

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

(21) **PI0619740-0 A2**

(22) Data de Depósito: 12/12/2006
(43) Data da Publicação: 11/10/2011
(RPI 2127)



(51) Int.Cl.:
C10M 105/00
C10M 105/02
C10M 105/04
C10M 109/00
C10M 177/00
C10G 3/00
C07C 1/207
C10M 109/02
C10N 20/02
C10N 70/00

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

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2005 FI 20055665,
12/12/2005 US 60/749,035

(73) Titular(es): Neste Oil Oyj

(72) Inventor(es): Eija Koivusalmi, Ilkka Kilpeläinen, Jorma Matikainen, Pirkko Karhunen

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

(86) Pedido Internacional: PCT FI2006050550 de 12/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/068797 de
21/06/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUZIR UM COMPONENTE DE HIDROCARBONETO RAMIFICADO. A presente invenção refere-se a um processo para produzir óleo-base de hidrocarboneto de alta qualidade particularmente de origem biológica. O processo da invenção compreende etapas de condensação, hidroxidação e isomerização de aldol. Os aldeídos e/ou cetonas, de preferência, de origem biológica são usados como a matéria-prima.



PI0619740-0

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

CAMPO DA TÉCNICA

5 A presente invenção refere-se a um processo para produzir um componente de hidrocarboneto, e particularmente um processo para produzir um componente de hidrocarboneto saturado ramificado de alta qualidade de origem biológica que será usado como um novo tipo de óleo-base. O processo que compreende a condensação, hidroxidação e isomerização de aldol utiliza matéria-prima, que se origina, de preferência, de material em
10 bruto de origem biológica, eventualmente derivado de óleos vegetais, gorduras animais, ceras naturais e carboidratos. Também, materiais sintéticos correspondentes e combinações desses podem ser usados como matéria-prima.

15 TÉCNICA ANTERIOR

 Os óleos-base são comumente usados para a produção de lubrificantes, tais como, óleos lubrificantes para automóveis, lubrificantes industriais e graxas lubrificantes. Esses também são usados como óleos de processo, óleos brancos e óleos para processamento de metal. Os lubrificantes acabados consistem em dois componentes gerais, óleo-base lubrificante e
20 aditivos. O óleo-base lubrificante é o constituinte principal nestes lubrificantes acabados e contribui significativamente com as propriedades do lubrificante acabado. Em geral, poucos óleos-base lubrificantes são usados para fabricar uma grande variedade de lubrificantes acabados ao variar as misturas de óleos-base lubrificantes individuais e aditivos individuais.
25

 Os óleos-base de acordo com a classificação de American Petroleum Institute (API) do Grupo III ou IV são usados em lubrificantes de alta qualidade. A classificação de API do óleo-base é mostrada na seguinte Tabela 1.

Tabela 1. classificação de API do óleo-base

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

Os óleos do Grupo III são óleos-base com índices de viscosidade muito altos (VHVI), produzidos por métodos modernos de óleo bruto por hidrocrackeamento, seguido por isomerização das parafinas lineares cerosas para obter parafinas ramificadas. Os óleos do Grupo III também incluem óleos-base produzidos a partir de parafinas Slack Wax de óleos minerais, e de ceras obtidas por síntese de Fischer-Tropsch (ceras GTL), por exemplo, de gás carvão ou natural que utiliza técnicas de isomerização correspondentes. Os óleos do Grupo IV são polialfaolefinas sintéticas (PAO). Uma classificação similar também é usada por ATIEL (Association Technique de l'Industrie Europeenne des Lubrifiants, ou Technical Association of the European Lubricants Industry), sendo que a dita classificação também compreende o Grupo VI: Poliolefinas internas (PIO). Além da classificação oficial, o Grupo II+ também é comumente usado nesse campo, esse grupo que compreende óleos-base saturados e não-sulfurosos possui índices de viscosidade maiores que 110, porém abaixo de 120. Nessas classificações os hidrocarbonetos saturados incluem compostos parafínicos e naftênicos, porém não aromáticos.

Uma definição de estoques-base também está disponível de acordo com API 1509 como: "Um estoque-base é um componente lubrificante que é produzido por um único fabricante com as mesmas especificações (independente da fonte de alimentação ou localização do fabricante); que satisfaz a mesma especificação do fabricante; e que é identificado por uma única fórmula, número de identificação do produto, ou ambos. Os estoques-base podem ser fabricados utilizando uma variedade de processos diferentes". Óleo-base é o estoque-base ou mistura de estoques-base usada em

óleos licenciados por API. Os tipos de estoque-base típicos são 1) Óleo mineral (parafínico, naftênico, aromático), 2) Sintético (polialfaolefinas, aromáticos alquilados, diésteres, poliol ésteres, polialquileno glicóis, ésteres de fosfato e silicones) e 3) Óleo vegetal.

5 Durante muito tempo, especialmente a indústria automotiva requereu lubrificantes e, assim, óleos-base com propriedades técnicas aprimoradas. De modo crescente, as especificações para lubrificantes acabados requerem produtos com propriedades excelentes de baixa temperatura, alta estabilidade de oxidação e baixa volatilidade. Geralmente, os óleos-base
10 lubrificantes são óleos-base que possuem viscosidade cinemática de cerca de 3 cSt ou mais a 100°C (KV100); ponto de fluidez (PP) de cerca de -12°C ou menos; e índice de viscosidade (VI) de cerca de 100 ou mais. Em geral, os óleos-base lubrificantes devem possuir volatilidade de Noack menor que os óleos neutros leves do Grupo I ou Grupo II convencionais atuais.

15 Não é mais possível produzir lubrificantes que cumprem com as especificações mais exigentes dos fabricantes de carro a partir de óleos minerais convencionais. Tipicamente, os óleos minerais contêm geralmente concentrações muito altas de compostos aromáticos, enxofre e nitrogênio, e adicionalmente, esses também possuem uma alta volatilidade e um índice
20 de viscosidade moderado, ou seja, dependência viscosidade-temperatura. Ademais, a resposta de óleos minerais a aditivos antioxidantes é geralmente baixa. Os óleos-base sintéticos e autodenominados semi-sintéticos exercem uma função progressivamente importante especialmente em lubrificantes automotivos, tais como, em óleos de motor e engrenagem. Um desenvolvi-
25 mento similar pode ser observado em lubrificantes industriais. A vida útil de lubrificantes é desejavelmente a mais longa possível, assim, evitando trocas freqüentes de óleo pelo usuário, e adicionalmente, permite intervalos de manutenção prolongados de veículos, por exemplo, em transporte comercial. Na década passada, intervalos de troca de óleo de motor para carros de
30 passeio aumentaram cinco vezes, sendo na melhor das hipóteses 50.000 km. Para veículos pesados, os intervalos de troca de óleo de motor já estão agora no nível de 100.000 km.

A produção de lubrificantes é influenciada pela "Abordagem de Ciclo de Vida" (LCA) progressivamente comum que se refere a fatores ambientais, de saúde e segurança do produto. O objetivo com a LCA é o de obter um tempo de vida útil mais longo do produto, e desvantagens mínimas aos ambientes, associadas com a produção, uso, manipulação e descarte do produto. Intervalos de troca de óleo mais longos de óleos-base de alta qualidade resultam em consumo reduzido de matérias-primas à base de óleo bruto mineral não-renovável e quantidades menores de produtos perigosos de dejetos de óleo.

Além das demandas de tecnologia de motor e produção de óleo-base, também exigências ambientais rígidas instruem a indústria a desenvolver óleos-base mais sofisticados. Combustíveis e óleos-base isentos de enxofre são requeridos para obter efeito total de tecnologias antipoluição novas e eficazes em veículos modernos e eliminar emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e partículas voláteis, bem como para obter atingir uma redução direta de dióxido de enxofre em gases de escape. A União Européia decidiu que esses combustíveis devem estar disponíveis no mercado a partir de 2005 e esses devem ser a única forma à venda a partir de 2009. Os óleos-base de óleo mineral convencionais contêm enxofre, nitrogênio, compostos aromáticos, e também tipicamente compostos voláteis. Esses são menos adequados para motores novos e, assim, também ambientalmente mais prejudiciais do que óleos-base mais novos isentos enxofre e aromático.

Hoje em dia, o uso de óleos reciclados e matérias-primas renováveis na produção de lubrificantes é frequentemente um objeto de interesse. O uso de matérias-primas renováveis de origem biológica em vez de matérias-primas fósseis não-renováveis para produzir componentes de hidrocarboneto é desejável, pois as matérias-primas fósseis são esgotáveis e seu efeito sobre o ambiente é prejudicial. Problemas associados com óleos reciclados incluem etapas de purificação e re-processamento complicadas para obter óleos-base com alta qualidade. Ademais, o desenvolvimento de um sistema logístico de reciclagem funcional e extensivo é dispendioso.

Por enquanto, apenas ésteres são usados em lubrificantes de origem renovável e biológica. O uso de ésteres é limitado a poucas aplicações especiais, tais como, óleos para lubrificantes de compressor de refrigeração, óleos bioidráulicos e óleos de processamento de metal. Em lubrificantes automotivos e industriais normais, esses são usados principalmente em escala aditiva. Os altos preços também limitam o uso de ésteres. Ademais, os ésteres usados em formulações de óleo para motor não são intercambiáveis com outros ésteres sem realizar novos testes de motor, mesmo em casos onde a composição química do éster substituinte é, a princípio, similar. De preferência, os óleos-base que consistem em estrutura de hidrocarboneto puro são parcialmente intercambiáveis uns com os outros. Também há alguns problemas técnicos associados com ésteres. Como os compostos polares, os ésteres são submetidos a uma tendência maior de intumescimento na vedação do que os hidrocarbonetos puros. Isso gerou muitos problemas com relação a elastômeros em aplicações hidráulicas. Ademais, os óleos-base de éster são hidrolisados mais facilmente produzindo ácidos, que sucessivamente, causam corrosão em sistemas lubrificantes. Ademais, uma desvantagem ainda maior de ésteres é que os aditivos que desenvolveram óleos-base de hidrocarboneto não-polares não são eficazes para óleos-base de éster.

Os processos para produzir aldeídos insaturados e ramificados que possuem cadeias de hidrocarboneto mais longas estão disponíveis começando por aldeídos e cetonas que utilizam reação de condensação de aldol. A reação procede através da condensação de aldol para obter hidróxi aldeído, ou hidróxi cetona, seguido por clivagem de água que produz aldeído insaturado ou cetona insaturada, dependendo do suprimento. Na reação, tipicamente, catalisadores básicos são usados a uma temperatura de 80 a 400°C. Os catalisadores homogêneos básicos, tais como, NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e metais alcalinos suportados tipo Na/SiO₂ podem ser mencionados como catalisadores heterogêneos, como descrito por Kelly, G.J. et al., Green Chemistry, 2002, 4, 392-399. As resinas de troca iônica que contêm grupos amônio quaternário podem ser usadas como catalisadores apenas quando o

suprimento do baixo número de carbonos for condensado, pois a resina não pode ser usada em altas temperaturas.

Os álcoois graxos podem ser produzidos por hidrogenação tanto de ácidos graxos como ésteres alquila de ácido graxo. Três tipos de unidades de hidrogenação para produzir álcoois a partir de ésteres alquila estão em uso comercial: Hidrogenação em fase gasosa, hidrogenação de leito gotejante e hidrogenação de suspensão. Dessas, as duas primeiras compreendem um catalisador de leito fixo. Em todos os processos, um catalisador que contém cromita de cobre é usado a 200 a 250°C sob uma pressão de 20 a 30 MPa. Os álcoois graxos insaturados são produzidos utilizando catalisadores de cobre-zinco que não contêm cromo. Ademais, os álcoois saturados também podem ser produzidos a 200 a 230°C, sob uma pressão de cerca de 20 MPa utilizando um catalisador de níquel ativado com cromo, ferro ou ródio.

Os aldeídos graxos podem ser produzidos a partir de álcoois graxos ao remover hidrogênio em uma reação de desidrogenação. A reação é oposta à reação de hidrogenação de álcoois, e assim, endotérmica. Na reação de desidrogenação, os catalisadores de hidrogenação correspondentes são usados, porém a temperatura é mais alta, e assim, reações laterais, tais como, craqueamento, isomerização, ciclização e polimerização, são possíveis. Os catalisadores de cromita de cobre suportados são tipicamente usados para produzir aldeídos de álcoois. Em desidrogenação de fase gasosa, tipicamente, temperaturas entre 250 e 400°C e pressões entre 0,1 e 0,5 MPa são usadas. Ademais, é geralmente conhecido que os aldeídos correspondentes podem ser produzidos a partir de álcoois utilizando alumina, sílica-alumina, óxido de háfnio e óxido de zircônio como catalisadores. Os produtos do processo são controlados ao alterar a temperatura do processo. Em baixas temperaturas são obtidos éteres, altas temperaturas fornecem aldeídos, considerando que as olefinas são tipicamente obtidas a 300-350°C.

Os processos para produzir cetonas são conhecidos na técnica onde os grupos funcionais das moléculas de alimentação reagem umas com

as outras formando uma cetona. O número de carbonos da cetona formada é reduzido para um comparado com a soma dos números de carbonos das moléculas de alimentação reagidas. Os metais ou óxidos de metais alcalino-terrosos são usados como catalisadores. EP 591297 descreve um método para produzir uma cetona a partir de ácidos graxos por reação de pirólise utilizando catalisador de óxido de magnésio. EP 0457665 descreve um método para produzir cetonas a partir de triglicerídeos, ácidos graxos, ésteres de ácido graxo, sais de ácido graxo e anidridos de ácido graxo utilizando catalisador de bauxita que contém óxido de ferro.

Aldeídos e cetonas, em vez de origem de ácido graxo, podem ser preparados a partir de carboidratos por hidrólise de ácido de biomassa. Os constituintes principais da biomassa de hemicelulose são pentosanas (C5 carboidratos) e de celulose são hexosanas (C6 carboidratos), que quando hidrolisados produzem C5 açúcares (pentoses) e C6 açúcares (hexoses). Os grupos carboxila em açúcares são principalmente aldeído e apenas poucos são cetonas. Açúcares com 5 carbonos se degradam mais rapidamente do que açúcares com 6 carbonos, e uma forma para reduzir a degradação do açúcar em hidrólise ácida é obter um processo de duas etapas. A primeira etapa é conduzida sob condições brandas de processo para recuperar os açúcares com 5 carbonos enquanto a segunda etapa é conduzida sob condições mais severas para recuperar os açúcares com 6 carbonos. Os açúcares são reagidos, adicionalmente, na presença de um catalisador de ácido mineral para produzir aldeídos ou cetonas correspondentes. Há dois tipos básicos de processos de ácido: diluir o ácido e ácido concentrado, novamente com variações de cada processo. Os processos de diluição de ácido são realizados sob altas temperaturas de 160-300°C e pressão, e possuem tempos de reação na faixa de segundos ou minutos, facilitando o processamento contínuo.

FI 100248 apresenta um processo com duas etapas onde o destilado intermediário é produzido a partir de óleo vegetal por hidrogenação de ácidos carboxílicos ou triglicerídeos do dito óleo vegetal para produzir parafinas normais lineares, seguido por isomerização das ditas n-parafinas para

obter parafinas ramificadas. A hidrogenação foi realizada a uma temperatura que varia de 330 a 450°C, sob uma pressão de mais de 3 MPa e a velocidade espacial horária de líquido (LHSV) é de 0,5 a 5 1/h. A etapa de isomerização foi realizada a 200 a 500°C, sob pressão elevada e LHSV é de 0,1 a 10 1/h.

EP 209997 descreve um processo para produzir óleos-base por isomerização de hidrocarbonetos cerosos derivados de óleo bruto, assim, produzindo baixas quantidades de frações leves. Esse método é usado, por exemplo, para produzir óleos-base do Grupo III dos óleos inferiores de hidrocrackeamento cerosos.

Os materiais de partida de fontes biológicas contêm altas quantidades de oxigênio. No processamento, o oxigênio é convertido em água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Ademais, os materiais de partida de origem biológica geralmente contêm nitrogênio, enxofre e fósforo conhecidos como venenos do catalisador e inibidores de catalisadores de metal nobre. Esses causam vida útil reduzida do catalisador e tornam a regeneração freqüente dos catalisadores necessária. Em processos de óleo-base, parafinas normais são geralmente isomerizadas para obter ramificações na cadeia de hidrocarboneto, sendo que as ditas ramificações aprimoram as propriedades de baixa temperatura. Os catalisadores de metal nobre são usados em processos de isomerização. Esses são muito dispendiosos e altamente sensíveis a venenos do catalisador.

Um processo que utiliza materiais de partida ou intermediários de origem biológica, que contêm heteroátomos, sendo que os ditos materiais de partida são opcionalmente submetidos a etapas de pré-tratamento térmico e/ou químico e/ou físico e/ou mecânico, para produzir óleo-base de alta qualidade não foi descrito até o momento.

Sobre a base dos ensinamentos acima pode ser observado que há a necessidade óbvia de um processo alternativo para produzir componentes de hidrocarboneto saturado ramificado, de preferência, de materiais de partida de origem biológica, sendo que o dito processo contribui para evitar, ou ao menos reduzir substancialmente os problemas associados com as

soluções da técnica anterior.

Também há a necessidade óbvia de óleos-base parafínicos não-polares ramificados que cumprem as exigências de qualidade de óleos-base de alta qualidade, sendo que o dito óleo-base é, de preferência, de origem biológica e têm impactos mais favoráveis sobre o ambiente e de usuários finais do que os óleos-base minerais tradicionais. Ademais, há a necessidade de um processo baseado no uso de matéria-prima renovável, poupando, assim, matérias-primas não-renováveis.

Objetivos da invenção

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

Um objetivo adicional da invenção é um processo para produzir um componente de hidrocarboneto que utiliza materiais de partida de origem biológica.

Outro objetivo da invenção é um processo para produzir óleos-base.

Ainda outro objetivo da invenção é um processo para produzir um novo tipo de óleos-base parafínicos ramificados que não contêm heteroátomos, de materiais de partida de origem biológica.

