



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

(21) **PI0620132-6 A2**

(22) Data de Depósito: 07/12/2006  
(43) Data da Publicação: 01/11/2011  
(RPI 2130)



(51) *Int.Cl.:*  
C07C 2/00  
C07C 2/62  
C10G 53/02  
C07C 2/58  
C10G 50/02

(54) **Título:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL OU COMPONENTE DE LUBRIFICANTE

(30) **Prioridade Unionista:** 20/12/2005 US 11/316154

(73) **Titular(es):** Chevron U.S.A. INC.

(72) **Inventor(es):** Michael S. Driver, Russel Krug, Saleh Elomari, Thomas V. Harris

(74) **Procurador(es):** MOMSEN, LEONARDOS & CIA

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006046944 de 07/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/078607 de 12/07/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL OU COMPONENTE DE LUBRIFICANTE Um processo e um método para a produção de um lubrificante superior ou componente de combustível destilado através da oligomerização de uma mistura, que compreende olefinas, de modo a formar um oligômero, e a alquilação do oligômero com isoparafinas para produzir um oligômero de olefina alquilado ("capeado"), de modo preferido usando um sistema de catalisador de líquido iônico de cloroaluminato ácido. De modo preferido, o sistema de catalisador de líquido iônico compreende um ácido de Brønsted.

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL OU COMPONENTE DE LUBRIFICANTE”

**FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

Oligômeros de olefina e olefinas de cadeia relativamente longas podem ser usados na produção de misturas ou componentes de lubrificante e combustível . Um problema referente ao uso de oligômeros de olefina em qualquer dos usos acima é o de que a ligação dupla olefínica pode ser indesejável. Ligações duplas olefínicas causam problemas tanto em combustíveis, como em lubrificantes. Oligômeros de olefina podem ser adicionalmente oligomerizados formando depósitos de “goma” no combustível. As olefinas no combustível estão também associadas com problemas referentes à qualidade do ar. As olefinas podem também ser oxidadas, o que pode constituir um problema particular no caso de lubrificantes. Um modo de minimizar o problema é hidrogenar algumas ou todas as ligações duplas, de modo a formar hidrocarbonetos saturados. Um método para fazer isto é descrito no Pedido publicado US 2001/ 0001804, que é incorporado a este em sua totalidade. A hidrogenação pode ser um modo efetivo para minimizar a concentração de olefinas no lubrificante ou combustível, no entanto ela requer a presença de hidrogênio e de um catalisador de hidrogenação, ambos os quais são dispendiosos. Além disso, a hidrogenação excessiva pode conduzir ao hidrocraqueamento. O hidrocraqueamento pode ser aumentado, à medida em que se busca hidrogenar as olefinas a concentrações cada vez mais baixas. O hidrocraqueamento é, de modo geral, indesejável, pois ele produz um material de peso molecular mais baixo, em que o escopo na oligomerização é o de produzir um material de peso molecular mais alto. De um modo direcional, seria geralmente preferido aumentar, não diminuir o peso molecular médio do material. Desta forma, usando o método de hidrogenação, é desejado hidrogenar as olefinas de um modo tão completo quanto possível, ao mesmo

tempo em que são minimizados quaisquer hidrocraqueamentos ou hidrodessalquilação. Isto é inerentemente difícil e tende a constituir um comprometimento.

5 O hidrocraqueamento de um material de hidrocarboneto ligeiramente ramificado pode também conduzir a uma menor ramificação. O craqueamento tende a ser favorecido nos centros terciários e secundários. Por exemplo, um hidrocarboneto ramificado pode ser craqueado em um centro secundário, formando duas ou mais moléculas lineares, o que é também, de um modo direcional, indesejável.

10 Potencialmente, sistemas de catalisador líquidos iônicos podem ser usados para a oligomerização de olefinas, tais que alfa olefinas normais, de modo a produzir oligômeros de olefina. Uma patente, que descreve o uso de um catalisador líquido iônico para produzir polialfaolefinas, é a US 6.395.948, que é incorporada a esta, a título referencial, em sua  
15 totalidade. Um pedido publicado, que expõe um processo para a oligomerização de alfa olefinas em líquidos iônicos, é o da EP 791. 643.

Sistemas de catalisador líquidos iônicos foram também usados para reações de alquilação de isoparafina- olefina. As patentes, que expõem um processo para a alquilação de isoparafinas por olefinas, são as US 5.750.  
20 455 e US 6.028.024.

Seria desejável que houvesse um processo para a produção de materiais de partida de combustível destilado ou lubrificante com um baixo grau de insaturação (baixa concentração de ligações duplas), deste modo reduzindo a necessidade quanto à hidrogenação exaustiva, ao mesmo tempo  
25 em que é mantido ou de modo mais preferido aumentado, o peso molecular médio e a ramificação do material. A presente invenção provê um novo processo, que apresenta justamente tais características desejadas.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção provê um processo para a produção de

um componente de lubrificante ou combustível através da oligomerização de olefinas, de modo a produzir oligômeros da faixa de comprimento de cadeia desejada, seguido pela alquilação de um oligômero de olefina com uma isoparafina, de modo a “capear” (alquilar) pelo menos uma porção das  
5 ligações duplas remanescentes dos oligômeros de olefina.

Uma modalidade particular da presente invenção provê um processo para produzir um componente de lubrificante ou combustível, que compreende:

10 passar uma corrente de alimentação, que compreende uma ou mais olefinas, a uma zona de oligomerização de líquido iônico, em condições de oligomerização;

recuperar um intermediário olefínico oligomerizado a partir da referida zona de oligomerização de líquido iônico;

15 passar o intermediário olefínico oligomerizado e uma isoparafina a uma zona de alquilação de líquido iônico, que compreende um líquido iônico de cloroaluminato, em condições de alquilação; e

recuperar um efluente a partir da zona de alquilação de líquido iônico, que compreende um produto oligomérico alquilado.

