



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

(11) PI 0713262-0 B1



(22) Data do Depósito: 14/06/2007

(45) Data de Concessão: 13/11/2018

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE OLIGÔMEROS DE OLEFINA

(51) Int.Cl.: C10G 50/00; C07C 2/12.

(30) Prioridade Unionista: 14/06/2006 FI 20065405.

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

(72) Inventor(es): MARJA TIITTA; ANNA-MARI ILLIKAINEN; KARI KULMALA; VESA-MATTI LEHTINEN; FREDRIK NISSFOLK.

(86) Pedido PCT: PCT FI2007050357 de 14/06/2007

(87) Publicação PCT: WO 2007/144474 de 21/12/2007

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/12/2008

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE OLIGÔMEROS DE OLEFINA". A presente invenção se refere a um processo para a produção de poliolefinas, em que uma matéria-prima compreendendo n-olefina ou uma mistura de n-olefinas é dimerizada na presença de um catalisador ácido sólido passando a matéria-prima para um aparelho de destilação catalítica compreendendo a) uma combinação de uma coluna de destilação e um reator compreendendo pelo menos um leito catalítico ou b) uma coluna de destilação conectada a um ou mais reatores laterais compreendendo pelo menos uma camada de catalisador, recuperando a n-olefina não reagida da coluna de destilação ou da combinação coluna de destilação e reator na parte superior da mesma como uma corrente lateral a ser combinada com a matéria-prima, e o produto de reação da dimerização é hidrogenado.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE OLIGÔMEROS DE OLEFINA**".

Campo Técnico

A invenção se refere à produção de óleos de base de alto grau e à dimerização seletiva de n-olefinas usando um catalisador sólido e ácido. Particularmente, a invenção é dirigida a um processo em que n-olefinas são dimerizadas em um aparelho de destilação catalítica, seguido por hidrogenação, para fornecer poliolefinas.

10 Estado da Técnica

Oligômeros olefínicos saturados são um grupo significativo de óleos de base sintética de alto grau. Poli-alfa-olefinas conhecidas como PAOs são, tipicamente, produzidas através da oligomerização de alfa-olefinas na presença de catalisadores de Friedel-Crafts homogêneos, tal como trifluoreto de boro (BF_3) e um promotor em pressões de BF_3 ligeiramente elevadas e temperaturas abaixo de 100°C . Água ou um álcool normalmente servem como o promotor. No processo PAO, 1-deceno é, tipicamente, usado como matéria-prima, fornecendo principalmente trímeros e tetrâmeros da olefina de matéria-prima como o produto.

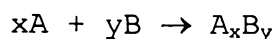
Óleos de base também podem ser produzidos através da dimerização de n-olefinas mais pesadas do que o deceno. Óleos de base do grupo PIO ((poli)olefina interna) são

produzidos através da dimerização de n-olefinas internas, tipicamente n-olefinas C₁₅-C₁₆, usando catalisadores de BF₃. Dentre os produtos do processo PIO, dímeros são matérias-primas particularmente adequadas para a produção de óleo de base.

Uma etapa de separação de catalisador é sempre necessária em processos PAO e PIO usando catalisadores homogêneos.

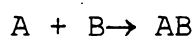
Conforme é sabido, n-olefinas se refere à olefinas lineares ou olefinas lineares com não mais do que uma ramificação, isto é, olefinas levemente ramificadas.

Oligomerização se refere a uma reação onde moléculas de pelo menos um tipo reagem umas com as outras, resultando no aumento do peso molecular, o referido aumento sendo o peso molecular adicionado de pelo menos três moléculas. A oligomerização pode ser ilustrada pela equação a seguir:



onde A pode ser idêntico ou diferente de B, x é 0 ou um número inteiro, y é 0 ou um número inteiro, $x + y > 2$, $\Sigma x = n$, $\Sigma y = m$, A e B são moléculas olefínicas e n e m são números inteiros. O termo oligômero se refere a uma combinação repetitiva de unidades monoméricas de pelo menos um tipo, o número das referidas unidades variando de 3 a 100.

O termo dimerização se refere a uma reação onde moléculas de pelo menos um tipo reagem umas com as outras, resultando no aumento do peso molecular, o referido aumento sendo o peso molecular adicionado de pelo menos duas moléculas. A dimerização pode ser ilustrada pela equação a seguir:



onde A pode ser idêntico ou diferente de B, A e B sendo moléculas olefínicas. O termo dímero se refere a uma combinação de duas unidades monoméricas de pelo menos um tipo.

O termo poliolefina se refere a uma combinação compreendendo pelo menos duas unidades monoméricas olefínicas de pelo menos um tipo.

Vários catalisadores heterogêneos alternativos para a dimerização de olefinas pesadas são conhecidos, por exemplo, a partir das patentes US 4,417,088, US 5,053,569, US 5,453,556 e US 6,703,356. Além da reação de dimerização desejada, o uso dos referidos catalisadores ácidos heterogêneos revelados nos referidos documentos resultou no craqueamento e reações de isomerização das olefinas de matéria-prima, bem como na formação de oligômeros mais pesados, principalmente trímeros e tetrâmeros. Particularmente, reações de isomerização prejudiciais das

olefinas de matéria-prima incluem reações que fornecem produtos que podem não ser dimerizados, tais como naftenos. Rendimentos obteníveis do óleo de base são diminuídos pelos produtos de craqueamento formados, bem como naftenos resultantes da isomerização de olefinas monoméricas. Em virtude do fato de que olefinas relativamente valiosas são usadas como matéria-prima de processo, quaisquer reações laterais indesejáveis das mesmas também têm um impacto considerável sobre a exequibilidade do processo.

10 O documento US 5,053,569 revela a dimerização de α -olefinas usando um catalisador ácido de cálcio/montmorilonita. O documento US 6,703,356 revela um processo de oligomerização de alfa-olefinas usando alfa-olefinas com um número de carbono variando entre 10 e 30 ou
15 uma mistura dos mesmos como matéria-prima. O catalisador é especificado como um catalisador de cristal tendo um índice de restrição de menos de 3. O índice de restrição é uma medida da seletividade de produto do catalisador. Nos exemplos, 1-hexadeceno, 1-tetradeceno e 1-octadeceno são
20 usados como matérias-primas, enquanto que MCM-22, MCM-56, USY, Beta, ZSM-12 e $WO_x/on\ ZrO_2$ são usados como catalisadores.

Nos exemplos dos documentos US 5,053,569 e US 6,703,356 acima, as maiores conversões obtidas na dimerização de

olefinas pesadas usando catalisadores ácidos heterogêneos são de 92% e 87%. Uma conversão claramente abaixo de 100% pode ser atribuída à formação de naftenos a partir das olefinas de matéria-prima. O produto obtido nos exemplos do documento
5 US 5,053,569 continha trímeros e oligômeros mais pesados em uma quantidade total de 47%, o que não é desejável para as propriedades do produto de óleo de base. A seletividade por dímeros é maior (70%) no exemplo descrito no documento US 6,703,356, tendo uma alta conversão (87%), ainda altas
10 quantidades de produtos craqueados (4%) foram obtidas.

O termo destilação catalítica se refere, em geral, à combinação de uma reação química com a separação do produto. A reação e a separação do produto são realizadas juntas de uma maneira inseparável. Um aparelho de destilação catalítica
15 normalmente compreende uma coluna de destilação incorporando uma ou mais zonas catalíticas. Nas referidas zonas catalíticas, correntes de um nível ou prato especificado da coluna de destilação são tratadas para fornecer produtos de reação desejados. Após isso, a corrente de produto é
20 fracionada usando um meio de destilação. A referida zona catalítica pode ser colocada dentro ou fora do meio de destilação. Em aplicações industriais, destilação catalítica é usada na produção de éteres, o referido processo sendo também conhecido, por exemplo, para desidratação de álcoois e

oxidação de parafinas.