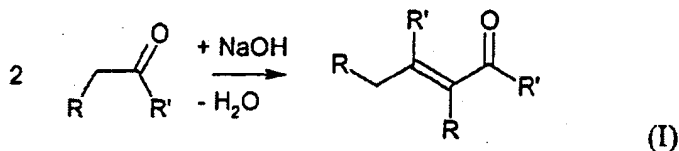
Um objetivo da invenção é, além disso, um óleo-base que cumpre as exigências do API do Grupo III.

As características do processo e óleos-base da invenção são apresentadas nas reivindicações em anexo.

Descrição geral da invenção

O processo da invenção compreende uma etapa de condensação de aldeídos e cetonas. De preferência, os aldeídos e cetonas são derivados de ácidos graxos ou carboidratos. A reação apresentada no esquema I abaixo, onde as moléculas da matéria-prima reagem umas com as outras aumentando, assim, o comprimento da cadeia de carbono do componente ramificado obtido desta maneira. Ademais, o processo da invenção compreende uma etapa de hidroxidação para remover heteroátomos do produto de condensação, e por fim, uma etapa de isomerização para formar

ramificações na estrutura molecular e aperfeiçoar, assim, as propriedades de baixa temperatura do produto parafínico.



onde, R' = H (aldeído) ou C3-C23 (cetona);

e R = C2-C22.

- 5 De preferência, as matérias-primas que se originam de materiais de partida de origem biológica são principalmente usados. Ademais, o processo pode compreender etapas de pré-hidrogenação, acabamento e recirculação do produto.

- 10 A reação de condensação de aldol é usada para aumentar o comprimento da cadeia de hidrocarboneto do fluxo de alimentação para obter um produto que é um composto carbonila monofuncional ramificado insaturado.

Aqui, o composto carbonila se refere a um composto que contém funcionalidade carbonila de aldeídos ou cetonas.

- 15 Aqui, os ácidos graxos se referem a ácidos carboxílicos de origem biológica que possuem números de carbono maiores do que C1.

Os aldeídos e cetonas derivados de ácidos graxos; e aldeídos graxos e cetonas graxas se referem, aqui, a aldeídos e cetonas obtidos de ácidos graxos ou triglicerídeos de origem biológica.

- 20 Aqui, a hidroxidação (HDO) se refere à remoção de oxigênio de um composto por meio de hidrogênio. Água é liberada na reação, e simultaneamente as ligações duplas olefinicas são hidrogenadas e quaisquer compostos de enxofre e nitrogênio são removidos. As reações da etapa de HDO são exotérmicas. Após a etapa de HDO, a estrutura do material de
- 25 partida se tornou parafínica.

Aqui, o óleo-base saturado compreende hidrocarbonetos saturados. O termo "hidrocarbonetos saturados" se refere a compostos parafínicos e naftênicos, porém não a aromáticos. Os compostos parafínicos podem ser tanto ramificados como lineares. Os compostos naftênicos são hidrocarbo-

netos saturados cíclicos, ou cicloparafinas, tipicamente derivadas de ciclo-
pentano ou cicloexano. Um composto naftênico pode compreender uma úni-
ca estrutura de anel (mononafteno) ou duas estruturas de anel isoladas (di-
nafteno isolado), ou duas estruturas de anel fundidas (dinafteno fundido) ou
5 três ou mais estruturas de anel fundidas (naftenos policíclicos ou polinafte-
nos).

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

10 Nesse contexto, as pressões são pressões de calibre relativas à
pressão atmosférica normal.

A classificação do Sistema Periódico dos Elementos é a classifi-
cação IUPAC.

Figura

15 A invenção é agora ilustrada com a figura 1 em anexo sem que
se limite o escopo da invenção às modalidades da dita figura.

Na Figura 1, o fluxo de matéria-prima 2 que compreende aldeí-
dos e/ou cetonas derivados de ácidos graxos ou carboidratos e um fluxo de
hidrogênio 3 são introduzidos em um reator de pré-hidrogenação 20 para a
20 pré-hidrogenação opcional de ligações duplas. No reator de pré-
hidrogenação 20 pode ser adicionada parte da fração de produto mais leve
(102) que será recirculada ou outro fluxo de hidrocarboneto 201 para diluir o
suprimento. O fluxo de diluente 202 compreende o fluxo recirculado 102, ou
o fluxo de hidrocarboneto 201, ou uma mistura desse. A partir do reator de
25 pré-hidrogenação 20, o produto de aldeído e/ou cetona saturado é passado
como fluxo 21 a um reator de condensação de aldol 30. Alternativamente,
outros aldeídos 5, tais como, aldeídos sinteticamente produzidos podem ser
introduzidos no processo tanto separadamente como em combinação com
os aldeídos acima. O composto hidroxí carbonila ou, de preferência, com-
30 posto carbonila-alfa, beta-insaturado obtido como o produto do reator de
condensação de aldol 30 é passado como fluxo 31, considerando que hidro-
gênio é passado como fluxo 3 ao reator de HDO 40. Os componentes não-

condensados na reação de condensação, ainda presentes no fluxo 31, podem ser opcionalmente separados, por exemplo, por destilação em uma unidade de destilação 60, seguido por recirculação como fluxo 61 ao reator de condensação de aldol 30. Os componentes condensados são passados como fluxo 62 ao reator de HDO 40. O produto parafínico ramificado da etapa de HDO é passado como fluxo 41 à remoção 70 para remover impurezas indesejadas. Posteriormente, o fluxo de produto parafínico 71 e fluxo de hidrogênio 3 são introduzidos no reator de hidroisomerização 80, sendo que o dito reator também recebe opcionalmente o diluente 202. Após a hidroisomerização 80, as parafinas ramificadas 81 podem ser opcionalmente submetidas ao acabamento 90 utilizando fluxo de hidrogênio 3, após passar o produto como fluxo 91 a uma unidade de destilação e/ou separação 100. Na unidade de destilação e/ou separação 100 os componentes de produto que fervem em faixas temperatura diferentes e/ou para aplicações especiais, os gases 104, gasolina 101, diesel 102, e óleo-base 103 são separados.

Descrição detalhada da invenção

Foi surpreendentemente verificado agora que os óleos-base de alta qualidade saturados e ramificados são obtidos pelo processo de acordo com a invenção que compreende uma reação de condensação de aldol de aldeídos e/ou cetonas que contêm heteroátomos, uma reação de hidroxigenação, e uma reação de isomerização. No processo da invenção, a reação de condensação de aldol de aldeídos e cetonas, particularmente de origem biológica, pode ser utilizada em combinação com reações de hidroxigenação e isomerização de maneira nova para a produção de óleos-base saturados.

Na etapa da reação de condensação de aldol o comprimento da cadeia de hidrocarboneto da matéria-prima é aumentado de tal modo que apenas as ligações carbono-carbono permaneçam na estrutura básica da molécula. Tal molécula de aldeído ou cetona não é adequada como a própria para óleo-base e, portanto, o oxigênio presente no grupo carbonila deve ser removido, e as propriedades de baixa temperatura devem ser aprimoradas, por exemplo, formando as ramificações na estrutura molecular. Ade-

mais, o processo pode compreender, opcionalmente, uma etapa de pré-hidrogenação, etapas de recirculação e acabamento do produto.

No caso de aldeídos e/ou cetonas, particularmente de origem biológica, são usados como a matéria-prima para produzir óleos-base, é necessário aumentar o comprimento das cadeias de hidrocarboneto para obter moléculas que possuem apenas ligações carbono-carbono na estrutura básica. De acordo com a invenção, isso é obtido ao permitir que aldeídos ou cetonas reajam uns com os outros produzindo, assim, ligações carbono-carbono na molécula. Na estrutura dos produtos da invenção com comprimento de cadeia de hidrocarboneto aumentado, um grupo aldeído é ligado a um grupo $-CH_2-$ no meio da cadeia de hidrocarboneto longa principal. Se cetonas forem utilizadas como suprimento na mesma reação de condensação, haverá quatro cadeias de hidrocarboneto mais longas e um grupo cetona em uma dessas ramificações como mostrado no esquema (I). Também, são possíveis combinações das duas reações descritas. Os aldeídos e cetonas da matéria-prima também podem compreender dois ou mais grupos carbonila funcionais obtendo-se, assim, diversos sítios de ramificação na estrutura do produto.

No processo da invenção, os aldeídos com números de carbonos de C1 a C40, de preferência, aldeídos saturados primários e/ou cetonas com números de carbonos de C3 a C279 são reagidos uns com os outros na etapa de condensação. Através desses meios o comprimento de cadeia de hidrocarboneto da matéria-prima pode ser aumentado e atingir o número de carbonos do óleo-base. Também, os aldeídos e/ou cetonas com cadeias mais curtas podem ser usados permitindo, assim, o aumento do peso molecular do produto por números de carbonos menores do que os números de carbonos típicos de aldeídos graxos que variam de C12 a C24 ou típicos de cetonas que variam de C23 a C47, permitindo a produção de compostos mais leves naqueles compostos de óleo-base. De maneira similar, os aldeídos e/ou cetonas com dois ou mais grupos carbonila funcionais podem ser usados para alongar a cadeia de hidrocarboneto. Os ditos aldeídos com cadeias curtas e/ou com dois ou mais grupos funcionais podem ser sintéticos

e/ou derivados de materiais naturais.

No processo da invenção, os heteroátomos são removidos do produto de reação de condensação de aldol em uma etapa de hidroxidação liberando, assim, oxigênio da carbonila em forma de água. Ademais, quaisquer outros compostos de oxigênio, nitrogênio e enxofre são simultaneamente removidos. Os hidrocarbonetos ramificados saturados que possuem ramificações no meio da cadeia são obtidos como o produto.

O produto (principalmente parafinas) obtido na etapa de hidroxidação é submetido à hidroisomerização. Na hidroisomerização, as cadeias de hidrocarboneto não-ramificadas das moléculas são isomerizadas de modo que essas contenham algumas ramificações mais curtas para aprimorar, assim, as propriedades de baixa temperatura. Após a etapa de hidroisomerização, a estabilidade de oxidação do produto pode ser aprimorada por meio de um tratamento de acabamento opcional. Ademais, uma desparafinação opcional pode ser realizada antes ou após o acabamento.

As parafinas ramificadas com cadeias mais curtas da classe diesel são produzidas como subprodutos no processo.

Matéria-prima

A matéria-prima do processo compreende ao menos um aldeído ou cetona selecionado do grupo que consiste em aldeídos C1-C40, cetonas C3-C79 e hidróxi aldeídos C2-C40 e misturas desses. Os aldeídos e cetonas tanto de origem sintética como biológica, podem ser usados como matérias-primas. Os aldeídos graxos C4-24, cetonas C3-C47 e hidróxi aldeídos C4-C24, de preferência, de origem biológica, opcionalmente submetidos a uma ou mais etapa(s) de purificação e/ou condicionamento da técnica anterior são, de preferência, usados. As etapas de condicionamento incluem, por exemplo, hidrólise para produzir ácidos graxos, transesterificação com um álcool ou ácido, esterificação para produzir ésteres alquila de ácido graxo, redução de ácidos graxos ou ésteres alquila de ácido graxo para obter álcoois, bem como a redução de álcoois para obter aldeídos ou cetonização de ácidos graxos ou ésteres alquila de ácido graxo para obter cetonas.

Os aldeídos e cetonas podem ser produzidos utilizando qualquer

método conhecido na técnica. Os aldeídos e cetonas são, de preferência, produzidos a partir de materiais de partida de origem biológica, derivados de plantas, animais e peixes, e selecionados do grupo que consiste em óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras vegetais, óleos animais, gorduras animais, ceras animais, óleos de peixe, gorduras de peixe e ceras de peixe. Os materiais de partida correspondentes derivados de algas e insetos também são contemplados bem como os materiais de partida derivados de aldeídos e cetonas preparados a partir de carboidratos.

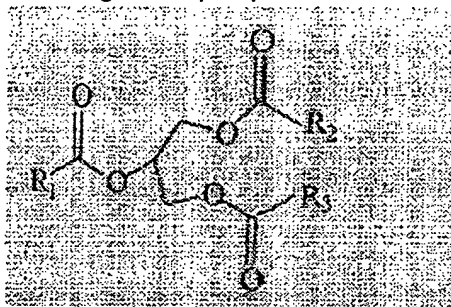
O material de partida de origem biológica é adequadamente selecionado do grupo que consiste em:

- a) gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- b) ácidos graxos livres ou ácidos graxos obtidos por hidrólise, transesterificação de ácido ou reações de pirólise de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, óleos animais, gorduras animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- c) ésteres obtidos por transesterificação de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- d) ésteres alquila de ácido graxo obtidos por esterificação de álcoois com ácidos graxos de origem vegetal, animal e peixe, e
- e) álcoois e aldeídos obtidos como produtos de redução ou hidrogenólise de ácidos graxos livres, ou ácidos graxos de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- f) cetonas obtidas por reação de cetonização dos ácidos graxos livres, ésteres, álcoois ou aldeídos obtidos de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- g) álcoois graxos obtidos por hidrólise, transesterificação e pirólise de ceras de origem biológica, e

h) gorduras e óleos de categoria alimentícia reciclados e para descarte, e gorduras, óleos e ceras obtidas por engenharia genética, e

i) misturas dos ditos materiais de partida.

A unidade estrutural básica típica de óleos de planta e peixe e gorduras animais é um triglicerídeo. O triglicerídeo é um éster de glicerol com três moléculas de ácido graxo que possuem a estrutura abaixo:



em que R1, R2 e R3 representam cadeias de hidrocarboneto C4-C30. Com relação à cadeia de hidrocarboneto, os ditos ácidos graxos são ácidos carboxílicos não-ramificados com cadeias longas. Os comprimentos da cadeia de hidrocarboneto são 18 carbonos (C18). Os ácidos graxos C18 são tipicamente ligados ao grupo hidroxila intermediário de glicerol. Os ácidos graxos ligados aos outros dois grupos hidroxila possuem ainda tipicamente números de carbono, geralmente entre números de carbono C14 e C22.

A composição de ácido graxo do material de partida de origem biológica pode variar consideravelmente entre matérias-primas de fontes diferentes. Embora diversas ligações duplas possam estar presentes nos ácidos graxos, essas são não-conjugadas, porém ao menos uma unidade – CH₂– intermediária está entre elas. Com relação à configuração, as ligações duplas de ácidos graxos naturais são da forma *cis*, sendo que os átomos de hidrogênio estão localizados sobre o mesmo lado da ligação dupla especialmente rígida. À medida que o número das ligações duplas aumenta, essas ficam geralmente localizadas na extremidade livre da cadeia. Os comprimentos das cadeias de hidrocarboneto e números de ligações duplas dependem das várias gorduras vegetais ou animais, óleos ou ceras que servem como a fonte do ácido graxo. As gorduras animais contêm, tipicamente, mais ácidos graxos saturados do que ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos de óleo de peixe contêm altas quantidades de ligações duplas, e o comprimento

médio das cadeias de hidrocarboneto é maior comparado com ácidos graxos de óleo vegetais e gorduras animais.

A composição de ácido graxo do material de partida de origem biológica exerce uma função importante na avaliação da resistência à oxidação, estabilidade térmica e propriedades de baixa temperatura da matéria-prima, e também na administração dos tipos de produtos obtidos pela reação de condensação de aldol. Os componentes insaturados presentes na matéria-prima se submetem à oligomerização e também formam compostos com estruturas de anel, e após a hidrogenação, resultam em mais hidrocarbonetos oligoméricos e hidrocarbonetos com estruturas de anel no produto final.

As ceras são principalmente ácidos graxos esterificados com álcoois que possuem cadeias longas. Ademais, as ceras contêm várias quantidades de parafinas (n-alcenos), cetonas, e dicetonas, álcoois primários e secundários, aldeídos, ácidos alceno (ácidos graxos) e terpenos. Os números de carbonos de tais cadeias de ácido graxo e álcool são, tipicamente, de C12 a C38.

Exemplos de materiais de partida biológicos adequados incluem óleos de peixe, tais como, óleo de arenque báltico, óleo de salmão, óleo de arenque, óleo de atum, óleo de anchova, óleo de sardinha e óleo de cavala; óleos vegetais, tais como, óleo de canola, óleo de colza, óleo de pinho, óleo de semente de girassol, óleo de soja, óleo de milho, óleo de cânhamo, óleo de oliva, óleo de algodão, óleo de mostarda, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de mamona, óleo de semente de jatropha, óleo de palmiste e óleo de coco; e, além disso, também são adequadas gorduras animais, tais como, banha, sebo, e também gorduras e óleos de categoria alimentícia reciclados e para descarte, bem como gorduras, ceras e óleos produzidos por engenharia genética. Além de gorduras e óleos, os materiais de partida adequados de origem biológica incluem ceras animais, tais como, cera de abelha, cera chinesa (cera de insetos), cera de goma-laca, e lanolina (cera de lã), bem como ceras vegetais, tais como, cera de palmeira de carnaúba, cera de palmeira de ouricuri, óleo de semente de jojoba, cera de candelila, ce-

ra de esparto, cera japonesa e óleo de farelo de arroz.

O processo também pode ser usado para processar misturas de suprimentos que se originam de materiais biológicos e sintéticos, e se necessário, matérias-primas produzidas por outros processos ou as matérias-primas sinteticamente produzidas adequadas para a etapa do processo em questão podem ser usadas como matérias-primas adicionais. Também, as matérias-primas sintéticas puras são contempladas, porém nesse caso, os produtos não se baseiam em recursos naturais renováveis.

Além de aldeídos graxos, também hidróxi aldeídos sintéticos ou hidróxi aldeídos derivados de materiais de partida de origem biológica podem ser usados como matérias-primas no processo da invenção. Para a estabilidade térmica do óleo-base que será produzido, os aldeídos e/ou cetonas, de preferência, isentos de carbono terciário são usados. Particularmente para aprimorar as propriedades de baixa temperatura e para produzir óleos-base mais pesados, componentes ramificados adicionais para obter sítios de ramificação na estrutura molecular dos óleos-base podem ser usados.

Os hidrocarbonetos que servem como diluentes, por exemplo, hidrocarbonetos da classe diesel, de preferência, de origem biológica podem ser opcionalmente adicionados à matéria-prima em etapas de processo diferentes. A faixa de ebulição de hidrocarbonetos da classe diesel é de 150 a 400°C, tipicamente de 180 a 360°C.

