



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

(11) PI 0619601-2 B1

(22) Data do Depósito: 12/12/2006

(45) Data de Concessão: 27/09/2016



(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR UM COMPONENTE DE HIDROCARBONETO

(51) Int.Cl.: C10G 3/00; C10G 45/58; C10G 45/06; C10G 45/08; C10G 45/10; C10G 45/12; C10M 109/02

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2005 FI 20055666, 12/12/2005 US 60/749,036

(73) Titular(es): NESTE OIL OYJ.

(72) Inventor(es): JUKKA MYLLYOJA, JUHA JAKKULA, PEKKA AALTO, EIJA KOIVUSALMI, JUHA MOILANEN, JOHAN-FREDIK SELIN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA PRODUZIR UM COMPONENTE DE HIDROCARBONETO"**.

Campo técnico

A invenção refere-se a um processo para produzir um componente de hidrocarboneto, e particularmente um processo para produzir um
5 componente de hidrocarboneto saturado ramificado de alta qualidade de origem biológica a ser utilizado como um tipo novo de óleo de base. O processo compreendendo etapas de cetonização, hidrodesoxigenação e isomerização utiliza como matéria-prima de carga de alimentação de origem biológica
10 eventualmente derivada a partir de óleos de planta, gorduras animais, ceras naturais, e carboidrato. Da mesma forma, combinações e materiais sintéticos correspondentes podem ser utilizados com a carga de alimentação.

Estado da Técnica

Óleos de base são geralmente empregados para a produção de
15 lubrificantes, tais como óleos lubrificantes para automotivos, lubrificantes industriais e graxas lubrificantes. Eles são da mesma forma utilizados como óleos de processamento, óleos brancos e óleos de beneficiamento de metal. Lubrificantes finalizados consistem em dois componentes gerais, óleo de base lubrificante e aditivos. Óleo de base lubrificante é o constituinte principal
20 nestes lubrificantes finalizados e contribui significativamente às propriedades do lubrificante finalizado. Em geral, alguns óleos de base lubrificantes são utilizados para fabricar uma ampla variedade de lubrificantes finalizados variando-se as misturas de óleos de base lubrificantes individuais e aditivos individuais.

25 Óleos de base de acordo com a classificação do Grupo III ou IV do American Petroleum Institute (API) são empregados em lubrificantes de alta qualidade. A classificação do óleo de base de API é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação de óleo de base de APT

Grupo	Hidrocarbonetos saturados, % em peso (ASTM D 2007)	Enxofre, % em peso (ASTM D 1552/D 2622 /D 3120/D4294/D 4927)	Índice de viscosidade (VI) (ASTM D 2270)
EU	< 90 e/ou	> 0,03	80 (VI < 120
II	(90	(0,03	80 (VI < 120
III	(90	(0,03	(120
IV	Todas as polialfaolefinas (PAO)		
V	Todos os outros óleos de base que não pertencem a Grupos I - IV		

Óleos do Grupo III são óleos de base com índices de viscosidade muito altos (VHVI) produzidos por métodos modernos a partir de óleo cru por hidrocrackeamento, seguido por isomerização das parafinas lineares cerosas para produzir parafinas ramificadas. Óleos de Grupo III da mesma forma incluem óleos de base produzidos a partir de parafinas de Cera *Slack* a partir de óleos minerais, e a partir de ceras obtidas por síntese de Fischer-Tropsch (ceras de GTL) por exemplo de carvão ou gás natural utilizando-se técnicas de isomerização correspondentes. Óleos de Grupo IV são polialfaolefinas sintéticas (PAO). Uma classificação similar é da mesma forma empregada por ATIEL (Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants, or Technical Association of the European Lubricants Industry), a referida classificação da mesma forma compreendendo Grupo VI: Polinternalolefinas (PIO). Além da classificação oficial, da mesma forma o Grupo II+ é geralmente empregado neste campo, este grupo compreendendo óleos de base não sulfurosos e saturados tendo índices de viscosidade maior que 110, porém abaixo de 120. Nestas classificações, hidrocarbonetos saturados incluem compostos parafínicos e naftênicos, porém não aromáticos.

É da mesma forma disponível uma definição para matérias-primas base de acordo com API 1509 como: "Uma matéria-prima base é um componente lubrificante que é produzido por um único fabricante nas mesmas especificações (independente da fonte de alimentação ou localização do fabricante); que conhece a mesma especificação do fabricante; e que é identificada por uma única fórmula, número de identificação do produto, ou ambos. Matérias-primas base podem ser fabricadas utilizando-se uma variedade de processos diferentes. "Óleo de base é a matéria-prima base ou mistura de matérias-primas base utilizadas em óleo autorizado pelo API. Os ti-

pos de matérias-primas base conhecidos são 1) Óleo mineral (parafínico, naftênico, aromático), 2) Sintéticos (polialfaolefinas, aromáticos alquilados, diésteres, ésteres de poliol, polialquilenoglicóis, ésteres de fosfato, silicónes), e 3) Óleo de planta.

5 Já por muito tempo, especialmente a indústria automotiva requereu lubrificantes e desse modo óleos de base com propriedades técnicas melhoradas. Crescentemente, as especificações para lubrificantes finaliza-
dos requerem produtos com propriedades de temperatura baixas excelentes, estabilidade de oxidação alta e baixa volatilidade. Geralmente, óleos de base
10 lubrificantes são óleos de base que têm viscosidade cinemática de cerca de 3 cSt ou maior a 100°C (KV100); um ponto de derramamento (PP) de cerca de -12°C ou menor; e um índice de viscosidade (VI) de cerca de 120 ou maior. Além de baixos pontos de derramamento da mesma forma a fluidez em
baixa temperatura de óleos de motor de múltiplos graus é necessária para
15 garantir que no tempo frio o motor inicie facilmente. A fluidez em baixa temperatura é demonstrada como viscosidade aparente em testes de simulador do eixo de manivela a frio (CCS) em temperatura de -5 a -40°C. Óleos de base lubrificantes tendo KV100 de cerca de 4 cSt devem ter tipicamente viscosidade de CCS a -30°C (CCS-30) menor que 1800 cP e óleos que têm
20 KV100 de cerca de 5 cSt devem ter CCS-30 menor que 2700 cP. O valor mais baixo é o melhor. Em geral, óleos de base lubrificantes não devem ter volatilidade de Noack maior que óleos neutros leves de Grupo I ou Grupo II convencionais atuais. Atualmente, apenas uma fração pequena dos óleos de base fabricados hoje pode ser utilizada em formulações para conhecer a as
25 especificações de lubrificante mais exigentes, mais recentes.

Não é mais possível produzir lubrificantes que obedecem as especificações dos fabricantes de carro mais exigentes, a partir de óleos minerais convencionais. Tipicamente, óleos minerais contêm freqüentemente concentrações muito altas de compostos de nitrogênio e enxofre, aromáticos,
30 e além disso, eles também têm uma volatilidade alta e um índice de viscosidade modesto, isto é, dependência de viscosidade-temperatura. Além disso, resposta de óleos minerais aos aditivos antioxidantes é freqüentemente bai-

xa. Óleos de base sintéticos e assim chamados semi-sintéticos desempenham um papel crescentemente importante especialmente em lubrificantes automotivos, tal como em óleos de motor e engrenagem. Um desenvolvimento similar pode ser visto para lubrificantes industriais. A vida útil de lubrificantes é desejavelmente tão longa quanto possível, desse modo evitando mudanças de óleo freqüentes pelo usuário, e também permitindo intervalos de manutenção prolongados de veículos, por exemplo, no transporte comercial. Na última década, intervalos de troca de óleo de motor para carros de passageiro aumentaram cinco vezes, sendo no melhor das hipóteses 50.000 km. Para veículos de trabalho pesado, intervalos de troca de óleo de motor estão no momento já no nível de 100.000 km.

A produção de lubrificantes é influenciada por "Life Cycle Approach" crescentemente comum (LCA) relativo a ambiente, saúde e fatores de segurança do produto. O que se visado com LCA é uma vida útil prolongada do produto, e desvantagens mínimas para os ambientes associados com a produção, uso, manipulação e disposição do produto. Intervalos de troca de óleo mais longos de óleos de base de alta qualidade resultam no consumo diminuído de matérias-primas com base em óleo cru mineral não renovável, e quantidades mais baixas de produtos de óleo residual perigosos.

Além das demandas para tecnologia de motor e produção de óleo de base, da mesma forma exigências ambientais rígidas direcionam a indústria a desenvolver óleos de base mais sofisticados. Óleos de base e combustíveis sem enxofre são requeridos para ganhar efeito completo de tecnologias antipoluição novas e eficientes em veículos modernos e cortar emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos voláteis e partículas, bem como alcançar a redução direta de dióxido de enxofre em gases de escape. A União européia decidiu que estes combustíveis estariam disponíveis para o mercado a partir de 2005 e eles devem ser a única forma à venda a partir de 2009. Óleos de base de óleo mineral convencionais contêm enxofre, nitrogênio, compostos aromáticos, e tipicamente da mesma forma compostos voláteis. Eles são menos adequados para máquinas novas e desse modo também ambientalmente mais prejudiciais do que óleos de base

livres aromáticos e de enxofre mais novos.

Hoje em dia, o uso de óleos reciclados e matérias-primas renováveis na produção de lubrificantes freqüentemente é um objeto de interesse. O uso de matérias-primas renováveis de origem biológica em vez de matérias-primas de fósseis não renováveis para produzir componentes de hidrocarboneto é desejável, porque as matérias-primas de fósseis são exaustíveis e seu efeito sobre o ambiente é prejudicial. Problemas associados com óleos reciclados incluem etapas de purificação e re-processamento complicadas ao obter óleos de base com qualidade alta. Além disso, o desenvolvimento de um sistema logístico de reciclagem extenso e de funcionamento é caro.

Por enquanto, apenas os ésteres são empregados em lubrificantes de origem renovável e biológica. O uso de referidos ésteres é 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 normal, eles são principalmente empregados na escala aditiva. O preço alto da mesma forma limita o uso de ésteres. Além disso, os ésteres utilizados em formulações de óleo de motor não são trocáveis com outros ésteres sem realizar novos testes de motor, mesmo em casos onde a composição química do éster de substituição é em princípio similar. No lugar, óleos de base que consistem em estrutura de hidrocarboneto pura são em parte trocáveis entre si. Há da mesma forma alguns problemas técnicos associados com ésteres. Como compostos polares, ésteres sofrem maior tendência à dilatação de selo do que hidrocarbonetos puros. Isto criou muitos problemas relativos ao elastômero em aplicações hidráulicas. Além disso, óleos de base de éster são ácidos de produção mais fácil hidrolisados, que por sua vez causam corrosão sobre sistemas lubrificantes. Além disso, desvantagem ainda maior de ésteres é que aditivos desenvolvidos para óleos de base de hidrocarboneto não polar não são eficazes para óleos de base de éster.

Cetonas são geralmente empregadas como agentes anti-espumantes, agentes de liberação de mofo e em misturas com parafina co-

mo revestimentos de metal, bem como componentes de tintas de impressão. Processos para produzir cetonas são conhecidos na técnica, onde os grupos funcionais das moléculas de alimento reagem entre si formando uma cetona. O número de carbono da cetona formada é reduzido por aquele comparado

5 à soma dos números de carbono das moléculas de alimento reagidas. Metais ou óxidos de metais alcalino-terrosos são empregados como catalisadores. EP 591297 descreve um método para produzir uma cetona a partir de ácidos graxos por reação de pirólise utilizando-se um catalisador de óxido de magnésio. EP 0457665 descreve um método para produzir cetonas a partir

10 de triglicerídeos, ácidos graxos, ésteres de ácido graxo, sais de ácido graxo, e anidridos de ácido graxo utilizando um catalisador de bauxita que contém óxido de ferro.

As cetonas podem ser reduzidas em parafinas utilizando-se redução de Wolff-Kishner. A reação envolve converter uma cetona à hidrazona

15 correspondente (H_2NNH_2) e decomposição deste intermediário na presença de base em cerca de 200°C para produzir o derivado de alquila reduzido e nitrogênio. Cetona normalmente é aquecida com hidrato de hidrazina e hidróxido de sódio em temperatura de $100 - 200^\circ\text{C}$. Dietileno glicol ou dimetil sulfoxido é empregado como solvente. Alternativamente, a redução direta do

20 grupo carbonila para produzir um grupo metileno pode ser realizada com reação de redução de Clemmensen catalisada por zinco de amálgama e ácido clorídrico. Da mesma forma um método para reduzir cetonas por hidrogenação catalítica com paládio em catalisador de carbono em temperatura de $50 - 150^\circ\text{C}$, sob uma pressão de hidrogênio entre 0,1 e 0,5 MPa é conhe-

25 cido. Com metais não nobres tal como níquel, uma temperatura mais alta de quase 200°C , e uma pressão de hidrogênio de 30 MPa devem ser utilizadas como descrito em *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. neu-bearbeitete und erweiterte Auflage, Band 13, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1983, *Hidrierung* pág. 140.

30 FI 100248 apresenta um processo com duas etapas em que o destilado mediano é produzido a partir de óleo de planta por hidrogenação dos ácidos carboxílicos ou triglicerídeos do referido óleo de planta para pro-

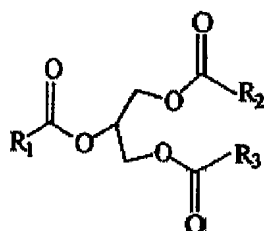
duzir parafinas normais lineares, seguido por isomerização das referidas n-parafinas para produzir parafinas ramificadas. A hidrogenação foi realizada em uma temperatura que varia a partir de 330 a 450°C, sob uma pressão maior que 3 MPa e velocidade espacial horária líquida (LHSV) sendo de 0,5 a 5 l/h. A etapa de isomerização foi realizada em temperatura de 200 a 500°C, sob pressão elevada, e LHSV sendo de 0,1 a 10 l/h.

EP 774451 descreve um processo para isomerização de ácidos graxos ou alquil ésteres de ácido graxo. A isomerização de ácidos graxos insaturados ou alquil ésteres de ácido graxo é realizada utilizando argila ou outro catalisador catiônico. Além do produto principal, dímeros de carga de alimentação são obtidos. Depois da destilação, ácidos graxos ramificados insaturados ou alquil ésteres de ácido graxo são obtidos como o produto.

GB 1 524 781 descreve um processo para produzir hidrocarbonetos a partir de óleo de planta. Neste processo, o alimento do óleo de planta é pirolizado em três zonas na presença de um catalisador em temperatura de 300 - 700°C. No processo, hidrocarbonetos das classes de gás, gasolina e diesel são obtidos. Eles são separados e purificados.

Materiais de partida que originam-se de fontes biológicas contêm quantidades altas de oxigênio. No processamento, oxigênio é convertido em água, monóxido de carbono, e dióxido de carbono. Além disso, materiais de partida de origem biológica freqüentemente contêm nitrogênio, enxofre e fósforo conhecidos como venenos de catalisador e inibidores de catalisadores de metal nobre. Eles causam a vida útil diminuída do catalisador, e torna a regeneração freqüente dos catalisadores necessária. Catalisadores de metal nobre são utilizados em processos de isomerização. Eles são muito caros e altamente sensíveis a venenos de catalisador.