O uso da destilação catalítica é também conhecido no processo de oligomerização. O documento US 4,935,577 revela um processo de oligomerização em que alfa-olefinas tendo de 3
5 a 12 átomos de carbono são passadas para uma coluna de destilação contendo catalisador ácido de Lewis para a reação. A temperatura do aparelho de destilação catalítica é não mais do que 150°C, a faixa de temperatura de operação típica estando abaixo de 50°C. Um catalisador combinado é usado no
10 aparelho de destilação e, conseqüentemente, uma unidade para a separação do ácido de Lewis antes do reciclo para o aparelho de destilação é uma parte essencial do aparelho.

O documento US 2,198,937 revela um aparelho compreendendo uma coluna de destilação e um reator lateral
15 para a polimerização de hidrocarbonetos. O aparelho pode ser operado sob condições similares àquelas da destilação catalítica.

O documento FI 96852 revela um processo e um aparelho para oligomerização de olefinas. Nesse documento, olefinas
20 C₃-C₂₀ ou misturas das mesmas são passadas para um sistema de destilação catalítica onde as olefinas de matéria-prima são contatadas com um catalisador em uma temperatura acima de 150°C, fornecendo assim um produto contendo oligômeros. O catalisador usado nesse processo consiste principalmente de

zeólita, os produtos formados sendo destilados médios e lubrificantes. O sistema de destilação catalítica usado no processo também pode ser uma coluna de destilação para a separação de produto, conectada a pelo menos um reator lateral contendo o catalisador.

Baseado nos ensinamentos acima, pode ser visto que existe uma necessidade óbvia por um novo processo aperfeiçoado para a produção de poliolefinas a partir de n-olefinas, o referido novo processo eliminando ou pelo menos reduzindo substancialmente os problemas e déficits associados às soluções do estado da técnica.

Objetivos da Invenção

Um objetivo da invenção é fornecer um processo para a produção de poliolefinas a partir de n-olefinas.

Outro objetivo da invenção é fornecer um processo para a produção de poliolefinas a partir de n-olefinas usando um catalisador ácido sólido.

Ainda outro objetivo da invenção é fornecer um processo para a produção de poliolefinas a partir de n-olefinas C_8-C_{30} usando um catalisador mesoporoso ácido sólido.

Ainda, um objetivo da invenção é fornecer um processo para a dimerização de n-olefinas C_8-C_{30} usando um catalisador mesoporoso ácido sólido para fornecer poliolefinas.

Um objetivo da invenção é também um processo para a

produção de um componente de óleo de base.

Ainda outro objetivo da invenção é o uso de um aparelho de destilação catalítica para a dimerização de n-olefinas, particularmente n-olefinas C_8-C_{30} .

- 5 Um objetivo da invenção é também fornecer di-n-olefinas consistindo de duas n-olefinas idênticas ou diferentes tendo comprimentos da cadeia de carbono de C_8-C_{30} .

Sumário da Invenção

A presente invenção se refere a um processo para a
10 produção de produtos de alto grau úteis como óleos de base e componentes de óleo de base a partir de n-olefinas usando um catalisador sólido e ácido, através de dimerização de uma n-olefina ou uma mistura de n-olefinas em um aparelho de destilação catalítica, em que o catalisador é colocado em uma
15 coluna de destilação ou em um reator lateral fora da coluna de destilação, seguido por hidrogenação do produto. No processo da invenção, a matéria-prima compreendendo uma n-olefina ou uma mistura de n-olefinas, é dimerizada na presença de um catalisador ácido sólido passando a matéria-
20 prima para um aparelho de destilação catalítica compreendendo a) uma combinação de uma coluna de destilação e um reator tendo pelo menos uma camada de catalisador ou b) uma coluna de destilação conectada a um ou mais reatores laterais tendo pelo menos uma camada de catalisador, recuperando a n-olefina

não reagida na parte superior da coluna de destilação ou a combinação da coluna de destilação e do reator como uma corrente lateral a ser combinada com a matéria-prima, enquanto que o produto da reação de dimerização é
5 hidrogenado. Impurezas ainda presentes no produto de dimerização ou no produto final podem, opcionalmente, ser removidas usando uma etapa de destilação adicional.

A invenção e algumas modalidades alternativas da mesma são ilustradas pelas figuras 1, 2 e 3 em anexo, contudo, sem
10 desejar limitar a invenção a essas modalidades apresentadas.

Figuras

A Figura 1 mostra esquematicamente uma modalidade da invenção para a produção de um componente de óleo de base.

A Figura 2 mostra esquematicamente uma modalidade da
15 invenção em que a dimerização de n-olefinas é realizada em um aparelho de destilação catalítica com o catalisador em reatores laterais separados.

A Figura 3 mostra esquematicamente uma modalidade da invenção em que a dimerização de n-olefinas é realizada em
20 uma combinação de uma coluna de destilação e um reator.

A Figura 1 é uma representação esquemática da solução básica do processo da invenção. A matéria-prima do processo, ou corrente 1, contendo n-olefinas C_8-C_{30} ou uma mistura das mesmas, é obtida a partir de um tanque de alimentação (não

mostrado na figura). A corrente 4 recuperada na parte superior de uma coluna de destilação B é combinada com a corrente 1. As correntes 1 e 4 juntas formam a corrente 2, a qual é passada para o reator lateral A contendo a camada/leito de catalisador de dimerização D. A corrente 3 é obtida como o produto do reator lateral A, a referida corrente 3 contendo monômeros de n-olefinas C_8-C_{30} e, como produtos da reação, principalmente produtos diméricos. A corrente 3 é passada para uma coluna de destilação B, onde monômeros de n-olefinas C_8-C_{30} surgem na parte superior da referida coluna de destilação B, seguido por reciclo da fração monomérica de n-olefina assim obtida como corrente 4 para o reator lateral A no estágio de reação. A corrente 5 é removida no topo da coluna de destilação B, a referida corrente 5 contendo componentes de fração monomérica não dimerizável na parte superior da coluna de destilação. Com a corrente 5, o acúmulo dos componentes de fração monomérica não dimerizável, tais como compostos ramificados, é impedido no aparelho de destilação catalítica. O produto na forma de uma corrente de produto 6 consistindo principalmente de dímeros é obtido do fundo da coluna de destilação B, a referida corrente 6 sendo passada para um reator de hidrogenação C. No reator de hidrogenação C, olefinas são hidrogenadas para fornecer o produto, adequado como um

componente de óleo de base, seguido pela remoção do referido produto do reator de hidrogenação C como a corrente de produto 7.

Na figura 2, uma solução preferível do processo da invenção é mostrada. Nessa solução, é usado um aparelho de destilação catalítica tendo camadas D e E de catalisador de dimerização colocadas em reatores laterais A e B separados. A matéria-prima do processo, ou corrente 1, contendo n-olefinas C_8-C_{30} ou uma mistura das mesmas é obtida de um tanque de alimentação (não mostrado na figura). A corrente 4 recuperada na parte superior de uma coluna de destilação C é combinada com a corrente 1. As correntes 1 e 4 juntas formam a corrente 2, sendo passada para um reator lateral A ou reator lateral B. A corrente 2 é passada para o reator lateral contendo catalisador novo ou catalisador regenerado. Simultaneamente, o outro reator lateral contém o catalisador consumido ou o catalisador que está sendo regenerado. Existem dois reatores laterais no sistema e, conseqüentemente, não é necessário paralisar o processo em virtude da atividade catalítica diminuída. A corrente 3 é obtida como o produto do reator lateral A ou B, a referida corrente 3 contendo monômeros de n-olefinas C_8-C_{30} e, como produtos de reação, principalmente produtos diméricos. A corrente 3 é passada para uma coluna de destilação C, onde monômeros de n-olefinas C_8-C_{30} surgem na

parte superior da referida coluna de destilação C, seguido por reciclo da fração monomérica de n-olefina assim obtida como corrente 4 para o reator lateral A ou B no estágio de reação. A corrente 5 é removida na parte superior da coluna de destilação C, a referida corrente contendo componentes de fração monomérica não dimerizável na parte superior da coluna de destilação C. O acúmulo dos componentes de fração monomérica não dimerizável, tais como compostos ramificados, no aparelho de destilação catalítica é impedido pela corrente 5. Da parte inferior da coluna de destilação C são obtidos uma corrente de produto 6 consistindo principalmente de dímeros subsequentemente passados para um reator de hidrogenação para hidrogenação (não mostrado na figura) e um produto de fundo 7.