20 A oligomerização de duas ou mais moléculas de olefina resulta na formação de um oligômero de olefina, que compreende, de um modo geral, uma molécula de cadeia ramificada longa com uma ligação dupla remanescente. A presente invenção provê um novo modo para reduzir a concentração de ligações duplas e, ao mesmo tempo, aumenta a qualidade do combustível ou lubrificante desejado. Esta invenção também reduz a  
25 quantidade de hidroacabamento, que é requerida para que seja alcançado um produto com uma baixa concentração de olefina. A concentração de olefina pode ser determinada através do Índice de Bromo ou do Número de Bromo. O Número de Bromo pode ser determinado através do teste ASTM D 1159. O Índice de Bromo pode ser determinado através do ASTM 2710. Os métodos

de teste D 1159 e ASTM 2710 são incorporados a este, a título referencial, em sua totalidade. O Índice de Bromo é, de um modo efetivo, o número de miligramas de bromo ( $\text{Br}_2$ ), que reagem com 100 gramas de amostra, sob as condições do teste. O Número de Bromo é efetivamente o número de gramas de bromo que reagem com 100 gramas de amostra sob as condições de teste.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, HCl ou um componente, que direta ou indiretamente fornece uma fonte de próton, é adicionado à mistura da reação. Embora não desejemos estar limitados pela teoria, acredita-se que a presença de um ácido de Brønsted, tal que HCl, aumenta grandemente a atividade e, deste modo, a atividade do sistema de catalisador líquido iônico.

Dentre outros fatores, a presente invenção envolve uma modo surpreendentemente novo de produzir um óleo base lubrificante ou uma mistura de combustível, que possui níveis reduzidos de olefinas sem hidrogenação ou com hidroacabamento mínimo. A presente invenção também aumenta o valor dos oligômeros de olefina resultante através do aumento do peso molecular do oligômero e aumento da ramificação através da incorporação de grupos de isoparafina nos esqueletos dos oligômeros. Estas propriedades podem ambas adicionar um valor significativo ao produto, em particular quando iniciadas com um hidrocarboneto altamente linear, tais que as alimentações preferidas para a presente invenção (isto é, hidrocarbonetos derivados de Fischer- Tropsch). A presente invenção é baseada no uso de um catalisador líquido iônico de cloroaluminato ácido, de modo a alquilar uma olefina oligomerizada com uma isoparafina sob condições relativamente brandas. De modo surpreendente, a alquilação pode ocorrer, de modo opcional, sob efetivamente as mesmas condições que a oligomerização. Esta descoberta surpreendente de que as reações de alquilação e de oligomerização podem ocorrer usando efetivamente o mesmo sistema de catalisador líquido iônico e opcionalmente sob condições de uso similares ou até as mesmas,

pode ser usada para produzir um processo sinérgico, altamente integrado, que resulta em um produto de oligômero alquilado, tendo as propriedades desejáveis.

Um sistema de catalisador preferido da presente invenção é um sistema líquido iônico de cloroaluminato ácido. De modo mais preferido, o sistema líquido iônico de cloroaluminato ácido é usado na presença de um ácido de Brönsted. De modo preferido, o ácido de Brönsted é um halogeneto e de modo mais preferido é HCl.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 A presente invenção provê um novo processo para a produção de componentes de lubrificante ou combustível através da oligomerização catalisada por ácido de olefinas e a alquilação com isoparafinas em meio líquido iônico, de modo a formar um produto tendo um conteúdo de olefina grandemente reduzido e qualidade aperfeiçoada. De modo surpreendente, 15 verificamos que a oligomerização de uma olefina e a alquilação de uma olefina e/ ou de seus oligômeros com uma isoparafina pode ser executada, de um modo conjunto, em uma zona de reação única, ou de um modo alternativo em duas zonas separadas. A corrente de oligômero alquilada ou parcialmente alquilada que resulta possui propriedades muito desejáveis para o uso como 20 um lubrificante ou como uma mistura de lubrificante. De modo particular, a presente invenção provê um processo para a produção de um combustível destilado, lubrificante, componente de combustível destilado, componente de lubrificante, ou um solvente tendo propriedades aperfeiçoadas, tais que ramificação aumentada, peso molecular mais alto, e baixo Número de Bromo.

25 Uma vantagem do processo em 2 estágios (oligomerização seguida por alquilação em uma zona separada) em relação a um processo de alquilação/ oligomerização de estágio único, é a de que duas zonas de reação separadas podem ser ajustadas e otimizadas, de um modo independente, para que sejam alcançados os produtos finais desejados. Deste modo, as condições

para as zonas de oligomerização podem ser diferentes das condições para a zona de alquilação. Além disso, o catalisador líquido iônico pode ser diferente nas diferentes zonas. Por exemplo, por ser preferível tornar a zona de alquilação mais ácida do que a zona de oligomerização, isto envolvendo o uso de um catalisador líquido iônico inteiramente diferente nas duas zonas, ou pode ser alcançado através da adição de um ácido de Brønsted à zona de alquilação.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, o líquido iônico usado na zona de alquilação e na zona de oligomerização é o mesmo. Isto auxilia a poupar os custos de catalisador, questões de contaminação potenciais e provê oportunidades de energia no processo.

No presente pedido, os dados de destilação foram gerados para vários dos produtos através de SIMDIST. A destilação simulada (SIMDIST) envolve o uso da ASTM D6352 ou da ASTM D 2887, conforme apropriado. A ASTM D6352 e a ASTM D2887 são, incorporadas a este, a título referencial, em sua totalidade. Os dados de destilação podem ser também gerados usando a ASTM D 86, que é incorporada a este, a título referencial, em sua totalidade.

#### Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos constituem uma classe de compostos produzida inteiramente de íons e são, de um modo geral, líquidos nas, ou abaixo das temperaturas de processo. De modo freqüente, sais que são compostos inteiramente de íons, são sólidos com altos pontos de fusão, por exemplo acima de 450°C. Estes sólidos são comumente conhecidos como “sais fundidos”, quando aquecidos a acima de seus pontos de fusão. O cloreto de sódio, por exemplo, é um “sal fundido”, com um ponto de fusão de 800 °C. Os líquidos iônicos diferem dos “sais fundidos” pelo fato de que eles apresentam baixos pontos de fusão, por exemplo de -100 °C a 200 °C . Líquidos iônicos tendem a permanecer líquidos em uma ampla faixa de

temperaturas, alguns tendo uma faixa líquida de até 300 °C, ou mais alta. Os líquidos iônicos são, de modo geral, não- voláteis, efetivamente sem pressão de vapor. Muitos são estáveis ao ar e à água , e podem ser bons solventes para uma ampla variedade de materiais inorgânicos, orgânicos e poliméricos.

5 As propriedades dos líquidos iônicos podem ser ajustadas através da variação do emparelhamento do cátion e do ânion. Os líquidos iônicos e algumas de suas aplicações comerciais são descritos, por exemplo, em J. Chem. Tech. Biotechnol. 68: 351 – 356 (1997); J. Phys. Condensed Matter, 5 (sup. 34 B): B 99 – B 106 (1993); Chemical and Engineerig News, 10 Mar. 30, 1998, 32- 37; J. Mater. Chem. \* 2627 – 2636 (1998) ;e Chem. Ver. , 99 : 2071 – 2084 (1999), cujos conteúdos são incorporados a este, a título referencial.

Muitos líquidos iônicos são à base de amina. Dentre os líquidos iônicos mais comuns, estão aqueles formados através de um anel 15 heterocíclico contendo nitrogênio (aminas cíclicas), de modo preferido anéis aromáticos contendo nitrogênio (aminas aromáticas), com um agente de alquilação (por exemplo, um halogeneto de alquila), de modo a formar um sal de amônio quaternário, seguido por troca iônica com ácidos de Lewis ou sais de halogeneto, ou através de reações de metátese aniônica com as fontes de 20 ânion apropriadas, de modo a introduzir o contra ânion desejado para formar líquidos iônicos. Exemplos de anéis heteroaromáticos adequados incluem piridina e seus derivados, imidazol e seus derivados, e pirrol e os seus derivados. Estes anéis podem ser alquilados com agentes de alquilação variáveis, de modo a incorporar uma ampla faixa de grupos alquila no 25 nitrogênio, incluindo um grupo alquila C<sub>1-20</sub>, reto, ramificado ou cíclico, mas, de modo preferido, grupos alquila C<sub>1-12</sub>, pois grupos alquila maiores do que C<sub>1-12</sub> podem produzir produtos sólidos indesejáveis, preferivelmente a líquidos iônicos. Líquidos iônicos à base de piridínio e imidazólio são, talvez, os líquidos iônicos mais comumente usados. Outros líquidos iônicos à base de

amina, que incluem os sais de amônio quaternários cíclicos e não- cíclicos, são freqüentemente usados. Líquidos iônicos à base de fosfônio e de sulfônio foram também usados.

Contra ânions, que foram usados, incluem cloroaluminato, bromoaluminato, cloreto de gálio, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, nitrato, sulfonato de triclorometano, metil sulfonato, p-tolueno sulfonato, hexafluoroantimonato, hexafluoroarsenato, tetracloroaluminato, tetrabromoaluminato, perclorato, ânion de hidróxido, ânion de dicloreto de cobre, ânion de tricloreto de ferro, hexafluoro de antimônio, ânion de dicloreto de cobre, ânion de tricloreto de zinco, assim como vários íons de lantânio, potássio, lítio, níquel, cobalto, manganês e outros íons metálicos. Os líquidos iônicos usados na presente invenção são, de modo preferido, haloaluminatos ácidos e, de modo preferido, cloroaluminatos.

A forma do cátion no líquido iônico da presente invenção podem ser selecionada a partir do grupo, que consiste de piridínios e imidazólios. Foi verificado que os cátions, que foram considerados como sendo particularmente úteis no processo da presente invenção, incluem os cátions à base de piridínio.

Líquidos iônicos preferidos, que podem ser usados no processo da presente invenção, incluem os líquidos iônicos de cloroaluminato ácido. Líquidos iônicos preferidos, usados na presente invenção, são os cloroaluminatos de piridínio ácidos. Líquidos iônicos mais preferidos, úteis no processo da presente invenção, são cloroaluminatos de alquil piridínio. Líquidos iônicos ainda mais preferidos, úteis no processo da presente invenção, são cloroaluminatos de alquil piridínio tendo um grupo alquila linear único de 2 a 6 átomos de carbono de comprimento. Um líquido iônico particular, que comprovou ser efetivo, é o cloroaluminato de 1-butil-piridínio.

Em uma modalidade mais preferida da presente invenção, o cloroaluminato de 1-butil- piridínio é suado na presença de um ácido de

Brönsted. Não estando limitado pela teoria o ácido de Brönsted age como um promotor ou um co-catalisador. Exemplos de ácidos de Brönsted são o ácido sulfúrico, HCl, HBr, HF, fosfórico, HI, etc. Outros ácidos ou espécies próticos, que direta ou indiretamente auxiliam no suprimento de prótons, podem ser também usados como ácidos de Brönsted em lugar dos ácidos de Brönsted.

### As Alimentações

No processo da presente invenção, uma das cargas de alimentação importantes compreende um hidrocarboneto olefínico reativo. O grupo olefínico provê o sítio reativo para a reação de oligomerização, assim como para a reação de alquilação. O hidrocarboneto olefínico pode ser uma fração de hidrocarboneto olefínico razoavelmente pura ou pode ser uma mistura de hidrocarbonetos tendo diferentes comprimento de cadeia, deste modo em uma faixa de ebulição ampla. O hidrocarboneto olefínico pode ser uma olefina terminal (uma alfa olefina) ou pode ser uma olefina interna (ligação dupla interna). A cadeia de hidrocarboneto olefínica pode ser uma cadeia reta ou ramificada, ou uma mistura de ambas. As cargas de alimentação, que podem ser usadas na presente invenção, podem incluir diluentes não- reativos, tais que a parafinas normais.