Unidade estrutural básica típica de óleos de peixe e planta e gorduras animais é um triglicerídeo. Triglicerídeo é um éster de glicerol com três moléculas de ácido graxo que têm a estrutura abaixo:



em que R_1 , R_2 e R_3 representam cadeias de hidrocarboneto de C4-C26. O comprimento da cadeia de hidrocarboneto é principalmente 18 carbonos (C18). Ácidos graxos de C18 são tipicamente ligados ao grupo hidroxila médio de glicerol. Números de carbono típicos dos ácidos graxos ligados aos
 5 dois outros grupos hidroxila são invariáveis, estando geralmente entre os números de carbono C14 e C22.

Antes do processamento, materiais de partida de origem biológica são geralmente pré-tratados com métodos conhecidos adequados tais como, termicamente, mecanicamente, por exemplo, por meios de força de
 10 cisalhamento, quimicamente por exemplo com ácidos ou bases, ou fisicamente com radiação, destilação, resfriamento ou filtração. O propósito de pré-tratamentos físicos e químicos é remover impurezas que interferem com o processo ou envenenam os catalisadores, e reduzir reações laterais não desejadas.

15 A matéria-prima biológica pré-tratada é freqüentemente da mesma forma pré-processada utilizando um método conhecido tal como hidrólise, transesterificação, redução, ou saponificação. Ácidos graxos podem ser produzidos a partir de triglicerídeos por tratamento de pirólise térmico. Em uma reação de hidrólise, óleos e gorduras reagem com água produzindo
 20 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 pressão alta, hidrólise básica e hidrólise enzimática. No processo de divisão de vapor, a hidrólise de triglicerídeos que utiliza o vapor é realizada em temperaturas entre 100 e 300°C, sob uma pressão de 1 - 10
 25 MPa, 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 quando o catalisador acelerar a reação. Pressão e temperatura alta contribuem para a dissolução

de gorduras em água.

Ésteres de ácido graxo como triglicerídeos podem ser transesterificados com um álcool para obter alquil ésteres de ácido graxo. Na reação de transesterificação, a estrutura de triglicerídeo é decomposta, o ácido carboxílico que produz um éster com o álcool, considerando que a porção de glicérol do triglicerídeo é liberada. Tipicamente, metanol é utilizado como o álcool, porém da mesma forma outros álcoois de C1-C11 podem ser utilizados. Hidróxidos de potássio e sódio dissolvidos em excesso em metanol são utilizados como catalisadores. Condições típicas para a transesterificação são como segue: Temperatura entre 60 e 70°C, pressão entre 0,1 e 2 MPa. Esterificação de ácidos carboxílicos livres com álcool requer pressão e temperatura mais alta (por exemplo, 240°C e 9 MPa), ou condições ácidas. Por esta razão, qualquer ácido graxo livre presente na alimentação de transesterificação deve ser removido. Alternativamente, eles podem ser separadamente esterificados, por exemplo, utilizando-se um catalisador de ácido sulfúrico antes ou depois da transesterificação.

Grupos ácidos de ácidos graxos podem ser diretamente reduzidos em álcoois dentro do hidreto de alumínio de lítio, as ligações duplas desse modo permanecendo em álcoois, ou até certo ponto utilizadas na escala industrial por hidrogenação dos alquil ésteres de ácido graxo produzidos por transesterificação em álcoois saturados. Na reação de hidrogenação, a porção de álcool utilizada para a transesterificação é liberada e pode ser reciclada. Alquil ésteres de ácido graxo são reduzidos com catalisadores de metal, tipicamente com cromita de cobre sob uma pressão de hidrogênio entre 25 e 30 MPa, a 210°C. O álcool de C1-C3 liberado na reação é separado a partir do álcool graxo mais pesado. Da mesma forma, catalisadores de níquel de cromo, ferro ou preferivelmente ródio podem ser utilizados em uma temperatura entre 200 e 230°C e sob uma pressão de hidrogênio de 25 MPa. Álcoois insaturados são obtidos no caso de um catalisador de cobre-zinco ser empregado.

Aldeídos graxos podem ser produzidos a partir de álcoois graxos removendo-se hidrogênio em uma reação de desidrogenação. A reação é

oposta à reação de hidrogenação de álcoois, e desse modo endotérmicas. Na reação de desidrogenação, catalisadores de hidrogenação correspondentes são utilizados, porém, a temperatura é mais alta, e desse modo reações laterais tais como craqueamento, isomerização, ciclização e polimerização são possíveis. Catalisadores de cromita de cobre suportados são tipicamente empregados para produzir aldeídos a partir de álcoois. Na desidrogenação de fase de gás, tipicamente uma temperatura entre 250 e 400°C e uma pressão entre 0,1 e 0,5 MPa são empregadas. Além disso, geralmente é conhecido que aldeídos correspondentes podem ser produzidos a partir de álcoois utilizando alumina, sílica-alumina, óxido de háfnio e óxido de zircônio como catalisador. Os produtos do processo são controlados por mudanças na temperatura do processo. Em temperaturas baixas, éteres são obtidos, temperaturas altas produzem aldeídos, considerando que olefinas são tipicamente obtidas a 300 - 350°C.

Óleos, gorduras e ácidos graxos livres podem ser saponificados em soluções aquosas por reação com hidróxidos de metal tais como hidróxidos de metal de álcali que produzem sais de metal de ácidos graxo, e glicerol. Além do hidróxido de sódio, da mesma forma, por exemplo, óxido de potássio ou óxido de zinco pode ser utilizado. Neste caso, o sabão formado tem solubilidade inferior em água e é facilmente isolado a partir do glicerol, que é solúvel em água. Em um processo de saponificação tradicional, a hidrólise básica de triglicerídeos é realizada em cerca de 100°C, sob pressão normal.

Nem o uso de heteroátomo contendo materiais de partida de origem biológica em um processo para produzir óleos de base saturados de alta qualidade foi descrito, nem há qualquer relato a cerca do uso de heteroátomo contendo, materiais de intermediário opcionalmente e termicamente e/ou quimicamente e/ou fisicamente e/ou mecanicamente tratados de origem biológica em um processo para produzir óleos de base saturados de alta qualidade.

Com base no ensinamento anterior pode ser visto que há uma necessidade óbvia para um processo alternativo para produzir componentes

de hidrocarboneto saturado ramificado de materiais de partida de origem biológica. Há da mesma forma uma necessidade quanto a óleos de base saturados não polares que obedecem as exigências de qualidade para óleos de base de alta qualidade, os referidos óleos de base sendo preferivelmente de origem biológica e tendo efeitos mais preferíveis no ambiente e quanto a usuários finais do que óleos de base minerais tradicionais.

Objeto da Invenção

Um objeto da invenção é um processo para produzir um componente de hidrocarboneto.

Um outro objeto da invenção é um processo para produzir um componente de hidrocarboneto empregando-se materiais de partida de origem biológica.

Outro objeto da invenção é um processo para produzir um novo tipo de óleo de base.

Ainda outro objeto da invenção é um processo para produzir um componente de diesel.

Além disso, outro objeto da invenção é um processo para produzir um componente de gasolina.

Outro objeto da invenção é um processo para produzir óleo de base saturado e componente de diesel a partir de materiais de partida de origem biológica, os referidos produtos não contendo principalmente heteroátomos.

Um objetivo da invenção é, além disso, um óleo de base que obedece as exigências do Grupo III de de API.

Os aspectos característicos dos óleos de base e processo da invenção são apresentados nas reivindicações anexas.

Descrição geral da Invenção

O processo da invenção para produzir um componente de hidrocarboneto, e particularmente um óleo de base de hidrocarboneto saturado de alta qualidade de origem biológica, compreende uma etapa de cetonização, uma etapa de hidrodessoxigenação e uma etapa de isomerização. A etapa de isomerização refere-se aqui tanto a isomerização de ácidos carboxí-

licos insaturados quanto a alquil ésteres de ácidos carboxílicos, particularmente ácidos graxos insaturados e alquil ésteres de ácido graxo, e da mesma forma isomerização de parafinas. A isomerização de ácidos graxos e alquil ésteres de ácido graxo é realizada antes da etapa de cetonização, considerando que a isomerização de parafinas é realizada seguido as etapas de cetonização e HDO.

Ácidos carboxílicos e seus derivados ou combinações destes, preferivelmente ácidos graxos, ésteres de ácido graxo, álcoois graxos, aldeídos graxos, anidridos de ácidos graxos, ou sais de metal de ácidos graxos de origem biológica, são empregados como a carga de alimentação do processo. Os referidos materiais de partida de origem biológica podem ser pré-tratados se necessário, e/ou pré-processados utilizando-se métodos conhecidos.

Aqui, óleo de base saturado compreende hidrocarbonetos saturados. O termo "hidrocarboneto saturado" refere-se a compostos parafínicos e naftênicos, porém não aos aromáticos. Compostos parafínicos podem ser ramificados ou lineares. Compostos naftênicos são hidrocarbonetos saturados cíclicos, ou cicloparafinas, tipicamente derivados a partir de ciclopentano ou cicloexano. Um composto naftênico pode compreender uma única estrutura de anel (mononafteno) ou duas estruturas de anel isoladas (dinafteno isolado), ou duas estruturas de anel fundidas (dinafteno fundido) ou três ou mais estruturas de anel fundidas (polinaftenos ou naftenos policíclicos).

Aqui, a cetonização refere-se à reação de cetonização de ácidos carboxílicos e os derivados destes, particularmente ácidos graxos, ésteres correspondentes, álcoois, aldeídos, anidridos, e sais de metal. Na reação, os grupos funcionais da carga de alimentação reagem entre si produzindo cetonas. A reação de cetonização de dois ácidos carboxílicos procede através de um intermediário de anidrido para produzir uma cetona, água e dióxido de carbono liberando na reação. Na reação de cetonização pirolítica de anidridos e sais de metal, dióxido de carbono é liberado. Para álcoois e ésteres, a reação de cetonização procede por meio de aldeídos para produzir um éster de Tishchenko e também em cetonas, para aldeídos por meio de ésteres de

Tishchenko em cetonas. Nestas duas últimas reações, monóxido de carbono e hidrogênio são liberados.

Ácidos graxos referem-se aqui aos ácidos carboxílicos de origem biológica, tendo números de carbono mais altos que C1.

5 Ésteres de ácido graxo referem-se aqui a triglicerídeos, alquil ésteres de ácido graxo, ésteres de ácidos graxos com álcoois graxos, e ceras naturais, todos sendo de origem biológica.

Neste contexto, o termo poliol refere-se a álcoois que têm dois ou mais grupos hidroxila.

10 Aqui, hidredesoxigenação (HDO) refere-se à remoção de oxigênio a partir de um composto por meios de hidrogênio. Água é liberada na reação, e ligações duplas simultaneamente olefinicas são hidrogenadas e quaisquer compostos de nitrogênio e enxofre são removidos. Reações da etapa de HDO são exotérmicas. Depois da etapa de HDO, a estrutura do

15 material partida tornou-se parafínica.

Neste contexto, a isomerização refere-se tanto à isomerização de ácidos carboxílicos quanto aos alquil ésteres, e à hidroisomerização.

A isomerização de ácidos carboxílicos insaturados ou alquil ésteres de ácidos carboxílicos, particularmente ácidos graxos ou alquil ésteres

20 de ácido graxo referem-se aqui a sua conversão aos compostos ramificados sem alterar seu número de carbono.

Hidroisomerização refere-se aqui à isomerização de parafinas lineares para produzir parafinas ramificadas.

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

25

Neste contexto, pressões são pressões em gauge relativas à pressão atmosférica normal.

Classificação do Sistema Periódico dos Elementos é a classificação de IUPAC.

30

A invenção é ilustrada agora com as figuras anexas 1 e 2 sem desejar limitar o escopo da invenção às modalidades das referidas figuras.

Figuras

Figura 1 mostra esquematicamente uma modalidade preferível da invenção para um processo em que a cetonização é realizada antes da hidrodessoxigenação e isomerização.

- 5 Figura 2 mostra esquematicamente outra modalidade preferível da invenção para um processo em que ácidos graxos são isomerizados antes das etapas de cetonização e hidrodessoxigenação.

Na figura 1, pelo menos um dos seguintes materiais de partida é introduzido ao tanque de alimento 30 como componentes separados ou co-
 10 mo misturas: ácidos graxos 4, ésteres de ácido graxo 9, aldeídos 5, álcoois 6 ou anidridos ácidos 7, e alimento de ácido dicarboxílico 3 ou polióis 13 é introduzido coma carga de alimentação adicional opcional. Parte da fração de produto recirculada mais leve (por exemplo, 102) ou outra corrente de hidrocarboneto 201 podem ser adicionados opcionalmente ao tanque de alimento
 15 30 como um diluente. A corrente de diluente 202 compreende a corrente recirculada 102 ou corrente de hidrocarboneto 201 ou uma mistura destes. A partir do tanque de alimento 30, a corrente de carga de alimentação 31 e corrente de hidrogênio 105 são passadas em um reator de pré-hidrogenação opcional 40, seguido pela passagem da corrente pré-hidrogenada 41 ao reator de cetonização 50, opcionalmente da mesma forma recebendo o diluente
 20 202. A partir do reator de cetonização 50, o produto de cetona 51 e corrente de hidrogênio 105 são passados para o reator de hidrodessoxigenação 60, opcionalmente da mesma forma recebendo o diluente 202. O produto parafínico 61 a partir do reator de hidrodessoxigenação 60 é passado para extração
 25 70 onde impurezas não desejadas são removidas. Depois disso, a corrente do produto parafínico 71 e corrente de hidrogênio 105 são passadas para o reator de hidroisomerização 80, opcionalmente da mesma forma recebendo cargas de alimentação parafínicas adicionais tal como cera *slack* e ceras de Fisher-Tropsch ou ceras produzidas por gaseificação do biomaterial (biomaterial em líquidos, BTL) 8, e o diluente 202. Seguindo a hidroisomerização
 30 80, as parafinas ramificadas 81 podem ser submetidas ao hidrofinação opcional 90 utilizando-se uma corrente de hidrogênio 105, seguida passan-

do-se o produto como a corrente 91 a uma unidade de destilação e separação 100. Parafinas ramificadas 82 podem opcionalmente ser passadas do reator de hidroisomerização 80 para o desencerador 110 em que as parafinas lineares são removidas com solventes ou cataliticamente de uma maneira conhecida. Parafinas lineares separadas podem ser recirculadas como corrente 111 ao reator de hidroisomerização 80 para parafinas, enquanto as parafinas ramificadas são passadas parafinas como a corrente 112 ao reator de hidrofinação 90. Na unidade de destilação e/ou separação 110, componentes de produto que fervem em faixas de temperatura diferentes e/ou para aplicações especiais; gases 104, gasolina 101, diesel 102, e óleo de base 103, são separados.