A Figura 3 mostra outra solução preferível do processo da invenção usando um aparelho de destilação catalítica tendo a camada B de catalisador de dimerização colocada dentro da coluna de destilação A. A corrente de alimentação 1 compreendendo n-olefinas C_8-C_{30} ou uma mistura das mesmas é combinada com a fração monomérica de n-olefina 4 do topo da coluna de destilação A para fornecer uma corrente 2 para passagem para a coluna de destilação A para a parte superior da camada de catalisador B. Na coluna de destilação A, a alimentação passa para a camada de catalisador B, na qual a

reação de dimerização se processa principalmente. Na camada de catalisador B, o monômero de n-olefina está na forma de uma mistura vapor/líquido e o monômero líquido de n-olefina lava os dímeros e oligômeros formados a partir do catalisador. A fração monomérica de n-olefina 3 é obtida do topo da coluna de destilação A, a referida fração sendo dividida para fornecer uma fração monomérica 4 a ser reciclada para o reator e uma corrente de monômero 5. O acúmulo dos componentes não dimerizáveis da fração monomérica no aparelho de destilação catalítica é impedido através da remoção da referida corrente de monômero 5. O produto na forma de uma corrente dimérica 6 é obtido do fundo da coluna de destilação A, a referida corrente 6 sendo passada para um reator de hidrogenação (não mostrado na figura) para hidrogenação.

O aparelho de destilação catalítica compreende a) uma combinação de uma coluna de destilação e um reator tendo pelo menos uma camada de catalisador ou b) uma coluna de destilação conectada a um ou mais reatores laterais tendo pelo menos uma camada de catalisador.

Descrição Detalhada da Invenção

Surpreendentemente, descobriu-se que o uso de um aparelho de destilação catalítica com um catalisador ácido sólido permite a dimerização seletiva de n-olefinas para

fornece um óleo de base útil como um lubrificante ou um componente de óleo de base, com um excelente rendimento, que pode até mesmo estar acima de 95%. No processo da invenção, a dimerização de n-olefinas ou misturas de n-olefinas para 5 fornecer dímeros é realizada em um aparelho de destilação catalítica compreendendo a) uma combinação de uma coluna de destilação e um reator tendo pelo menos uma camada de catalisador ou b) uma coluna de destilação conectada a um ou mais reatores laterais tendo pelo menos uma camada de 10 catalisador, o referido catalisador estando no reator lateral, do lado de fora da coluna de destilação. Dessa forma, a temperatura da reação de dimerização pode ser mantida baixa, tipicamente abaixo de 150°C, impedindo assim a formação de naftenos e o craqueamento de produtos. A 15 dimerização é seguida por hidrogenação para produzir o componente de óleo de base. Opcionalmente, após a dimerização e/ou hidrogenação, o produto pode, se necessário, ser passado para um aparelho de destilação, onde quaisquer resíduos monoméricos são removidos do produto dimerizado ou os dímeros 20 são separados dos trímeros e tetrâmeros mais pesados.

A qualidade do óleo de base e/ou componente de óleo de base obtido como o produto útil como um lubrificante após hidrogenação é excelente em virtude, dentre outras coisas, do baixo número de reações indesejáveis.

No processo da invenção, n-olefina ou uma mistura de n-olefinas é passada para um aparelho de destilação catalítica onde a conversão única de n-olefinas pode ser adequadamente controlada. O termo conversão única se refere à conversão de
5 uma n-olefina para fornecer outro composto durante o estágio de reação. A conversão única de monômeros de n-olefina é definida como segue:

Conversão única de monômeros de n-olefina (%) = $100 \times$
(proporção de n-olefinas na matéria-prima antes do estágio de
10 reação - proporção de n-olefinas no produto após o estágio de reação) / proporção de n-olefinas na matéria-prima antes do estágio de reação.

No processo da invenção, é preferível usar reciclo das olefinas monoméricas, particularmente em modalidades onde o
15 catalisador é colocado em um reator lateral. Nesse caso, a conversão total e a seletividade à dimerização são aperfeiçoadas através do reciclo eficiente das olefinas monoméricas. Um requisito para o reciclo eficiente das olefinas monoméricas é o ajuste das condições de reação para
20 valores que impeçam reações laterais indesejadas, tais como craqueamento e isomerização do monômero, resultando em naftenos. Além disso, conversão única relativamente baixa entre 5 e 50% é outro requisito para alta seletividade à dimerização, significando uma seletividade oscilando

aproximadamente entre 80 e 100%. No processo da invenção, alta conversão total, oscilando entre 95 e 100%, é obtida com reciclo eficiente, apesar da conversão única relativamente baixa. Reciclo eficiente significa que o grau de reciclo é tal que entre 50 e 95% da corrente monomérica original contata a camada de catalisador mais de uma vez. O grau de reciclo se refere ao nível da corrente passada da etapa de separação para a camada de catalisador. O dimensionamento dos componentes do aparelho e, assim, os custos de investimento, dependem do nível da referida corrente e, portanto, um grau de reciclo razoável é preferível para os referidos custos de investimento. Além disso, o consumo de energia do processo é influenciado pelo grau de reciclo.

A conversão única é ajustada para um valor adequado com base no número de carbonos. Conversão única adequada significa que o grau de reações laterais, tais como formação de oligômeros mais pesados e craqueamento, é ajustado para ser baixo, isto é, menos do que 10% da conversão total das olefinas monoméricas é devido às reações laterais. A formação reduzida de oligômeros pesados tem um impacto positivo sobre as propriedades do produto de óleo de base e retarda a taxa de desativação do catalisador.

O processo da invenção é agora descrito em maiores detalhes. No processo, a matéria-prima é passada para uma

camada de catalisador em um aparelho de destilação catalítica acima da camada de catalisador em uma coluna de destilação, onde a matéria-prima migra para a camada de catalisador, ou para uma camada de catalisador em um reator lateral, seguido
5 pela passagem da mistura reacional para uma coluna de destilação ou para uma parte inferior da coluna de destilação, onde a fração monomérica migra para uma parte mais alta da coluna de destilação e quaisquer impurezas presentes no monômero que sejam mais leves do que os
10 monômeros na faixa de destilação deixam a coluna de destilação na parte superior da mesma ou podem ser removidas em uma unidade de separação subsequente à jusante da coluna de destilação, e quaisquer impurezas presentes no monômero que sejam mais pesadas do que os monômeros na faixa de
15 destilação são removidas da coluna no fundo ou podem ser removidas do produto de fundo em uma unidade de separação distinta.

A reação de dimerização e alguma oligomerização simultânea se processam no leito de catalisador. Uma fração
20 monomérica, tal como n-hexadeceno com um ponto de ebulição entre 280 e 290°C/1 atm, se eleva na coluna como o componente mais leve para cima da placa de alimentação e é removida da coluna de destilação, tipicamente na parte de cima da mesma, como uma corrente lateral a ser reciclada e combinada com a

matéria-prima. O dímero produzido como o produto bruto, por exemplo, olefina C_{32} , migra para baixo na coluna de destilação, seguido pela separação da corrente dimérica em uma parte inferior da mesma. O produto da oligomerização, tal como olefina C_{48+} , é obtido como a corrente de produto inferior. No caso de olefinas não reagidas e reações laterais, tal como formação de naftenos correspondendo a monômeros com relação a seu número de carbonos, pode não ser totalmente evitada, contudo, o acúmulo das mesmas nas correntes de processo pode ser impedido removendo parte da corrente lateral a ser reciclada na parte superior da coluna de destilação.