Em uma modalidade da presente invenção, a alimentação olefínica compreende uma mistura de olefinas substancialmente lineares de  $C_2$  a cerca de  $C_{30}$ . As olefinas são, principalmente, mas não inteiramente, alfa olefinas.

Em uma outra modalidade da presente invenção, a alimentação olefínica pode compreender pelo menos 50% de uma espécie de alfa olefina única.

Em uma outra modalidade da presente invenção, a alimentação olefínica pode compreender uma fração de (NAO) a partir de um processo de Alfa Olefina Normal (NAO) de alta pureza, produzida através de

oligomerização de etileno.

Em uma modalidade da presente invenção, alguma ou toda a alimentação olefínica para o processo da presente invenção compreende hidrocarbonetos termicamente craqueados, de modo preferido cera craqueada, e de modo mais preferido um processo de Fischer- Tropsch (FT). Um processo para a produção de olefinas através de produtos FT de craqueamento é exposto na patente US 6. 497. 812, que é incorporada a este, a título referencial, em sua totalidade.

No processo da presente invenção, uma outra carga de alimentação importante é uma isoparafina. A isoparafina mais simples é o isobutano. Isopentanos, isoexanos, isoeptanos, e outras isoparafinas mais altas podem ser também usadas no processo da presente invenção. A economia e a disponibilidade são os acionadores principais da seleção de isoparafinas. Isoparafinas mais leves tendo a ser menos dispendiosas e mais disponíveis devido a seu valor de mistura de gasolina mais baixo (devido a sua pressão de vapor relativamente alta). Misturas de isoparafinas leves podem ser também usadas na presente invenção. Misturas, tais que isoparafinas C<sub>4-5</sub> podem ser também usadas e podem ser vantajosas devido a custos de separação reduzidos. A corrente de alimentação de isoparafinas pode também conter diluentes, tais que as parafinas normais. Isto pode constituir uma redução de custo por meio da redução do custo de separação de isoparafinas a partir daqueles parafinas de ebulição próxima. As parafinas normais tendem a ser diluentes não- reativos no processo da presente invenção.

Em uma modalidade opcional da presente invenção, o oligômero alquilado resultante produzido na presente invenção pode ser hidrogenado de modo a diminuir, ainda mais, a concentração de olefinas e, deste modo, o Número de Bromo. Após a hidrogenação, o componente lubrificante ou o óleo base possui um Número de Bromo inferior a 0,8, de modo preferido inferior a 0,5, de modo mais preferido inferior a 0,3, e de

modo ainda mais preferido inferior a 0,2.

De modo a alcançar um alto grau de capeamento (alquilação) do produto, é usado um excesso de isoparafina. A razão molar de parafina para olefina é, de modo geral, de pelo menos 1,1:1, de modo preferido de pelo menos 5:1, de modo ainda mais preferido de pelo menos 8:1, e de modo ainda mais preferido de pelo menos 10:1. Outras técnicas podem ser usadas para que seja alcançada a alta razão molar de parafina para olefina aparente desejada; tal como o uso de um processo de vários estágios, com a adição de reagentes entre os estágios. Tais técnicas conhecidas na técnica podem ser usadas para que sejam alcançadas altas razões molares aparente de isoparafina para olefina. Isto pode auxiliar a evitar a oligomerização da olefina, e de modo a alcançar um alto grau de capeamento (alquilação) quando desejado. A injeção entre os estágios de reagentes é ensinada na Patente US 5. 149. 894, que é incorporada a esta, a título referencial, em sua totalidade.

As condições de oligomerização para o processo da presente invenção incluem uma temperatura de a partir de cerca de 0 a cerca de 150°C, de modo preferido a partir de cerca de 10 a cerca de 100°C, de modo mais preferido a partir de cerca de 0 a cerca de 50.

As condições de alquilação para o processo da presente invenção incluem uma temperatura de a partir de cerca de 15 a cerca de 200 °C, de modo preferido de cerca de 20 a cerca de 150 °C, e de modo ainda mais preferido a partir de cerca de 25 a cerca de 100, e de modo ainda mais preferido a partir de 50 a 100°C .

Em resumo, os benefícios potenciais do processo e da composição da presente invenção incluem:

- custo de capital reduzido para o hidrotreamento/hidroacabamento
- custo operacional mais baixo devido ao hidrogênio reduzido e a requerimentos de hidrogenação extensivos

- uso potencial do mesmo catalisador líquido iônico para os estágios de oligomerização e alquilação

- características de ramificação aperfeiçoadas do produto

- peso molecular total aumentado do produto

5           • incorporação de alimentação de baixo custo (isoparafinas) de modo a aumentar o rendimento de componentes de lubrificante ou combustível destilado de alto valor

- produção de um componente de combustível destilado, óleo base ou componente de lubrificante tendo propriedades de alto valor, únicas

10

## EXEMPLOS

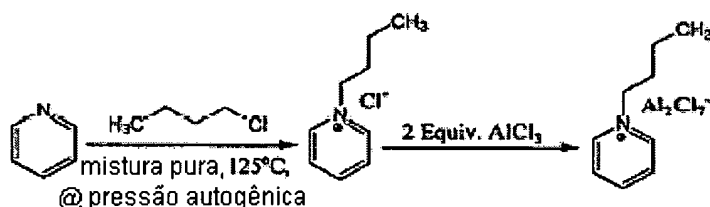
### Exemplo 1:

#### Preparação de Líquido iônico de Cloroaluminato de 1-Butil-piridínio fresco

15           Cloroaluminato de 1-butil-piridínio é um líquido iônico em temperatura ambiente, preparado pela mistura de cloreto de 1-butil-piridínio puro (um sólido) com tricloreto de alumínio sólido puro, em uma atmosfera inerte. As sínteses de cloreto de 1-butil-piridínio e do cloroaluminato de 1-butil-piridínio correspondente são descritas abaixo. Em uma autoclave forrada de Teflon de 2 litros, 400 g (5,05 mol) de piridina anidra (99,9% pura, 20           adquirida de Aldrich) foram misturados com 650 g (7 mol) de 1-clorobutano (99,5% puro, adquirido de Aldrich). A mistura pura foi vedada e deixada em agitação a 125°C, sob pressão autogênica, durante a noite. Após o resfriamento da autoclave e sua ventilação, a mistura da reação foi diluída e dissolvida em clorofórmio e transferida a um frasco de fundo redondo de três 25           litros. A concentração da mistura da reação, sob pressão reduzida, em um evaporador rotativo (em um banho de água quente), para remover o cloreto em excesso, a piridina não- reagida e o solvente clorofórmio forneceu um produto sólido. A purificação do produto foi executada através da dissolução dos sólidos obtidos em acetona quente e a precipitação do produto puro

através do resfriamento e adição de éter dietílico. A filtração e a secagem sob vácuo e calor em um evaporador rotativo forneceu 750 g (88% de rendimento) do produto desejado como um sólido brilhante bege. RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  foram ideais para o cloreto de 1-butil-piridínio desejado e não foi observada a presença de impurezas através de análise de RMN.

Cloroaluminato de 1-butil-piridínio foi preparado através da mistura lenta de cloreto de 1-butil-piridínio seco e de cloreto de alumínio anidro ( $\text{AlCl}_3$ ) de acordo com o procedimento que se segue. O cloreto de 1-butil-piridínio (preparado como acima descrito) foi secado sob vácuo a  $80^\circ\text{C}$  durante 48 horas, de modo a eliminar a água residual. (cloreto de 1-butil-piridínio é higroscópico e absorve prontamente água a partir da exposição ao ar). Quinhentos gramas (2,91 mol) do cloreto de 1-butil-piridínio seco foram transferidos a um béquer de 2 litros, em uma atmosfera de nitrogênio, em uma caixa de luvas. Então, 777,4 g (5,83 mol) de  $\text{AlCl}_3$  em pó anidro (99,99% de Aldrich) foram adicionados em pequenas porções (enquanto sob agitação) de modo a controlar a temperatura da reação altamente exotérmica. Uma vez adicionado todo o  $\text{AlCl}_3$ , o líquido similar a âmbar resultante foi deixado em agitação branda, durante a noite, na caixa de luvas. O líquido foi então filtrado de modo a remover qualquer  $\text{AlCl}_3$  não-dissolvido. O cloroaluminato de 1-butil-piridínio ácido resultante foi usado como o catalisador para os Exemplos no Presente Pedido.



## Exemplo 2

### Alquilação de Oligômeros de 1-Deceno

A oligomerização de 1-deceno e a alquilação do oligômero foram executados de acordo com os procedimentos abaixo descritos. Em uma autoclave de  $300\text{ cm}^3$ , equipada com um agitador aéreo, 100 g de 1-deceno

foram misturados com 20 g de cloroaluminato de 1-metil-tributil amônio. Uma pequena quantidade de HCl (0,35 g) foi introduzida na mistura como um promotor e a mistura da reação foi aquecida a 50°C, sob agitação vigorosa, durante 1 hora. Então, a agitação foi interrompida e a reação foi resfriada à temperatura ambiente e deixada sedimentar. A camada orgânica (insolúvel no líquido iônico) foi decantada e lavada com KOH 0,1 N. A camada orgânica foi separada e secada com MgSO<sub>4</sub> anidro. A substância oleosa incolor foi analisada por SIMDIST. O produto oligomérico possuía um Número de Bromo de 7,9. A Tabela 1 apresenta a análise de SIMDIST dos produtos de oligomerização.

As alquilações dos oligômeros de 1-deceno com isobutano em cloroaluminato de 1-butilpiridínio e em líquidos iônicos de cloroaluminato de metil-tributil amônio (TBMA) foram efetuadas de acordo com os procedimentos abaixo descritos. Em uma autoclave de 300 cm<sup>3</sup>, equipada com um agitador aéreo, 26 g do oligômero e 102 g de isobutano, foram adicionados a 21 g de líquido iônico de cloroaluminato de metil-tributil-amônio. A esta mistura, foram adicionados 0,3 g de gás de HCl e a reação foi aquecida a 50°C, durante 1 hora, enquanto sob agitação a > 1000 rpm. Então, a reação foi interrompida e os produtos foram coletados em um procedimento similar ao acima descrito para a reação de oligomerização. Os produtos coletados, óleo incolor, apresentaram um Número de Bromo de 3,2. A Tabela 1 apresenta a análise de Destilação Simulada (SIMDIST) dos produtos de alquiação de oligômero.

A alquiação de oligômeros de 1-deceno foi repetida usando o mesmo procedimento que acima descrito, mas cloroaluminato de 1-butilpiridínio foi usado em lugar de cloroaluminato de metil-tributil-amônio como o sistema de catalisador líquido iônico. A alquiação do oligômero em butilpiridínio forneceu um produto com um índice de bromo de 2,7. Os dados de Destilação Simulados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1

SIMDIST TBP(% em peso)	Oligômeros de 1-Deceno °F (-17,22°C)	Alquilação de oligômeros de 1-Deceno de cloroaluminato de 1- butilpiridínio	Alquilação de Oligômeros em 1-Deceno em TBMA
TBP@0.5	330	298	296
TBP@5	608	341	350
TBP@10	764	574	541
TBP@15	789	644	630
TBP@20	856	780	756
TBP@30	944	876	854
TBP@40	1018	970	960
TBP@50	1053	1051	1050
TBP@60	1140	1114	1118
TBP@70	1192	1167	1173
TBP@80	1250	1213	1220
TBP@90	1311	1263	1268
TBP@95	1340	1287	1291
TBP@99,5	1371	1312	1315

A alquilação de oligômeros de 1-deceno com isobutano resulta em produtos, que possuem olefinicidade muito reduzida. Os oligômeros alquilados parecem também possuir quantidades aumentadas de frações de baixo ponto de ebulição em poucos pontos percentuais. O aumento nas frações de baixo ponto de ebulição se deve, possivelmente, à ramificação introduzida através da alquilação, e talvez a algumas atividade de craqueamento. Parece, no entanto, que a alquilação de oligômeros olefinicos, quer ela seja uma oligomerização alquilação simultânea, ou uma oligomerização seguida por alquilação, conduz claramente a lubrificantes ou a misturas de combustível de qualidade mais elevada.