Na figura 2, o ácido graxo livre insaturado 3 e alimento de alquil éster de ácido graxo 21 são introduzidos no tanque de alimento 30 como componentes separados ou como misturas. Parte da fração de produto mais leve a ser recirculada (por exemplo, 102) ou outro hidrocarboneto 201 pode ser passado opcionalmente ao tanque de alimento 30 como um diluente. A corrente de diluente 202 compreende a corrente recirculada 102 ou corrente de hidrocarboneto 201 ou uma mistura desta. A partir do tanque de alimento 30, a corrente da carga de alimentação 31 que contém ácidos graxos e/ou alquil ésteres de ácido graxo são passados ao reator de isomerização 40 para ramificar os componentes. Seguindo a isomerização, porém antes da cetonação, uma pré-hidrogenação opcional pode ser realizada em que componentes de alquil éster de ácidos graxos e/ou ácido graxo ramificados são passados como a corrente 41 ao reator de pré-hidrogenação de ligação dupla 50 da mesma forma recebendo a corrente de hidrogênio 6 e o diluente opcional 202. Depois disso, a carga de alimentação de alquil éster de ácido graxo e/ou ácido graxo ramificado completamente saturado 51 é introduzida ao reator de cetonação 60 opcionalmente da mesma forma recebendo o alimento de ácido dicarboxílico 5, e o diluente opcional 202. Seguindo a cetonação 60, o produto de cetona 61 e corrente de hidrogênio 6 são passados para o reator de hidrodessoxigenação 70 opcionalmente da mesma forma recebendo o diluente 202. Seguindo a hidrodessoxigenação 70, a corrente do

produto parafínico ramificado 71 e corrente de hidrogênio 6 podem ser opcionalmente passadas para a hidrofinação 80. A partir do reator de hidrofinação 80, o produto parafínico ramificado obtido é passado como a corrente 81 para uma unidade de destilação e separação 90 em que os componentes de produto que fervem em diferentes faixas de temperatura e/ou para aplicações especiais; gás 100, diesel 102, e óleo de base 103, são separados.

Descrição detalhada da invenção

Foi agora surpreendentemente constatado que componentes de hidrocarboneto saturados ramificados, adequados como óleos de base de alta qualidade, não contendo heteroátomos podem ser obtidos pelo processo da invenção. Alimentação selecionada de ácidos carboxílicos e/ou derivados destes, preferivelmente ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, álcoois graxos, aldeídos graxos, anidridos de ácidos graxos, e sais de metal de ácidos graxos de origem biológica ou sintética, ou combinações destes podem ser utilizadas no processo. No processo da invenção, reações de cetonização, hidrogenação, e isomerização são utilizadas. Componentes de hidrocarboneto saturado ramificado são obtidos como o produto.

Na reação de cetonização, o comprimento da cadeia de hidrocarboneto da carga de alimentação é aumentado para tal que apenas as ligações de carbono-carbono são deixadas na estrutura básica da molécula. Uma tal cetona não é adequada como óleo de base. O oxigênio presente no grupo cetona deve ser removido, e as propriedades de baixas temperaturas devem ser melhoradas, por exemplo, preparando-se ramificações curtas à estrutura molecular.

No processo da invenção, a carga de alimentação é submetida à cetonização, hidrodesoxigenação e isomerização. No caso de ácidos carboxílicos insaturados e/ou ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, preferivelmente ácidos graxos e/ou alquil ésteres de ácido graxo são empregados como a carga de alimentação, a isomerização pode ser realizada antes da cetonização seguido por hidrodesoxigenação, de outra maneira a isomerização é realizada depois das etapas de cetonização e hidrodesoxigenação.

O alimento selecionado a partir do grupo que consiste em ácidos carboxílicos e derivados destes, preferivelmente ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, álcoois graxos, aldeídos graxos, anidridos de ácidos graxos, ou sais de metal de ácidos graxos, de origem biológica ou combinações destes é cetonzado no processo. Por estes meios, o comprimento de cadeia de hidrocarboneto da carga de alimentação pode ser aumentado, e preferivelmente alcança o número de carbono do óleo de base. Na etapa de cetonização, alguém pode da mesma forma utilizar cargas de alimentação que são diferentes que aquelas baseadas em ácidos graxos. Tais componentes são, por exemplo, ácidos dicarboxílicos ou polióis. Estas cargas de alimentação são cetonzadas em todos os grupos funcionais, desse modo aumentando a massa molecular do produto comparada às cetonas formadas de apenas dois ácidos graxos. Neste caso, uma molécula de policetona é formada, a referida policetona sendo tratada de uma maneira similar como monocetonas. Se necessário, o material partida biológico pode ser submetido a uma ou mais etapas de pré-tratamento ou purificação da técnica anterior para preparação da carga de alimentação antes da reação de cetonização.

Na etapa de hidrodessoxigenação do processo da invenção, a cetona é tratada com hidrogênio para produzir parafinas. O oxigênio presente na cetona é liberado como água, e quaisquer outros compostos contendo oxigênio, nitrogênio, e enxofre são hidrogenados em parafinas, também. Além disso, ligações olefinicas são hidrogenadas. Depois da hidrodessoxigenação, os hidrocarbonetos leves são removidos como gases.

O componente de hidrocarboneto obtido a partir da etapa de hidrodessoxigenação pode ser submetido à hidroisomerização produzindo cadeias de hidrocarboneto ramificadas. Seguindo a etapa de hidroisomerização, a estabilidade de oxidação do produto pode ser melhorada utilizando-se um tratamento de finalização opcional. Além disso, um desenceramento opcional pode ser realizado antes ou depois da finalização.

No caso, ácidos carboxílicos insaturados ou ésteres tais como ácidos graxos e/ou alquil ésteres de ácido graxo são utilizados como a carga de alimentação, a isomerização pode ser realizada antes da cetonização,

seguida em seguida por cetonização do produto isomerizado, e a etapa de HDO é realizada como a última etapa do processo. Na referida isomerização, ramificações são formadas na estrutura do composto, desse modo produzindo uma mistura de componentes isomerizados. Dímeros, e em um nível menor trimeros dos componentes de carga de alimentação como subprodutos são obtidos.

As etapas do processo da invenção são preferivelmente realizadas na ordem de cetonização, hidrodessoxigenação, e como a última etapa de isomerização.

O processo pode da mesma forma ser utilizado para processamento de alimentos de misturas que originam-se de materiais de partida biológicos e cargas de alimentação sintéticas, caso em que cargas de alimentação sintéticas adicionais, ou cargas de alimentação produzidas com outros processos podem ser utilizadas. Da mesma forma, cargas de alimentação sintéticas puras podem ser utilizadas, porém, em seguida, os produtos não são baseados em recursos naturais renováveis. No processamento, além de parafinas de origem biológica tais como parafinas obtidas no processo de invenção ou parafinas de BTL produzidas em processos de gaseificação de biomaterial, da mesma forma ceras de Fischer-Tropsch e/ou ceras *Slack* obtidas do óleo cru por desenceramento de solvente podem ser utilizadas como cargas de alimentação adicionais na hidroisomerização. Dos processos sintéticos, o oxo-processo e a síntese de Fischer-Tropsch são estágios em processos conhecidos para produzir produtos líquidos de materiais de partida que contêm carbono e hidrogênio, tal como de carvão ou gás natural.

Carga de alimentação

O alimento compreende pelo menos um componente selecionado a partir de triglicerídeos, ácidos carboxílicos que têm um número de carbono C1-C38, ésteres de ácidos carboxílicos de C1-C38 com álcoois de C-C11, álcoois de C1-C38, aldeídos de C1-C38, anidridos de ácido carboxílico de C1-C38, e sais de metal de ácidos carboxílicos de C1-C38. Cargas de alimentação preferíveis são ácidos graxos de C4-C24 de origem biológica, e/ou os derivado destes, mencionados acima, ou combinações destes.

Componentes preferíveis da carga de alimentação são ácidos graxos de C4-C24, alquil ésteres de ácido graxo de C4-C24 tais como metil ésteres, e ésteres de ácidos graxos com álcoois de C12-C38 tendo cadeias longas, ceras naturais, álcoois graxos de C4-C24 reduzidos a partir de ácidos graxo, aldeídos de C4-C24 reduzidos a partir de ácidos graxo, anidridos de ácido graxo de C4-C24, e sais de metal de ácidos graxos de C4-C24. Ácidos dicarboxílicos, polióis, triglicerídeos, e suas misturas com as cargas de alimentação supracitadas podem ser utilizados como componentes de alimento.

Componentes de alimento são produzidos utilizando-se quaisquer métodos conhecidos, preferivelmente de materiais de partida de origem biológica, tais como materiais derivados de plantas, animais e peixes, selecionados a partir do grupo que consiste em óleos de planta, ceras de planta, gorduras de planta, óleos animais, gorduras animais, ceras animais, óleos de peixe, gorduras de peixe, ceras de peixe. Materiais de partida correspondentes derivados de algas e insetos são da mesma forma considerados bem como materiais de partida derivados de aldeídos e cetonas preparados a partir de carboidrato. Ácidos graxos de C1-C38 e preferivelmente de C4-C24, ou álcoois ou ácidos de hidróxi correspondentes, agem como unidades estruturais em materiais de partida adequados de origem biológica. Visto que no processamento de ácidos graxos a vida útil do catalisador é tipicamente curta, ésteres e álcoois podem ser opcionalmente utilizados como cargas de alimentação que causam menos formação de coque no catalisador.

Os materiais de partida de origem biológica são selecionados adequadamente a partir do grupo que consiste em:

- a) gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- b) ácidos graxos livres ou ácidos graxos obtidos por hidrólise, reações de pirólise ou transesterificação de ácido a partir de gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e

- c) ésteres obtidos por transesterificação a partir de gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- d) alquil ésteres de ácido graxo obtidos por esterificação de álcoois com ácidos graxos de origem de planta, animal e peixe, e
- 5 e) sais de metal de ácido graxo obtidos por saponificação de ácidos graxos livres, gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- 10 f) álcoois e aldeídos obtidos como produtos de hidrogenólise ou redução de ácidos graxos livres, ou ácidos graxos de gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- g) álcoois graxos obtidos por hidrólise, transesterificação e pirólise de ceras
- 15 de origem biológica, e
- h) anidridos de ácidos graxos de gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- i) óleos e gorduras de grau alimentício reciclados e residuais, e gorduras,
- 20 óleos e ceras obtidas por engenharia genética, e
- j) misturas dos referidos materiais.

Sais de metal são sais de metal alcalino-terroso ou de metal de alcali, preferivelmente sais de Ca, Zn, Mg, Al, ou Na. Ceras naturais são ácidos graxos esterificados com álcoois que têm cadeias de hidrocarboneto

25 longas. O número de carbono de ácido graxo e cadeias de hidrocarboneto de álcool é tipicamente a partir do C12 a C38.

O material partida de origem biológica pode da mesma forma ser diferente de triglicérido, éster, ácido graxo, álcool ou aldeído, ou uma mistura dos referidos materiais de partida se o comprimento de cadeia de hidrocarboneto do material partida biológico for adequado ou puder ser processado para ser adequado ao nível requerido para aplicações de óleo de base e diesel.

30

Se necessário, o material partida de origem biológica pode ser pré-tratado ou purificado por métodos conhecidos adequados como descrito acima. Por exemplo, pode ser destilado em frações que têm faixas de ebulição mais estreitas ou faixas ou distribuições de número de carbono. Além disso, as impurezas prejudiciais às propriedades da carga de alimentação ou produto final podem ser removidas por filtração através de auxiliares de filtração adequadas.

Além dos tipos de compostos descritos acima, da mesma forma os compostos totalmente ou parcialmente sintéticos, bem como misturas dos tipos de compostos descritos acima com compostos sintéticos são da mesma forma cargas de alimentação adequadas.

Exemplos de materiais de partida biológicos adequados incluem óleos de peixe tal como óleo de arenque de báltico, óleo de salmão, óleo de arenque, óleo de atum, óleo de anchova, óleo de sardinha, e óleo de cavala; óleos de planta tais como óleo de semente de colza, óleo de colza, óleo de canola, óleo de tal, 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 jatropha, óleo de semente de palma, e óleo de coco; e além disso, adequados são da mesma forma gorduras animais tais como banha, sebo, e da mesma forma óleos e gorduras de grau alimentício reciclados ou residuais, bem como gorduras, ceras e óleos produzidos por engenharia genética. 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), bem como ceras de planta tais como cera de palma de carnaúba, cera de palma de ouricouri, óleo de semente de jojoba, cera de candelilla, cera de esparto, cera do Japão, e óleo de farelo de trigo de arroz.

Na etapa de cetonização do processo da invenção, da mesma forma ácidos carboxílicos livres ou ésteres livres destes podem opcionalmente ser utilizados com as cargas de alimentação. Estes ácidos mono- e/ou dicarboxílicos lineares ou ramificados podem ser produzidos por pro-

cessos petroquímicos ou processos de oxo. Ácidos monocarboxílicos adequados incluem, por exemplo, ácido propiônico, butírico, isobutírico, 2-metilbutanóico, 2-etil butanóico, valérico, isovalérico, capríco, heptanóico, caprílico, pelargônico, isononanóico, caprínico, láurico, mirístico, miristoléico, 5 palmítico, palmitoléico, esteárico, oléico, elaídico, linólico, linoléico, araquidônico, beênico, e de lignina. Ácidos dicarboxílicos adequados incluem, por exemplo, os seguintes: ácido oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico e sebásicos.

No caso onde os álcoois são cetonizados no processo da invenção, da mesma forma dióis e/ou polióis podem ser utilizados como a carga 10 de alimentação além de álcoois graxos. Dióis adequados incluem, por exemplo, dióis derivados a partir de ácidos dicarboxílicos, dímeros de álcoois graxos e 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (NPG). Exemplos de álcoois poliidrícos adequados incluem glicerol, 2-etil-2-hidroximetil-propano-1,3-diol (TMP), 2- 15 metil-2-hidroximetil-propano-1,3-diol (TME), 2-butil-2-etil-propanodiol (BEPD), e 2,2-bis-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (PET). Preferivelmente, álcoois que contêm carbonos terciários não são utilizados quando a estabilidade térmica do óleo de base a ser produzido tiver que ser boa.

Cargas de alimentação utilizadas na isomerização de ácidos 20 carboxílicos insaturados, ou alquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados; particularmente na isomerização de ácidos graxos insaturados ou ésteres de ácido graxo, contêm pelo menos 20%, preferivelmente pelo menos 50%, e particularmente e preferivelmente pelo menos 80% em peso de compostos que têm ligações duplas. A carga de alimentação pode da mesma 25 forma ser uma mistura de ácidos carboxílicos insaturados e alquil éster de ácido carboxílico insaturado. Tipicamente, o número de ligações insaturadas nos compostos da carga de alimentação é 1 a 3. Preferivelmente, a carga de alimentação compreende pelo menos 40% em peso de ácidos graxos monoinsaturados ou ésteres de ácido graxo, mais preferivelmente pelo menos 30 70% em peso. A carga de alimentação também pode compreender ácidos graxos poliinsaturados ou ésteres de ácido graxo. A presença de uma ligação insaturada na molécula causa a formação de um cátion como um inter-

mediário, desse modo facilitando a reação de isomerização esquelética.