Um solvente ou mistura de solventes pode ser adicionado à matéria-prima, retardando assim a desativação do catalisador de dimerização. O solvente é selecionado dentre hidrocarbonetos, tais como n-parafinas, isoparafinas e solventes aromáticos. O solvente pode ser removido da coluna de destilação como uma corrente lateral respectiva via resfriamento para uma unidade de separação onde o solvente é separado do produto da reação. O solvente pode também ser reciclado no aparelho de destilação catalítica sem uma unidade de separação distinta.

A matéria-prima pode ser opcionalmente seca para remoção de qualquer água ou outras impurezas presentes na mesma.

Secagem pode ser realizada com meios de secagem conhecidos, tais como com peneiras moleculares comercialmente disponíveis, por exemplo, peneira molecular de zeólita 3A usada para a secagem de hidrocarbonetos, ou usando outros
5 métodos conhecidos adequados.

A matéria-prima de processo compreende pelo menos uma n-olefina selecionada do grupo consistindo de n-olefinas C_8-C_{30} . Exemplos de n-olefinas adequadas incluem 1-deceno, mistura de decenos, 1-dodeceno, misturas de dodecenos, 1-hexadeceno,
10 misturas de hexadecenos, 1-octadeceno, misturas de octadecenos e 1-olefinas $C_{20}-C_{22}$, de preferência 1-hexadeceno ou uma mistura de hexadecenos. N-olefinas podem ser olefinas sintéticas ou olefinas de origem biológica produzidas a partir de materiais de iniciação biológicos, tais como óleo
15 vegetal e gorduras animais.

No caso em que um aparelho de destilação catalítica onde o catalisador é colocado em um reator lateral fora da coluna de destilação é usado na etapa de dimerização do processo da invenção, a matéria-prima, tal como 1-hexadeceno, é
20 diretamente introduzida na camada de catalisador no reator lateral onde um dímero é produzido. A corrente de produto do referido reator lateral é passada para uma coluna de destilação onde a fração monomérica, tal como n-hexadeceno tendo um ponto de ebulição entre 280 e 290°C/1 atm, se

elevará para cima como o componente mais leve na coluna de destilação a partir da placa de destilação e é removida, tipicamente na parte de cima da coluna como uma corrente lateral e reciclada para o reator lateral. O dímero formado como o produto da reação, tal como olefina C_{32} , migra para baixo na coluna de destilação, a corrente dimérica sendo separada em uma parte inferior da mesma. Um produto da oligomerização, tal como olefina C_{48+} , é obtido como a corrente de produto de fundo.

O produto dimérico obtido acima e o produto de fundo produzido como o subproduto são hidrogenados em uma etapa de hidrogenação operada continuamente ou em batelada alimentada na presença de hidrogênio. Catalisadores de hidrogenação conhecidos contendo metais dos grupos VIII e/ou VIA da Tabela Periódica dos Elementos podem ser usados. Catalisadores de hidrogenação preferidos incluem catalisadores suportados de Pd, Pt, Ni, Cu, CuCr, NiMo ou CoMo, o suporte sendo, de preferência, alumina e/ou sílica. A etapa de hidrogenação é realizada em uma pressão de 5×10^5 a 1×10^7 Pa (5 a 100 bar), de preferência de 1×10^6 a 7×10^6 Pa (10 a 70 bar) e em uma temperatura de 100 a 400°C , de preferência de 150 a 250°C .

Na etapa de dimerização do processo da invenção, a temperatura na coluna de destilação ou na camada de catalisador do reator lateral oscila entre 25 e 200°C , de

preferência entre 50 e 150°C. A faixa de pressão varia de acordo com o número de carbonos da matéria-prima e a temperatura de reação e, ainda, a localização do catalisador no aparelho de destilação catalítica ou em um reator lateral tem um impacto sobre a faixa de pressão. A faixa de pressão, assim, varia de pressões reduzidas a pressões elevadas. A pressão pode variar entre 0,1 Pa e 5×10^6 Pa e (0,001 mbar e 50 bar), de preferência 5×10^4 Pa e 3×10^6 Pa (0,5 bar e 30 bar), particularmente de preferência entre 1×10^2 Pa e 2×10^6 Pa (1 mbar e 20 bar). A WHSV é apropriadamente ajustada com base nas taxas de conversão única e desativação do catalisador. A WHSV oscila, tipicamente, entre 0,1 e 50 h⁻¹ com relação à matéria-prima, de preferência entre 0,5 e 20 h⁻¹.

A seleção da pressão da reação de dimerização como uma função da temperatura é ilustrada na Tabela 1 abaixo. A Tabela 1 mostra a pressão de vapor de 1-deceno como uma função da temperatura. No caso em que a temperatura de reação desejada na camada de catalisador do aparelho de destilação catalítica é de 50°C, a pressão é selecionada para ser de $1,1 \times 10^3$ Pa (11 mbar) ou, no caso em que a temperatura desejada na camada de catalisador do aparelho de destilação catalítica é de 150°C, a pressão é selecionada para ser de $5,8 \times 10^4$ Pa (580 mbar).

Tabela 1. Pressão de vapor de 1-deceno em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Pressão (Pa)
50	$1,1 \times 10^3$
100	$1,12 \times 10^4$
150	$5,8 \times 10^4$

Se um aparelho de destilação onde o catalisador é colocado em um reator lateral é usado, a pressão do reator é selecionada para fornecer a mistura de produto em fase líquida.

Óleo de base de alto grau ou um componente de óleo de base pode ser produzido através do processo da invenção a partir de n-olefinas usando um catalisador sólido e ácido não requerendo que partes do catalisador sejam subsequentemente separadas e recicladas para o aparelho de destilação. Além disso, catalisadores ácidos sólidos sempre resultam em isomerização de ligações duplas. Catalisadores ácidos sólidos particularmente adequados incluem catalisadores tendo uma área superficial mesoporosa acima de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, conforme medido através de adsorção de nitrogênio e calculado com a seguinte equação BJH:

$$V_{pn} = r_{pn}^2 \times \Delta V_n / (r_{kn} + \Delta t_n)^2 - r_{pn}^2 \times \Delta t_n \times \text{soma } (r_{pj} - t_j \times A_{pj} / r_{pj}),$$

onde $j = 1$ a $n-1$; $A_p = 2 \times V_p / r_p$, V é o volume, r é o diâmetro do poro, t é o tempo, A é a área superficial e n é o número de camadas de nitrogênio adsorvidas.

Materiais catalisadores ácidos sólidos adequados

incluem materiais tendo uma área superficial mesoporosa baseada na equação BJH de mais de 100 m²/g, de preferência mais de 300 m²/g. Tais materiais compreendem silicatos de alumínio amorfos, de preferência silicatos de alumínio amorfos ácidos e, particularmente de preferência, silicatos de alumínio amorfos ácidos com sítios ácidos de Brönsted; zeólitas, de preferência zeólitas Y dealuminadas; e materiais mesoporosos com uma estrutura de poro regular, contendo silício e alumínio, dentre os quais peneiras moleculares mesoporosas com zeólita inserida são preferíveis. A zeólita é, de preferência, ZSM-5, beta-zeólita ou MCM-22, enquanto que a peneira molecular mesoporosa é MCM-41 com uma estrutura molecular regular. O material catalisador ácido sólido é, particularmente de preferência, uma peneira molecular mesoporosa com estruturas de zeólita MCM-22 incrustadas.