Processo

Etapa de condensação

A matéria-prima que compreende ao menos um componente selecionado do grupo que consiste em aldeídos C1-C40, cetonas C3-C79, hidróxi aldeídos C2-C40 e misturas desses é submetida à reação de condensação. Os aldeídos e/ou cetonas são condensados para aumentar substancialmente o número de carbonos do fluxo de hidrocarboneto. Os aldeídos e cetonas saturados são preferivelmente usados como a matéria-prima. No processo a reação de condensação de aldol é, de preferência, usada para obter aldeídos ou cetonas insaturados ramificados. Na condensação, catali-

sadores de condensação de aldol homogêneos ou heterogêneos podem ser usados. Os catalisadores de metal alcalino suportados como Na/SiO₂ podem ser mencionados como catalisadores heterogêneos. O catalisador homogêneo é, de preferência, um hidróxido de metal alcalino ou alcalino-terroso, por exemplo, NaOH, KOH ou Ca(OH)₂. A temperatura de reação é de 800 a 400°C, de preferência, utiliza-se temperatura mais baixa com suprimentos de peso molecular inferior e temperaturas superior com suprimento de peso molecular superior. Opcionalmente, solventes, tais como, álcoois podem ser usados. A quantidade do catalisador homogêneo que será usada na reação varia de 1 a 20%, de preferência, de 1,5 a 19 % por peso. Alternativamente, as condições de reação da condensação de aldol podem ser ajustadas para produzir hidróxi aldeídos, tais como, aldóis como os produtos de reação reduzindo, assim, a oligomerização baseada na reação de ligações duplas. Nesse caso, o grupo hidroxila deve ser removido como a água na próxima etapa de HDO.

Etapa de hidrodeoxigenação

Na etapa de HDO subsequente, os heteroátomos dos produtos obtidos na reação de condensação de aldol são removidos. Na etapa de HDO do processo de acordo com a invenção, o produto da condensação e aldol e gás hidrogênio são reagidos sob uma pressão que varia entre 0,1 e 20 MPa, de preferência, entre 1 e 15 MPa, sendo que a temperatura é de 100 a 500°C, de preferência, de 150 a 350°C. Na etapa de HDO, os catalisadores especiais que contêm um metal do Grupo VIII e/ou VIA do sistema periódico dos elementos e alumina e/ou sílica podem ser são usados. O catalisador de HDO é, de preferência, um catalisador Pd, Pt, Ru, Rh, Ni, NiMo ou CoMo suportado, sendo que o suporte é carbono, alumina e/ou sílica ativado.

Em uma modalidade preferível, o produto de reação obtido após a etapa de HDO é purificado, por exemplo, por remoção com fluxo ou um gás adequado, tal como, hidrocarbonetos, nitrogênio ou hidrogênio leves. É preferido no processo remover impurezas e água da forma mais eficaz possível antes da etapa de hidroisomerização e etapa de acabamento.

Etapas de hidroisomerização

Após as a HDO e as etapas de purificação opcionais, a hidroisomerização é realizada ao reagir gás hidrogênio, os componentes hidrogenados, e suprimento adicional parafínico opcional, na presença de um catalisador de isomerização. Na etapa de hidroisomerização, a pressão varia de 0,1 a 20 MPa, de preferência, de 1 a 15 MPa. A temperatura varia entre 100 e 500°C, de preferência, entre 200 e 400°C. Na etapa de hidroisomerização, os catalisadores especiais que contêm peneiras moleculares e metais do Grupo VIII do sistema periódico dos elementos, por exemplo, Ni, Pt, e Pd, podem ser usados. Alumina e/ou sílica pode ser usada como suportes.

Etapas de pré-hidrogenação

A matéria-prima bem como o produto da reação de condensação de aldol pode ser submetida a uma etapa de pré-hidrogenação opcional sob condições brandas para hidrogenar possíveis ligações duplas e reduzir a formação de coque na próxima etapa do processo uma vez que a atividade catalítica é principalmente perdida devido à formação de hulha sobre a superfície dessa. A pré-hidrogenação é realizada na presença de um catalisador de hidrogenação em temperaturas entre 50 e 400°C, sob uma pressão de hidrogênio que varia de 0,1 a 20 MPa, de preferência, em temperaturas entre 150 e 300°C, sob uma pressão de hidrogênio que varia de 1 a 10 MPa. O catalisador de pré-hidrogenação contém metais do Grupo VIII e/ou VIA do sistema periódico dos elementos. O catalisador de pré-hidrogenação é, de preferência, um catalisador Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Cu, CuCr, NiMo ou CoMo suportado, sendo que o suporte tanto é carbono, alumina e/ou sílica ativada.

Etapas de desparafinação

Após a etapa de hidroisomerização, uma etapa de desparafinação opcional também pode ser realizada tanto de forma catalítica como conforme desparafinação à base de solvente. Na desparafinação catalítica, gás hidrogênio e o componente que será isomerizado, bem como suprimento adicional parafínico opcional reagem na presença de um catalisador de desparafinação. Os catalisadores de zeólito que compreendem metais do Grupo

VIII do sistema periódico dos elementos, tais como, Ni, Pt ou Pd são usados. Na etapa de desparafinação, a pressão varia de 0,1 a 20 MPa, sendo que a temperatura é entre 100 e 500°C.

Na desparafinação à base de solvente, as ceras parafínicas são separadas ao dissolver o óleo em uma mistura de solventes, por exemplo, metiletil cetona e tolueno. No processo, o solvente e o suprimento passam de maneira contracorrente e, assim, misturados. A mistura de óleo e (produto isomerizado) e solvente é introduzida em uma unidade de resfriamento. O resfriamento resulta em cristalização das ceras parafínicas. A temperatura de resfriamento depende das propriedades de baixa temperatura desejadas do produto. Os cristais de cera são filtrados a partir da mistura, coletados para processamento adicional, e o solvente é separado por evaporação do óleo-base.

Etapa de acabamento

O produto obtido acima pode ser, opcionalmente, submetido a acabamento para remover qualquer ligação dupla e aromáticos. No caso do dito acabamento ser realizado utilizando hidrogênio na presença de um catalisador, esse é chamado de hidroacabamento, a pressão varia, dessa maneira, de 1 a 20 MPa, de preferência, de 2 a 15 MPa, e a temperatura varia entre 50 e 500°C, de preferência, entre 200 e 400°C. No hidroacabamento, os catalisadores especiais que contêm metais do Grupo VIII do sistema periódico dos elementos, e alumina e/ou sílica podem ser usados. O catalisador de hidroacabamento é, de preferência, um catalisador Pd, Pt, ou Ni suportado, sendo que o suporte é alumina e/ou sílica. O acabamento também pode ser realizado ao remover componentes polares utilizando materiais de adsorção, tais como, argila ou peneiras moleculares.

Após o acabamento opcional, o produto é passado para uma unidade de destilação e/ou separação para separar componentes do produto que fervem em faixas de temperatura diferentes e/ou é projetado para aplicações diferentes.

Se desejado, o componente de hidrocarboneto obtido como o produto, ou outro hidrocarboneto adequado pode ser usado como diluente

em várias etapas do processo da invenção, tais como, nas etapas de condensação, HDO e/ou isomerização de aldol para aumentar a conversão e/ou seletividade e/ou para controlar a natureza exotérmica das reações.

- Um reator de leito de catalisador fixo, por exemplo, o reator de leito gotejante da técnica anterior é, de preferência, usado nas etapas de
- 5 leito gotejante da técnica anterior é, de preferência, usado nas etapas de pré-hidrogenação, HDO, hidroisomerização e hidroacabamento.

Produto

- O processo de acordo com a invenção produz um componente de hidrocarboneto ramificado e saturado de alta qualidade adequado como
- 10 um óleo-base. O produto de óleo-base possui viscosidade excelente e propriedades de baixa temperatura. O processo de acordo com a invenção também produz como subproduto um produto de hidrocarboneto parafínico adequado para piscina de combustível diesel. O componente diesel contém tipicamente algumas ramificações laterais carbono-carbono curtas, que re-
- 15 sultam em um ponto nuvem excepcionalmente baixo e ponto de entupimento de filtro a frio, porém ainda um bom número de cetanos. Ademais, um componente de hidrocarboneto, adequado como um solvente, gasolina e/ou um componente de gasolina, é obtido como subproduto. Todos esses produtos são, de preferência, de origem biológica.

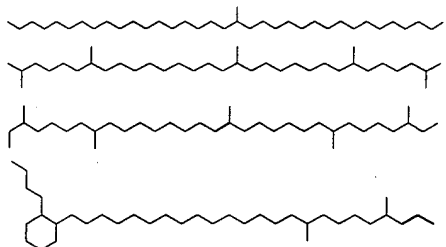
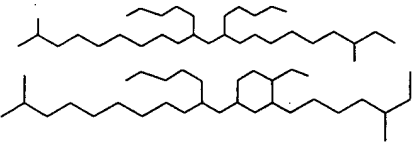
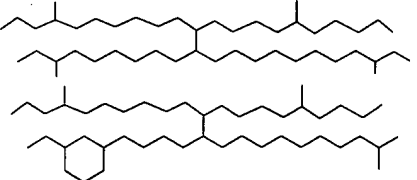
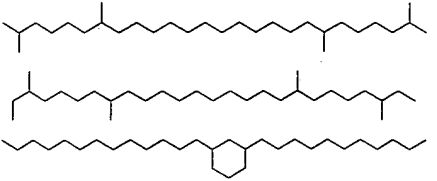
- 20 As matérias-primas, e particularmente, matérias-primas derivadas de materiais de partida biológicos têm um efeito substancial sobre a composição e a faixa de destilação do produto. Os componentes de matérias-primas derivadas de ácidos graxos podem ser fracionados por destilação para obter frações que possuem faixas limitadas de número de carbo-
- 25 nos que serão ajustadas de acordo com as exigências de várias aplicações. Para matérias-primas que possuem cadeias de hidrocarboneto de C16, C18, C20 e C22, os números de carbono típicos dos produtos são respectivamente C32, C36, C40, e C44. As frações de produto que possuem faixas de número de carbonos e faixas de destilação limitadas são obtidas uma vez que
- 30 a faixa de destilação do produto depende principalmente do comprimento da cadeia de hidrocarboneto da matéria-prima. Os óleos-base obtidos de acordo com a invenção, que possuem faixas limitadas de destilação, possuem

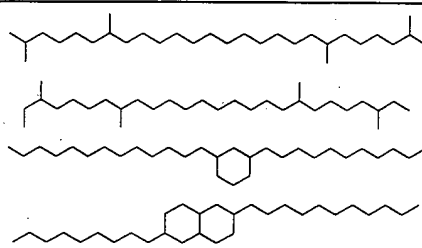
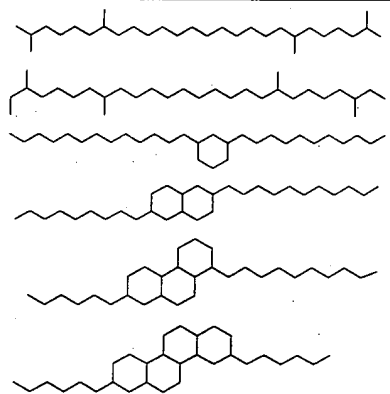
volatilidades extremamente baixas quando comparadas com produtos correspondentes da técnica anterior.

As faixas de número de carbonos dos óleos-base da invenção são extremamente limitadas, tipicamente, não mais de 5 carbonos para matérias-primas típicas C12/C14, C146/C16 e C16/C18. Estruturas e faixas de número de carbonos mais típicas dos óleos-base produzidos pelo processo de acordo com a invenção (com viscosidade cinemática de 4-6 cSt/100°C) são apresentadas na Tabela 2. O número de carbonos é governado pelo número de carbonos da matéria-prima. Os números de carbonos mais típicos são mostrados em negrito.

As estruturas e faixas de número de carbonos típicas (C25-C35) de óleos-base de hidrocarboneto hidroisomerizado sintético VHVI, GTL e óleos-base Slack Wax (SW) da técnica anterior, derivadas de óleos minerais, e que pertencem à mesma classe de viscosidade (cerca de 4 a 6 cSt/100°C), também são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Números de carbono e estruturas de óleos-base

Óleo-base	Número de carbono / %, por FIMS	Estrutura
1 Derivado de aldeído	C32/C34/C36 componente acrílico cerca de 90% mononaftalenos cerca de 10 %	
2 Derivado de aldeído e cetona	C33/C37/C41/C45 componente acrílico cerca de 90% mononaftalenos cerca de 10 %	
3 Derivado de cetona	C46/C54/C62/C70 componente acrílico cerca de 90% mononaftalenos cerca de 10 %	
4 GTL	C25-C35 componente acrílico cerca de 90% mononaftalenos cerca de 10 %	

Óleo-base	Número de carbono / %, por FIMS	Estrutura
5 Slack Wax (SW)	C25-C35 componente acrílico cerca de 70% mononaftalenos cerca de 25% dinaftenas cerca de 5 %	
6 VHVI	C25-C35 componente acrílico cerca de 40% mononaftalenos cerca de 35% dinaftenas cerca de 15 % outros naftalenos cerca de 10 %	

Os óleos-base mostrados na Tabela 2 são produzidos como se segue:

1. O óleo-base da invenção é obtido por condensação, hidrogenação e hidroisomerização de aldol de suprimento que compreende C18 aldeído.
2. O óleo-base da invenção é obtido por condensação, hidrogenação e hidroisomerização de aldol de suprimento que compreende C23 cetona e C15 aldeídos.
3. Óleo-base da invenção é obtido por condensação, hidrogenação e hidroisomerização de aldol de suprimento que compreende C23 cetona.
4. GTL é um produto de isomerização da fração cerosa de Fischer-Tropsch.
5. SW é um produto de isomerização da fração cerosa de Slack Wax, derivada de óleo mineral.
6. VHVI é um óleo-base hidrocraqueado e isomerizado derivados de óleo mineral.

Os hidrocarbonetos saturados são classificados de acordo com os átomos de hidrogênio por método de espectrometria de massa com ionização por campo (FIMS) como se segue:

	1	$C(n).H(2n+2)$	parafinas
	2	$C(n).H(2n)$	mononaftalenos
	3	$C(n).H(2n-2)$	dinaftalenos
	4	$C(n).H(2n-4)$	trinaftalenos
5	5	$C(n).H(2n-6)$	tetranaftalenos
	6	$C(n).H(2n-8)$	pentanaftalenos

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

Mediante a utilização de matérias-primas com comprimentos de cadeia de hidrocarboneto diferentes e a reação de condensação de aldol, as massas moleculares dos produtos podem ser aumentadas para atingir faixas de viscosidade requeridas para aplicações diferentes. Na reação de condensação o comprimento da cadeia de hidrocarboneto da matéria-prima é aumentado. Dessa maneira, é possível produzir produtos de hidrocarboneto mais leves, tais como, solventes, gasolina e combustíveis diesel de matérias-primas com cadeias mais curtas, e óleos-base de matérias-primas com cadeias mais longas.

Com relação à estrutura molecular, os óleos-base da invenção se diferem de produtos da técnica anterior como pode ser observado na Tabela 2. O produto obtido pelo processo de acordo com a invenção utilizando aldeídos como compostos de alimentação compreende uma ramificação de metila no meio da cadeia de hidrocarboneto principal (estrutura 1 na Tabela 2). O produto se difere dos produtos de isomerização de GTL e SW da técnica anterior (estruturas 4 e 5 na Tabela 2) tipicamente que possui ramificações apenas nas extremidades das cadeias. Se forem usados aldeídos e cetonas como compostos de alimentação, o produto obtido com o processo da invenção possui cadeias laterais consideravelmente mais longas comparado com os produtos da técnica anterior (estruturas 4 e 5 na Tabela 2). E por fim, se forem usadas cetonas como compostos de alimentação, o produto obtido com o processo da invenção possui cadeias laterais ainda mais longas comparado com os produtos da técnica anterior (estruturas 4 e 5 na Tabela 2).

As ramificações localizadas no meio da cadeia de hidrocarboneto reduzem mais o ponto de fluidez consideravelmente que aquelas nas extremidades da cadeia. Além da localização das ramificações, o número dessas afeta o ponto de fluidez, sendo que o ponto de fluidez é reduzido ao aumentar a ramificação, porém ao mesmo tempo o índice de viscosidade também é reduzido. Conseqüentemente, é favorável ao ponto de fluidez e ao índice de viscosidade que o número das ramificações seja limitado. O produto obtido por isomerização da cera parafínica da reação de condensação de aldol (estruturas 1-3 na Tabela 2) possui ramificações metila nas extremidades do componente de hidrocarboneto, e em uma menor magnitude ramificações etila dentro da cadeia de hidrocarboneto, e além da ramificação ou ramificações no meio da cadeia de hidrocarboneto principal.

Há uma correlação ótima entre o índice de viscosidade e ponto de fluidez com a cadeia de hidrocarboneto principal que compreende apenas algumas ramificações. Conseqüentemente, para aprimorar o ponto de fluidez, a parafina com algumas ramificações requer menos isomerização no processo da invenção após a etapa HDO em comparação com ceras parafínicas completamente isentas de ramificações da técnica anterior. Tipicamente os produtos da invenção compreendem proporções relativamente altas de moléculas isomerizadas que contêm mais de 30 átomos de carbono. Tais compostos ramificados de alto peso molecular também apresentam tipicamente altos índices de viscosidade (VI) mesmo que o ponto de fluidez esteja abaixo de -20°C .

O óleo-base de acordo com a invenção compreende hidrocarbonetos ramificados que possuem número de carbonos de ao menos C 18, e compreende ao menos 90%, de preferência, ao menos 95%, e particularmente de preferência ao menos 97% por peso de hidrocarbonetos saturados (GC). De preferência, a base é de origem biológica e produzida a partir dos materiais de partida de origem biológica. Essa compreende não mais que 15% por peso, de preferência não mais que 10% por peso e particularmente de preferência não mais que 5% por peso de mononaftenos (FIMS). Essa compreende não mais de 1% por peso, de preferência não mais que 0,5%

por peso e particularmente de preferência 0,1% por peso de dinaftenos e polinaftenos fundidos (FIMS).