Hidrocarboneto pode ser opcionalmente adicionado como um diluente à carga de alimentação e/ou em vários estágios do processo, tal diluente pode ser por exemplo, hidrocarboneto da classe de diesel destilado intermediário. As faixas de ebulição de hidrocarbonetos da classe de diesel

5 estão entre 150 e 400°C, tipicamente entre 180 e 360°C.

Processo

No processo de acordo com a invenção, a carga de alimentação é submetido a cetonização, hidrodesoxigenação e isomerização.

10 Etapa de isomerização de ácidos carboxílicos insaturados e/ou ésteres

A isomerização pode ser realizada antes da etapa de cetonização, no caso da carga de alimentação compreender ácidos carboxílico insaturados e/ou alquil ésteres de ácidos carboxílico insaturados, preferivelmente ácidos graxos insaturados e/ou alquil ésteres de ácido graxo insaturados.

- 15 Materiais de catalisador ácido são empregados como os catalisadores. Os catalisadores de isomerização preferíveis são, fosfato de alumínio, fosfato de alumínio de sílica e zeólitos, o catalisador que é preferivelmente uma zeólito do tipo pentasil ou mordenita. A temperatura de reação varia a partir de 150 a 350°C, preferivelmente a partir de 200 a 290°C, a pressão de reação entre
- 20 0 e 5 MPa, preferivelmente entre 0,1 e 2 MPa. A pressão é utilizada para impedir os componentes mais claros de evaporar. Água ou um álcool inferior pode ser adicionado à carga de alimentação para suprimir a formação de anidrido ácido devido a desidratação ou desalcoolação. É preferível adicionar água quando a carga de alimentação compreende ácidos graxos insatu-
- 25 rados e álcool ou quando a carga de alimentação compreende ésteres de ácidos graxos insaturados.

Tipicamente, a quantidade de água adicionada ou álcool inferior é 0 - 8%, e preferivelmente 1-3% em peso com base na mistura reacional total. O álcool inferior é C1 - C5 álcool, e os álcoois preferíveis são, metanol,

30 etanol e propanol, com uma maior preferência dada àqueles que têm o mesmo grupo alquila, tais como aqueles do éster de ácido graxo de partida a ser isomerizado. Água em excesso (mais do que 10%) deveria ser evitado

para prevenir formação de "estolide". Esta etapa de isomerização esquele-
tica também pode ser realizada na ausência de água ou álcool inferior. No
caso da reação ser realizada como uma reação de batelada, a quantidade do
catalisador varia a partir de 0,01 a 30% em peso da mistura reacional total,
5 preferivelmente a partir de 0,5 a 10%, em peso. No reator de batelada, o
tempo de reação é menos do que 16 horas, preferivelmente menos do que 8
horas, particularmente e preferivelmente menos do que 4 horas. No caso de
um reator de leito fixo ser empregado, a velocidade espacial horária ponde-
rada do alimento (WHSV) é 0,1 - 100 l/h, onde a quantidade da carga de a-
10 limentação é expressa em gramas por hora por gramas do catalisador.

Etapa de pré-hidrogenação

O produto isomerizado obtido acima, ou a carga de alimentação
não isomerizada pode ser submetido a uma pré-hidrogenação opcional an-
tes da etapa de cetonização para reduzir as reações colaterais causadas
15 pelas ligações duplas. A pré-hidrogenação é realizada como um processo
separado sob condições moderadas. A pré-hidrogenação é realizada na pre-
sença de um catalisador de pré-hidrogenação, a uma temperatura entre 50 e
400°C, sob uma pressão de hidrogênio que varia a partir de 0,1 a 20 MPa, a
WHSV da taxa de fluxo do alimento que está entre 0,1 e 10 l/h, as condições
20 que compreendem temperaturas preferivelmente entre 100 e 300°C, pres-
sões de hidrogênio que variam a partir de 1 a 15 MPa, WHSV que é a partir
de 0,5 a 5 l/h, particularmente condições preferíveis que compreendem tem-
peraturas entre 150 e 280°C, pressões que variam a partir de 2 a 10 MPa,
WHSV que é a partir de 1 a 3 l/h. O catalisador de pré-hidrogenação pode
25 conter metais do Grupo VIII e/ou POR do sistema periódico dos elementos.
O catalisador de pré-hidrogenação é preferivelmente um catalisador de Pd,
Pt, Ni, Ru, Rh, NiMo ou CoMo, o suporte que é carbono, alumina e/ou sílica.

O produto opcionalmente pré-hidrogenado a partir da isomeriza-
ção de ácidos graxos e/ou alquil éster de ácido graxo, ou a carga de alimen-
tação opcionalmente pré-hidrogenada é passada pela etapa de cetonização,
30 que produz como o produto, uma cetona com um comprimento de cadeia de
hidrocarboneto aumentado. A cetona obtida é hidrogenada na etapa de HDO

para produzir hidrocarbonetos saturados.

Etapa de Cetonização

Na etapa de cetonização, a pressão varia a partir de 0 a 10 MPa, preferivelmente a partir de 0,1 a 5 MPa, particularmente e preferivelmente a partir de 0,1 a 1 MPa, considerando que a temperatura varia entre 100 e 500°C, preferivelmente entre 100 e 400°C, particularmente e preferivelmente entre 300 e 400°C, a WHSV da taxa de fluxo do alimento que é a partir de 0,1 a 10 l/h, preferivelmente a partir de 0,3 a 5 l/h, particularmente e preferivelmente a partir de 0,3 a 3 l/h. Na etapa de cetonização, catalisadores de óxido de metal podem ser utilizados. Metais típicos incluem Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, e metais de terras-raras. Estes óxidos de metal podem estar em um suporte, suportes típicos sendo laterita, bauxita, dióxido de titânio, sílica e/ou óxido de alumínio. O metal é preferivelmente molibdênio, manganês, magnésio, ferro e/ou cádmio, o suporte sendo sílica e/ou alumina. Particularmente e preferivelmente, o metal é molibdênio, manganês e/ou magnésio como óxido em um catalisador sem suporte. Nenhum catalisador especial é necessário para a cetonização de sais de metal de ácidos graxos (sabões), desde que o metal presente no sabão promova a reação da cetonização.

Hidrodessoxigenação

Na etapa de HDO da invenção, a cetona e gás de hidrogênio são reagidos sob uma pressão que varia entre 0,1 e 20 MPa, preferivelmente entre 1 e 15 MPa, particularmente e preferivelmente a partir de 2 a 10 MPa, a temperatura sendo a partir de 100 a 500°C, preferivelmente a partir de 150 a 400°C, particularmente e preferivelmente a partir de 200 a 350°C, a WHSV da taxa de fluxo variando a partir de 0,1 a 10 l/h, preferivelmente a partir de WHSV 1 a 5 l/h, e particularmente e preferivelmente a partir de WHSV 1 a 3 l/h. Na etapa de HDO, catalisadores especiais que contêm um metal do Grupo VIII e/ou VIA do sistema periódico dos elementos, em um suporte podem ser utilizados. O catalisador de HDO é preferivelmente um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo, o suporte sendo carbono ativado, alumina e/ou sílica.

Em uma modalidade preferível, o produto de reação obtido depois da etapa de HDO é purificado por exemplo, por extração com vapor, ou com um gás adequado tal como um hidrocarboneto leve, nitrogênio ou hidrogênio. É preferível para o processo remover impurezas e água tão eficazmente quanto possível antes da etapa de hidroisomerização e/ou etapa de finalização.

No caso da carga de alimentação já está submetida à isomerização de ácidos graxos e/ou alquil ésteres de ácido graxo, apenas as etapas de finalização e separação opcionais são realizadas depois da HDO e das etapas de purificação opcionais.

Etapa de isomerização como hidroisomerização

No caso da isomerização de ácidos carboxílico e/ou alquil ésteres de ácidos carboxílicos não ter sido realizada, uma etapa de hidroisomerização é realizada depois das etapas de cetonização, HDO e purificação opcionais. Neste caso, o produto hidrogenado obtido a partir de cetonização seguida por hidredesoxigenação, e alimento adicional parafínico opcional são passados para o reator de hidroisomerização para reagir com gás de hidrogênio na presença de um catalisador de isomerização. Na etapa de hidroisomerização, a pressão varia a partir de 0 a 20 MPa, preferivelmente a partir de 1 a 15 MPa, e particularmente e preferivelmente a partir de 4 a 10 MPa. A temperatura varia entre 100 e 500°C, preferivelmente entre 200 e 400°C, e particularmente entre 250 e 370°C. A WHSV de taxa de fluxo entre 0,1 e 10 l/h, preferivelmente entre 1 a 5 l/h, e particularmente e preferivelmente entre 1 e 3 l/h. Na etapa de hidroisomerização, catalisadores de isomerização especiais que contêm peneiras moleculares e metais do Grupo VIII do sistema periódico dos elementos, por exemplo, Ni, Pt, e Pd, podem ser utilizados. Alumina e/ou sílica pode(m) ser utilizada(s) como suportes.

Etapa de desenceramento

Seguindo a cetonização, etapas de HDO e hidroisomerização da carga de alimentação, um desenceramento opcional pode ser realizado cataliticamente ou como desenceramento com base em solvente. Um desenceramento opcional pode da mesma forma ser realizado depois das etapas de

isomerização, cetonização e HDO da carga de alimentação de ácido graxo insaturado e/ou alquil éster de ácido graxo de carga de alimentação.

No desenceramento catalítico, gás hidrogênio e o componente hidrogenado, bem como o alimento adicional parafínico opcional reage na
5 presença de um catalisador de desenceramento. Catalisadores de zeólito que compreendem metais do Grupo VIII do sistema periódico dos elementos tal como Ni, Pt ou Pd são empregados como catalisadores de desenceramento. Na etapa de desenceramento, a pressão varia de 0,1 a 20 MPa, a temperatura estando entre 100 e 500°C.

10 No desenceramento com base em solvente, ceras parafínicas lineares são separadas dissolvendo-se o óleo (produto de hidrocarboneto) em uma mistura de solventes, por exemplo, metiletil cetona e tolueno. No processo, o solvente e o alimento são passados de maneira contracorrente e desse modo misturados. A mistura de óleo e solvente é introduzida em uma
15 unidade de resfriamento. O resfriamento resulta na cristalização de ceras parafínicas lineares, considerando que parafinas ramificadas permanecem como líquidos oleosos. A temperatura utilizada depende das propriedades de temperatura baixa alvo do produto, o ponto de derramamento do produto final que diminui quando a temperatura no desenceramento é diminuída.
20 Cristais de cera filtrados a partir da mistura, coletados para outro processamento, e o solvente é separado por evaporação do óleo de base. O desenceramento com base em solvente é da mesma forma adequado para ácidos graxo e/ou alquil ésteres de ácido graxo depois da isomerização e pré-hidrogenação das ligações duplas. Ácidos graxo lineares e/ou alquil ésteres
25 de ácido graxo lineares são desse modo separados da mistura de compostos não cristalizáveis e ramificados dissolvendo-se a alimentação por exemplo em hexano, e resfriando-se como descrito acima.

Etapa de finalização

O produto opcionalmente desencerado e obtido anteriormente
30 pode opcionalmente ser finalizado para remover quaisquer ligações duplas e aromáticos. Na hidrofinação, a finalização é realizada utilizando-se hidrogênio na presença de um catalisador, a pressão variando de 1 a 20 MPa,

preferivelmente de 2 a 15 MPa, e particularmente e preferivelmente a partir de 3 a 10 MPa, e a temperatura varia entre 50 e 500°C, preferivelmente entre 200 e 400°C, e particularmente e preferivelmente entre 200 e 300°C. Na hidrofinação, catalisadores especiais que contêm metais do Grupo VIII do sistema periódico dos elementos, e um suporte podem ser utilizados. O catalisador de hidrofinação é preferivelmente um catalisador de Pd, Pt, ou Ni suportado, o suporte sendo alumina e/ou sílica. A finalização pode da mesma forma ser obtida removendo-se componentes polares que utilizam materiais de adsorção, tais como peneiras moleculares ou argila.

10 Seguindo a finalização opcional, o produto é passado para uma unidade de destilação e/ou separação em que os componentes de produto que fervem sobre a faixa de temperatura diferente e/ou componentes de produto pretendidos para aplicações diferentes são separados um do outro.

Se desejado, o componente de hidrocarboneto obtido como o produto, ou outro hidrocarboneto adequado pode ser utilizado como um diluente em vários estágios do processo da invenção, tais como nas etapas de cetonização, HDO e/ou isomerização para aumentar a conversão e/ou seletividade e/ou para controlar a natureza exotérmica das reações.

Um reator de leito fixo, por exemplo, o reator de leito de escoamento da técnica anterior é preferivelmente utilizado nas etapas de pré-hidrogenação, HDO, hidroisomerização e hidrofinação.

Produto

O processo de acordo com a invenção produz um componente de hidrocarboneto ramificado e parafínico de qualidade alta adequado como um óleo de base ou componente de óleo de base. O produto de óleo de base tem propriedades de temperatura baixa e viscosidade excelente. O processo de acordo com a invenção da mesma forma produz tipicamente como um subproduto um produto de hidrocarboneto parafínico e ramificado adequado para o poço de combustível diesel. O componente de diesel contém tipicamente algumas ramificações colaterais de carbono-carbono curtas, resultando em um ponto de tamponamento de filtro frio e ponto de turvação excepcionalmente baixo, porém, ainda um bom número de cetano. Além dis-

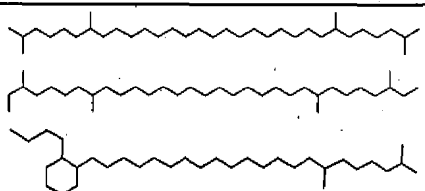
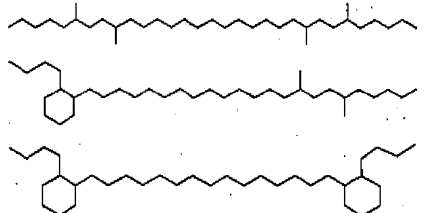
so, um componente de hidrocarboneto adequado a ser utilizado como um solvente, gasolina e/ou um componente de gasolina é obtido como um subproduto. Todos os produtos são preferivelmente de origem biológica.

Um componente de hidrocarboneto ramificado, saturado e parafínico é o produto principal no processo de acordo com a invenção, particularmente quando as etapas de cetonização e hidrodessoxigenação são realizadas antes da isomerização. Um componente de hidrocarboneto ramificado, saturado e parafínico que contém quantidades altas de cicloparafinas é obtido quando os ácidos carboxílicos (graxos) são isomerizados antes das etapas de cetonização e hidrodessoxigenação.