A expressão peneira molecular mesoporosa incrustada com zeólita se refere a um catalisador tendo estrutura de peneira molecular mesoporosa e estrutura zeolítica no mesmo material e onde a referida estrutura de peneira molecular mesoporosa e estrutura zeolítica são ligadas juntas através de uma ligação química. A peneira molecular mesoporosa com zeólita incrustada e a produção da mesma são reveladas no documento FI20041675.

O teor de alumínio do material catalisador varia entre 0,2 e 30% em peso, conforme determinado através de ensaios do teor de alumínio, enquanto que o nível dos sítios ácidos varia entre 50 e 500 $\mu\text{mol/g}$, conforme determinado através da análise de acordo com o método $\text{NH}_3\text{-TPD}$. Materiais catalisadores adequados tem acidez de Brönsted, o nível da mesma sendo mais de 10 $\mu\text{mol/g}$, conforme medido através do método de RMN de prótons. A área superficial mesoporosa do material catalisador, conforme calculada com a equação BJH, é mais de 100 m^2/g , de preferência mais de 300 m^2/g .

O catalisador também compreende um material de suporte para fornecer um catalisador prontamente moldável com resistência mecânica. O referido material de suporte é, tipicamente, um óxido inorgânico, tal como alumina ou sílica.

No processo da invenção, as olefinas e isômeros das olefinas na matéria-prima são, de preferência, reciclados e as frações dimerizadas e oligomerizadas assim produzidas são obtidas como produtos de fundo ou como uma corrente lateral. Dessa maneira, a conversão total no processo é alta, de preferência mais de 95% e mais de 99% no máximo.

Um aparelho compreendendo 1) um meio de secagem opcional para a matéria-prima, 2) um aparelho de destilação

catalítica compreendendo a) uma combinação de uma coluna de destilação e um reator tendo pelo menos uma camada de catalisador ou b) uma coluna de destilação conectada a um ou mais reatores laterais tendo pelo menos uma camada de catalisador, e 3) reator de hidrogenação e opcionalmente uma coluna de destilação a montante e/ou a jusante do reator de hidrogenação, é adequado para o processo da invenção e, particularmente, para a dimerização de n-olefinas C₈-C₃₀.

10 A regeneração do catalisador de dimerização desativado pode ser realizada no mesmo reator que a reação de dimerização. A regeneração é realizada em uma temperatura elevada usando uma mistura gasosa que pode conter oxigênio. Durante a regeneração, a temperatura é igual ou maior do
15 que aquela da reação de dimerização. A resistência térmica do catalisador e a exequibilidade do processo são influenciadas pela temperatura máxima de regeneração, temperaturas de regeneração inferiores sendo preferíveis com relação ao consumo de energia. Contudo, a temperatura
20 de regeneração deve ser suficientemente alta para a remoção de carvão formado e quaisquer impurezas adsorvidas no catalisador.

O processo da invenção é dotado de várias vantagens. O processo é contínuo e, assim, a produção contínua do

componente de óleo de base é possível sem interrupções típicas para reatores em batelada.

No processo da invenção, a matéria-prima do reator pode ser ajustada conforme desejado, uma vez que a
5 composição pode ser controlada muito precisamente na saída lateral da coluna de destilação. Assim, é possível fornecer o reator com uma corrente contendo apenas uma fração monomérica sem quaisquer frações mais leves ou mais pesadas em virtude de possíveis reações não seletivas, as referidas
10 frações mais leves ou mais pesadas fornecendo produtos com números de carbono indesejáveis durante o estágio de reação.

As composições desejadas são obtidas como os produtos do reator, uma vez que os locais de saída para os produtos
15 podem ser selecionados. Isso é particularmente útil em casos onde uma mistura de n-olefinas tendo diferentes números de carbono serve como a matéria-prima.

Surpreendentemente, descobriu-se que dimerização seletiva de olefinas é fornecida em uma temperatura de
20 reação abaixo de 150°C. Dimerização seletiva significa aqui uma seletividade de dimerização de mais de 80%. Rendimentos de dímero são acentuadamente altos, uma vez que qualquer monômero não reagido presente no produto de reação pode ser reciclado para a matéria-prima para o reator através do

ajuste da proporção de reciclo.

Componentes reativos podem ser imediatamente separados na coluna de destilação e, assim, reações laterais prejudiciais ao processo podem ser rapidamente cessadas.

5 Outras unidades de separação, por exemplo, duas colunas de destilação, não são necessárias no processo para concentração da matéria-prima e do produto de reação, uma vez que a concentração do produto e fracionamento da matéria-prima podem ser realizados na mesma coluna, o que
10 conseqüentemente resulta em um aparelho mais simples e menores custos de investimento. Além disso, a regeneração do catalisador de dimerização pode ser realizada no mesmo reator que a reação.

A invenção é agora ilustrada com os exemplos a seguir,
15 sem desejar limitar o escopo da mesma.

Exemplos

Exemplo 1 (exemplo comparativo)

Dimerização de olefinas em um reator em batelada.

O processo de dimerização foi realizado em um reator
20 em batelada usando 1-hexadeceno (Neodene 16®). A temperatura de processo era de 200°C, a pressão no reator sendo de 2×10^6 Pa (20 bar). A quantidade de matéria-prima era de 50 g e aquela de catalisador era de 2 g. O tempo de reação total foi de 24 horas. Zeólita Y comercialmente

disponível (TOSOH Co.), beta-zeólitas (TOSOH Co.) e um material mesoporoso MCM-41 (produzido de acordo com um método revelado em *Catalysis Letters* 36 (1996) 103) foram usados como catalisadores. A conversão total de C₁₆ (conversão de hidrocarbonetos C₁₆ para fornecer produtos tendo um número de carbono diferente de 16) e as seletividades para diferentes produtos de reação são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Dimerização de 1-hexadeceno em um reator em batelada

Catalisador	Beta	Beta	Y	H-MCM-41
Conversão total de C ₁₆ (%)	48,3	76,9	76,0	72,7
Seletividade (%)				
produtos leves (< C ₁₆)	18,1	14,3	0,8	3,2
C ₁₆ -C ₃₂	24,1	19,8	0,4	0,0
dímeros	47,8	52,2	83,4	62,6
trímeros	8,8	10,7	15,0	30,4
mais pesados (> C ₄₈)	1,2	2,9	1,2	3,8

A dimerização de 1-deceno também foi realizada em um reator em batelada. A temperatura de processo era de 120°C, a pressão no reator sendo de 2x10⁶ Pa (20 bar). Catalisador de silicato de alumínio comercialmente disponível (Nikki Chemical Co. Ltda) foi usado como o catalisador, em uma

quantidade de 4% em peso da alimentação. Os resultados são mostrados na figura 4. Os resultados indicam que a seletividade de dimerização foi claramente menor no reator em batelada em comparação com a seletividade do processo da invenção.

Exemplo 2

Dimerização em um sistema correspondendo a um aparelho de destilação catalítica, compreendendo dimerização em um reator de fluxo e destilação.