A oligomerização de olefinas, seguida pela alquilação de intermediários oligoméricos com uma isoparafina constitui uma alternativa para a produção de lubrificantes ou combustíveis de alta qualidade. Os oligômeros de olefina exibem boas propriedades lubrificantes físicas. Além disso, a introdução de ramificação nos oligômeros através de alquilação com as isoparafinas apropriadas aumenta as propriedades químicas dos produtos finais através da redução da olefinicidade dos oligômeros, e, deste modo, produz produtos quimicamente e termicamente mais estáveis.

### Exemplo 3

#### **Oligomerização de 1-Deceno em Líquidos Iônicos na Presença de Iso-Butano**

A oligomerização de 1-deceno foi executada em cloroaluminato de 1-butil-piridínio ácido, na presença de 10 mol% de isobutano. A reação foi executada a presença de HCl como um promotor. O procedimento abaixo descreve, de modo geral, o processo. A 42 g de cloroaluminato de 1-butil- piridínio em uma autoclave de 300 cm<sup>3</sup>, ajustada a um agitador aéreo, 101 g de 1-deceno e 4,6 g de isobutano foram adicionados e a autoclave foi vedada. Então, 0,4 g de HCl foram introduzidos e a agitação foi iniciada. A reação foi aquecida a 50° C. A reação foi exotérmica e a temperatura pulou rapidamente para 88° C . A temperatura, em poucos minutos, retrocedeu para 44°C e foi levada a 50°C e a reação foi vigorosamente agitada a cerca de 1200 rpm, durante uma hora, em pressão autogênica (~ pressão atmosférica neste caso). Então a agitação foi interrompida e a reação foi resfriada à temperatura ambiente. Foi deixado com que o conteúdo fosse sedimentado e a camada orgânica (imiscível no líquido iônico) foi decantada e lavada em solução aquosa de KOH 0, 1N. O óleo incolor foi analisado com destilação simulada e análise de bromo. O Número de Bromo foi de 2,6 . O Número de Bromo é muito menor do que aquele usualmente observado para a oligomerização de 1-deceno na ausência de isobutano. O Número de Bromo para a oligomerização de 1-deceno, na ausência de iC<sub>4</sub>, está na faixa de 7,5- 7,9, com base no catalisador, período de tempo de contato, e quantidades de catalisador usadas na reação de oligomerização.

A Tabela 2 compara os Números de Bromo do 1-deceno de partida, dos produtos de oligomerização de 1-deceno na presença de iC<sub>4</sub>, produtos de oligomerização de 1-deceno sem iC<sub>4</sub> e os produtos de alquilação de 1-deceno com iC<sub>4</sub> em excesso.

**Tabela 2**

Material	1-Deceno	Oligomerização-alquilação de 1-Deceno com 10 mol % de $iC_4$	Produtos de Oligomerização de 1-Deceno/ N $iC_4$	Oligômeros de 1-deceno alquilados
Número de bromo	114	2,6	7,9	2,8

Os dados acima sugerem que a química pode ser executada ou através de alquilação dos oligômeros in situ (em que isoparafinas são introduzidas no reator de oligomerização) em um processo em dois estágios, que compreende a oligomerização de uma olefina, seguida pela alquilação dos intermediários oligoméricos. Embora ambos os processos forneçam produtos que são similares ou próximos em propriedades, o processo em dois estágios permite mais espaço para a adaptação do produto através de adaptação simples e de ajuste de cada reação independentemente uma da outra.

#### **Exemplo 4:**

#### **Oligomerização de uma Mistura de Alfa Olefinas na Presença de Iso-Butano**

Uma mistura a 1: 1: 1 de 1-hexeno: 1-octeno: 1-deceno foi oligomerizada na presença de isobutano, nas condições de reação descritas precedentemente para a oligomerização de 1-deceno na presença de isobutano (100 g de olefinas, 20 g de catalisador IL, 0,25 g de HCl como catalisador, 50°C, pressão autogênica, 1 hora). Os produtos foram separados do catalisador IL, e a camada de IL foi enxaguada com hexano, que foi decantado e adicionado aos produtos. Os produtos e a lavagem de hexano foram tratados com NaOH 0,1 N de modo a remover qualquer  $AlCl_3$  residual. As camadas orgânicas foram coletadas e secadas com  $MgSO_4$  anidro. A concentração (em um evaporador rotativo em pressão reduzida, em um banho de água a ~70 graus °C) forneceu o produto oligomérico como óleos amarelos viscosos. A Tabela 3 abaixo apresenta a Destilação Simulada, a viscosidade, e os dados de ponto de fluidez e de ponto de turvação dos produtos oligoméricos alquilados na mistura olefínica, na presença de isobutano.