Para óleos-base de acordo com a invenção o índice de viscosidade é maior que 120, de preferência, ao menos 130, particularmente de preferência ao menos 140 (ASTM D 2270) o ponto de fluidez é menor que -9°C, de preferência, menor que -12°C e particularmente, de preferência, menor que -15°C (ASTM D 5950).

A extensão da faixa de número de carbonos da invenção é menor que 5 carbonos, de preferência, menor que 3 carbonos, e particularmente, de preferência, menor que 1 carbono (FIMS). Ao menos 60% por peso dos hidrocarbonetos saturados estão dentro da faixa de número de carbonos especificada (não mais que 5 carbonos, etc.), de preferência, ao menos 75% por peso e particularmente, de preferência, ao menos 90% por peso.

A faixa de destilação de óleos-base da invenção é não mais que 150°C, de preferência, não mais que 100°C, particularmente, de preferência, não mais que 70°C (determinada pelo método de ASTM D 2887, pontos de destilação D10 e D90).

O teor de enxofre de óleos-base da invenção é menor que 300 ppm, de preferência, menor que 50 ppm, e particularmente, de preferência, menor que 1 ppm (ASTM D 3120).

O teor de nitrogênio de óleos-base da invenção é menor que 100 ppm, de preferência, menor que 10 ppm, e particularmente, de preferência, menor que 1 ppm (ASTM D 4629).

Para o óleo-base ou componente de óleo-base, a volatilidade do produto, que possui KV100 de 3 cSt a 8 cSt, é não mais que $2271,2 \cdot (KV100)^{-3,5373}$ % por peso como determinado pelo método de DIN 51581-2 (método Mathematical Noack baseado em destilação GC ASTM D 2887).

Os óleos-base da invenção, baseados em materiais de partida biológicos, contêm isótopo carbono ^{14}C , que pode ser considerado como uma prova do uso de matérias-primas renováveis. O teor de isótopo típico ^{14}C (proporção) do teor de carbono total no produto, que é completamente

de origem biológica, é ao menos 100%. O teor de isótopo carbono ^{14}C é determinado sobre a base de teor de carbono radioativo (isótopo carbono ^{14}C) na atmosfera em 1950 (ASTM D 6866). O teor de isótopo ^{14}C do óleo-base de acordo com a invenção é menor em casos onde outros componentes além dos componentes biológicos são usados no processamento do produto, sendo que o dito teor é, entretanto, maior que 50%, de preferência, maior que 90%, particularmente, de preferência, maior que 99%. Dessa maneira, quantidades ainda menores de óleo-base de origem biológica podem ser detectadas em outros tipos de óleos-base de hidrocarboneto.

10 Vantagens da invenção

O processo da invenção permite particularmente o uso de materiais de partida renováveis de origem biológica, que contêm heteroátomos, para produzir óleos-base derivados de recursos naturais renováveis, porém também componentes diesel e gasolina como subprodutos. Além do óleo bruto tradicional, uma fonte de matéria-prima completamente nova para óleos-base parafínicos ramificados de alta qualidade é proporcionada de acordo com a invenção. Também, emissões de dióxido de carbono que contribuem com o efeito estufa podem ser reduzidas utilizando fontes de matéria-prima renováveis em vez daquelas não-renováveis.

De acordo com a invenção, um óleo-base que contém apenas carbono e hidrogênio é obtido, sendo que a estabilidade do dito óleo-base em condições úmidas é maior que aquela de óleos-base que contêm ésteres ou outros heteroátomos. Um componente de hidrocarboneto parafínico não é decomposto tão facilmente quanto ésteres que formam ácidos corrosivos. Um componente de hidrocarboneto não-polar e completamente saturado e ramificado isento de enxofre é obtido utilizando o processo da invenção. O oxigênio e os heteroátomos de qualquer impureza da matéria-prima são removidos na etapa de HDO.

Na etapa de isomerização, a cadeia de carbono é ramificada, dessa forma, aprimorando as propriedades de baixa temperatura, ou seja, o ponto de fluidez é reduzido e a filtrabilidade em temperaturas baixas é aprimorada. A cera é convertida em um hidrocarboneto oleoso que possui um

índice de viscosidade (dependência viscosidade-temperatura) muito adequado para óleo-base sem qualquer limitação de mistura, e, além disso, é completamente compatível com aditivos lubrificantes.

5 A alta pressão parcial do hidrogênio e baixos níveis de impurezas podem ser mantidos ao longo de todo o processo. Os teores de monóxido de carbono, dióxido de carbono e água podem ser, assim, reduzidos à medida que a ligeira remoção na etapa de HDO ou em um recipiente de separação de gás/líquido separado é suficiente para remover impurezas residuais antes da isomerização. Por meio da etapa de pré-hidrogenação opcio-
10 nal, a produção pode ser aprimorada e as reações laterais, por exemplo, polimerização, formação de anel e aromatização das ligações duplas de cadeias de hidrocarboneto que resultam em formação de coque sobre a superfície do catalisador, e redução do tempo de operação podem ser reduzidas. Também, as propriedades de viscosidade dos óleos-base são alteradas pela
15 formação de anel e polimerização.

Com o processo da invenção, os óleos-base saturados de alta qualidade que possuem pontos de fluidez baixos podem ser produzidos, sendo que os ditos óleos-base são muito úteis em condições de baixa temperatura. O produto é, tipicamente, isento de enxofre, sendo que o índice de
20 viscosidade é, de preferência, ao menos 120, e assim, esse também pode ser adequadamente usado em aplicações de óleos-base do Grupo III.

Os aldeídos e cetonas graxos derivados de ácidos graxos que são destilados em frações de acordo com os números de carbonos podem ser usados como matérias-primas. De acordo com a invenção, os óleos-
25 base parafínicos ramificados possuem faixas de ebulição limitadas e várias propriedades físicas podem ser processadas a partir dessas frações. As faixas de número de carbonos típicas dos componentes de produto são como se segue: gás C1-C4, gasolina C5-C10, diesel C11-C26, óleo-base ao menos C18. A faixa de destilação de óleos-base produzidos a partir de uma
30 matéria-prima que possui um único número de carbonos é limitada.

A faixa limitada de destilação indica que o produto não contém qualquer fração leve inicial (ou seja, moléculas consideravelmente mais le-

ves do que a média), como pode ser observado como volatilidade reduzida do produto, resultando em emissões reduzidas e uso reduzido de lubrificantes em aplicações práticas. Nenhuma "cauda" composta dos componentes mais pesados (ou seja, moléculas consideravelmente mais pesadas do que a média), está contida no produto, resultando em propriedades excelentes de baixa temperatura do produto.

Para o óleo-base da invenção, o número de carbonos e faixa de destilação são principalmente administrados pela composição de matéria-prima. Para óleos-base da técnica anterior, a faixa de destilação é ajustada ao destilar o produto para obter uma fração que possui a viscosidade cinemática desejada. É preferível que os lubrificantes possuam óleos-base com faixas estreitas de número de carbonos e, assim, faixas limitadas de destilação. Portanto, as composições dos óleos-base de acordo com a invenção contêm moléculas de tamanhos similares se comportam de maneira similar sob condições diferentes.

O óleo-base de acordo com a invenção possui alto índice de viscosidade, que resulta em uma necessidade significativamente reduzida de Melhorador de Índice de Viscosidade (VII) de preço elevado ou em outros termos Modificador de Viscosidade (VM). É comumente conhecido que o VII é um aditivo, que origina uma quantidade mais alta de depósitos em motores de veículos. Ademais, a redução das quantidades de VII resulta em significativas economias de custo.

Também, devido ao fato de o óleo-base ser não-tóxico, não conter enxofre, nitrogênio ou compostos aromáticos tipicamente presentes nos produtos à base de óleo mineral convencionais, esse pode ser usado de forma mais segura em aplicações onde o usuário final fica exposto ao óleo ou spray de óleo.

Ademais, a resposta do óleo-base de acordo com a invenção é extremamente alta para antioxidantes e aditivos redutores de ponto de fluidez, e assim, o tempo de vida útil dos óleos lubrificantes se torna mais longo e esses podem ser usados no ambiente mais frio do que os lubrificantes baseados nos óleos-base convencionais.

O óleo-base da invenção também é quimicamente mais estável do que os produtos baseados em ésteres mais reativos, e a resistência à oxidação desse é melhor do que aquela de óleos-base baseados em ácidos graxos ou dímeros de álcool graxo, ou óleos-base baseados em ésteres, produzidos a partir de ácidos graxos insaturados de origem biológica.

Comparado com ésteres, o óleo-base da invenção é mais compatível com óleos-base convencionais do óleo bruto, os óleos-base obtidos a partir do processo de Fischer-Tropsch, e com óleos-base de hidrocarboneto, bem como com aditivos lubrificantes. Ademais, esse é compatível com elastômeros, e assim, esse pode ser usado em motores de veículos modernos sem modificações.

Uma vantagem adicional do óleo-base de acordo com esta invenção é que esse cumpre as especificações de óleo-base API do grupo III. Portanto, esse pode ser usado em formulações de óleo para motor como outros óleos-base do grupo III de acordo com as mesmas regras alternadas sem a necessidade de realizar novos testes de motor.

O óleo-base da invenção é, de preferência, baseado em recursos naturais renováveis. Os materiais de partida do processo da invenção estão disponíveis em todo o mundo, e, além disso, a utilização do processo não é limitada por investimentos iniciais significativos ao contrário, por exemplo, da tecnologia GTL.

Os produtos do processo inventivo consistem em dióxido de carbono neutro com relação ao uso e descarte desses, ou seja, esses não irão aumentar a carga de dióxido de carbono da atmosfera ao contrário de produtos derivados de materiais de partida fósseis.

Ao menos uma ramificação metila é encontrada no meio da cadeia de hidrocarboneto principal no componente de hidrocarboneto produzido pelo processo da invenção. Tais hidrocarbonetos C11-C26 com ao menos uma ramificação metila da classe diesel, produzidos a partir de matérias-primas C5-C13, possuem propriedades de baixa temperatura superiores, ou seja, esses são líquidos mesmo em baixas temperaturas, sendo que o ponto nuvem é baixo. Em contrapartida, para componentes de hidrocarbo-

neto C26-C40 mais pesados e para aplicações de óleo-base, é necessário mais de uma ramificação, sendo que as ditas ramificações são obtidas principalmente por hidroisomerização.

5 As propriedades dos componentes de hidrocarboneto produzidos com o processo de acordo com a invenção são excelentes. Os produtos são bem adequados como óleos-base sem limitações de mistura, e adicionalmente, os produtos também são compatíveis com aditivos lubrificantes.

Exemplos

10 A invenção, agora, é ilustrada em mais detalhes com os seguintes exemplos. Entretanto, é claro que a invenção não se limita às modalidades descritas nos exemplos. A invenção também pode ser realizada de outras maneiras sem que se desvie do caráter da invenção.

Exemplo 1

Preparação de um componente de hidrocarboneto de aldeído C16

15 Na reação de condensação de aldol 200 g de aldeído graxo C16 derivado de óleo de palmeira e 100 g de 20% de NaOH dissolvidos em água foram colocados em um reator Parr. A mistura foi ajustada para 250 rpm, a temperatura para 250°C e a pressão para 0,5 MPa. A purgação de nitrogênio leve foi mantida até que fosse eliminada a água liberada durante a reação. A reação foi realizada até a quantidade de aldeído condensado ser estabilizada em análise GC. Após a reação o produto foi neutralizado com ácido hidrocloreto, lavado com água e seco com cloreto de cálcio.

20 Na próxima etapa de HDO, o aldeído condensado obtido acima foi hidrogenado em um reator Parr em alta pressão utilizando um catalisador NiMo/Al₂O₃ seco e ativado, para obter uma parafina ramificada de metila. O aldeído foi hidrogenado a 340°C, sob uma pressão de 5 MPa, misturado a 300 rpm até nenhum pico de álcool ser detectado no espectro FTIR (infravermelho). O ponto de fluidez da cera parafínica C32 ramificada de metila era 69°C.

30 Exemplo 2

Preparação de um componente de hidrocarboneto de cetona C23 e furfural

Na etapa de condensação de aldol 14,6 g de laurona (cetona

C23) derivada de óleo de palmiste), 150 ml de isopropanol e 15 ml de 10% de NaOH em água foram misturados e refluxados durante 20 min em um frasco de fundo redondo a 80°C. 15 g de furfural (aldeído derivado de açúcar aldoexose) foram adicionados e o aquecimento sob refluxo continuou durante 5 horas. Após o resfriamento, o álcool foi evaporado em um evaporador rotativo. A reação foi repetida e os resíduos de duas sínteses foram dissolvidos em acetato de etila, resfriados em gelo e a laurona não-reagida foi filtrada a partir da solução fria.

Na próxima etapa de HDO, o produto de condensação obtido acima foi hidrogenado em um reator Parr em alta pressão utilizando um catalisador NiMo/Al₂O₃ seco e ativado, para obter uma parafina ramificada de metila. O aldeído foi hidrogenado a 320°C, sob uma pressão de 5 MPa, misturado a 300 rpm durante 5 horas. O ponto de fluidez da cera ramificada de pentila era 11°C.

15 Exemplo 3

Preparação de um componente de hidrocarboneto a partir de cetonas derivadas de óleo vegetal

Na etapa de condensação de aldol 10 g de mistura de cetona C31/C33/C35 derivada de ácidos graxos de óleo de palmeira e 2 g de NaOH foram aquecidos em um frasco de fundo redondo a 400°C durante 30 minutos sob mistura. Após o resfriamento o produto da síntese foi dissolvido em 50 ml de acetato de etila, filtrado e o diluente foi evaporado.

Na próxima etapa de HDO, o produto de condensação obtido acima foi hidrogenado como no Exemplo 2. O ponto de fluidez da cera ramificada era 35°C.

25 Exemplo 4

Hidroisomerização

A cera parafínica C32 obtida no Exemplo 1 foi isomerizada em um reator Parr para obter uma parafina ramificada da classe de óleo-base utilizando uma peneira molecular Pt/catalisador Al₂O₃. A parafina preaquecida foi isomerizada sob uma pressão de hidrogênio de 3 MPa e a 340°C até um ponto de fluidez sob -15°C ser obtido. Por fim, as frações leves foram

destiladas a partir do produto em pressão reduzida.

As propriedades do óleo-base obtido no exemplo 4 são apresentadas na seguinte Tabela 3 bem como as proporções dos produtos da técnica anterior.

5 Tabela 3. Óleo-base de acordo com o exemplo 4 e produtos da técnica anterior.

88239153		Examp. 4	API GpIII VHVI	API GpIII SW	API GpIII GTL
FIMS	Média MW	451	400	397	410
	PARAFINAS	90	37	72	95
	MONONAFTALENOS	9,5	37	24	5
	DINAFTALENOS	0,5	16	3,5	0
	OUTROS NAFTALENOS	0	10	0,5	0
pro- priedades de óleo base	PP °C (ASTM D5950)	-26	-18	-21	-21
	VI (ASTM D2270)	145	122	140	139
	KV100 cSt (ASTM D445)	4,3	4,3	4,0	4,1
	GC D10, °C	390	395	394	
	ASTM D2887 D50, °C	444	421	421	
	D90, °C	455	456	459	
Volatilidade Noack, wt-%	(DIN 51581-2)	11,1	13,3	12,5	

Aldeídos C1-C40 e/ou cetonas C3-C79, hidróxi aldeídos C2-C40 e misturas desses são adequados como matérias-primas. Os aldeídos e/ou cetonas tanto de origem sintética como biológica podem ser usados. São
10 usados, de preferência, aldeídos C4-C24 e/ou cetonas C7-C47 de origem biológica, opcionalmente submetidos a uma ou mais etapa(s) de purificação e/ou condicionamento da técnica anterior.

REIVINDICAÇÕES

1. Óleo-base, caracterizado pelo fato de que compreende hidrocarbonetos ramificados que possuem números de carbonos de ao menos C18, e esse contém ao menos 90% por peso de hidrocarbonetos saturados, esse contém não mais de 15% por peso de mononaftenos e não mais de 1% por peso de dinaftenos e polinaftenos fundidos, e ao menos 60% por peso dos hidrocarbonetos saturados estão dentro da faixa de números de carbonos de não mais de 5.
2. Óleo-base, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo-base compreende ao menos 95% por peso dos hidrocarbonetos saturados e ao menos 75% por peso dos hidrocarbonetos saturados estão dentro da faixa de números de carbonos de não mais de 3.
3. Óleo-base, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que esse compreende ao menos 97% por peso de hidrocarbonetos saturados.
4. Óleo-base, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o índice de viscosidade do óleo-base é maior que 120, de preferência, ao menos 130.
5. Óleo-base, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o teor de isótopo ^{14}C do teor de carbono total em óleo-base é ao menos 50%, de preferência, ao menos 90% do nível de isótopo ^{14}C no ano 1950.
6. Processo para produzir óleo-base ou óleo-base, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima compreende ao menos um aldeído e/ou cetona selecionado do grupo que consiste em aldeídos C1-C40, cetonas C3-C79, hidróxi aldeídos C2-C40 e misturas desses, é condensada na presença de um catalisador de condensação de aldol em uma temperatura que varia de 80 a 400°C, o produto de condensação é hidrodeoxigenado na presença de um catalisador de hidrodeoxigenação sob uma pressão de hidrogênio que varia de 0,1 a 20 MPa em uma temperatura que varia de 100 a 500°C, e então, hidroisomerizada na presença de um catalisador de isomerização sob uma pressão

de hidrogênio que varia de 0,1 a 20 MPa em uma temperatura que varia de 100 a 500°C.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima compreende ao menos um componente de alimentação selecionado do grupo que consiste em aldeídos graxos C4-C24, cetonas C3-C47 e hidróxi aldeídos C4-C24 e misturas dos mesmos.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o dito componente de alimentação é derivado de um material de partida de origem biológica selecionado do grupo que consiste em óleos vegetais, ceras vegetais e gorduras vegetais; óleos animais, gorduras animais e ceras animais; óleos de peixe, gorduras de peixe e ceras de peixe; gorduras e óleos de grau alimentício reciclados; gorduras, óleos e ceras obtidas por engenharia genética; óleos e gorduras derivados de algas e insetos; aldeídos e cetonas preparados a partir de carboidratos por processo de hidrólise ácida, e misturas dos ditos materiais de partida.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador de condensação de aldol é hidróxido de metal alcalino ou metal alcalino terroso.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que a hidrodeoxigenação é realizada sob uma pressão de hidrogênio que varia de 1 a 15 MPa em uma temperatura que varia de 150 a 350°C.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 10, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrodeoxigenação contém ao menos um componente selecionado do grupo que consiste em metais do Grupo VIII ou Grupo VIA do sistema periódico dos elementos e um suporte, sendo que o catalisador contém, de preferência, metais Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, NiMo ou CoMo e suporte de carbono, alumina e/ou sílica ativado.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 11, caracterizado pelo fato de que a hidroisomerização é realizada sob pressão de hidrogênio que varia de 1 a 15 MPa em uma temperatura que varia de 200 a 400°C.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidroisomerização contém um metal do Grupo VIII do sistema periódico dos elementos, uma peneira molecular e/ou um suporte, sendo que o dito catalisador contém, de preferência, uma peneira molecular e um metal Pd, Pt ou Ni metal e/ou um suporte, sendo que o suporte é alumina e/ou sílica.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 13, caracterizado pelo fato de que antes da condensação, a pré-hidrogenação é realizada sob uma pressão de hidrogênio entre 0,1 e 20, de preferência, entre 1 e 10 MPa e em uma temperatura entre 50 e 400°C, de preferência entre 150 e 300°C, na presença de um catalisador de pré-hidrogenação.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o catalisador de pré-hidrogenação contém metais suportados do Grupo VIII e/ou VIA do sistema periódico dos elementos, sendo que o dito catalisador é, de preferência, um catalisador suportado Pd-, Pt-, Rh-, Ru-, Ni-, Cu-, CuCr-, NiMo- ou CoMo-, sendo que o suporte é carbono, alumina e/ou sílica ativado.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 15, caracterizado pelo fato de que um hidrocarboneto ou uma mistura de hidrocarbonetos é adicionada à matéria-prima e/ou como um diluente às etapas do processo.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 17, caracterizado pelo fato de que como subproduto um componente de diesel e gasolina são produzidos.