10 a) Dimerização em um reator de fluxo

1-hexadeceno (Neodene 16®) foi introduzido em uma taxa de 10 g/h em um reator de fluxo (1×10^5 Pa (1 bar) (a)). O reator de fluxo foi empacotado com 5 g de catalisador de silicato de alumínio (Nikki Chemical Co. Ltda) com um teor de alumínio de 13% em peso, o número de sítios ácidos de 120 $\mu\text{mol/g}$ e área superficial mesoporosa maior que $300\text{m}^2/\text{g}$, diluído com carbureto de silício ($V(\text{catalisador}):V(\text{SiC})=1:3$), seguido pela reação de dimerização em uma temperatura de 120°C no reator. O produto da dimerização foi coletado em um recipiente de produto. Os resultados da dimerização, isto é, a conversão total de C16 e as seletividades para diferentes produtos de reação, são mostrados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Dimerização de 1-hexadeceno em um reator de

fluxo (120°C)

Tempo (TOS) (h)	6	24	48
Conversão total de C ₁₆ (%)	52,6	46,6	41,7
Seletividade (%)			
produtos leves (< C ₁₆)	0,0	0,0	0,0
C ₁₆ -C ₃₂	0,0	0,0	0,0
dímeros	82,1	84,4	86,5
trímeros	14,5	13,0	11,7
mais pesados (> C ₄₈)	3,5	2,6	1,7

TOS = tempo de corrente

A conversão dos hidrocarbonetos C₁₆ decrescia quanto mais tempo o catalisador permanecia na corrente de hidrocarboneto. O acúmulo de oligômeros de hidrocarboneto pesado no catalisador (formação de coque) foi uma razão para a conversão reduzida.

b) Destilação dos produtos

O experimento de a) foi repetido e os produtos obtidos dos experimentos (1766 g) foram reservados. A fração monomérica não reagida (1103 g), a fração mediana contendo hidrocarbonetos (9 g) C₂₀-C₃₀, a fração dimérica (452 g) e o produto de fundo pesado (199 g) foram separados dos referidos produtos reservados através de destilação.

15 c) Reciclo dos monômeros/dimerização

A fração monomérica obtida acima foi usada como a

matéria-prima na dimerização. A fração monomérica destilada consistia principalmente de olefinas C₁₆ internas. A composição da fração monomérica destilada é mostrada na Tabela 4 abaixo na forma de percentuais de área superficial, conforme medido através de análise por GC-MS.

Tabela 4. Composição da fração monomérica destilada

Componente	%
olefinas C ₁₄ ramificadas	0,1
1-tetradeceno	0,1
Outras olefinas internas C ₁₄ *)	0,5
trans-2-tetradeceno	0,1
olefinas C ₁₆ ramificadas	8,7
1-hexadeceno	13,6
Outras olefinas C ₁₆ internas *)	60,7
trans-2-hexadeceno	9,8
cis-2-hexadeceno	3,5
olefinas C ₁₈ ramificadas	0,9
1-octadeceno	0,3
Outras olefinas C ₁₈ internas *)	1,4
trans-2-octadeceno	0,2
cis-2-octadeceno	0,1
1-eicoceno + outras olefinas C ₂₀ internas	0,1
outros compostos	0,1

*) análises quantitativas de cis- e trans-2-olefinas são realizadas separadamente.

A dimerização da fração monomérica destilada foi realizada em um reator de fluxo (120°C), conforme descrito na seção a) do presente exemplo. A conversão de C₁₆ e as seletividades para diferentes produtos de reação são mostradas na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5. Dimerização de hidrocarbonetos C₁₆ reciclados

Tempo (TOS) (h)	6	24	48
Conversão total de C ₁₆ (%)	36,3	25,6	12,2
Seletividade (%)			
produtos leves (< C ₁₆)	0,0	0,0	0,0
C ₁₆ -C ₃₂	0,0	0,0	0,0
dímeros	86,1	88,5	90,6
trímeros	11,5	10,2	8,9
mais pesados (> C ₄₈)	2,4	1,3	0,6

Exemplo 3

10 Hidrogenação dos produtos dimerizados e propriedades do produto de óleo de base produzido.

O produto dimerizado do exemplo 2, separado através de destilação, e o produto de fundo da destilação foram hidrogenados como bateladas distintas em um reator em batelada usando um catalisador de níquel heterogêneo. Na
15 hidrogenação, o tempo de reação foi de 2 horas, a

temperatura foi de 200°C e a pressão foi de 5×10^6 Pa (50 bar). As propriedades do dímero hidrogenado e do produto de fundo são apresentadas na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6. Dímero hidrogenado e produto de fundo hidrogenado

Propriedade/unidade	Método	Produto dimérico hidrogenado	Produto de fundo hidrogenado
Mais leves do que o dímero (% em peso)	ASTM D2887	0,2	0,0
Dímero (% em peso)	ASTM D2887	99,6	49,9
Trímero (% em peso)	ASTM D2887	0,2	39,7
Tetrâmero e mais pesados (% em peso)	ASTM D2887	0,0	10,4
Viscosidade a 100°C (m ² /s)	ASTM D 445	$4,241 \times 10^{-6}$	$6,916 \times 10^{-6}$
Viscosidade a 40°C (m ² /s)	ASTM D 445	$1,827 \times 10^{-5}$	$3,685 \times 10^{-5}$
Índice de viscosidade (IV)	ASTM D2270	142	150
Perda por evaporação Noac (% em peso)	CECL-40-93-B	7,9	Não determinada
Ponto de fluidez	ASTM D2887	-24	-12

(°C)			
------	--	--	--

Exemplo 4

Regeneração do catalisador

Na dimerização de acordo com o exemplo 2a), a corrente de hidrocarboneto foi cessada após 96 horas. Depois disso, o catalisador foi purgado com corrente de nitrogênio (30 L/h) durante 1,5 horas a 200°C. No início da regeneração, a corrente de nitrogênio foi substituída por uma corrente de ar sintético (8 L/h). O reator foi aquecido de 200°C para 500°C com a taxa de elevação de temperatura de 1,5°C/min. A regeneração foi continuada durante 2 horas a 500°C. Então, a temperatura foi reduzida novamente para 200°C e a corrente de ar foi substituída por corrente de nitrogênio (30 L/h) por 1 hora. A dimerização foi realizada usando o catalisador regenerado em um reator de fluxo (120°C) conforme descrito no exemplo 2a). Os resultados são mostrados na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7. Dimerização de 1 hexadeceno

Tempo (TOS) (h)	6	24
Conversão total de C ₁₆ (%)	47,0	40,4

Seletividade (%)		
produtos leves ($< C_{16}$)	0,0	0,0
$C_{16}-C_{32}$	0,0	0,0
dímeros	81,5	83,3
trímeros	3,5	13,4
mais pesados ($> C_{48}$)	3,5	3,4

Exemplo 5

Dimerização em um reator de fluxo usando um catalisador mesoporoso.

Um reator de fluxo foi empacotado com um catalisador H-MM-4MW22-2A1 mesoporoso novo (peneira molecular mesoporoso incrustada com zeólita, a produção da qual é descrita no documento FI 20041675) (5 g) tendo um teor de alumínio de 2,2% em peso, número de sítios ácidos de 180 $\mu\text{mol/g}$ e área superficial mesoporosa $> 700 \text{ m}^2$, diluído com carbureto de silício (suporte) ($V(\text{catalisador}): V(\text{SiC})=1:3$). A dimerização de 1-hexadeceno foi realizada usando o catalisador H-MM-4MW22-2A1 mesoporoso no reator de fluxo (120°C), conforme descrito no exemplo 2a). Os resultados são mostrados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8. Dimerização de 1-hexadeceno

Tempo (TOS) (h)	6	24	48
Conversão total de C_{16} (%)	57,6	44,1	31,8

Seletividade (%)			
produtos leves (< C ₁₆)	0,0	0,0	0,0
C ₁₆ -C ₃₂	0,0	0,0	0,0
dímeros	89,3	91,6	93,3
trímeros	10,0	7,7	6,0
mais pesados (> C ₄₈)	0,6	0,7	0,7

Exemplo 6

Regeneração do catalisador H-MM-4MW22-2A1.

O catalisador H-MM-4MW22-2A1 usado no exemplo 5 foi regenerado usando o tratamento de regeneração descrito no exemplo 4. A dimerização de 1-hexadeceno foi realizada usando esse catalisador H-MM-4MW22-2A1 mesoporoso no reator de fluxo (120°C), conforme descrito no exemplo 2a). Os resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Dimerização de 1-hexadeceno em um reator de fluxo

Tempo (TOS) (h)	6	24	48
Conversão total de C ₁₆ (%)	53,5	36,9	31,5
Seletividade (%)			
produtos leves (< C ₁₆)	0,0	0,0	0,0
C ₁₆ -C ₃₂	0,0	0,0	0,0
dímeros	89,2	92,0	92,5
trímeros	9,9	7,5	6,5
mais pesados (> C ₄₈)	0,9	0,5	0,9

10 Exemplo 7

Hidrogenação dos produtos de dimerização e propriedades do produto de óleo de base.