Cargas de alimentação, que são preferivelmente derivadas a partir de materiais de partida biológicos têm um efeito significativo na composição e faixa de destilação do produto. Por exemplo, cargas de alimentação que consistem em ácidos graxos podem ser fracionadas por destilação para produzir frações estreitas a ser adaptadas para várias aplicações. Para cargas de alimentação que tem cadeias de hidrocarboneto de C16, C18, C20 e C22, números de carbono típicos de produtos são respectivamente C31, C35, C39, e C43. Frações de produto estreitas são obtidas desde que a faixa de destilação do produto dependa principalmente do comprimento da cadeia de hidrocarboneto da carga de alimentação. Óleos de base com faixas de destilação estreitas obtidas de acordo com a invenção têm volatilidades extremamente baixas quando comparadas aos produtos correspondentes da técnica anterior.

Faixa de número de carbono do óleo de base da invenção é extremamente estreita, tipicamente não mais que 5 carbonos na largura. A maioria das estruturas típicas e faixas de número de carbono (C31-C35) dos óleos de base 1 e 2 produzidos pelo processo da invenção (4-6 cSt/100 °C) são apresentadas na Tabela 2. Número de carbono depende do número de carbono da carga de alimentação. A maioria dos números de carbono típicos é mostrado em negrito.

Tabela 2. Números de carbono e estruturas dos óleos de base da invenção

Óleo de base	Número de carbono %, por FIMS	Estrutura
1	C31/C33/C35 componente acíclico aproximadamente 90% mononaftenos aproximadamente 10%	
2	C31/C33/C35 componente acíclico aproximadamente 25% mononaftenos aproximadamente 50% dinaftenos aproximadamente 25%	

Óleos de base de origem biológica mostrados na Tabela 2 são produzidos como segue:

- 5 1. Fração de ácido esteárico é cetonizada, hidrodessoxigenada, e hidroisomerizada.
2. Ácido graxo insaturado é isomerizado, cetonizado, e hidrodessoxigenado.

Utilizando-se cargas de alimentação com cadeias de hidrocarboneto diferente, as massas moleculares dos produtos podem ser aumentadas para alcançar faixas de viscosidade requeridas para aplicações diferentes por meios da reação de cetonização. Com o processo da invenção, produtos de hidrocarboneto mais leves tais como solventes, gasolina, e combustíveis diesel podem ser produzidos a partir de cargas de alimentação de cadeias de hidrocarboneto mais leves.

15 Hidrocarbonetos saturados são classificados de acordo com os átomos de carbono e hidrogênio por método de espectrometria de massa de ionização de campo (FIMS) como segue:

- | | | |
|---------|----------------|--------------|
| 1 | $C(n).H(2n+2)$ | parafinas |
| 2 | $C(n).H(2n)$ | mononaftenos |
| 20 3 | $C(n).H(2n-2)$ | dinaftenos |
| 4 | $C(n).H(2n-4)$ | trinaftenos |

5	$C(n).H(2n-6)$	tetranaftenos
6	$C(n).H(2n-8)$	pentanaftenos

Nas Tabelas 2 e 3, as porcentagens (%), por FIMS) referem-se aos grupos de compostos determinados de acordo com o referido método.

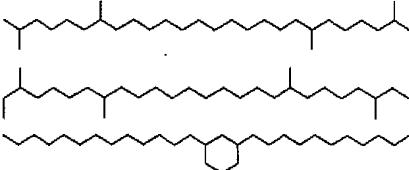
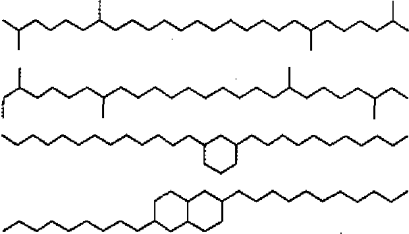
- 5 Na Tabela 3 são apresentadas faixas de número de carbono típicas (C25-C35) e composições de óleo de base de óleo sintético (GTL) e mineral (Cera *Slack* e VHVI), que pertencem à mesma classe de viscosidade de cerca de 4 - 6 cSt medida a 100°C. Estruturas de naftenos são exemplos de tipos de composto diferentes. Os números de carbono médios são mostrados em negrito.

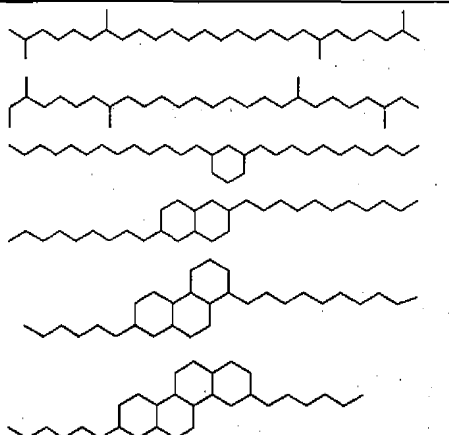
Produtos mostrados na Tabela 3 são produzidos como segue:

1. GTL é uma fração cerosa de Fischer-Tropsch hidroisomerizada derivada a partir de gás natural
2. Cera *Slack* é uma fração de Cera *Slack* hidroisomerizada derivada a partir de óleo cru
3. VHVI é um óleo de base hidrocraqueado e hidroisomerizado derivado a partir de óleo cru

Tabela 3

Números de carbono e estruturas típicas esperada de óleos de base sintéticos e óleos de base derivados a partir de óleo cru

Óleo de base	Número de carbono %, por FIMS	Estrutura
1 GTL	C25 - C35, C29 , componente acíclico aproximadamente 90% mononaftenos aproximadamente 10%	
2 Cera <i>SLACK</i>	C25 - C35, C28 , componente parafínico aproximadamente 70% mononaftenos aproximadamente 25% dinaftenos fundidos aproximadamente 5%	

3 VHVI	C25 - C35, C29, componente parafínico aproxima- damente 40% mononaftenos aproximadamen- te 35% dinaftenos fundidos aproxima- damente 15% trinaftenos fundidos aproxima- damente 5% tetra/pentanaftenos fundidos aproximadamente 2-5%	
-----------	--	--

Com respeito ao número de carbono e estrutura molecular, óleos de base da invenção diferem-se de produtos da técnica anterior, como pode ser visto claramente a partir das Tabelas 2 e 3. No caso, a isomerização é baseado nas ligações duplas do esqueleto de ácido graxo de C18 (estrutura 2 na Tabela 1), a estrutura do produto de hidrocarboneto ramificado, saturado obtido utilizando o processo de acordo com a invenção é diferente daquela obtida, por exemplo, ao hidroisomerizar parafinas de C25-C35 em ceras de GTL e SLACK. No caso presente, as ramificações estão principalmente no meio da cadeia de hidrocarboneto longa, devido às posições de insatura-
5 ção olefínicas de $\omega 9$ comuns responsáveis pela ramificação. Em ceras de GTL e Slack (estrutura 1 e 2 na Tabela 3), as ramificações são principalmen-
10 te próximas às extremidades da cadeia principal de hidrocarboneto. Existem tipicamente ramificações de alquila tendo números de carbono 1 – 4 dentro da cadeia de hidrocarboneto do produto. Com respeito ao sítio de ramifica-
15 ção, os componentes ramificados são misturas de diferentes isômeros. As ramificações mais no meio da cadeia de hidrocarboneto reduzem o ponto de fluidez consideravelmente mais do que aquelas nas extremidades da cadeia.

Além da localização das ramificações, também o número de ramificações afeta o ponto de fluidez. O ponto de fluidez sendo reduzido por
20 número crescente de ramificações, porém ao mesmo tempo também índice de viscosidade é reduzido. É conhecido que a correlação ideal entre índice de viscosidade e ponto de fluidez está ligado com apenas poucas ramificações presentes na cadeia principal de hidrocarboneto. No processo da in-

venção onde a isomerização é baseada nas ligações duplas de esqueleto de C18 ácido glaxo, o número de ramificações está limitado pelo número de ligações duplas na carga de alimentação, e desse modo o óleo de base pode não ser ramificado demais para causar o VI ser reduzido próximo ao limite inferior. De uma maneira similar, a redução do ponto de fluidez está limitada pelo número de ligações duplas na carga de alimentação.

No caso em que a isomerização é baseada na hidroisomerização, tal como da cera C31/C33/C35 de cetona hidrodeoxigenada (estrutura 1 na tabela 1), a estrutura da ramificação, produto de hidrocarboneto saturado obtido utilizando o processo de acordo com a invenção parece com aquele obtido hidroisomerizando as parafinas C25-C35 em cera SW e GTL. Em ambos os presentes casos da invenção, o comprimento da cadeia de hidrocarboneto é todavia maior, tipicamente de C31 a C35 e mais estreito do que aqueles de óleo de base tecnicamente conhecidos. Devido à cadeia principal relativamente longa de hidrocarboneto e nível controlado de ramificação, a viscosidade e propriedades de resfriamento do produto de invenção são muito boas: a viscosidade cinemática (KV100) é de cerca de 5 cSt e VI acima de 150 mesmo que o ponto de fluidez seja diminuído para próximo de -20°C.

Naftenos do produto final da invenção são mononaftenos e dinaftenos não fundidos. Na cera Slack e produtos VHVI da técnica anterior, os dinaftenos são principalmente fundidos. O VI de naftenos fundidos é pior do que aqueles de naftenos não fundidos. Além disso, é conhecido que os anéis de naftenos não fundidos são desejáveis como componentes de óleos de base visto que seu VI é razoavelmente alto, porém o ponto de fluidez baixo. Nos produtos VHVI da técnica anterior (estrutura 3 na tabela 3), além dos mononaftenos existem naftenos policíclico com 3 – 5 anéis tipicamente não presentes no produto da invenção. Estes são formados como um resultado de craqueamento e hidrogenação de naftenos e compostos aromáticos da alimentação baseada em óleo cru mineral.

Além do ponto de fluidez e índice de viscosidade, a ligação de isoparafinas e 1-2 anéis de naftenos a 3-6 anéis de naftenos foi observada desempenhar o principal papel em craqueamento frio. Se quantidade muito

elevada de multianéis de naftenos estiver presente, eles fornecem valores de CCS-30 maior uma vez que eles estão presentes como um líquido extremamente viscoso. Além disso, se parafinas normais estiverem presentes após hidroisomerização, elas fornecem valores CCS-30 elevados por cristali-
 5 zação e desse modo inibem o fluxo do líquido.

O óleo de base de origem biológica de acordo com a invenção compreende um produto produzido de materiais de partida de origem biológica. O óleo de base compreende hidrocarbonetos ramificados tendo o número de carbono pelo menos C18. O referido produto contém não mais do
 10 que 20%, preferivelmente não mais do que 10%, e particularmente e preferivelmente não mais do que 5%, por peso, e na melhor das hipóteses não mais do que 1% por peso de parafinas lineares, e pelo menos 90%, preferivelmente pelo menos 95%, e particularmente e preferivelmente pelo menos 97%, por peso, e na melhor das hipóteses 99% por peso de hidrocarbonetos
 15 saturados.

Óleos de base da invenção compreendem mono- e dinaftenos, porém nenhum nafteno policíclico, os dinaftenos destes sendo não fundidos. Baseado em análise de FIMS, o produto da invenção contém mononaftenos mais do que 5%, preferivelmente 5-20%, particularmente e preferivelmente
 20 5- 15%, e na melhor das hipóteses 5- 10%; e menos do que 1,0%, preferivelmente menos do que 0,5%, e particularmente e preferivelmente menos do que 0,1% de naftenos policíclicos avaliados por FIMS.

Para óleos de base da invenção, tendo viscosidade cinemática KV100 de 4 – 7 mm²/s, índice de viscosidade é pelo menos 115 e preferi-
 25 velmente pelo menos 120, particularmente e preferivelmente pelo menos 150, e na melhor das hipóteses pelo menos 160 (ASTM D 2270) e ponto de fluidez menor do que -9°C, preferivelmente menor do que -12°C e particularmente e preferivelmente menor do que -15°C (ASTM D 97/5950).

Viscosidade dinâmica de baixa temperatura, CCS-30, para óleo de base é
 30 não mais do que $29,797 \cdot (KV100)^{2,7848}$ cP, preferivelmente não mais do que $34,066 \cdot (KV100)^{2,3967}$ cP; CCS-35 é não mais do que $36,108 \cdot (KV100)^{3,069}$ cP, preferivelmente não mais do que $50,501 \cdot (KV100)^{2,4918}$ cP avaliado pelo mé-

todo ASTM D 5293; ponto de fluidez sendo não acima de -9°C, preferivelmente não acima de -12°C e particularmente e preferivelmente não acima de -15°C (ASTM D 97/5950).

Para óleo de base da invenção a volatilidade de produto, tendo
5 KV100 de 3 cSt a 8 cSt, é não mais do que $2271,2 \cdot (KV100)^{-3.5373}$ % por peso como determinado pelo método de DIN 51581-2 (método Mathematical Noack com base em destilação ASTM D 2887 GC).

A amplitude da faixa de número de carbono de óleos de base da invenção é não mais do que 9 carbonos, preferivelmente não mais do que 7
10 carbonos, particularmente e preferivelmente não mais do que 5 carbonos, e na melhor das hipóteses 3 carbonos (FIMS). Mais do que cerca de 50%, preferivelmente mais do que 75% e particularmente e preferivelmente mais do que 90% por peso do óleo de base contém hidrocarboneto que pertence a esse número estreito de faixa de carbono.

15 A faixa de destilação de óleos de base da invenção é não mais do que 155°C, preferivelmente não mais do que 100°C, particularmente e preferivelmente não mais do que 70°C, e na melhor das hipóteses não mais do que 50°C (determinada pelo método de ASTM D 2887, pontos de destilação D10 e D90).

20 O teor de enxofre do referido óleo de base da invenção é menos do que 300 ppm, preferivelmente menos do que 50 ppm, e particularmente e preferivelmente menos do que 1 ppm (ASTM D 3120).

Teor de nitrogênio do referido óleo de base da invenção é menos do que 100 ppm, preferivelmente menos do que 10 ppm, e particularmente e preferivelmente menos do que 1 ppm (ASTM D 4629).
25

Óleos de base da invenção, baseados em materiais de partida biológicos, contêm isótopo de carbono ^{14}C , que pode ser considerado como uma indicação do uso de materiais brutos renováveis. O teor (proporção) de isótopo de ^{14}C típico do teor de carbono total no produto, que é completamente de origem biológica, é pelo menos 100%. O teor de isótopo de carbono ^{14}C é determinado na base de teor de carbono radioativo (isótopo de carbono ^{14}C) na atmosfera em 1950 (ASTM D 6866). O teor de isótopo de ^{14}C
30

do óleo de base de acordo com a invenção é menor em casos onde outros componentes além de componentes biológicos são usados no processamento do produto, a referida proporção sendo, entretanto, mais do que 50%, preferivelmente mais do que 90%, particularmente e preferivelmente mais do que 99%. Desta maneira, quantidades mesmo baixas de óleo de base de origem biológica podem ser detectadas em outros tipos de óleos de base de hidrocarboneto.