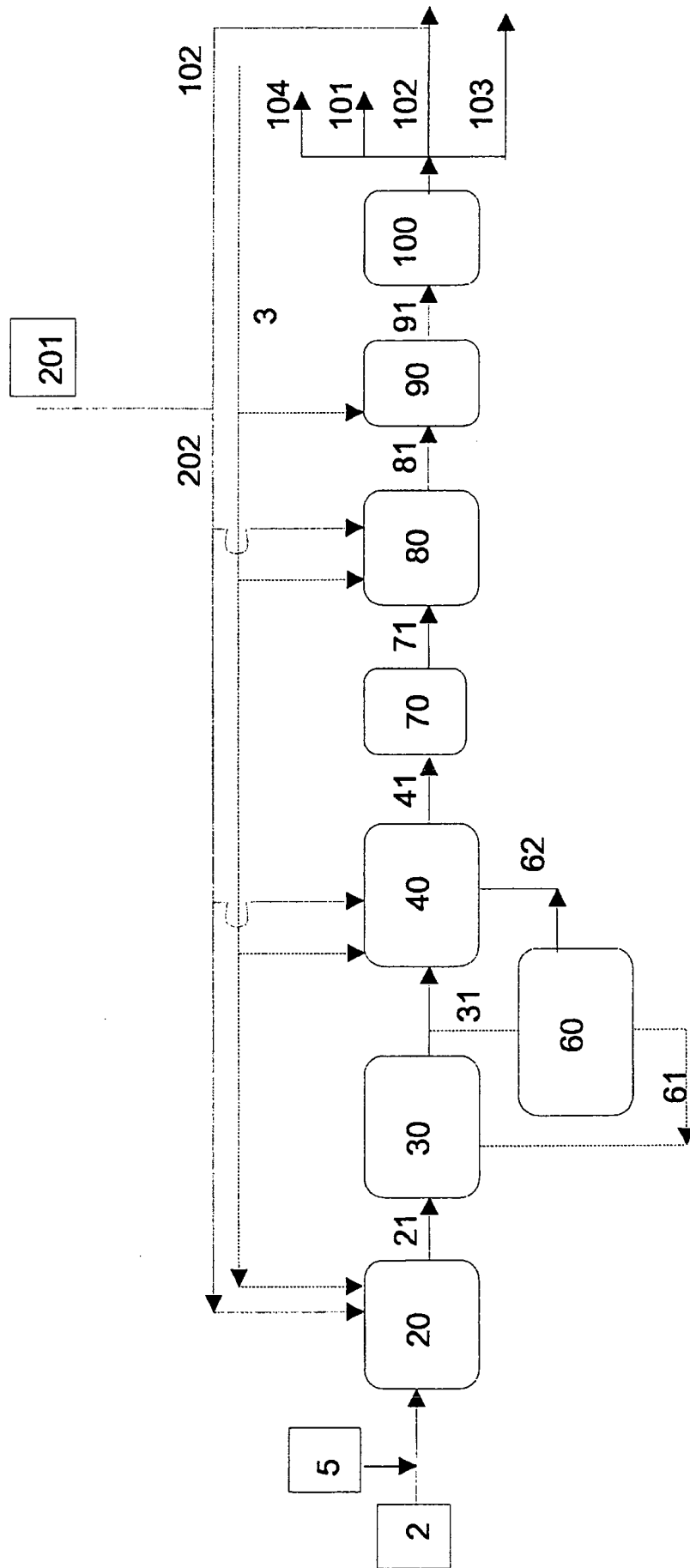


Fig. 1

PI 0619740-0

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PRODUZIR UM COMPONENTE DE HIDROCARBONETO RAMIFICADO"**.

- 5 A presente invenção refere-se a um processo para produzir óleo-base de hidrocarboneto de alta qualidade particularmente de origem biológica. O processo da invenção compreende etapas de condensação, hidroxigenação e isomerização de aldol. Os aldeídos e/ou cetonas, de preferência, de origem biológica são usados como a matéria-prima.

Novo relatório descritivo, incorporando as alterações correspondentes às das páginas 7 e 7a do pedido PCT conforme relatório do Exame Preliminar.

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

CAMPO DA TÉCNICA

5 A presente invenção refere-se a um processo para produzir um componente de hidrocarboneto, e particularmente um processo para produzir um componente de hidrocarboneto saturado ramificado de alta qualidade de origem biológica que será usado como um novo tipo de óleo-base. O processo que compreende a condensação, hidroxidação e isomerização de aldol utiliza matéria-prima, que se origina, de preferência, de material em bruto de origem biológica, eventualmente derivado de óleos vegetais, gordu-
10 ras animais, ceras naturais e carboidratos. Também, materiais sintéticos correspondentes e combinações desses podem ser usados como matéria-prima.

15 TÉCNICA ANTERIOR

Os óleos-base são comumente usados para a produção de lubrificantes, tais como, óleos lubrificantes para automóveis, lubrificantes industriais e graxas lubrificantes. Esses também são usados como óleos de processo, óleos brancos e óleos para processamento de metal. Os lubrificantes acabados consistem em dois componentes gerais, óleo-base lubrificante e aditivos. O óleo-base lubrificante é o constituinte principal nestes lubrificantes acabados e contribui significativamente com as propriedades do lubrificante acabado. Em geral, poucos óleos-base lubrificantes são usados para fabricar uma grande variedade de lubrificantes acabados ao variar as mistu-
20 ras de óleos-base lubrificantes individuais e aditivos individuais.

Os óleos-base de acordo com a classificação de American Petroleum Institute (API) do Grupo III ou IV são usados em lubrificantes de alta qualidade. A classificação de API do óleo-base é mostrada na seguinte Tabela 1.

Tabela 1. classificação de API do óleo-base

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

Os óleos do Grupo III são óleos-base com índices de viscosidade muito altos (VHVI), produzidos por métodos modernos de óleo bruto por hidrocrackeamento, seguido por isomerização das parafinas lineares cerasas para obter parafinas ramificadas. Os óleos do Grupo III também incluem

5 óleos-base produzidos a partir de parafinas Slack Wax de óleos minerais, e de ceras obtidas por síntese de Fischer-Tropsch (ceras GTL), por exemplo, de gás carvão ou natural que utiliza técnicas de isomerização correspondentes. Os óleos do Grupo IV são polialfaolefinas sintéticas (PAO). Uma classificação similar também é usada por ATIEL (Association Technique de

10 l'Industrie Europeenne des Lubrifiants, ou Technical Association of the European Lubricants Industry), sendo que a dita classificação também compreende o Grupo VI: Poliolefinas internas (PIO). Além da classificação oficial, o Grupo II+ também é comumente usado nesse campo, esse grupo que com-

15 preende óleos-base saturados e não-sulfurosos possui índices de viscosidade maiores que 110, porém abaixo de 120. Nessas classificações os hidrocarbonetos saturados incluem compostos parafínicos e naftênicos, porém não aromáticos.

Uma definição de estoques-base também está disponível de acordo com API 1509 como: "Um estoque-base é um componente lubrificante

20 que é produzido por um único fabricante com as mesmas especificações (independente da fonte de alimentação ou localização do fabricante); que satisfaz a mesma especificação do fabricante; e que é identificado por uma única fórmula, número de identificação do produto, ou ambos. Os estoques-

25 base podem ser fabricados utilizando uma variedade de processos diferentes". Óleo-base é o estoque-base ou mistura de estoques-base usada em

óleos licenciados por API. Os tipos de estoque-base típicos são 1) Óleo mineral (paraafínico, naftênico, aromático), 2) Sintético (polialfaolefinas, aromáticos alquilados, diésteres, poliol ésteres, polialquilenoglicóis, ésteres de fosfato e silicones) e 3) Óleo vegetal.

- 5 Durante muito tempo, especialmente a indústria automotiva requereu lubrificantes e, assim, óleos-base com propriedades técnicas aprimoradas. De modo crescente, as especificações para lubrificantes acabados requerem produtos com propriedades excelentes de baixa temperatura, alta estabilidade de oxidação e baixa volatilidade. Geralmente, os óleos-base
- 10 lubrificantes são óleos-base que possuem viscosidade cinemática de cerca de 3 cSt ou mais a 100°C (KV100); ponto de fluidez (PP) de cerca de -12°C ou menos; e índice de viscosidade (VI) de cerca de 100 ou mais. Em geral, os óleos-base lubrificantes devem possuir volatilidade de Noack menor que os óleos neutros leves do Grupo I ou Grupo II convencionais atuais.
- 15 Não é mais possível produzir lubrificantes que cumprem com as especificações mais exigentes dos fabricantes de carro a partir de óleos minerais convencionais. Tipicamente, os óleos minerais contêm geralmente concentrações muito altas de compostos aromáticos, enxofre e nitrogênio, e adicionalmente, esses também possuem uma alta volatilidade e um índice
- 20 de viscosidade moderado, ou seja, dependência viscosidade-temperatura. Ademais, a resposta de óleos minerais a aditivos antioxidantes é geralmente baixa. Os óleos-base sintéticos e autodenominados semi-sintéticos exercem uma função progressivamente importante especialmente em lubrificantes automotivos, tais como, em óleos de motor e engrenagem. Um desenvolvi-
- 25 mento similar pode ser observado em lubrificantes industriais. A vida útil de lubrificantes é desejavelmente a mais longa possível, assim, evitando trocas freqüentes de óleo pelo usuário, e adicionalmente, permite intervalos de manutenção prolongados de veículos, por exemplo, em transporte comercial. Na década passada, intervalos de troca de óleo de motor para carros de
- 30 passeio aumentaram cinco vezes, sendo na melhor das hipóteses 50.000 km. Para veículos pesados, os intervalos de troca de óleo de motor já estão agora no nível de 100.000 km.

A produção de lubrificantes é influenciada pela "Abordagem de Ciclo de Vida" (LCA) progressivamente comum que se refere a fatores ambientais, de saúde e segurança do produto. O objetivo com a LCA é o de obter um tempo de vida útil mais longo do produto, e desvantagens mínimas aos ambientes, associadas com a produção, uso, manipulação e descarte do produto. Intervalos de troca de óleo mais longos de óleos-base de alta qualidade resultam em consumo reduzido de matérias-primas à base de óleo bruto mineral não-renovável e quantidades menores de produtos perigosos de dejetos de óleo.

Além das demandas de tecnologia de motor e produção de óleo-base, também exigências ambientais rígidas instruem a indústria a desenvolver óleos-base mais sofisticados. Combustíveis e óleos-base isentos de enxofre são requeridos para obter efeito total de tecnologias antipoluição novas e eficazes em veículos modernos e eliminar emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e partículas voláteis, bem como para obter atingir uma redução direta de dióxido de enxofre em gases de escape. A União Européia decidiu que esses combustíveis devem estar disponíveis no mercado a partir de 2005 e esses devem ser a única forma à venda a partir de 2009. Os óleos-base de óleo mineral convencionais contêm enxofre, nitrogênio, compostos aromáticos, e também tipicamente compostos voláteis. Esses são menos adequados para motores novos e, assim, também ambientalmente mais prejudiciais do que óleos-base mais novos isentos enxofre e aromático.

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

Por enquanto, apenas ésteres são usados em lubrificantes de origem renovável e biológica. O uso de ésteres é limitado a poucas aplicações especiais, tais como, óleos para lubrificantes de compressor de refrigeração, óleos bioidráulicos e óleos de processamento de metal. Em lubrificantes automotivos e industriais normais, esses são usados principalmente em escala aditiva. Os altos preços também limitam o uso de ésteres. Ademais, os ésteres usados em formulações de óleo para motor não são intercambiáveis com outros ésteres sem realizar novos testes de motor, mesmo em casos onde a composição química do éster substituinte é, a princípio, similar. De preferência, os óleos-base que consistem em estrutura de hidrocarboneto puro são parcialmente intercambiáveis uns com os outros. Também há alguns problemas técnicos associados com ésteres. Como os compostos polares, os ésteres são submetidos a uma tendência maior de intumescimento na vedação do que os hidrocarbonetos puros. Isso gerou muitos problemas com relação a elastômeros em aplicações hidráulicas. Ademais, os óleos-base de éster são hidrolisados mais facilmente produzindo ácidos, que sucessivamente, causam corrosão em sistemas lubrificantes. Ademais, uma desvantagem ainda maior de ésteres é que os aditivos que desenvolveram óleos-base de hidrocarboneto não-polares não são eficazes para óleos-base de éster.

Os processos para produzir aldeídos insaturados e ramificados que possuem cadeias de hidrocarboneto mais longas estão disponíveis começando por aldeídos e cetonas que utilizam reação de condensação de aldol. A reação procede através da condensação de aldol para obter hidróxi aldeído, ou hidróxi cetona, seguido por clivagem de água que produz aldeído insaturado ou cetona insaturada, dependendo do suprimento. Na reação, tipicamente, catalisadores básicos são usados a uma temperatura de 80 a 400°C. Os catalisadores homogêneos básicos, tais como, NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e metais alcalinos suportados tipo Na/SiO₂ podem ser mencionados como catalisadores heterogêneos, como descrito por Kelly, G.J. et al., Green Chemistry, 2002, 4, 392-399. As resinas de troca iônica que contêm grupos amônio quaternário podem ser usadas como catalisadores apenas quando o

suprimento do baixo número de carbonos for condensado, pois a resina não pode ser usada em altas temperaturas.

Os álcoois graxos podem ser produzidos por hidrogenação tanto de ácidos graxos como ésteres alquila de ácido graxo. Três tipos de unidades de hidrogenação para produzir álcoois a partir de ésteres alquila estão em uso comercial: Hidrogenação em fase gasosa, hidrogenação de leito gotejante e hidrogenação de suspensão. Dessas, as duas primeiras compreendem um catalisador de leito fixo. Em todos os processos, um catalisador que contém cromita de cobre é usado a 200 a 250°C sob uma pressão de 20 a 30 MPa. Os álcoois graxos insaturados são produzidos utilizando catalisadores de cobre-zinco que não contêm cromo. Ademais, os álcoois saturados também podem ser produzidos a 200 a 230°C, sob uma pressão de cerca de 20 MPa utilizando um catalisador de níquel ativado com cromo, ferro ou ródio.

Os aldeídos graxos podem ser produzidos a partir de álcoois graxos ao remover hidrogênio em uma reação de desidrogenação. A reação é oposta à reação de hidrogenação de álcoois, e assim, endotérmica. Na reação de desidrogenação, os catalisadores de hidrogenação correspondentes são usados, porém a temperatura é mais alta, e assim, reações laterais, tais como, craqueamento, isomerização, ciclização e polimerização, são possíveis. Os catalisadores de cromita de cobre suportados são tipicamente usados para produzir aldeídos de álcoois. Em desidrogenação de fase gasosa, tipicamente, temperaturas entre 250 e 400°C e pressões entre 0,1 e 0,5 MPa são usadas. Ademais, é geralmente conhecido que os aldeídos correspondentes podem ser produzidos a partir de álcoois utilizando alumina, sílica-alumina, óxido de háfnio e óxido de zircônio como catalisadores. Os produtos do processo são controlados ao alterar a temperatura do processo. Em baixas temperaturas são obtidos éteres, altas temperaturas fornecem aldeídos, considerando que as olefinas são tipicamente obtidas a 300-350°C.

Os processos para produzir cetonas são conhecidos na técnica onde os grupos funcionais das moléculas de alimentação reagem umas com

as outras formando uma cetona. O número de carbonos da cetona formada é reduzido para um comparado com a soma dos números de carbonos das moléculas de alimentação reagidas. Os metais ou óxidos de metais alcalino-terrosos são usados como catalisadores. EP 591297 descreve um método para produzir uma cetona a partir de ácidos graxos por reação de pirólise utilizando catalisador de óxido de magnésio. EP 0457665 descreve um método para produzir cetonas a partir de triglicerídeos, ácidos graxos, ésteres de ácido graxo, sais de ácido graxo e anidridos de ácido graxo utilizando catalisador de bauxita que contém óxido de ferro.

