, até o término da reação. A mistura de reação foi passada através de alumina básica para a eliminação do catalisador residual. A mistura isenta do catalisador foi fracionada para separar o metanol não-reagido e o diesel sintético.
30 O combustível sintético preparado foi avaliado pelas propriedades de combustível e os resultados foram registrados em tabelas.

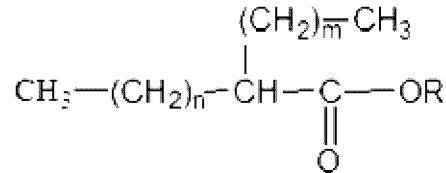
Exemplo 4

O ácido 2-hexil-1-dodecanóico (100g), preparado como no Exemplo 2, foi reagido com etanol (100g) e ácidos p-toluenossulfônicos (5g) para refluxo, até o término da reação. A mistura de reação foi passada através de alumina básica para a eliminação do catalisador residual. A mistura isenta do catalisador foi fracionada para separar o metanol não-reagido e o diesel sintético. O combustível sintético preparado foi avaliado pelas propriedades de combustível e os resultados foram registrados em tabelas.

Embora a presente invenção tenha sido detalhadamente descrita com referência a determinadas modalidades preferidas, deve-se compreender que a presente invenção não se limita, precisamente, a essas modalidades, tendo em vista a apresentação feita por este relatório, que descreve os atuais e melhores modos de realização da presente invenção. Muitas modificações e variações poderão ser executadas por especialistas versados na técnica, sem que se desvie do escopo e do âmbito da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. **COMBUSTÍVEL SINTÉTICO** caracterizado pelo fato de compreender um composto de fórmula I



de 1-99% em peso de diesel ou biodiesel, onde:

R é selecionado do grupo que consiste em metila, etila, propila, isso-propila, butila, isso-butila, butila terciária ou a mistura de tais substâncias;

n variar entre 3 e 16 e;

m variar entre 3 e 16.

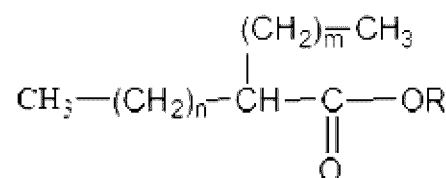
2. **COMBUSTÍVEL SINTÉTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os valores de m e n serem iguais.

3. **COMBUSTÍVEL SINTÉTICO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os valores de m e n serem diferentes.

4. **ÓLEO DIESEL**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de ter teor zero de enxofre, teor zero de aromáticos e teor zero de olefina.

5. **ÓLEO DIESEL**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o dito composto poder ser um éster ramificado com beta ramificação.

6. **ÉSTER RAMIFICADO**, caracterizado pelo fato de o composto ter a Fórmula I:



onde:

R é selecionado do grupo que consiste em metila, etila, propila, iso-propila, butila, isso-butila, butila terciária ou a mistura de tais substâncias;

n variar entre 3 e 16 e;

m variar entre 3 e 16.

7. ÉSTER RAMIFICADO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de os valores de m e n serem iguais ou diferentes.

8. ÉSTER RAMIFICADO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de poder ser misturado com óleo diesel ou biodiesel, a uma faixa que varia entre 1% e 99%.

9. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO ÉSTER RAMIFICADO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

- dimerização do álcool alquílico, por meio do uso da reação Guerbet, para a produção do álcool ramificado;

- oxidação dos álcoois ramificados resultantes, para a obtenção dos ácidos ramificados e;

- esterificação dos ácidos ramificados resultantes (ácidos Guerbet), na presença do catalisador ácido, para a produção dos ésteres ramificados.

10. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO ÉSTER RAMIFICADO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o álcool ser um álcool primário, secundário ou terciário.

11. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO ÉSTER RAMIFICADO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de os álcoois serem metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol, butanol terciário.

12. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO ÉSTER RAMIFICADO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o álcool ser utilizado sozinho ou na mistura de qualquer quantidade de álcoois, em qualquer proporção.

13. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO ÉSTER RAMIFICADO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o catalisador compreender ácido sulfúrico, ou ácido p-toluenossulfônico, ou zircônia sulfatada, ou catalisadores ácidos heterogêneos, ou combinações dos mesmos.