Tabela 3

SIMDIST TBP (% em peso)	Oligômeros de C <sub>6</sub> <sup>=</sup> , C <sub>8</sub> <sup>=</sup> , C <sub>10</sub> <sup>=</sup> W/ iC <sub>4</sub> °F (-17,22°C)
TBP @0,5	313
TBP @5	450
TBP @10	599
TBP @15	734
TBP @20	831
TBP @30	953
TBP @40	1033
TBP @50	1096
TBP @60	1157
TBP @70	1220
TBP @80	1284
TBP @90	1332
TBP @95	1357
TBP @99,5	1384
Propriedades Físicas :	
VI	140
VIS @ 100	7,34 CST
VIS @ 40	42 CST
Ponto de fluidez	-54 °C
Ponto de Turvação	<-52 °C
# Bromo	3,1

**Exemplo 5:****Oligomerização de 1-Deceno em Líquidos iônicos na Presença de Concentrações de iso- Butano variáveis**

5 O oligomerização de 1-deceno foi executada em cloroaluminato de 1-butil- piridínio ácido, na presença de um % molar variável de isobutano. A reação foi executada na presença de HCl como um promotor (co-catalisador). O procedimento abaixo descreve, de um modo

10 geral, o processo. A 42 g de cloroaluminato de 1-butil-piridínio em uma autoclave de 300 mm equipada com um agitador aéreo, 101 g de 1-deceno e 4,65 g de isobutano foram adicionados, e a autoclave foi vedada. Então, de 0,2- 0,5 g de HCl foram introduzidos no reator, e então, a agitação foi iniciada. A reação é exotérmica e a temperatura pulou rapidamente para 88° C. A temperatura caiu rapidamente para o meio de 40 e foi colocada

15 novamente em 50°C, e foi mantida em torno de 50°C durante o restante do

período de tempo de reação. A reação foi vigorosamente agitada durante cerca de uma hora na pressão autogênica. A agitação foi interrompida, e a reação foi resfriada à temperatura ambiente. Foi deixado com que o conteúdo fosse sedimentado e a camada orgânica (imiscível no líquido iônico) foi decantada e foi lavada com solução aquosa de KOH 0,1 N. Os óleos recuperados foram caracterizados com destilação simulada, análise de bromo, viscosidade, índices de viscosidade e pontos de derramamento e de turvação.

A Tabela 4 abaixo apresenta as propriedades dos óleos resultantes de diferentes razões de 1-deceno/ isobutano. Todas as reações foram processadas durante aproximadamente 1 hora, a 50°C, na presença de 20 g de catalisador líquido iônico.

Tabela 4

SIMDIST TBP (% em peso) °F(-17,22°C)	$C_{10}^=/iC_4=0,8$	$C_{10}^=/iC_4=1$	$C_{10}^=/iC_4=4$	$C_{10}^=/iC_4=5,5$	$C_{10}^=/iC_4=9$
TBP @0,5	301	311	322	329	331
TBP @5	340	382	539	605	611
TBP @10	440	453,	663	746	775
TBP @20	612	683	792	836	896
TBP @30	798	842	894	928	986
TBP @40	931	970	963	999	1054
TBP @50	1031	1041	1007	1059	1105
TBP @60	1098	1099	1067	1107	1148
TBP @70	1155	1,154	1120	1154	1187
TBP @80	1206	1205	1176	1200	1228
TBP @90	1258	1260	1242	1252	1278
TBP @95	1284	1290	1281	1282	1305
TBP @99,5	1311	1326	1324	1313	1335

Os dados apresentados na Tabela 4 indicam claramente que a quantidade de isobutano adicionada à reação influencia a faixa de ebulição dos óleos produzidos. Como mostrado na Tabela 4, existe mais isobutano na reação nas frações de ebulição inferiores em concentração mais alta na reação. Isto indica que mais alquilação está participando na reação quando mais isobutano está presente. Quando mais isobutano está presente, ocorre mais alquilação, e alquilação de 1-deceno com  $iC_4$  para produzir  $C_{14}$  e a alquilação de dímero de deceno para produzir  $C_{24}$  irá prevalecer mais do que em

concentrações mais baixas de isobutano. Portanto, o grau de ramificação e de oligomerização pode ser ajustado através da seleção de olefinas, isoparafinas, razões de olefina /isoparafina, período de tempo de contato e as condições de reação.

5 Os oligômeros alquilados não mais farão parte na oligomerização posterior devido ao “capeamento” de seus sítios olefinicos, e a cadeia oligomérica final será talvez mais curta do que os produtos oligoméricos normais, mas com mais ramificação.

10 Embora a via de oligomerização seja o mecanismo dominante, está muito claro que a alquilação de 1-deceno e de seus oligômeros com isobutano faz parte da química.

A Tabela 5 abaixo compara as propriedades físicas dos produtos obtidos a partir de reação da Tabela 4.

Tabela 5

	$C_{10}^= / iC_4=0,8$	$C_{10}^= / iC_4=1$	$C_{10}^= / iC_4=4$	$C_{10}^= / iC_4=5,5$	$C_{10}^= / iC_4=9$
IV	145	171	148	190	150
VIS @ 100	9,84	7,507	9,73	7,27	11,14
VIS @ 40	61,27	37,7	59,63	33,5	70,21
Ponto de fluidez	-42	-42		-44	-52
Ponto de turvação	-63	-64		-69	-28
Número de Bromo	3,1	0,79	2,2	3,8	6,1

15 A corrida de oligomerização/ alquilação @ uma razão de 1-deceno/ $iC_4$  de 5,5 foi repetida , várias vezes, nas mesmas razões e condições de alimentação. A viscosidade @100 nas amostras repetidas estava em uma faixa de 6,9 –11, 2. O IV estava na faixa de 156 – 172. Todas as amostras repetidas continham baixas frações de ebulição (abaixo de 775 °F) (412 °C) na  
 20 faixa de 10% - 15%. A fração de baixo ponto de ebulição parece influenciar o IV.

Os Números de Bromo apresentados na Tabela 5 são muito inferiores àqueles usualmente observados para a oligomerização de 1-deceno

na ausência de isobutano. O Número de Bromo para a oligomerização de 1-deceno na ausência de  $iC_4$  está na faixa de 7,5-7,9 com base no catalisador, período de tempo de contato e quantidades de catalisador usadas na reação de oligomerização. A Tabela 6 abaixo compara a análise do Número de Bromo de 1-deceno, a oligomerização simultânea e a alquilação de 1-deceno, apenas produtos de oligomerização de 1-deceno, e os oligômeros alquilados (oligomerização seguida por alquilação). Através da observação destes valores, é possível verificar o papel da incorporação de isobutano na olefinicidade dos produtos finais.