- 10 Aldeídos e cetonas, em vez de origem de ácido graxo, podem ser preparados a partir de carboidratos por hidrólise de ácido de biomassa.
- 11 Os constituintes principais da biomassa de hemicelulose são pentosanas (C5 carboidratos) e de celulose são hexosanas (C6 carboidratos), que quando hidrolisados produzem C5 açúcares (pentoses) e C6 açúcares (hexoses).
- 15 Os grupos carboxila em açúcares são principalmente aldeído e apenas poucos são cetonas. Açúcares com 5 carbonos se degradam mais rapidamente do que açúcares com 6 carbonos, e uma forma para reduzir a degradação do açúcar em hidrólise ácida é obter um processo de duas etapas. A primeira etapa é conduzida sob condições brandas de processo para recuperar os
- 20 açúcares com 5 carbonos enquanto a segunda etapa é conduzida sob condições mais severas para recuperar os açúcares com 6 carbonos. Os açúcares são reagidos, adicionalmente, na presença de um catalisador de ácido mineral para produzir aldeídos ou cetonas correspondentes. Há dois tipos básicos de processos de ácido: diluir o ácido e ácido concentrado, novamente com variações de cada processo. Os processos de diluição de ácido são
- 25 realizados sob altas temperaturas de 160-300°C e pressão, e possuem tempos de reação na faixa de segundos ou minutos, facilitando o processamento contínuo.

- FI 100248 apresenta um processo com duas etapas onde o destilado médio é produzido a partir de óleo vegetal por hidrogenação de ácidos carboxílicos ou triglicerídeos do dito óleo vegetal para produzir parafinas normais lineares, seguido por isomerização das ditas n-parafinas para obter
- 30

parafinas ramificadas. A hidrogenação foi realizada a uma temperatura que varia de 330 a 450°C, sob uma pressão de mais de 3 MPa e a velocidade espacial horária de líquido (LHSV) é de 0,5 a 5 1/h. A etapa de isomerização foi realizada a 200 a 500°C, sob pressão elevada e LHSV é de 0,1 a 10 1/h.

5 EP 209997 descreve um processo para produzir óleos-base por isomerização de hidrocarbonetos cerosos derivados de óleo bruto, que formam baixas quantidades de frações mais leves. Esse método é usado, por exemplo, para produzir óleos-base do Grupo III dos óleos inferiores de hidrocrackeamento cerosos.

10 JP 01 056 792 descreve lubrificantes para processamento de alimentos que contêm esqualano, que é um hidrocarboneto ramificado com a fórmula molecular de $C_{30}H_{62}$ que possui uma estrutura altamente ramificada em combinação com polibuteno ou poliisobutileno de alto peso molecular. O documento S.T. Gui, P.T. Cummings, H.D. Cochran, J.D. Moore, S.A. Gupta: "Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation of the Rheology of Linear and Branched Alkanes International Journal of Thermodynamics", páginas 449-459, se refere à estimulação NEMD da reologia de hidrocarbonetos lineares e ramificados. Particularmente C10 (n-decano, T_m fusão = -30°C), C16 (n-hexadecano T_m = 18°C), C24 (n-tetracosano T_m = 52°C), C25 (10-n-hexilnonadecano) e C30 esqualeno foram estudados. US 4 026 960

15 descreve um composto de hidrocarboneto 2,7,10,15,18,23-hexametil tetracosano, que é útil como lubrificante para máquinas de precisão (cronômetros) que possuem propriedades muito similares ao esqualeno.

20 US 4.317.948 apresenta um processo para produzir óleos lubrificantes a partir de alfaolefinas e olefinas internas por reação de metátese.

 US 2004/230085 se refere à preparação de hidrocarbonetos de faixa diesel de origem biológica, tais como, ácidos graxos ou ésteres de ácido graxo, que são hidroxigenados seguida por hidroisomerização.

 US 3.501.546 descreve um método para preparar parafinas cerosas e olefinas a partir de álcoois ou aldeídos que possuem até 24 átomos de carbono utilizando um Pd no catalisador de titânia. No dito método um carbono das moléculas de alimentação reagentes é perdido e um produto

30

com ramificação limitada é obtido.

DE 39 11004 se refere à preparação de hidrocarbonetos ramificados de metila de álcoois de Guerbet comercialmente disponíveis, que se originam tipicamente de gorduras e óleos naturais. Particularmente, a desidratação de ditos álcoois na presença de ácido sulfônico que contém o catalisador é descrita, seguida por hidrogenação da olefina obtida na presença de um catalisador de metal.

Os materiais de partida que se originam de fontes biológicas contêm altas quantidades de oxigênio. No processamento, o oxigênio é convertido em água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Ademais, os materiais de partida de origem biológica geralmente contêm nitrogênio, enxofre e fósforo conhecidos como venenos do catalisador e inibidores de catalisadores de metal nobre. Esses causam vida útil reduzida do catalisador e tornam a regeneração freqüente dos catalisadores necessária. Em processos de óleo-base, parafinas normais são geralmente isomerizadas para obter ramificações na cadeia de hidrocarboneto, sendo que as ditas ramificações aprimoram as propriedades de baixa temperatura. Os catalisadores de metal nobre são usados em processos de isomerização. Esses são muito dispendiosos e altamente sensíveis a venenos do catalisador.

Um processo que utiliza materiais de partida ou intermediários de origem biológica, que contêm heteroátomos, sendo que os ditos materiais de partida são opcionalmente submetidos a etapas de pré-tratamento térmico e/ou químico e/ou físico e/ou mecânico, para produzir óleo-base de alta qualidade não foi descrito até o momento.

Sobre a base dos ensinamentos acima pode ser observado que há a necessidade óbvia de um processo alternativo para produzir componentes de hidrocarboneto saturado ramificado, de preferência, de materiais de partida de origem biológica, sendo que o dito processo contribui para evitar, ou ao menos reduzir substancialmente os problemas associados com as soluções da técnica anterior.

Também há a necessidade óbvia de óleos-base parafínicos não-polares ramificados que cumprem as exigências de qualidade de óleos-base

de alta qualidade, sendo que o dito óleo-base é, de preferência, de origem biológica e têm impactos mais favoráveis sobre o ambiente e de usuários finais do que os óleos-base minerais tradicionais. Ademais, há a necessidade de um processo baseado no uso de matéria-prima renovável, poupando, assim, matérias-primas não-renováveis.

Objetivos da invenção

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

Um objetivo adicional da invenção é um processo para produzir um componente de hidrocarboneto que utiliza materiais de partida de origem biológica.

Outro objetivo da invenção é um processo para produzir óleos-base.

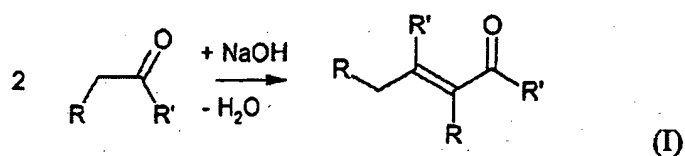
Ainda outro objetivo da invenção é um processo para produzir um novo tipo de óleos-base parafínicos ramificados que não contêm heteroátomos, de materiais de partida de origem biológica.

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

As características do processo e óleos-base da invenção são apresentadas nas reivindicações em anexo.

Descrição geral da invenção

O processo da invenção compreende uma etapa de condensação de aldeídos e cetonas. De preferência, os aldeídos e cetonas são derivados de ácidos graxos ou carboidratos. A reação apresentada no esquema I abaixo, onde as moléculas da matéria-prima reagem umas com as outras aumentando, assim, o comprimento da cadeia de carbono do componente ramificado obtido desta maneira. Ademais, o processo da invenção compreende uma etapa de hidroxidação para remover heteroátomos do produto de condensação, e por fim, uma etapa de isomerização para formar ramificações na estrutura molecular e aperfeiçoar, assim, as propriedades de baixa temperatura do produto parafínico.



onde, R' = H (aldeído) ou C3-C23 (cetona);

e R = C2-C22.

De preferência, as matérias-primas que se originam de materiais de partida de origem biológica são principalmente usados. Ademais, o processo pode compreender etapas de pré-hidrogenação, acabamento e recirculação do produto.

A reação de condensação de aldol é usada para aumentar o comprimento da cadeia de hidrocarboneto do fluxo de alimentação para obter um produto que é um composto carbonila monofuncional ramificado insaturado.

Aqui, o composto carbonila se refere a um composto que contém funcionalidade carbonila de aldeídos ou cetonas.

Aqui, os ácidos graxos se referem a ácidos carboxílicos de origem biológica que possuem números de carbono maiores do que C1.

Os aldeídos e cetonas derivados de ácidos graxos; e aldeídos graxos e cetonas graxas se referem, aqui, a aldeídos e cetonas obtidos de ácidos graxos ou triglicerídeos de origem biológica.

Aqui, a hidroxidação (HDO) se refere à remoção de oxigênio de um composto por meio de hidrogênio. Água é liberada na reação, e simultaneamente as ligações duplas olefínicas são hidrogenadas e quaisquer compostos de enxofre e nitrogênio são removidos. As reações da etapa de HDO são exotérmicas. Após a etapa de HDO, a estrutura do material de partida se tornou parafínica.

Aqui, o óleo-base saturado compreende hidrocarbonetos saturados. O termo "hidrocarbonetos saturados" se refere a compostos parafínicos e naftênicos, porém não a aromáticos. Os compostos parafínicos podem ser tanto ramificados como lineares. Os compostos naftênicos são hidrocarbonetos saturados cíclicos, ou cicloparafinas, tipicamente derivadas de ciclo-pentano ou cicloexano. Um composto naftênico pode compreender uma úni-

ca estrutura de anel (mononafteno) ou duas estruturas de anel isoladas (dinafteno isolado), ou duas estruturas de anel fundidas (dinafteno fundido) ou três ou mais estruturas de anel fundidas (naftenos policíclicos ou polinaftenos).

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

 Nesse contexto, as pressões são pressões de calibre relativas à pressão atmosférica normal.

10 A classificação do Sistema Periódico dos Elementos é a classificação IUPAC.

Figura

 A invenção é agora ilustrada com a figura 1 em anexo sem que se limite o escopo da invenção às modalidades da dita figura.

15 Na Figura 1, o fluxo de matéria-prima 2 que compreende aldeídos e/ou cetonas derivados de ácidos graxos ou carboidratos e um fluxo de hidrogênio 3 são introduzidos em um reator de pré-hidrogenação 20 para a pré-hidrogenação opcional de ligações duplas. No reator de pré-hidrogenação 20 pode ser adicionada parte da fração de produto mais leve

20 (102) que será recirculada ou outro fluxo de hidrocarboneto 201 para diluir o suprimento. O fluxo de diluente 202 compreende o fluxo recirculado 102, ou o fluxo de hidrocarboneto 201, ou uma mistura desse. A partir do reator de pré-hidrogenação 20, o produto de aldeído e/ou cetona saturado é passado como fluxo 21 a um reator de condensação de aldol 30. Alternativamente,

25 outros aldeídos 5, tais como, aldeídos sinteticamente produzidos podem ser introduzidos no processo tanto separadamente como em combinação com os aldeídos acima. O composto hidroxi carbonila ou, de preferência, composto carbonila-alfa, beta-insaturado obtido como o produto do reator de condensação de aldol 30 é passado como fluxo 31, considerando que hidro-

30 gênio é passado como fluxo 3 ao reator de HDO 40. Os componentes não-condensados na reação de condensação, ainda presentes no fluxo 31, podem ser opcionalmente separados, por exemplo, por destilação em uma u-

nidade de destilação 60, seguido por recirculação como fluxo 61 ao reator de condensação de aldol 30. Os componentes condensados são passados como fluxo 62 ao reator de HDO 40. O produto parafínico ramificado da etapa de HDO é passado como fluxo 41 à remoção 70 para remover impurezas indesejadas. Posteriormente, o fluxo de produto parafínico 71 e fluxo de hidrogênio 3 são introduzidos no reator de hidroisomerização 80, sendo que o dito reator também recebe opcionalmente o diluente 202. Após a hidroisomerização 80, as parafinas ramificadas 81 podem ser opcionalmente submetidas ao acabamento 90 utilizando fluxo de hidrogênio 3, após passar o produto como fluxo 91 a uma unidade de destilação e/ou separação 100. Na unidade de destilação e/ou separação 100 os componentes de produto que fervem em faixas temperatura diferentes e/ou para aplicações especiais, os gases 104, gasolina 101, diesel 102, e óleo-base 103 são separados.

Descrição detalhada da invenção

Foi surpreendentemente verificado agora que os óleos-base de alta qualidade saturados e ramificados são obtidos pelo processo de acordo com a invenção que compreende uma reação de condensação de aldol de aldeídos e/ou cetonas que contêm heteroátomos, uma reação de hidroxigenação, e uma reação de isomerização. No processo da invenção, a reação de condensação de aldol de aldeídos e cetonas, particularmente de origem biológica, pode ser utilizada em combinação com reações de hidroxigenação e isomerização de maneira nova para a produção de óleos-base saturados.

Na etapa da reação de condensação de aldol o comprimento da cadeia de hidrocarboneto da matéria-prima é aumentado de tal modo que apenas as ligações carbono-carbono permaneçam na estrutura básica da molécula. Tal molécula de aldeído ou cetona não é adequada como a própria para óleo-base e, portanto, o oxigênio presente no grupo carbonila deve ser removido, e as propriedades de baixa temperatura devem ser aprimoradas, por exemplo, formando as ramificações na estrutura molecular. Ademais, o processo pode compreender, opcionalmente, uma etapa de pré-hidrogenação, etapas de recirculação e acabamento do produto.

No caso de aldeídos e/ou cetonas, particularmente de origem biológica, são usados como a matéria-prima para produzir óleos-base, é necessário aumentar o comprimento das cadeias de hidrocarboneto para obter moléculas que possuem apenas ligações carbono-carbono na estrutura básica. De acordo com a invenção, isso é obtido ao permitir que aldeídos ou cetonas reajam uns com os outros produzindo, assim, ligações carbono-carbono na molécula. Na estrutura dos produtos da invenção com comprimento de cadeia de hidrocarboneto aumentado, um grupo aldeído é ligado a um grupo $-CH_2-$ no meio da cadeia de hidrocarboneto longa principal. Se cetonas forem utilizadas como suprimento na mesma reação de condensação, haverá quatro cadeias de hidrocarboneto mais longas e um grupo cetona em uma dessas ramificações como mostrado no esquema (I). Também, são possíveis combinações das duas reações descritas. Os aldeídos e cetonas da matéria-prima também podem compreender dois ou mais grupos carbonila funcionais obtendo-se, assim, diversos sítios de ramificação na estrutura do produto.

No processo da invenção, os aldeídos com números de carbonos de C1 a C40, de preferência, aldeídos saturados primários e/ou cetonas com números de carbonos de C3 a C279 são reagidos uns com os outros na etapa de condensação. Através desses meios o comprimento de cadeia de hidrocarboneto da matéria-prima pode ser aumentado e atingir o número de carbonos do óleo-base. Também, os aldeídos e/ou cetonas com cadeias mais curtas podem ser usados permitindo, assim, o aumento do peso molecular do produto por números de carbonos menores do que os números de carbonos típicos de aldeídos graxos que variam de C12 a C24 ou típicos de cetonas que variam de C23 a C47, permitindo a produção de compostos mais leves naqueles compostos de óleo-base. De maneira similar, os aldeídos e/ou cetonas com dois ou mais grupos carbonila funcionais podem ser usados para alongar a cadeia de hidrocarboneto. Os ditos aldeídos com cadeias curtas e/ou com dois ou mais grupos funcionais podem ser sintéticos e/ou derivados de materiais naturais.

No processo da invenção, os heteroátomos são removidos do

produto de reação de condensação de aldol em uma etapa de hidroxidação liberando, assim, oxigênio da carbonila em forma de água. Ademais, quaisquer outros compostos de oxigênio, nitrogênio e enxofre são simultaneamente removidos. Os hidrocarbonetos ramificados saturados que possuem ramificações no meio da cadeia são obtidos como o produto.

O produto (principalmente parafinas) obtido na etapa de hidroxidação é submetido à hidroisomerização. Na hidroisomerização, as cadeias de hidrocarboneto não-ramificadas das moléculas são isomerizadas de modo que essas contenham algumas ramificações mais curtas para aprimorar, assim, as propriedades de baixa temperatura. Após a etapa de hidroisomerização, a estabilidade de oxidação do produto pode ser aprimorada por meio de um tratamento de acabamento opcional. Ademais, uma desparafinação opcional pode ser realizada antes ou após o acabamento.

As parafinas ramificadas com cadeias mais curtas da classe diesel são produzidas como subprodutos no processo.

Matéria-prima

A matéria-prima do processo compreende ao menos um aldeído ou cetona selecionado do grupo que consiste em aldeídos C1-C40, cetonas C3-C79 e hidróxi aldeídos C2-C40 e misturas desses. Os aldeídos e cetonas tanto de origem sintética como biológica, podem ser usados como matérias-primas. Os aldeídos graxos C4-24, cetonas C3-C47 e hidróxi aldeídos C4-C24, de preferência, de origem biológica, opcionalmente submetidos a uma ou mais etapa(s) de purificação e/ou condicionamento da técnica anterior são, de preferência, usados. As etapas de condicionamento incluem, por exemplo, hidrólise para produzir ácidos graxos, transesterificação com um álcool ou ácido, esterificação para produzir ésteres alquila de ácido graxo, redução de ácidos graxos ou ésteres alquila de ácido graxo para obter álcoois, bem como a redução de álcoois para obter aldeídos ou cetonização de ácidos graxos ou ésteres alquila de ácido graxo para obter cetonas.

Os aldeídos e cetonas podem ser produzidos utilizando qualquer método conhecido na técnica. Os aldeídos e cetonas são, de preferência, produzidos a partir de materiais de partida de origem biológica, derivados de

plantas, animais e peixes, e selecionados do grupo que consiste em óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras vegetais, óleos animais, gorduras animais, ceras animais, óleos de peixe, gorduras de peixe e ceras de peixe. Os materiais de partida correspondentes derivados de algas e insetos também
5 são contemplados bem como os materiais de partida derivados de aldeídos e cetonas preparados a partir de carboidratos.