O número de cetano do produto de diesel obtido com o processo da invenção, é mais do que 40, preferivelmente mais do que 55, e particularmente e preferivelmente mais do que 70. Ele contém mais do que 60%, preferivelmente mais do que 99% por volume, de parafinas, e menos do que 30%, preferivelmente menos do que 1% por volume, de aromáticos, com base no método IP-391. O produto compreende menos do que 40%, preferivelmente menos do que 10%, por peso, de n-parafinas lineares. O ponto de turvamento do componente de diesel é menos do que 0°C, preferivelmente menos do que -15°C, e particularmente menos do que -30°C. Tipicamente, o produto de diesel obtido é totalmente de origem biológica. No produto da invenção, existem ramificações formadas por ligações carbono-carbono, esta estrutura resultando em um ponto de turvamento muito baixo.

20 Vantagens da Invenção

O processo da invenção leva em consideração particularmente o uso de materiais de partida renováveis de origem biológica, contendo heteroátomos, para produção de óleos de base, porém também componentes de diesel e gasolina. Além do óleo cru tradicional, uma fonte de material bruto completamente nova para óleos de base parafínicos ramificados de qualidade elevada é fornecida de acordo com a invenção. Também emissões de dióxido de carbono que contribuem para o efeito estufa podem ser reduzidas empregando-se fontes de material bruto renováveis no lugar daquelas não renováveis.

De acordo com o processo da invenção, óleo de base contendo apenas carbono e hidrogênio é obtido, a estabilidade do referido óleo de base em condições úmidas sendo maior do que aquela de ésteres ou outros

óleos de base contendo heteroátomos. Um componente de hidrocarboneto parafínico não é decomposto tão facilmente quanto ésteres que formam ácidos corrosivos. Um componente de hidrocarboneto totalmente saturado e não polar livre de enxofre é obtido empregando-se o processo da invenção removendo-se oxigênio de cetonas, e os heteroátomos de quaisquer impurezas da carga de alimentação na etapa de HDO. Em uma etapa de isomerização, a cadeia de carbono é ramificada, desse modo melhorando as propriedades de temperatura baixa, isto é, o ponto de fluidez é diminuído, fluidez de temperatura baixa realçada e filtrabilidade em temperaturas baixas é melhorada. Cera sólida é convertida em hidrocarboneto oleoso tendo índice de viscosidade (viscosidade-temperatura-dependente) muito adequado para óleos de base "top-tier" sem limitações de mistura, e também, é compatível com aditivos lubrificantes.

Com o processo da invenção, óleo de base saturado de qualidade elevada tendo um ponto de fluidez baixo pode ser produzido, o referido óleo de base sendo também muito útil em condições de temperatura baixa. O produto é tipicamente livre de enxofre, índice de viscosidade deste sendo preferivelmente pelo menos 120, e desse modo pode também ser adequadamente usado em aplicações de óleos de base de Grupo III.

Composição, propriedades e faixa de ebulição do produto são também fortemente influenciadas pelo material de partida de origem biológica. O material de partida pode ser destilado em frações de acordo com números de carbono. De acordo com a invenção, óleo de base parafínico ramificado tendo faixas de ebulição estreitas e diferentes propriedades físicas pode ser processado destas frações. Faixas de número de carbono típicas dos componentes de produto são como segue: gás C1-C4, gasolina C5-C10, diesel C11-C26, e óleo de base tendo número de carbono de pelo menos C18. Faixa de destilação de óleo de base produzido de uma carga de alimentação tendo um número de carbono único é a mais estreita.

Faixa de destilação estreita indica que o produto não contém fração leve inicial, significando moléculas consideravelmente mais leves do que a média, que pode ser vista como volatilidade diminuída do produto, re-

sultando em emissões reduzidas e uso reduzido de lubrificantes em aplicações práticas. A "cauda" composta dos componentes mais pesados, significando moléculas consideravelmente mais pesadas do que a média, está também ausente no produto. Isto resulta em propriedades de temperatura
5 baixa excelentes do produto.

Para o óleo de base da invenção, o número de carbono e faixa de destilação são regulados pela composição de carga de alimentação. Para óleos de base da técnica anterior, a faixa de destilação é ajustada por destilação do produto para obter uma fração tendo a viscosidade cinemática de-
10 sejada. É preferível que lubrificantes tenham óleos de base com distribuição de número de carbono estreita e então faixa de destilação estreita, a fim de que óleos de lubrificação contenham moléculas de tamanhos similares comportando-se de uma maneira similar sob diferentes condições.

O óleo de base de acordo com a invenção tem índice de viscosidade elevado, que resulta em uma necessidade significativamente diminuída de Melhorador de Índice de Viscosidade de preço elevado (VII) ou em outros termos Modificador de Viscosidade (VM). É comumente conhecido, que o VII é um aditivo, que causa quantidade mais elevada de depósitos em motores de veículo. Além disso, redução das quantidades de VII resulta em economi-
15 as significantes em custos.

Também, porque o óleo de base é não-tóxico, não contém nenhum enxofre, nitrogênio ou compostos aromáticos tipicamente presentes nos produtos com base em óleo mineral convencionais, ele pode mais seguramente ser usado em aplicações onde o usuário final é exposto ao óleo ou
25 spray de óleo.

Além disso, a resposta do óleo de base de acordo com a invenção é extremamente elevada para antioxidantes e depressores de ponto de fluidez, e desse modo o tempo de vida dos óleos de lubrificação é mais longo e eles podem ser usados no meio ambiente mais frio do que lubrificantes
30 baseados nos óleos de base convencionais.

Mesmo que o produto de hidrocarboneto saturado, ramificado seja produzido de ácidos graxos naturais saturados e insaturados, ele não

conterá nenhum oxigênio, e desse modo sua estabilidade hidrolítica será muito maior do que aquela de óleos de base de éster sintéticos. Devido à falta de ligações de éster, também a formação de produtos de degradação acídicos é minimizada. Além disso, a estabilidade de oxidação do óleo de base saturado é maior do que aquela de óleo de base éster contendo unidades estruturais de ácido graxo insaturado.

Comparado aos ésteres, o óleo de base da invenção é mais compatível com óleos de base convencionais derivados de óleo cru, óleos de base obtidos de processo de Fischer-Tropsch, e com óleos de base de hidrocarboneto, também com aditivos lubrificantes. Além disso, é compatível com elastômeros, e desse modo pode ser usado em motores de veículo moderno sem modificações.

Uma vantagem adicional do óleo de base de acordo com esta invenção é que ele satisfaz as especificações de óleo de base de API grupo III. Portanto ele pode ser usado em formulações de óleo de motor como outros óleos de base de grupo III de acordo com as mesmas regras de alteração sem necessidade de realizar novos testes de motor.

O óleo de base da invenção é preferivelmente baseado nas recursos naturais renováveis. Materiais de partida do processo da invenção são disponíveis em todo o mundo, e além disso, a utilização do processo não é limitada por investimentos iniciais significantes ao contrário por exemplo da tecnologia GTL.

Os produtos do processo inventivo são neutros de dióxido de carbono com respeito ao uso e disposição destes, isto é, eles não aumentarão a carga de dióxido de carbono da atmosfera ao contrário dos produtos derivados de materiais de partida fósseis.

Outras vantagens da invenção referem-se ao componente de combustível diesel de origem biológica, que tem propriedades de temperatura baixa excelentes e número de cetano comparado àqueles de soluções da técnica anterior, onde os componentes com base em metil ésteres de ácido graxo são empregados. Problemas associados com propriedades de temperatura baixas foram evitados por isomerização de n-parafinas cerosas deri-

vadas de ácidos graxos para produzir isoparafinas.

O componente de combustível diesel de destilado mediano obtido é um componente de hidrocarboneto de alta qualidade de origem biológica particularmente adequado como um componente para combustível diesel, como solvente isoparafínico, e como azeite de óleo, o número de cetano deste estando ainda acima de 70, o ponto de nível estando tão baixo quanto abaixo de 30°C. A obstrução do motor pode ser esperada ser reduzida em comparação aos combustíveis de origem biológica conhecidos na técnica, os referidos combustíveis contendo componentes de éster incompletamente em queima. Além disso, a densidade da composição é mais baixa. A composição não requer nenhuma mudança da tecnologia automotiva ou logísticas. O teor de energia mais alta do componente biológico por volume unitário comparado aos produtos com base em ésteres pode ser mencionado como uma vantagem.

Com a etapa de pré-hidrogenação opcional, reações colaterais de ligações duplas de cadeias de hidrocarboneto podem ser reduzidas. Reações colaterais, tal como polimerização, aromatização e formação de anel causam a formação de coque no catalisador, desse modo reduzindo sua vida útil. Formação de anel e mudança de polimerização da mesma forma propriedades de viscosidade dos componentes de hidrocarboneto. Além disso, a referida pré-hidrogenação resulta em rendimentos melhorados do produto de óleo de base final.

Além do alongamento da cadeia de hidrocarboneto da mesma forma oxigênio pode ser removido a partir da carga de alimentação como dióxido de carbono com a reação de cetonização, que é favorável para o processo minimizar o consumo de hidrogênio. Com a isomerização, propriedades de temperatura baixa do produto podem ser melhoradas sem interferir com propriedades de viscosidade.

Com a solução da invenção, a pressão parcial de hidrogênio alta pode ser mantida ao longo do processo inteiro, e manter níveis de impurezas baixos. Teores de monóxido de carbono, dióxido de carbono e água podem ser diminuídos a uma tal extensão que a extração leve no estágio de HDO

ou em um vaso de separação de gás/líquido separado é suficiente para remover as impurezas residuais antes da isomerização.

Vantagens da invenção da mesma forma incluem a proteção do catalisador de isomerização, desse modo prevenindo a desativação.

- 5 As propriedades dos componentes de hidrocarboneto produzidos com o processo de acordo com a invenção são excelentes, e além disso, faixas de destilação de produtos produzidos a partir de ácidos graxos com um número de carbono específico são consideravelmente mais estreitas que aquelas de óleos de base de VHVI. Os produtos são bem adaptados
- 10 como óleos de base sem misturar limitações, e além disso, os produtos são da mesma forma compatíveis com aditivos de lubrificantes.

Exemplos

- A invenção é ilustrada agora por meios dos exemplos seguintes sem desejar limitar a extensão da invenção desse modo. Propriedades dos
- 15 componentes de hidrocarboneto preparados nos exemplos são apresentadas na Tabela 4. Semelhantemente, propriedades de alguns dos óleos de base da técnica anterior são mostradas na Tabela 5. É, entretanto, claro que a invenção não está limitada às modalidades descritas nos exemplos.

Exemplo 1

- 20 Preparação de um componente de hidrocarboneto a partir da fração de ácido esteárico ($C_{17}H_{35}COOH$)

- Uma mistura de óleos de planta (óleo de linhaça, soja e semente de colza) foi pré-tratada por hidrólise e destilação para obter frações de ácido graxo de acordo com números de carbono. A fração de ácido de C18 assim obtida foi empregada como o alimento, a fração que é diluída com um
- 25 combustível diesel parafínico de origem biológica. O teor de ácido de C18 da carga de alimentação obtida foi 31% em peso. Ligações duplas da carga de alimentação foram seletivamente pré-hidrogenadas, e o ácido esteárico foi continuamente cetonzado em pressão atmosférica, em um reator tubular
- 30 que usa um catalisador de MnO_2 . A temperatura do reator foi $370^{\circ}C$, a WHSV do alimento total sendo 3 1/h. 22% em peso de 18-pentatriacontanona, ou estearona, em um diluente foram obtidos como o

produto de cetonização.

Na próxima etapa, a mistura de estearona/diluyente obtida acima foi hidrodesoxigenada em um reator de Parr de alta pressão utilizando-se um catalisador de NiMo/Al₂O₃ secado e ativado, para produzir parafinas lineares.

- 5 A cetona foi hidrogenada a 330°C, sob uma pressão de 5 MPa, misturando a 300 rpm até que nenhum pico de cetona tenha sido detectado no espectro de FTIR. 71% em peso de parafina de C35 linear foram obtidos a partir de ácido de esteárico.

- A cera de parafina obtida acima foi isomerizada em um reator de Parr para produzir uma parafina ramificada da classe de óleo de base utilizando-se um catalisador de peneira molecular de Pt /Al₂O₃ reduzido. A mistura préaquecida da parafina/diluyente foi isomerizada sob uma pressão de hidrogênio de 3 MPa e a 340°C até um ponto de derramamento de -6°C ter sido obtido. Finalmente, frações leves foram destiladas a partir do produto em pressão reduzida, seguidas por finalização do produto parafínico por filtração através de kieselguhr. Componentes de hidrocarboneto podem ser produzidos de um modo similar a partir de outros ácidos graxos e ácidos dicarboxílicos.

Exemplo 2

- 20 A preparação de um componente de hidrocarboneto a partir de ácidos graxos derivados a partir de óleo de palma

- Óleo de palma foi hidrolisado. Ácidos graxos derivados a partir de óleo de palma foram empregados como a carga de alimentação seguindo pré-hidrogenação seletiva das ligações duplas dos referidos ácidos graxos.
- 25 Depois da hidrogenação, a composição de ácido graxo foi como segue: C14 1%, C16 44%, C18 54%, e C20 1%, todas as porcentagens sendo em peso. Os ácidos graxos foram cetonizados como no Exemplo 1. Seguindo cetonização, o solvente foi destilado, produzindo um produto com a seguinte composição: cetona de C15COC15, 10,4%, cetona de C15COC17, 42,1%, e cetona de C17COC17, 43,6%, em peso.

A mistura de cetona obtida a partir do estágio de cetonização foi hidrodesoxigenada em um reator de Parr utilizando um catalisador de Ni-

Mo/Al₂O₃ secado e ativado para produzir parafinas lineares. Hidrodesoxigenação foi realizada sob uma pressão de 3,3 MPa, a 330°C, misturando em 300 rpm. Parafina linear com a composição: cadeia C33 41,8%, cadeia C34 2,1%, e cadeia C35 43,8% em peso foram obtidas a partir de óleo de palma.

- 5 A cera de parafina linear obtida na etapa de HDO foi isomerizada em um reator de Parr para produzir parafinas ramificadas da classe de óleo de base utilizando um catalisador de peneira molecular/Al₂O₃ de Pt reduzido. Isomerização foi realizada a 340°C, sob uma pressão de hidrogênio de 3 MPa até que o ponto de derramamento do produto esteja abaixo de -
10 15°C. Finalmente, frações leves foram destiladas sob pressão reduzida.

Óleo de palma da mesma forma contém ácidos graxos de C16 e C18, o componente de hidrocarboneto desse modo tendo uma ampla faixa de destilação e uma viscosidade cinemática mais baixa comparada ao produto do Exemplo 1. Componentes de hidrocarboneto podem da mesma forma ser produzidos de uma maneira similar dos óleos de peixe e planta, e
15 gorduras animais.