10

Tabela 6

Material•	1-Deceno	Oligomerização com 10 mol% de $iC_4$ (20 mol% de $iC_4$ )	Oligomerização de 1-deceno •	Oligômeros de 1-deceno alquilados com $iC_4$
Número de Bromo	114	6,1, (2,2)	7,9	2,8

Os dados de número de bromo dos produtos oligoméricos alquilados e os produtos de oligomerização/ alquilação simultânea são muito comparáveis quando concentrações mais elevadas de  $iC_4$  são incluídas na reação.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um combustível ou componente de lubrificante, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

5 a. passar uma corrente de alimentação compreendendo uma ou mais olefinas para uma zona de oligomerização de líquido iônico, em condições de oligomerização;

b. recuperar um intermediário olefínico oligomerizado da zona de oligomerização de líquido iônico;

10 c. passar o intermediário olefínico oligomerizado e uma isoparafina para uma zona de alquilação de líquido iônico que compreende um líquido iônico de cloroaluminato ácido, em condições de alquilação; e,

15 d. recuperar um efluente a partir da zona de alquilação de líquido iônico que compreende um produto oligomérico alquilado, onde o produto oligomérico alquilado tem um TBP @ 50 (% em peso) de pelo menos 537°C por Destilação Simulada.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a zona de alquilação de líquido iônico compreende ainda um ácido de Brønsted.

20 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto oligomérico alquilado é usado como um combustível ou como uma mistura de combustível.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto oligomérico alquilado é usado como um óleo de base lubrificante ou uma base de lubrificante.

25 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão molar do intermediário olefínico oligomerizado para isoparafina é de pelo menos 0,5.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto oligomérico alquilado possui um Número de Bromo inferior

a 2,7.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto oligomérico alquilado possui um Número de Bromo inferior a 4.

5 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto oligomérico alquilado possui um Número de Bromo inferior a 3.

10 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a isoparafina é selecionada a partir do grupo, que consiste de isobutano, isopentano, e de uma mistura que compreende isobutano e isopentano.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto oligomérico alquilado é submetido à hidrogenação de modo a produzir um óleo de base lubrificante com um baixo teor de olefina.

15 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o óleo de base lubrificante com baixo teor de olefina possui um Número de Bromo inferior a 0,2 pela ASTM D 1159.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação, que compreende uma ou mais olefinas, compreende pelo menos uma alfa olefina.

20 13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação, que compreende uma ou mais olefinas, compreende pelo menos 50 mol% de uma espécie de alfa olefina única.

25 14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação, que compreende uma ou mais olefinas, compreende uma mistura de alfa olefinas.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto oligomérico alquilado é submetido à hidrogenação, de modo a formar um oligômero alquilado com um baixo teor de olefina.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo

fato de que o oligômero alquilado com baixo teor de olefina possui um Número de Bromo inferior a 0,2, conforme medido pela ASTM D 1159.

5 17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a zona de oligomerização de líquido iônico compreende um catalisador de líquido iônico de cloroaluminato.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a zona de oligomerização de líquido iônico compreende um primeiro catalisador de líquido iônico e a zona de alquilação de líquido iônico compreende um segundo catalisador de líquido iônico.

10 19. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro e o segundo catalisador de líquido iônico são os mesmos.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a zona de alquilação de líquido iônico compreende ainda um ácido de Brønsted.

15 21. Processo para a produção de um combustível ou componente de lubrificante, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

a. passar uma corrente de alimentação compreendendo uma ou mais olefinas para uma zona de oligomerização de líquido iônico, em condições de oligomerização;

20 b. recuperar um intermediário olefínico oligomerizado da zona de oligomerização de líquido iônico;

c. passar o intermediário olefínico oligomerizado e uma isoparafina para uma zona de alquilação de líquido iônico que compreende um líquido iônico de cloroaluminato ácido que é um líquido iônico de cloroaluminato de metil-tributil amônio, em condições de alquilação; e,

25 d. recuperar um efluente da zona de alquilação de líquido iônico que compreende um produto oligomérico alquilado.

22. Processo para a produção de um componente de lubrificante, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

a. passar uma corrente de alimentação compreendendo uma ou mais olefinas para uma zona de oligomerização de líquido iônico, em condições de oligomerização;

5 b. recuperar um intermediário olefínico oligomerizado da zona de oligomerização de líquido iônico;

c. passar o intermediário olefínico oligomerizado e uma isoparafina para uma zona de alquilação de líquido iônico que compreende um líquido iônico de cloroaluminato ácido, em condições de alquilação; e,

10 d. recuperar um efluente da zona de alquilação de líquido iônico que compreende um produto oligomérico alquilado, onde o produto oligomérico alquilado é usado como um óleo de base lubrificante ou uma base de lubrificante.

23. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que produto oligomérico alquilado tem um TBP @ 50 (% em peso) de pelo menos 591°C por Destilação Simulada.

15 24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 21 ou 22, caracterizado pelo fato de que produto oligomérico alquilado tem um índice de viscosidade (IV) de pelo menos 140.

RESUMO

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL OU COMPONENTE DE LUBRIFICANTE”

Um processo e um método para a produção de um lubrificante superior ou componente de combustível destilado através da oligomerização de uma mistura, que compreende olefinas, de modo a formar um oligômero, e a alquilação do oligômero com isoparafinas para produzir um oligômero de olefina alquilado (“capeado”), de modo preferido usando um sistema de catalisador de líquido iônico de cloroaluminato ácido. De modo preferido, o sistema de catalisador de líquido iônico compreende um ácido de Brønsted.