O material de partida de origem biológica é adequadamente selecionado do grupo que consiste em:

a) gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras
10 animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e

b) ácidos graxos livres ou ácidos graxos obtidos por hidrólise, transesterificação de ácido ou reações de pirólise de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, óleos animais, gorduras animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
15

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

d) ésteres alquila de ácido graxo obtidos por esterificação de
20 álcoois com ácidos graxos de origem vegetal, animal e peixe, e

e) álcoois e aldeídos obtidos como produtos de redução ou hidrogenólise de ácidos graxos livres, ou ácidos graxos de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e

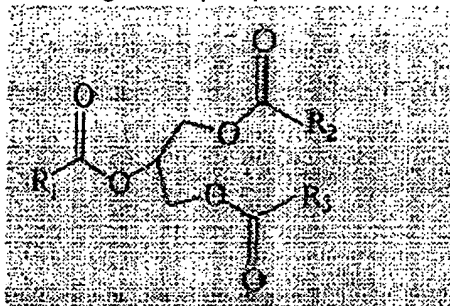
25 f) cetonas obtidas por reação de cetonização dos ácidos graxos livres, ésteres, álcoois ou aldeídos obtidos de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e

g) álcoois graxos obtidos por hidrólise, transesterificação e pirólise de ceras de origem biológica, e
30

h) gorduras e óleos de categoria alimentícia reciclados e para descarte, e gorduras, óleos e ceras obtidas por engenharia genética, e

i) misturas dos ditos materiais de partida.

A unidade estrutural básica típica de óleos de planta e peixe e gorduras animais é um triglicerídeo. O triglicerídeo é um éster de glicerol com três moléculas de ácido graxo que possuem a estrutura abaixo:



- 5 em que R1, R2 e R3 representam cadeias de hidrocarboneto C4-C30. Com relação à cadeia de hidrocarboneto, os ditos ácidos graxos são ácidos carboxílicos não-ramificados com cadeias longas. Os comprimentos da cadeia de hidrocarboneto são 18 carbonos (C18). Os ácidos graxos C18 são tipicamente ligados ao grupo hidroxila intermediário de glicerol. Os ácidos graxos ligados aos outros dois grupos hidroxila possuem ainda tipicamente números de carbono, geralmente entre números de carbono C14 e C22.

A composição de ácido graxo do material de partida de origem biológica pode variar consideravelmente entre matérias-primas de fontes diferentes. Embora diversas ligações duplas possam estar presentes nos ácidos graxos, essas são não-conjugadas, porém ao menos uma unidade – CH₂ – intermediária está entre elas. Com relação à configuração, as ligações duplas de ácidos graxos naturais são da forma *cis*, sendo que os átomos de hidrogênio estão localizados sobre o mesmo lado da ligação dupla especialmente rígida. À medida que o número das ligações duplas aumenta, essas ficam geralmente localizadas na extremidade livre da cadeia. Os comprimentos das cadeias de hidrocarboneto e números de ligações duplas dependem das várias gorduras vegetais ou animais, óleos ou ceras que servem como a fonte do ácido graxo. As gorduras animais contêm, tipicamente, mais ácidos graxos saturados do que ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos de óleo de peixe contêm altas quantidades de ligações duplas, e o comprimento médio das cadeias de hidrocarboneto é maior comparado com ácidos graxos de óleo vegetais e gorduras animais.

A composição de ácido graxo do material de partida de origem biológica exerce uma função importante na avaliação da resistência à oxidação, estabilidade térmica e propriedades de baixa temperatura da matéria-prima, e também na administração dos tipos de produtos obtidos pela reação de condensação de aldol. Os componentes insaturados presentes na matéria-prima se submetem à oligomerização e também formam compostos com estruturas de anel, e após a hidrogenação, resultam em mais hidrocarbonetos oligoméricos e hidrocarbonetos com estruturas de anel no produto final.

As ceras são principalmente ácidos graxos esterificados com álcoois que possuem cadeias longas. Ademais, as ceras contêm várias quantidades de parafinas (n-alcenos), cetonas, e dicetonas, álcoois primários e secundários, aldeídos, ácidos alceno (ácidos graxos) e terpenos. Os números de carbonos de tais cadeias de ácido graxo e álcool são, tipicamente, de C12 a C38.

Exemplos de materiais de partida biológicos adequados incluem óleos de peixe, tais como, óleo de arenque báltico, óleo de salmão, óleo de arenque, óleo de atum, óleo de anchova, óleo de sardinha e óleo de cavala; óleos vegetais, tais como, óleo de canola, óleo de colza, óleo de pinho, óleo de semente de girassol, óleo de soja, óleo de milho, óleo de cânhamo, óleo de oliva, óleo de algodão, óleo de mostarda, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de mamona, óleo de semente de jatropha, óleo de palmiste e óleo de coco; e, além disso, também são adequadas gorduras animais, tais como, banha, sebo, e também gorduras e óleos de categoria alimentícia reciclados e para descarte, bem como gorduras, ceras e óleos produzidos por engenharia genética. Além de gorduras e óleos, os materiais de partida adequados de origem biológica incluem ceras animais, tais como, cera de abelha, cera chinesa (cera de insetos), cera de goma-laca, e lanolina (cera de lã), bem como ceras vegetais, tais como, cera de palmeira de carnaúba, cera de palmeira de ouricuri, óleo de semente de jojoba, cera de candelila, cera de esparto, cera japonesa e óleo de farelo de arroz.

O processo também pode ser usado para processar misturas de

suprimentos que se originam de materiais biológicos e sintéticos, e se necessário, matérias-primas produzidas por outros processos ou as matérias-primas sinteticamente produzidas adequadas para a etapa do processo em questão podem ser usadas como matérias-primas adicionais. Também, as
5 matérias-primas sintéticas puras são contempladas, porém nesse caso, os produtos não se baseiam em recursos naturais renováveis.

Além de aldeídos graxos, também hidróxi aldeídos sintéticos ou hidróxi aldeídos derivados de materiais de partida de origem biológica podem ser usados como matérias-primas no processo da invenção. Para a es-
10 tabilidade térmica do óleo-base que será produzido, os aldeídos e/ou cetonas, de preferência, isentos de carbono terciário são usados. Particularmente para aprimorar as propriedades de baixa temperatura e para produzir óleos-base mais pesados, componentes ramificados adicionais para obter sítios de ramificação na estrutura molecular dos óleos-base podem ser usa-
15 dos.

Os hidrocarbonetos que servem como diluentes, por exemplo, hidrocarbonetos da classe diesel, de preferência, de origem biológica podem ser opcionalmente adicionados à matéria-prima em etapas de processo diferentes. A faixa de ebulição de hidrocarbonetos da classe diesel é de 150 a
20 400°C, tipicamente de 180 a 360°C.

Processo

Etapa de condensação

A matéria-prima que compreende ao menos um componente selecionado do grupo que consiste em aldeídos C1-C40, cetonas C3-C79,
25 hidróxi aldeídos C2-C40 e misturas desses é submetida à reação de condensação. Os aldeídos e/ou cetonas são condensados para aumentar substancialmente o número de carbonos do fluxo de hidrocarboneto. Os aldeídos e cetonas saturados são preferivelmente usados como a matéria-prima. No processo a reação de condensação de aldol é, de preferência, usada para
30 obter aldeídos ou cetonas insaturados ramificados. Na condensação, catalisadores de condensação de aldol homogêneos ou heterogêneos podem ser usados. Os catalisadores de metal alcalino suportados como Na/SiO₂ podem

ser mencionados como catalisadores heterogêneos. O catalisador homogêneo é, de preferência, um hidróxido de metal alcalino ou alcalino-terroso, por exemplo, NaOH, KOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A temperatura de reação é de 800 a 400°C, de preferência, utiliza-se temperatura mais baixa com suprimentos de peso molecular inferior e temperaturas superior com suprimento de peso molecular superior. Opcionalmente, solventes, tais como, álcoois podem ser usados. A quantidade do catalisador homogêneo que será usada na reação varia de 1 a 20%, de preferência, de 1,5 a 19 % por peso. Alternativamente, as condições de reação da condensação de aldol podem ser ajustadas para produzir hidróxi aldeídos, tais como, aldóis como os produtos de reação reduzindo, assim, a oligomerização baseada na reação de ligações duplas. Nesse caso, o grupo hidroxila deve ser removido como a água na próxima etapa de HDO.

Etapa de hidrodeoxigenação

Na etapa de HDO subsequente, os heteroátomos dos produtos obtidos na reação de condensação de aldol são removidos. Na etapa de HDO do processo de acordo com a invenção, o produto da condensação e aldol e gás hidrogênio são reagidos sob uma pressão que varia entre 0,1 e 20 MPa, de preferência, entre 1 e 15 MPa, sendo que a temperatura é de 100 a 500°C, de preferência, de 150 a 350°C. Na etapa de HDO, os catalisadores especiais que contêm um metal do Grupo VIII e/ou VIA do sistema periódico dos elementos e alumina e/ou sílica podem ser são usados. O catalisador de HDO é, de preferência, um catalisador Pd, Pt, Ru, Rh, Ni, NiMo ou CoMo suportado, sendo que o suporte é carbono, alumina e/ou sílica ativado.

Em uma modalidade preferível, o produto de reação obtido após a etapa de HDO é purificado, por exemplo, por remoção com fluxo ou um gás adequado, tal como, hidrocarbonetos, nitrogênio ou hidrogênio leves. É preferido no processo remover impurezas e água da forma mais eficaz possível antes da etapa de hidroisomerização e etapa de acabamento.

Etapa de hidroisomerização

Após as a HDO e as etapas de purificação opcionais, a hidroi-

somerização é realizada ao reagir gás hidrogênio, os componentes hidrogenados, e suprimento adicional parafínico opcional, na presença de um catalisador de isomerização. Na etapa de hidroisomerização, a pressão varia de 0,1 a 20 MPa, de preferência, de 1 a 15 MPa. A temperatura varia entre 100 e 500°C, de preferência, entre 200 e 400°C. Na etapa de hidroisomerização, os catalisadores especiais que contêm peneiras moleculares e metais do Grupo VIII do sistema periódico dos elementos, por exemplo, Ni, Pt, e Pd, podem ser usados. Alumina e/ou sílica pode ser usada como suportes.

Etapa de pré-hidrogenação

A matéria-prima bem como o produto da reação de condensação de aldol pode ser submetida a uma etapa de pré-hidrogenação opcional sob condições brandas para hidrogenar possíveis ligações duplas e reduzir a formação de coque na próxima etapa do processo uma vez que a atividade catalítica é principalmente perdida devido à formação de hulha sobre a superfície dessa. A pré-hidrogenação é realizada na presença de um catalisador de hidrogenação em temperaturas entre 50 e 400°C, sob uma pressão de hidrogênio que varia de 0,1 a 20 MPa, de preferência, em temperaturas entre 150 e 300°C, sob uma pressão de hidrogênio que varia de 1 a 10 MPa.. O catalisador de pré-hidrogenação contém metais do Grupo VIII e/ou VIA do sistema periódico dos elementos. O catalisador de pré-hidrogenação é, de preferência, um catalisador Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Cu, CuCr, NiMo ou CoMo suportado, sendo que o suporte tanto é carbono, alumina e/ou sílica ativada.

Etapa de desparafinação

Após a etapa de hidroisomerização, uma etapa de desparafinação opcional também pode ser realizada tanto de forma catalítica como conforme desparafinação à base de solvente. Na desparafinação catalítica, gás hidrogênio e o componente que será isomerizado, bem como suprimento adicional parafínico opcional reagem na presença de um catalisador de desparafinação. Os catalisadores de zeólito que compreendem metais do Grupo VIII do sistema periódico dos elementos, tais como, Ni, Pt ou Pd são usados. Na etapa de desparafinação, a pressão varia de 0,1 a 20 MPa, sendo que a

temperatura é entre 100 e 500°C.

Na desparafinação à base de solvente, as ceras parafínicas são separadas ao dissolver o óleo em uma mistura de solventes, por exemplo, metiletil cetona e tolueno. No processo, o solvente e o suprimento passam de maneira contracorrente e, assim, misturados. A mistura de óleo e (produto isomerizado) e solvente é introduzida em uma unidade de resfriamento. O resfriamento resulta em cristalização das ceras parafínicas. A temperatura de resfriamento depende das propriedades de baixa temperatura desejadas do produto. Os cristais de cera são filtrados a partir da mistura, coletados para processamento adicional, e o solvente é separado por evaporação do óleo-base.

Etapas de acabamento

O produto obtido acima pode ser, opcionalmente, submetido a acabamento para remover qualquer ligação dupla e aromáticos. No caso do dito acabamento ser realizado utilizando hidrogênio na presença de um catalisador, esse é chamado de hidroacabamento, a pressão varia, dessa maneira, de 1 a 20 MPa, de preferência, de 2 a 15 MPa, e a temperatura varia entre 50 e 500°C, de preferência, entre 200 e 400°C. No hidroacabamento, os catalisadores especiais que contêm metais do Grupo VIII do sistema periódico dos elementos, e alumina e/ou sílica podem ser usados. O catalisador de hidroacabamento é, de preferência, um catalisador Pd, Pt, ou Ni suportado, sendo que o suporte é alumina e/ou sílica. O acabamento também pode ser realizado ao remover componentes polares utilizando materiais de adsorção, tais como, argila ou peneiras moleculares.

Após o acabamento opcional, o produto é passado para uma unidade de destilação e/ou separação para separar componentes do produto que fervem em faixas de temperatura diferentes e/ou é projetado para aplicações diferentes.

Se desejado, o componente de hidrocarboneto obtido como o produto, ou outro hidrocarboneto adequado pode ser usado como diluente em várias etapas do processo da invenção, tais como, nas etapas de condensação, HDO e/ou isomerização de aldol para aumentar a conversão e/ou

seletividade e/ou para controlar a natureza exotérmica das reações.

Um reator de leito de catalisador fixo, por exemplo, o reator de leito gotejante da técnica anterior é, de preferência, usado nas etapas de pré-hidrogenação, HDO, hidroisomerização e hidroacabamento.

5 Produto

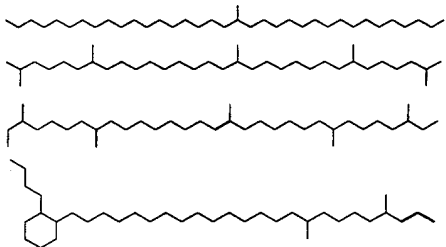
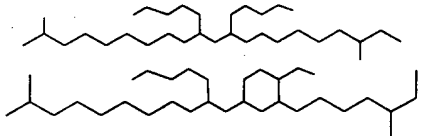
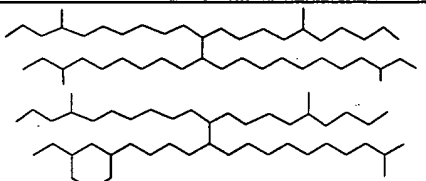
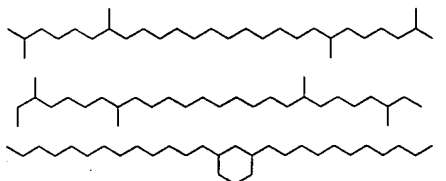
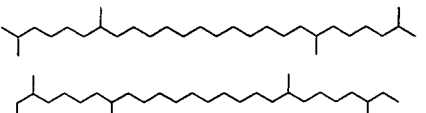
O processo de acordo com a invenção produz um componente de hidrocarboneto ramificado e saturado de alta qualidade adequado como um óleo-base. O produto de óleo-base possui viscosidade excelente e propriedades de baixa temperatura. O processo de acordo com a invenção também produz como subproduto um produto de hidrocarboneto parafínico adequado para piscina de combustível diesel. O componente diesel contém tipicamente algumas ramificações laterais carbono-carbono curtas, que resultam em um ponto nuvem excepcionalmente baixo e ponto de entupimento de filtro a frio, porém ainda um bom número de cetanos. Ademais, um componente de hidrocarboneto, adequado como um solvente, gasolina e/ou um componente de gasolina, é obtido como subproduto. Todos esses produtos são, de preferência, de origem biológica.

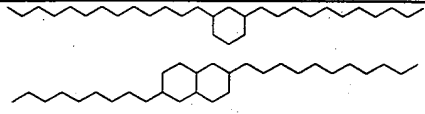
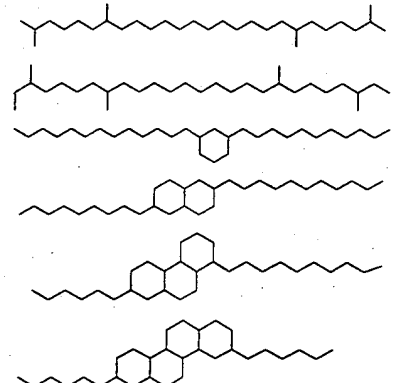
As matérias-primas, e particularmente, matérias-primas derivadas de materiais de partida biológicos têm um efeito substancial sobre a composição e a faixa de destilação do produto. Os componentes de matérias-primas derivadas de ácidos graxos podem ser fracionados por destilação para obter frações que possuem faixas limitadas de número de carbonos que serão ajustadas de acordo com as exigências de várias aplicações. Para matérias-primas que possuem cadeias de hidrocarboneto de C16, C18, C20 e C22, os números de carbono típicos dos produtos são respectivamente C32, C36, C40, e C44. As frações de produto que possuem faixas de número de carbonos e faixas de destilação limitadas são obtidas uma vez que a faixa de destilação do produto depende principalmente do comprimento da cadeia de hidrocarboneto da matéria-prima. Os óleos-base obtidos de acordo com a invenção, que possuem faixas limitadas de destilação, possuem volatilidades extremamente baixas quando comparadas com produtos correspondentes da técnica anterior.

- As faixas de número de carbonos dos óleos-base da invenção são extremamente limitadas, tipicamente, não mais de 5 carbonos para matérias-primas típicas C12/C14, C146/C16 e C16/C18. Estruturas e faixas de número de carbonos mais típicas dos óleos-base produzidos pelo processo de acordo com a invenção (com viscosidade cinemática de 4-6 cSt/100°C) são apresentadas na Tabela 2. O número de carbonos é governado pelo número de carbonos da matéria-prima. Os números de carbonos mais típicos são mostrados em negrito.