Exemplo 3

Preparação de um componente de hidrocarboneto a partir de metil ésteres de ácidos graxos derivados a partir de gorduras animais

- 20 Gordura animal purificada foi transesterificada sob condições básicas com metanol a 70°C, sob uma pressão de 0,1 MPa, na presença de um catalisador de metóxido de sódio em duas etapas, desse modo produzindo metil ésteres de ácidos graxos. A mistura reacional foi purificada lavando-se com ácido e água, e a mistura de metil ésteres de ácido graxo foi
25 secada. A composição de ácido graxo da mistura de metil ésteres derivada a partir de gordura animal foi como segue: C14:0 2%; C16:0 23%, C16:1 3%, C18:0 13%, C18:1 40%, C18:2 11%, C18:3 1% em peso.

A mistura de metil ésteres de ácido graxo obtida acima foi empregada como a carga de alimentação do processo, diluída com diesel parafínico de origem biológica. O teor de metil éster de ácido graxo da carga de
30 alimentação foi de 30% em peso, a carga de alimentação sendo continuamente cetonzada em uma reação tubular como descrito no Exemplo 1. I-

gualmente cetonas saturadas e insaturadas foram obtidas como o produto. Seus números de carbono foram como segue: 10% de cetonas de C21-C28, 3% de cetona de C29, 10% de cetona de C31, 33% de cetona de C33, e 20% em peso de cetona de C35.

- 5 A mistura de cetona foi primeiro hidrodessoxigenada em um reator de Parr como descrito no Exemplo 2, seguido por isomerização de acordo com o Exemplo 2. Componentes de hidrocarboneto podem da mesma forma ser produzidos de uma maneira similar a partir de metil ésteres derivados a partir de óleos de peixe e planta. A vida útil do catalisador de cetoni-
- 10 zação pode ser prolongada utilizando metil ésteres menos corrosivos em vez de ácidos graxos.

Exemplo 4

Preparação de um componente de hidrocarboneto a partir de estearatos de metal

- 15 Um estearato de metal $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{Mg}$ foi cetonizado sob pressão atmosférica em um reator de Parr a 340°C e com taxa de mistura de 300 rpm. Estearona, ou cetona de C35, obtida como o produto foi hidrodessoxigenada e isomerizada como descrito no Exemplo 1. O produto, desse modo, obtido corresponde ao produto do Exemplo 1. Componentes de hidro-
- 20 carboneto podem da mesma forma ser produzidos de uma maneira similar a partir de outros sais de metal de ácidos graxos derivados a partir de óleos de planta, gorduras animais e óleos de peixe, bem como a partir de sais de metal de ácidos graxos obtidos por saponificação de óleos de peixe ou planta ou gorduras animais. Nenhum catalisador especial é necessário para a ceto-
- 25 nização, no caso sais de metal são utilizados.

Exemplo 5

Preparação de um componente de hidrocarboneto a partir de ácidos carboxílicos de óleo de tall

- 30 Ácidos graxos de óleo de tall destilados foram isomerizados em um reator de pressão alta de Parr com zeólito tipo mordenita. Ácidos graxos de óleo de tall, 5% em peso do catalisador e 3% em peso de água, calculados da mistura reacional total, foram colocados em um reator e o ar foi re-

movido a partir da autoclave com nitrogênio em purgação. A mistura foi agitada com 300 rpm. O reator foi aquecido a 280°C e mantido sob atmosfera de nitrogênio de 1,8 MPa durante 6 horas. Depois de resfriar, a mistura reacional obtida foi empregada a partir do autoclave, e o zeólito foi filtrado. O
5 filtrado foi destilado sob pressão reduzida para produzir ácidos monoméricos.

Os ácidos monoméricos desse modo obtidos foram colocados em uma autoclave, e ligações duplas foram hidrogenadas a 150°C com um catalisador contendo 5% em peso de Pd em carbono sob atmosfera de hidrogênio de 2 MPa até que a reação fosse concluída. Quantidade de catalisador foi 2% em peso de ácido monomérico. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada, e o catalisador foi filtrado.
10

Os ácidos graxos de cadeia ramificada brutos obtidos foram submetidos a um procedimento de fracionamento de solvente convencional para
15 produzir ácidos graxos isomerizados. Aos ácidos graxos de cadeia ramificada crus, cerca de 2 vezes a quantidade em peso de hexano foi adicionado. Depois que esta mistura foi resfriada a -15°C, os cristais resultantes de ácidos graxos não isomerizados foram filtrados. Em seguida, o hexano foi destilado a partir do filtrado para produzir ácidos graxos isomerizados purificados.

O ácido isosteárico foi diluído com um diesel parafínico de origem biológica em uma relação de 30/70%, em peso. A mistura desse modo obtida foi continuamente cetonzada em pressão atmosférica em um reator tubular utilizando um catalisador de MnO₂. A temperatura do reator foi 370°C, a WHSV sendo 1,7. Uma mistura de cetonas isomerizadas foi obtida
20 como o produto.

A mistura de cetonas isomerizadas foi hidrogenada em uma etapa de HDO em um reator de Parr como no Exemplo 2. Solventes foram destilados a partir do produto final sob pressão reduzida. Em seguida, o produto foi submetido ao tratamento de retirada de cera de solvente para remover as
30 parafinas lineares, e finalmente, o produto parafínico foi finalizado filtrando-se através de diatomito. Principalmente as parafinas ramificadas foram obtidas como o produto final. Componentes de hidrocarboneto podem da mes-

ma forma ser produzidos de uma maneira similar a partir de outros ácidos graxos isomerizados ou a partir de metil ésteres isomerizados de ácidos graxos de origem de planta, animal e peixe.

Exemplo 6

- 5 Preparação de um componente de hidrocarboneto a partir de ácidos graxos de óleo de tall e ácidos dicarboxílicos

Mistura destilada de ácidos graxos a partir de óleo de tall foi isomerizada e pré-hidrogenada como descrito no Exemplo 5. A fração de ácido isoesteárico desse modo obtida e o ácido dicarboxílico de C6 (ácido adípico)
10 foram misturados em uma relação molar de 1:3, e a mistura foi cetonzada sob pressão atmosférica em um reator de Parr utilizando um catalisador de MgO a 340°C, com taxa de mistura de 300 rpm.

A mistura de cetona foi hidrogenada na etapa de HDO em um reator de Parr como no Exemplo 1, e frações leves foram separadas por
15 destilação a partir do produto final sob pressão reduzida. Em comparação a outros Exemplos, parafinas ramificadas tendo cadeias mais longas foram obtidas como produtos. Componentes de hidrocarboneto podem da mesma forma ser produzidos de uma maneira similar a partir de outros ácidos graxos ou metil ésteres de ácido graxo de origem de planta, animal e peixe e
20 ácidos dicarboxílicos. Ácidos graxos, ou alternativamente a cera obtida depois da cetonização e hidrodeoxigenação podem ser submetidos à isomerização.

Tabela 4

Propriedades dos produtos produzidos nos Exemplos 1-6

Análise	Exemplo1	Exemplo2	Exemplo3	Exemplo5	Exemplo 6	Método
KV100 (mm ² /s)	5,2	4,3	5,8	6,5	16,4	ASTM D445
KV40 (mm ² /s)	23,0	18,3	27,7	34,0	150,5	ASTM D445
VI, (I)	164	153	159	148	115	ASTM D2270
Ponto de derramamento ((C)	-6	-21	-18	-12	-12	ASTM D5950
Destilação de GC (°C)						ASTM D2887
10%	419	375		455		
50%	475	457		481		
90%	486	474		497		
Volatilidade de GC-Noack,% em peso	5,8	12,5		4,2		ATROE 51581-2
Distribuição molecular,% em peso						
n-parafinas	< 1			< 1		GC
i-parafinas	88			31		FIMS
Mononaftenos	12			49		FIMS
Dinaftenos	0			20		FIMS
Outros naftenos	0			0		FIMS
Enxofre, ppm,	< 1			1		ASTM D3120/D4294
Nitrogênio, ppm,	< 1			< 1		ASTM D4629

Tabela 5

Propriedades dos óleos básicos da técnica anterior.

Análise	API GpIII, HC-CDW,	API GpIII, HC-CDW,	API GpIII, SW,	API GpIV, PAO,	Método
KV100 (cSt)	4,29	6,00	4,0	5,7	ASTM D445
KV40 (cSt)	20,0	33,1	16,8	30	ASTM D445
VI	122	128	140	135	ASTM D2270
Ponto de derramamento ((C)	-18	-12	-21	< -63	ASTM D5950
CCS a -30°C (cP)	1750	4100		2300	ASTM D5293
CCS a -35°C (cP)	3100	7800	1560	3850	ASTM D5293
Destilação de GC (°C)					ASTM D2887
10%	395	412	394		
50%	421	459	421		
90%	456	513	459		
GC-Noack, % em peso	13,3	5,8	12,5		ATROE 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	FIMS
Dinaftenos	16,1	20,3	3,5	0	FIMS
Outros naftenos	9,8	13,6	0,2	0	FIMS
Enxofre, ppm,	< 0,2	< 0,2		< 1	ASTM D3120/D 4294
Nitrogênio, ppm,	< 1	< 1		< 1	ASTM D4629

HC-CDW = óleo de base cataliticamente desencerado, hidrocraqueado

Exemplo 7

Preparação de um componente de hidrocarboneto a partir de ácidos graxos derivados a partir de óleo de palma

- Óleo de palma foi hidrolisado. Ácidos graxos derivados a partir de óleo de palma foram utilizados como a carga de alimentação seguindo pré-hidrogenação seletiva das ligações duplas dos referidos ácidos graxos. Os ácidos graxos foram vaporizados com purgação de nitrogênio em uma unidade de vaporizador separada e continuamente cetonzados em pressão atmosférica, em um reator tubular utilizando um MnO_2 como catalisador.
- 10 Temperatura do reator foi 380°C , a WHSV do alimento sendo de 1 l/h-1.

- A mistura de cetona de C31, C33, C35 obtida a partir do estágio de cetonização foi hidrodessoxigenada continuamente em um reator de leito fixo tubular utilizando um catalisador de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ secado e ativado para produzir parafinas lineares. Hidrodessoxigenação foi realizada sob uma pressão de 4 MPa (40 bar), a 270°C e com WHSV de 1 l/h.
- 15

- A cera de parafina linear obtida na etapa de HDO foi continuamente isomerizada em um reator de leito fixo tubular utilizando um catalisador de peneira molecular/ Al_2O_3 de Pt reduzido para produzir parafinas ramificadas utilizando um catalisador de peneira molecular/ Al_2O_3 de Pt reduzido.
- 20 Isomerização foi realizada a 340°C , sob uma pressão de hidrogênio de 4 MPa até que o ponto de derramamento do produto estivesse abaixo de -15°C . Finalmente, frações leves foram destiladas sob pressão reduzida e separadas.

- Componentes de hidrocarboneto podem da mesma forma ser produzidos de uma maneira similar a partir de outros óleos de planta e peixe, e gorduras animais.
- 25

Tabela 6

Propriedades dos produtos no exemplo 7.

Método	Análise	Óleo de base >413°C	Óleo de base 356-413°C	diesel 170-356°C
ASTM D 4052	Densidade @ 15°C, kg/m ³ ,	821,8	810,1	775,3
ASTM D 5950	Ponto de derramamento, °C,	-23	-32	
ASTM D 5771	Ponto de turvação, °C,	-6,8	-24,7	< -50
EN 116	Ponto de Tampão de Filtro Frio, °C,			< -45
ENISO 2719	Ponto de fulgor PMcc, °C			84,0
	número cetânico de IQT			73
ASTM D 5293	CCS-30, mPas,	1780		
	CCS-35, mPas,	2920	690	
ASTM D 445	kV40, cSt,	25,7	10,9	2,4
ASTM D 445	kV100, cSt,	5,4	2,9	
ASTM D 2270	VI	153	126	
ASTM D 2887	0,5%, °C,			171
	10%, °C,	431	355	199
	50%, °C,	453	384	267
	90%, °C,	497	415	339
	99,5%, °C,			361
ATROE 51581-2	GC Noack	4,4	33,1	
FIMS	parafinas	90,5		
	mononaftenos	9,5		
	dinaftenos	0		
	outros naftenos	0		
EN12916	Monoaromáticos%			0,2

continuação

Método	Análise	Óleo de base >413°C	Óleo de base 356-413°C	diesel 170-356°C
	Diaromáticos%			< 0,1
	Triaromáticos%			< 0,02
ASTM D 3120	S, mg/kg,	0	0	1,1
ASTM D 4629	N, mg/kg,	0	0	< 1
ENISO 12205	Estabilidade de oxidação (g/m3) max			1

Exemplo 8

Determinação da origem biológica do componente de hidrocarboneto

- Componente de hidrocarboneto de origem biológica foi pesado em
- 5 óleo de base de Grupo III com base em óleo mineral, e misturado completamente. Para a primeira amostra, 0,5014 g do componente de hidrocarboneto de origem biológica foi pesado, e componente de óleo de base do Grupo III foi adicionado em uma quantidade para obter um peso total de 10,0000 g; para a segunda amostra, 1,0137 g do componente de hidrocarboneto de origem biológica foi pesado, e componente de óleo de base do Grupo III foi
- 10 adicionado em uma quantidade para obter um peso total de 10,0232 g. Os resultados medidos são resumidos na Tabela 7 abaixo. Teor de carbono radioativo (isótopo de ^{14}C) é expressado como " percentual de carbono moderno ", com base no teor de carbono radioativo da atmosfera em 1950. No
- 15 momento, o teor de carbono radioativo da atmosfera é cerca de 107%. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ mostram a relação de isótopos de carbono estáveis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Por meio deste valor, o fracionamento de isótopo encontrado em nosso processo pode ser corrigido. Resultados atuais são apresentados na última coluna.

Tabela 7

Teor de carbono radioativo

Amostra	Teor de ^{14}C , %	$\delta^{13}\text{C}$	Bio proporção, %
Óleo mineral	$0,1 \pm 0,07$	-29,4	0
Bio óleo	$106,7 \pm 0,4$	-28,9	100
Mineral + bio, 5% em peso	$5,0 \pm 0,3$	-29,3	$4,60 \pm 0,28$
Mineral + bio, 10% em peso	$10,8 \pm 0,3$	-26,9	$10,04 \pm 0,29$

Exemplo 8**Distribuição de número de carbono**

- 5 A proporção de hidrocarboneto em certa faixa de número de carbono do produto de óleo de base é dependente da destilação. Na Figura 3, as distribuições de número de carbono de VHVI (413-520°C cut) e os óleos de base da invenção (360-°C cut) são mostrados. A distribuição de número de carbono dos óleos de base de acordo com invenção é mais restrita do que
- 10 de óleos de base convencionais quando destilação é cortada de maneira similar a > 413°C correspondendo a parafina de C26. Além da distribuição de número de carbono restrita, os óleos de base da invenção contêm da mesma forma quantidade mais alta de frações de ebulição mais altas comparada ao produto convencional de mesma faixa de viscosidade (KV100
- 15 cerca de 4 cSt), como mostrado na Figura 3. Os componentes de ebulição mais baixos com número de carbono < C31 são devido ao craqueamento na isomerização. Os compostos de ebulição mais altos realçam VI.