Produtos dos exemplos 6 e 7 foram reservados (1448 g). A partir do produto reservado, a fração C₁₆ não reagida (980 g) foi separada através de destilação, e a partir do produto de fundo contendo dímeros (462 g), a fração mediana (6 g) foi separada. O produto de fundo contendo dímeros foi hidrogenado de acordo com o exemplo 3. A Tabela 10 mostra a composição e propriedades do produto de fundo hidrogenado.

10 Tabela 10. Produto de fundo hidrogenado

Propriedade/unidade	Método	Produto de fundo hidrogenado contendo dímeros
Mais leves do que o dímero (% em peso)	ASTM D2887	0,0
Dímero (% em peso)	ASTM D2887	90,8
Trímero (% em peso)	ASTM D2887	8,3
Tetrâmero e mais pesados (% em peso)	ASTM D2887	0,9
Viscosidade a 100°C (m ² /s)	ASTM D 445	4,577x10 ⁻⁶
Viscosidade a 40°C (m ² /s)	ASTM D 445	2,041x10 ⁻⁵

Índice de viscosidade (IV)	ASTM D 2270	144
Perda por evaporação Noac (% em peso)	CECL-40-93-B	7,4
Ponto de fluidez (°C)	ASTM D2887	-21

Exemplo 8

Dimerização de 1-deceno em um reator de destilação catalítica.

A dimerização de 1-deceno foi realizada em um reator de destilação catalítica onde o catalisador foi colocado dentro de uma coluna de destilação, a quantidade de catalisador sendo de 4% em peso, baseado na quantidade de 1-deceno. Um catalisador de silicato de alumínio (Nikki Chemical Co. Ltda) foi usado como o catalisador. A Figura 4 mostra graficamente a comparação das reações realizadas em um reator em batelada em uma temperatura de 120°C ou em um reator de destilação catalítica na mesma temperatura, respectivamente usando o mesmo nível de catalisador/matéria-prima. Conforme pode ser visto a partir da figura 4, com a mesma conversão, uma seletividade dimérica de mais de 90% pode ser obtida usando um aparelho de destilação catalítica, enquanto que as seletividades no experimento em batelada estavam abaixo de 80% em temperaturas idênticas.

Exemplo 9

Efeito da pressão sobre o rendimento de dímero em um aparelho de destilação catalítica.

A dimerização de 1-deceno foi realizada em um aparelho de destilação catalítica onde o catalisador foi colocado dentro de uma coluna de destilação, o catalisador sendo silicato de alumínio amorfo (Nikki Chemical Co. Ltda.), a quantidade do mesmo sendo de 4% em peso, baseado na quantidade de 1-deceno. A conversão de 1-deceno foi elevada para o nível desejado através do ajuste da pressão do aparelho de destilação catalítica. Durante o experimento, a pressão foi ajustada para valores oscilando entre $1,7 \times 10^4$ e $1,0 \times 10^5$ Pa (0,17 e 1 bar), a temperatura no fundo da coluna de destilação se elevando de 80 para 300°C. A seletividade dimérica para todos os níveis de conversão foi > 80%. O rendimento de óleo de base foi de 92% para a conversão de deceno de 94%.

Exemplo 10

Dimerização de 1-hexadeceno em um reator de destilação catalítica.

A dimerização de 1-hexadeceno foi realizada em um aparelho de destilação catalítica, onde o catalisador foi colocado em uma coluna de destilação, a quantidade do catalisador sendo de 6,5% em peso de 1-hexadeceno. O

catalisador era silicato de alumínio amorfo (Nikki Chemical Co. Ltda.). A pressão durante o experimento foi de $2,0 \times 10^2$ Pa (0,002 bar), a temperatura no fundo sendo elevada de 130°C para 235°C à medida que a reação de dimerização prosseguia. A seletividade dimérica para todos os níveis de conversão foi $> 80\%$. Os rendimentos de óleo de base e dímero foram de 99% e 82%, respectivamente, para a conversão de hexadeceno de 99,3%.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de poliolefinas, **caracterizado pelo** fato de que compreende:

dimerizar uma matéria-prima compreendendo pelo menos
5 uma n-olefina selecionada do grupo consistindo em n-olefinas
C₈-C₃₀ ou uma mistura das n-olefinas em uma temperatura
variando entre 25 e 200 °C e em uma pressão variando entre
0,001 mbar e 50 bar na presença de um catalisador ácido
sólido pela passagem da matéria-prima para um aparelho de
10 destilação catalítica compreendendo a) uma combinação de uma
coluna de destilação e um reator compreendendo pelo menos um
leito catalítico, ou b) uma coluna de destilação conectada
a um ou mais reatores laterais compreendendo pelo menos uma
camada de catalisador compreendendo um material catalisador
15 ácido sólido,

recuperar a n-olefina não reagida na parte superior da
coluna de destilação ou na parte superior da combinação
coluna de destilação e reator como uma corrente lateral ser
combinada com a matéria-prima, em que a conversão única dos
20 monômeros de n-olefina é de 5 a 50 %, e

hidrogenar o produto da reação de dimerização,
em que a camada de catalisador compreende material
catalítico sólido com uma área superficial mesoporosa de
mais de 100 m² /g, um teor de alumínio entre 0,2 e 30 % em
25 peso, a quantidade dos sítios ácidos do material varia entre
50 e 500 µmol/g e o material é selecionado do grupo
consistindo de alumino-silicatos amorfos e peneiras
moleculares mesoporosas com zeólitas inseridas.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a matéria-prima compreende pelo menos uma n-olefina selecionada do grupo consistindo de 1-deceno, misturas de decenos, 1-dodeceno, misturas de dodecenos, 1-hexadeceno, misturas de hexadecenos, 1-octadeceno, misturas de octadecenos e 1-olefinas C₂₀-C₂₂ e misturas das mesmas.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo** fato de que a peneira molecular mesoporosa incrustada com zeólita é a peneira molecular mesoporosa MCM-41 com uma estrutura molecular regular.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo** fato de que a área superficial mesoporosa do material catalisador é mais de 300 m²/g.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado pelo** fato de que o material catalisador é silicato de alumínio amorfo com uma área superficial mesoporosa de mais de 300 m²/g.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que um solvente ou uma mistura de solventes selecionada do grupo de hidrocarbonetos é adicionada à matéria-prima.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de que a matéria-prima é submetida à secagem.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de que a

dimerização é realizada em uma temperatura variando entre 50 e 150 °C e uma pressão variando entre 0,5 bar e 30 bar.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que a
5 hidrogenação é realizada em uma pressão variando entre 5 e 100 bar, e em uma temperatura variando entre 100 e 400 °C, na presença de um catalisador de hidrogenação.