REIVINDICAÇÕES

1. Óleo de base, caracterizado pelo fato de que o óleo de base compreende hidrocarbonetos ramificados tendo números de carbono de pelo menos C18, e contém pelo menos 90% em peso de hidrocarbonetos saturados, contém mononaftenos na faixa de 5 a 20% em peso e dinaftenos fundidos e polinaftenos em não mais do que 1% em peso, e pelo menos 50% em peso dos hidrocarbonetos saturados tendo largura da faixa de número de carbono de não mais do que 9 e a faixa de destilação do óleo de base estando em não mais do que 70°C.
2. Óleo de base de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo de base compreende pelo menos 95% em peso de hidrocarbonetos saturados.
3. Óleo de base de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que pelo menos 75% em peso dos hidrocarbonetos saturados têm largura da faixa de número de carbono de não mais do que 9.
4. Óleo de base de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o óleo de base compreende pelo menos 97% em peso de hidrocarbonetos saturados.
5. Óleo de base de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que pelo menos 50% em peso dos hidrocarbonetos saturados têm largura da faixa de número de carbono de não mais do que 7, preferivelmente não mais do que 5.
6. Óleo de base de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o índice de viscosidade do referido óleo de base é maior do que 115, preferivelmente maior do que 120.
7. Óleo de base de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o teor de isótopo de ^{14}C do teor de carbono total em óleo de base é pelo menos 50%, preferivelmente pelo menos 90% na base de teor de carbono radioativo na atmosfera no ano 1950 de acordo com ASTM D 6866.
8. Processo para produzir óleo de base ou o óleo de base, como definido em uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que

o processo compreende etapas de cetonização, hidrodessoxigenação e isomerização, utilizando uma carga de alimentação compreendendo pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em triglicerídeos, ácidos carboxílicos tendo um número de carbono C1-C38, ésteres de ácidos carboxílicos de C1-C38 com álcoois de C1-C11, álcoois de C1-C38, aldeídos de C1-C38, anidridos de ácido carboxílico de C1-C38, e sais de metal de ácidos carboxílicos de C1-C38, ésteres de ácidos carboxílicos de C1 - C38 com álcoois de C12-C38, ceras naturais, ácidos dicarboxílicos e polióis, e cetonização é realizada na presença de catalisador de óxido de metal selecionados dentre Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi ou um catalisador de óxido de metal de terras raras em ou com um suporte, preferivelmente o óxido de metal é molibdênio, manganês e/ou óxido de magnésio sob uma pressão de 0 a 10 MPa em uma temperatura variando de 100 a 500°C, o produto de cetonização é hidrodessoxigenado na presença de um catalisador de hidrodessoxigenação contendo pelo menos um componente selecionado a partir do grupo que consiste em metais de Pd, Pt, Ni, NiMo e CoMo, e carbono ativo, alumina e/ou suporte de sílica, sob uma pressão de hidrogênio variando de 0,1 a 20 MPa em uma temperatura variando de 100 a 500°C, a isomerização é realizada depois da cetonização e hidrodessoxigenação (HDO) na presença de um catalisador de isomerização contendo uma peneira molecular e um metal Pd, Pt e Ni e/ou um suporte, o dito suporte sendo alumina e/ou sílica sob uma pressão de hidrogênio na faixa de 0 a 20 Mpa em uma temperatura na faixa de 100 a 500° C e/ou a isomerização é realizada antes da cetonização utilizando ácido carboxílico ou alquil éster de ácido carboxílico como alimento, em uma temperatura de 150 - 350°C, preferivelmente de 200 a 290°C em uma pressão de 0 - 5 MPa, preferivelmente 0,1 - 2 MPa na presença de um catalisador de isomerização.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação compreende pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em ácidos graxos de C4-C24, alquil ésteres de ácido graxo de C4-C24, sais de metal de ácido graxo de

C4-C24, álcoois graxos de C4-C24, aldeídos graxos de C4-C24, ésteres de ácidos graxos de C4-C24 com álcoois graxos de C12-C24 e anodridos de ácido graxo de C4-C24 derivados de material de partida de origem biológica, e misturas destes.

- 5 10. Processo de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que o referido material de partida de origem biológica é selecionado a partir do grupo que consiste em gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- 10 a. ácidos graxos livres ou ácidos graxos obtidos por reações de hidrólise, transesterificação de ácido ou pirólise de gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- b. ésteres obtidos por transesterificação de gorduras de planta,
- 15 óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- c. alquil ésteres de ácido graxo obtidos por esterificação de álcoois com ácidos graxos de origem de planta, animal e peixe, e
- d. sais de metal de ácido graxo obtidos por saponificação de
- 20 ácidos graxos livres, gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- e. álcoois e aldeídos obtidos como produtos de hidrogenólise ou redução de ácidos graxos livres, ou ácidos graxos de gorduras de planta,
- 25 óleos de planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- f. álcoois graxos obtidos por hidrólise, transesterificação e pirólise de ceras de origem biológica, e
- g. anidridos de ácidos graxos de gorduras de planta, óleos de
- 30 planta, ceras de planta, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- h. óleos e gorduras de grau alimentício reciclados e residuais, e

gorduras, óleos e ceras obtidas por engenharia genética, e

i. misturas dos referidos materiais.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que um hidrocarboneto ou uma mistura de hidrocarbonetos é adicionado à carga de alimentação e/ou como um diluente às etapas de processo.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizado pelo fato de que a cetonização é realizada em uma pressão de 0,1 a 5 MPa em uma temperatura variando de 100 a 400°C.

13. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o suporte é laterita, bauxita, dióxido de titânio, sílica e/ou óxido de alumínio.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 13, caracterizado pelo fato de que a hidroxidação é realizada sob uma pressão de hidrogênio variando de 1 a 15 MPa em uma temperatura variando de 150 a 400°C.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 14, caracterizado pelo fato de que depois da hidroxidação a hidroisomerização é realizada sob uma pressão de hidrogênio variando de 1 a 15 MPa em uma temperatura variando de 200 a 400°C.

16. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a isomerização é realizada na presença de um catalisador ácido, o catalisador sendo preferivelmente um zeólito do tipo pentasil ou mordenita.

17. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que de 0 a 8%, preferivelmente de 1 a 3% de água ou álcool é adicionado à carga de alimentação.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8, caracterizado pelo fato de que antes da cetonização, a pré-hidrogenação é realizada sob de uma pressão de hidrogênio entre 0,1 e 20 MPa, preferivelmente entre 1 e 15 MPa, uma temperatura entre 50 e 400°C, preferivelmente entre 100 e 300°C, na presença de um catalisador.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o catalisador contém pelo menos um componente selecionado a partir do grupo que consiste em metais do Grupo VIII e VIA do sistema periódico dos elementos, e um suporte, o catalisador sendo preferivelmente um catalisador de Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, NiMo ou CoMo suportado, o suporte sendo carbono ativo, alumina e/ou sílica.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 19, caracterizado pelo fato de que como subproduto um componente de diesel ou gasolina é produzido.

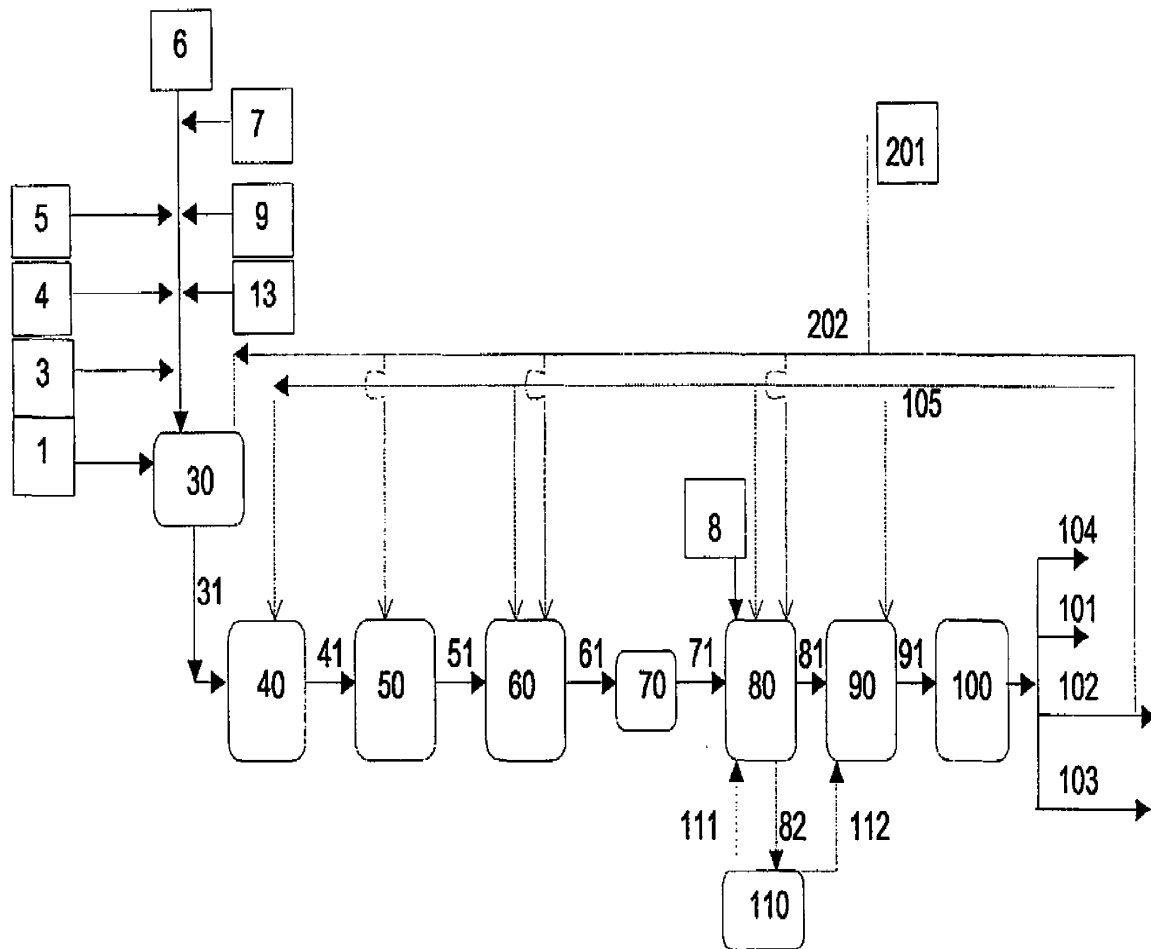


Fig. 1

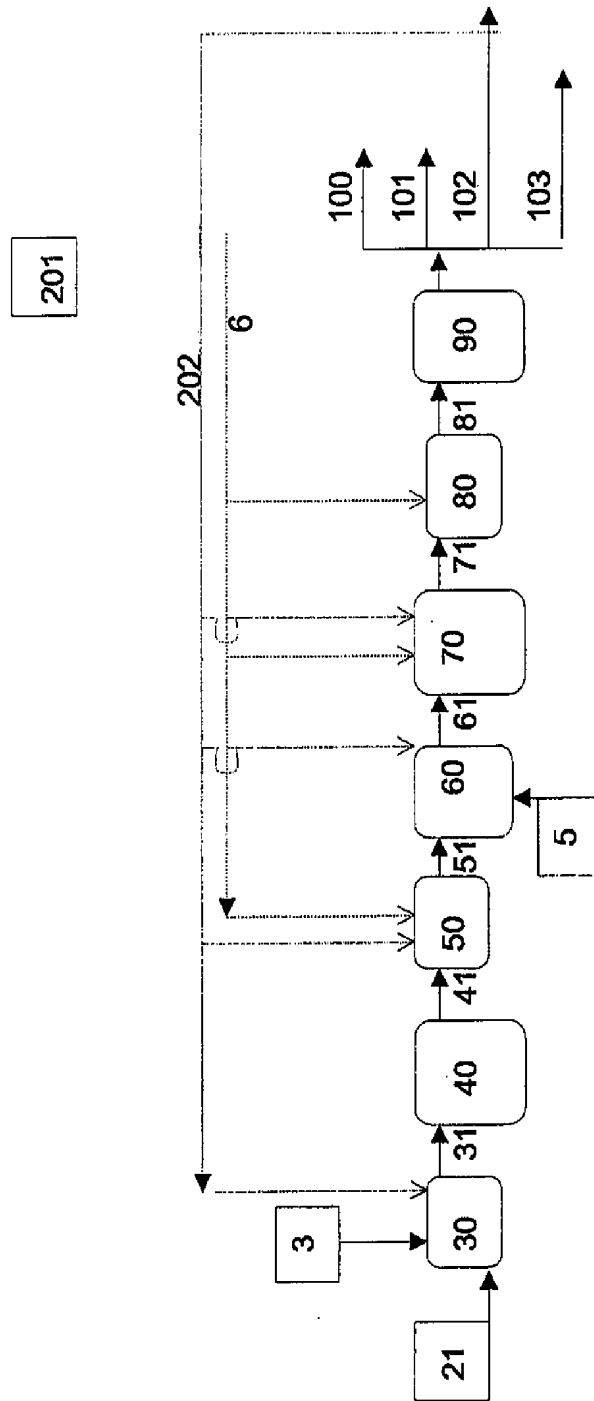


Fig. 2

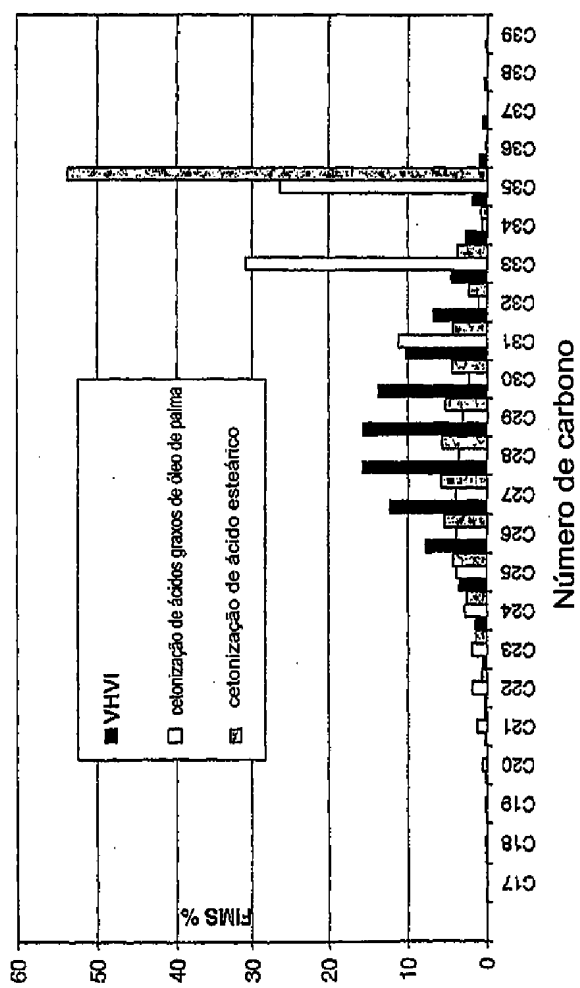


Fig. 3