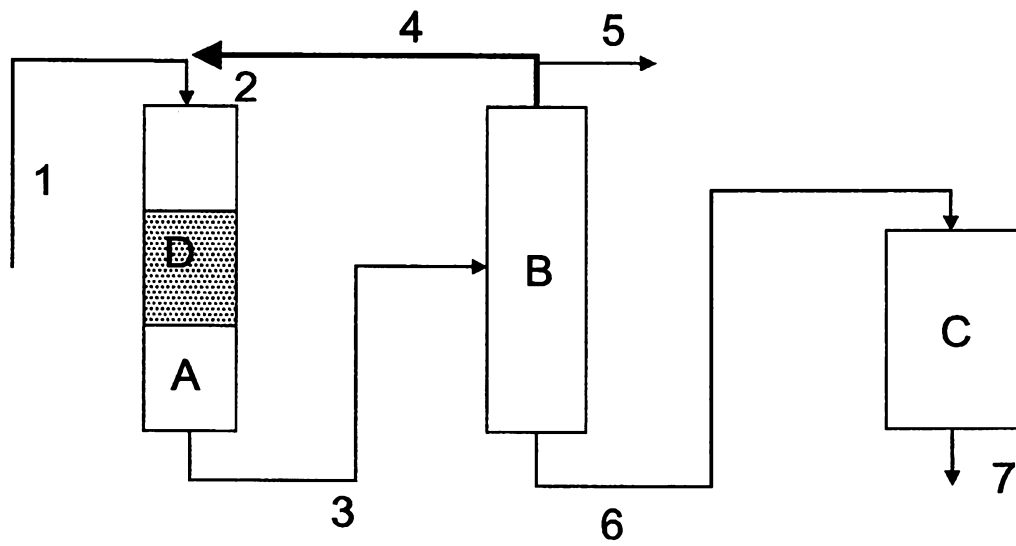
10. Processo, de acordo com qualquer urna das reivindicações de 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de que a
10 matéria-prima compreende 1-deceno.

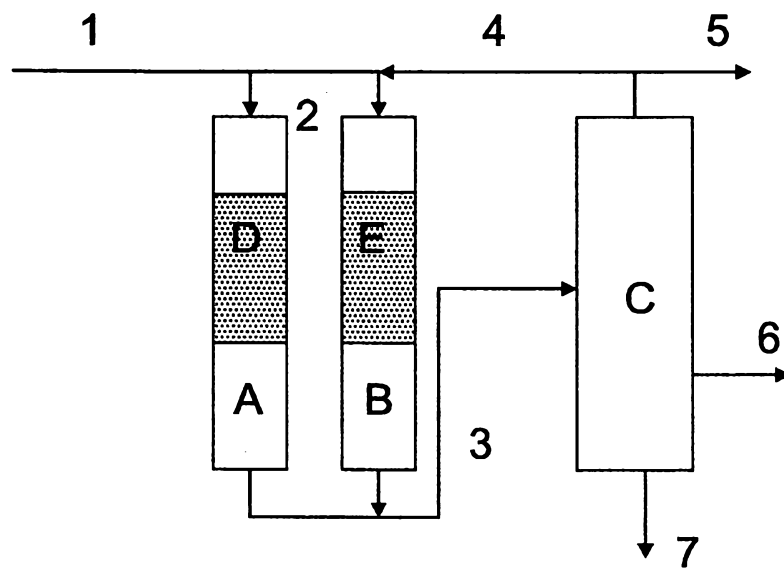
11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de que a matéria-prima compreende 1-hexadeceno.

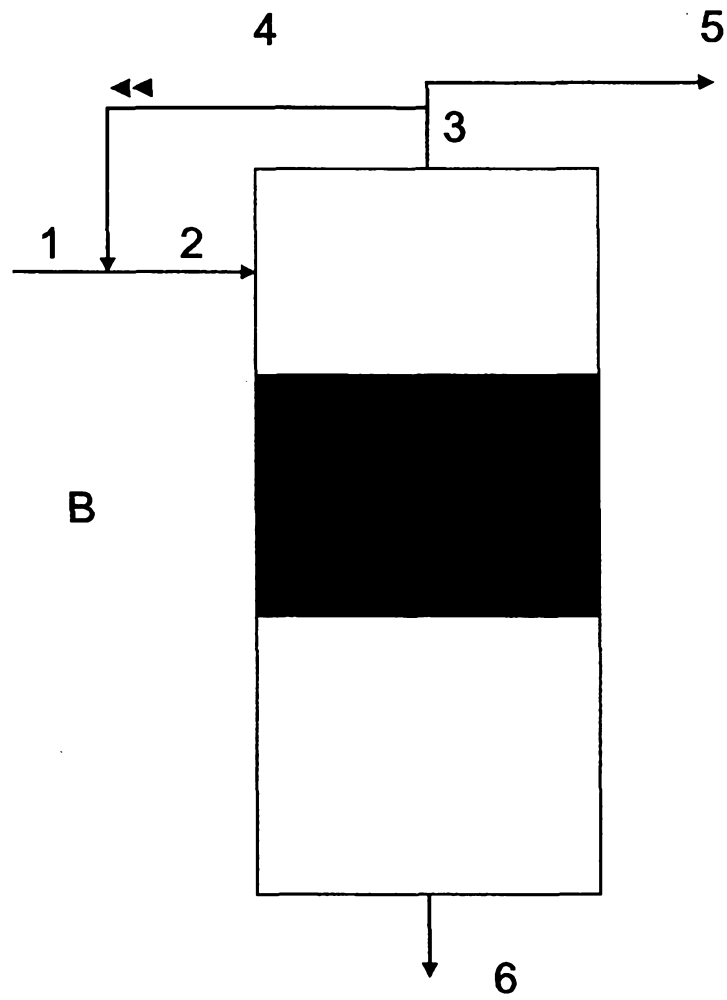
12. Processo, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações 1 a 11, **caracterizado pelo** fato de que a matéria-prima compreende olefinas de origem natural produzidas a partir de materiais de iniciação biológicos.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado pelo** fato de que a
20 destilação é realizada após a dimerização ou após a hidrogenação ou após ambas.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **caracterizado pelo** fato de que o óleo de base ou o componente de óleo de base é produzido com o
25 referido processo.

*FIGURA 1*

*FIGURA 2*

*FIGURA 3*

Dimerização de deceno
(Nikki ASA N-632-HN (4% em peso), 120°C)

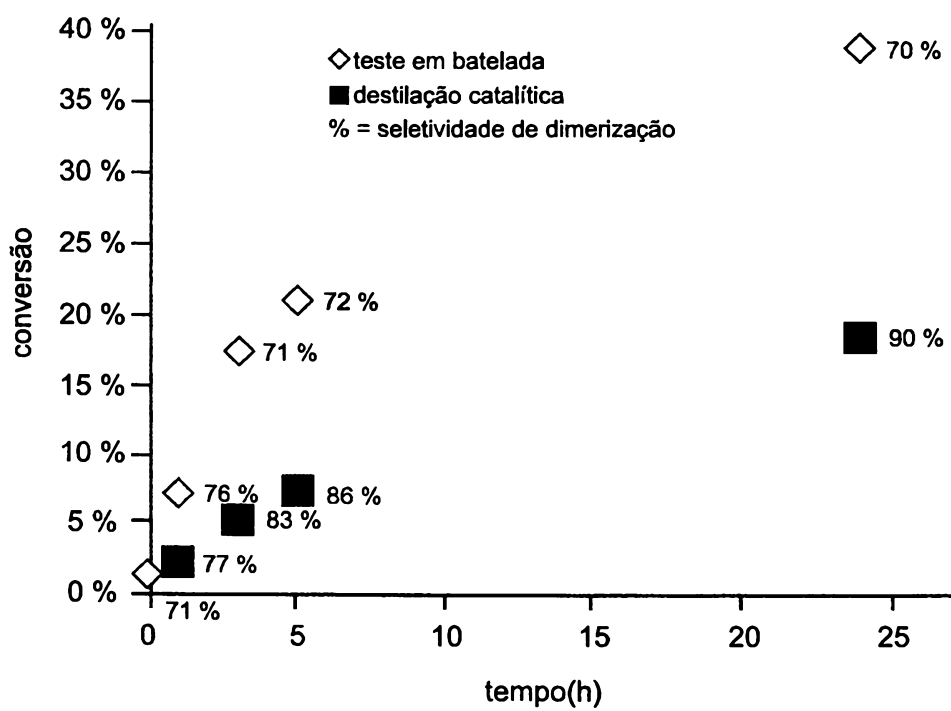


FIGURA 4