- As estruturas e faixas de número de carbonos típicas (C25-C35) de óleos-base de hidrocarboneto hidroisomerizado sintético VHVI, GTL e óleos-base Slack Wax (SW) da técnica anterior, derivadas de óleos minerais, e que pertencem à mesma classe de viscosidade (cerca de 4 a 6 cSt/100°C), também são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Números de carbono e estruturas de óleos-base

Óleo-base	Número de carbono / %, por FIMS	Estrutura
1 Derivado de aldeído	C32/C34/C36 componente acrílico cerca de 90% mononaftalenos cerca de 10 %	
2 Derivado de aldeído e cetona	C33/C37/C41/C45 componente acrílico cerca de 90% mononaftalenos cerca de 10 %	
3 Derivado de cetona	C46/C54/C62/C70 componente acrílico cerca de 90% mononaftalenos cerca de 10 %	
4 GTL	C25-C35 componente acrílico cerca de 90% mononaftalenos cerca de 10 %	
5 Slack Wax	C25-C35 componente acrílico cerca de 70% mononaftalenos cerca de 25%	

Óleo-base	Número de carbono / %, por FIMS	Estrutura
(SW)	dinaftenas cerca de 5 %	
6 VHVI	C25-C35 componente acrílico cerca de 40% mononaftalenos cerca de 35% dinaftenas cerca de 15 % outros naftalenos cerca de 10 %	

Os óleos-base mostrados na Tabela 2 são produzidos como se segue:

1. O óleo-base da invenção é obtido por condensação, hidrogenação e hidroisomerização de aldol de suprimento que compreende C18 aldeído.
2. O óleo-base da invenção é obtido por condensação, hidrogenação e hidroisomerização de aldol de suprimento que compreende C23 cetona e C15 aldeídos.
3. Óleo-base da invenção é obtido por condensação, hidrogenação e hidroisomerização de aldol de suprimento que compreende C23 cetona.
4. GTL é um produto de isomerização da fração cerosa de Fischer-Tropsch.
5. SW é um produto de isomerização da fração cerosa de Slack Wax, derivada de óleo mineral.
6. VHVI é um óleo-base hidrocraqueado e isomerizado derivados de óleo mineral.

Os hidrocarbonetos saturados são classificados de acordo com os átomos de hidrogênio por método de espectrometria de massa com ionização por campo (FIMS) como se segue:

- | | | |
|---|----------------|----------------|
| 1 | $C(n).H(2n+2)$ | parafinas |
| 2 | $C(n).H(2n)$ | mononaftalenos |

3	$C(n).H(2n-2)$	dinaftalenos
4	$C(n).H(2n-4)$	trinaftalenos
5	$C(n).H(2n-6)$	tetranaftalenos
6	$C(n).H(2n-8)$	pentanaftalenos

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

Mediante a utilização de matérias-primas com comprimentos de cadeia de hidrocarboneto diferentes e a reação de condensação de aldol, as massas moleculares dos produtos podem ser aumentadas para atingir faixas de viscosidade requeridas para aplicações diferentes. Na reação de condensação o comprimento da cadeia de hidrocarboneto da matéria-prima é aumentado. Dessa maneira, é possível produzir produtos de hidrocarboneto mais leves, tais como, solventes, gasolina e combustíveis diesel de matérias-primas com cadeias mais curtas, e óleos-base de matérias-primas com cadeias mais longas.

Com relação à estrutura molecular, os óleos-base da invenção se diferem de produtos da técnica anterior como pode ser observado na Tabela 2. O produto obtido pelo processo de acordo com a invenção utilizando aldeídos como compostos de alimentação compreende uma ramificação de metila no meio da cadeia de hidrocarboneto principal (estrutura 1 na Tabela 2). O produto se difere dos produtos de isomerização de GTL e SW da técnica anterior (estruturas 4 e 5 na Tabela 2) tipicamente que possui ramificações apenas nas extremidades das cadeias. Se forem usados aldeídos e cetonas como compostos de alimentação, o produto obtido com o processo da invenção possui cadeias laterais consideravelmente mais longas comparado com os produtos da técnica anterior (estruturas 4 e 5 na Tabela 2). E por fim, se forem usadas cetonas como compostos de alimentação, o produto obtido com o processo da invenção possui cadeias laterais ainda mais longas comparado com os produtos da técnica anterior (estruturas 4 e 5 na Tabela 2).

As ramificações localizadas no meio da cadeia de hidrocarboneto reduzem mais o ponto de fluidez consideravelmente que aquelas nas ex-

tremidades da cadeia. Além da localização das ramificações, o número dessas afeta o ponto de fluidez, sendo que o ponto de fluidez é reduzido ao aumentar a ramificação, porém ao mesmo tempo o índice de viscosidade também é reduzido. Conseqüentemente, é favorável ao ponto de fluidez e ao índice de viscosidade que o número das ramificações seja limitado. O produto obtido por isomerização da cera parafínica da reação de condensação de aldol (estruturas 1-3 na Tabela 2) possui ramificações metila nas extremidades do componente de hidrocarboneto, e em uma menor magnitude ramificações etila dentro da cadeia de hidrocarboneto, e além da ramificação ou ramificações no meio da cadeia de hidrocarboneto principal.

Há uma correlação ótima entre o índice de viscosidade e ponto de fluidez com a cadeia de hidrocarboneto principal que compreende apenas algumas ramificações. Conseqüentemente, para aprimorar o ponto de fluidez, a parafina com algumas ramificações requer menos isomerização no processo da invenção após a etapa HDO em comparação com ceras parafínicas completamente isentas de ramificações da técnica anterior. Tipicamente os produtos da invenção compreendem proporções relativamente altas de moléculas isomerizadas que contêm mais de 30 átomos de carbono. Tais compostos ramificados de alto peso molecular também apresentam tipicamente altos índices de viscosidade (VI) mesmo que o ponto de fluidez esteja abaixo de -20°C .

O óleo-base de acordo com a invenção compreende hidrocarbonetos ramificados que possuem número de carbonos de ao menos C 18, e compreende ao menos 90%, de preferência, ao menos 95%, e particularmente de preferência ao menos 97% por peso de hidrocarbonetos saturados (GC). De preferência, a base é de origem biológica e produzida a partir dos materiais de partida de origem biológica. Essa compreende não mais que 15% por peso, de preferência não mais que 10% por peso e particularmente de preferência não mais que 5% por peso de mononaftenos (FIMS). Essa compreende não mais que 1% por peso, de preferência não mais que 0,5% por peso e particularmente de preferência 0,1% por peso de dinaftenos e polinaftenos fundidos (FIMS).

Para óleos-base de acordo com a invenção o índice de viscosidade é maior que 120, de preferência, ao menos 130, particularmente de preferência ao menos 140 (ASTM D 2270) o ponto de fluidez é menor que -9°C, de preferência, menor que -12°C e particularmente, de preferência, menor que -15°C (ASTM D 5950).

A extensão da faixa de número de carbonos da invenção é menor que 5 carbonos, de preferência, menor que 3 carbonos, e particularmente, de preferência, menor que 1 carbono (FIMS). Ao menos 60% por peso dos hidrocarbonetos saturados estão dentro da faixa de número de carbonos especificada (não mais que 5 carbonos, etc.), de preferência, ao menos 75% por peso e particularmente, de preferência, ao menos 90% por peso.

A faixa de destilação de óleos-base da invenção é não mais que 150°C, de preferência, não mais que 100°C, particularmente, de preferência, não mais que 70°C (determinada pelo método de ASTM D 2887, pontos de destilação D10 e D90).

O teor de enxofre de óleos-base da invenção é menor que 300 ppm, de preferência, menor que 50 ppm, e particularmente, de preferência, menor que 1 ppm (ASTM D 3120).

O teor de nitrogênio de óleos-base da invenção é menor que 100 ppm, de preferência, menor que 10 ppm, e particularmente, de preferência, menor que 1 ppm (ASTM D 4629).

Para o óleo-base ou componente de óleo-base, a volatilidade do produto, que possui KV100 de 3 cSt a 8 cSt, é não mais que $2271,2 \cdot (KV100)^{-3,5373}$ por peso como determinado pelo método de DIN 51581-2 (método Mathematical Noack baseado em destilação GC ASTM D 2887).

Os óleos-base da invenção, baseados em materiais de partida biológicos, contêm isótopo carbono ^{14}C , que pode ser considerado como uma prova do uso de matérias-primas renováveis. O teor de isótopo típico ^{14}C (proporção) do teor de carbono total no produto, que é completamente de origem biológica, é ao menos 100%. O teor de isótopo carbono ^{14}C é determinado sobre a base de teor de carbono radioativo (isótopo carbono ^{14}C)

na atmosfera em 1950 (ASTM D 6866). O teor de isótopo ^{14}C do óleo-base de acordo com a invenção é menor em casos onde outros componentes além dos componentes biológicos são usados no processamento do produto, sendo que o dito teor é, entretanto, maior que 50%, de preferência, maior que 90%, particularmente, de preferência, maior que 99%. Dessa maneira, quantidades ainda menores de óleo-base de origem biológica podem ser detectadas em outros tipos de óleos-base de hidrocarboneto.

Vantagens da invenção

O processo da invenção permite particularmente o uso de materiais de partida renováveis de origem biológica, que contêm heteroátomos, para produzir óleos-base derivados de recursos naturais renováveis, porém também componentes diesel e gasolina como subprodutos. Além do óleo bruto tradicional, uma fonte de matéria-prima completamente nova para óleos-base parafínicos ramificados de alta qualidade é proporcionada de acordo com a invenção. Também, emissões de dióxido de carbono que contribuem com o efeito estufa podem ser reduzidas utilizando fontes de matéria-prima renováveis em vez daquelas não-renováveis.

De acordo com a invenção, um óleo-base que contém apenas carbono e hidrogênio é obtido, sendo que a estabilidade do dito óleo-base em condições úmidas é maior que aquela de óleos-base que contêm ésteres ou outros heteroátomos. Um componente de hidrocarboneto parafínico não é decomposto tão facilmente quanto ésteres que formam ácidos corrosivos. Um componente de hidrocarboneto não-polar e completamente saturado e ramificado isento de enxofre é obtido utilizando o processo da invenção. O oxigênio e os heteroátomos de qualquer impureza da matéria-prima são removidos na etapa de HDO.

Na etapa de isomerização, a cadeia de carbono é ramificada, dessa forma, aprimorando as propriedades de baixa temperatura, ou seja, o ponto de fluidez é reduzido e a filtrabilidade em temperaturas baixas é aprimorada. A cera é convertida em um hidrocarboneto oleoso que possui um índice de viscosidade (dependência viscosidade-temperatura) muito adequado para óleo-base sem qualquer limitação de mistura, e, além disso, é

completamente compatível com aditivos lubrificantes.

A alta pressão parcial do hidrogênio e baixos níveis de impurezas podem ser mantidos ao longo de todo o processo. Os teores de monóxido de carbono, dióxido de carbono e água podem ser, assim, reduzidos à medida que a ligeira remoção na etapa de HDO ou em um recipiente de separação de gás/líquido separado é suficiente para remover impurezas residuais antes da isomerização. Por meio da etapa de pré-hidrogenação opcional, a produção pode ser aprimorada e as reações laterais, por exemplo, polimerização, formação de anel e aromatização das ligações duplas de cadeias de hidrocarboneto que resultam em formação de coque sobre a superfície do catalisador, e redução do tempo de operação podem ser reduzidas. Também, as propriedades de viscosidade dos óleos-base são alteradas pela formação de anel e polimerização.

Com o processo da invenção, os óleos-base saturados de alta qualidade que possuem pontos de fluidez baixos podem ser produzidos, sendo que os ditos óleos-base são muito úteis em condições de baixa temperatura. O produto é, tipicamente, isento de enxofre, sendo que o índice de viscosidade é, de preferência, ao menos 120, e assim, esse também pode ser adequadamente usado em aplicações de óleos-base do Grupo III.

Os aldeídos e cetonas graxos derivados de ácidos graxos que são destilados em frações de acordo com os números de carbonos podem ser usados como matérias-primas. De acordo com a invenção, os óleos-base parafínicos ramificados possuem faixas de ebulição limitadas e várias propriedades físicas podem ser processadas a partir dessas frações. As faixas de número de carbonos típicas dos componentes de produto são como se segue: gás C1-C4, gasolina C5-C10, diesel C11-C26, óleo-base ao menos C18. A faixa de destilação de óleos-base produzidos a partir de uma matéria-prima que possui um único número de carbonos é limitada.

A faixa limitada de destilação indica que o produto não contém qualquer fração leve inicial (ou seja, moléculas consideravelmente mais leves do que a média), como pode ser observado como volatilidade reduzida do produto, resultando em emissões reduzidas e uso reduzido de lubrifican-

tes em aplicações práticas. Nenhuma "cauda" composta dos componentes mais pesados (ou seja, moléculas consideravelmente mais pesadas do que a média), está contida no produto, resultando em propriedades excelentes de baixa temperatura do produto.

5 Para o óleo-base da invenção, o número de carbonos e faixa de destilação são principalmente administrados pela composição de matéria-prima. Para óleos-base da técnica anterior, a faixa de destilação é ajustada ao destilar o produto para obter uma fração que possui a viscosidade cinemática desejada. É preferível que os lubrificantes possuam óleos-base com
10 faixas estreitas de número de carbonos e, assim, faixas limitadas de destilação. Portanto, as composições dos óleos-base de acordo com a invenção
11 contêm moléculas de tamanhos similares se comportam de maneira similar sob condições diferentes.

 O óleo-base de acordo com a invenção possui alto índice de viscosidade, que resulta em uma necessidade significativamente reduzida de
15 Melhorador de Índice de Viscosidade (VII) de preço elevado ou em outros termos Modificador de Viscosidade (VM). É comumente conhecido que o VII é um aditivo, que origina uma quantidade mais alta de depósitos em motores de veículos. Ademais, a redução das quantidades de VII resulta em significativa
20 economias de custo.

 Também, devido ao fato de o óleo-base ser não-tóxico, não conter enxofre, nitrogênio ou compostos aromáticos tipicamente presentes nos produtos à base de óleo mineral convencionais, esse pode ser usado de forma mais segura em aplicações onde o usuário final fica exposto ao óleo
25 ou spray de óleo.

 Ademais, a resposta do óleo-base de acordo com a invenção é extremamente alta para antioxidantes e aditivos redutores de ponto de fluidez, e assim, o tempo de vida útil dos óleos lubrificantes se torna mais longo e esses podem ser usados no ambiente mais frio do que os lubrificantes baseados nos óleos-base convencionais.
30

 O óleo-base da invenção também é quimicamente mais estável do que os produtos baseados em ésteres mais reativos, e a resistência à

oxidação desse é melhor do que aquela de óleos-base baseados em ácidos graxos ou dímeros de álcool graxo, ou óleos-base baseados em ésteres, produzidos a partir de ácidos graxos insaturados de origem biológica.

5 Comparado com ésteres, o óleo-base da invenção é mais compatível com óleos-base convencionais do óleo bruto, os óleos-base obtidos a partir do processo de Fischer-Tropsch, e com óleos-base de hidrocarboneto, bem como com aditivos lubrificantes. Ademais, esse é compatível com elastômeros, e assim, esse pode ser usado em motores de veículos modernos sem modificações.

10 Uma vantagem adicional do óleo-base de acordo com esta invenção é que esse cumpre as especificações de óleo-base API do grupo III. Portanto, esse pode ser usado em formulações de óleo para motor como outros óleos-base do grupo III de acordo com as mesmas regras alternadas sem a necessidade de realizar novos testes de motor.

15 O óleo-base da invenção é, de preferência, baseado em recursos naturais renováveis. Os materiais de partida do processo da invenção estão disponíveis em todo o mundo, e, além disso, a utilização do processo não é limitada por investimentos iniciais significativos ao contrário, por exemplo, da tecnologia GTL.

20 Os produtos do processo inventivo consistem em dióxido de carbono neutro com relação ao uso e descarte desses, ou seja, esses não irão aumentar a carga de dióxido de carbono da atmosfera ao contrário de produtos derivados de materiais de partida fósseis.

25 Ao menos uma ramificação metila é encontrada no meio da cadeia de hidrocarboneto principal no componente de hidrocarboneto produzido pelo processo da invenção. Tais hidrocarbonetos C11-C26 com ao menos uma ramificação metila da classe diesel, produzidos a partir de matérias-primas C5-C13, possuem propriedades de baixa temperatura superiores, ou seja, esses são líquidos mesmo em baixas temperaturas, sendo que
30 o ponto nuvem é baixo. Em contrapartida, para componentes de hidrocarboneto C26-C40 mais pesados e para aplicações de óleo-base, é necessário mais de uma ramificação, sendo que as ditas ramificações são obtidas prin-

principalmente por hidroisomerização.

As propriedades dos componentes de hidrocarboneto produzidos com o processo de acordo com a invenção são excelentes. Os produtos são bem adequados como óleos-base sem limitações de mistura, e adicionalmente, os produtos também são compatíveis com aditivos lubrificantes.

Exemplos

A invenção, agora, é ilustrada em mais detalhes com os seguintes exemplos. Entretanto, é claro que a invenção não se limita às modalidades descritas nos exemplos. A invenção também pode ser realizada de outras maneiras sem que se desvie do caráter da invenção.

Exemplo 1

Preparação de um componente de hidrocarboneto de aldeído C16

Na reação de condensação de aldol 200 g de aldeído graxo C16 derivado de óleo de palmeira e 100 g de 20% de NaOH dissolvidos em água foram colocados em um reator Parr. A mistura foi ajustada para 250 rpm, a temperatura para 250°C e a pressão para 0,5 MPa. A purgação de nitrogênio leve foi mantida até que fosse eliminada a água liberada durante a reação. A reação foi realizada até a quantidade de aldeído condensado ser estabilizada em análise GC. Após a reação o produto foi neutralizado com ácido hidrocloreto, lavado com água e seco com cloreto de cálcio.

Na próxima etapa de HDO, o aldeído condensado obtido acima foi hydrogenado em um reator Parr em alta pressão utilizando um catalisador NiMo/Al₂O₃ seco e ativado, para obter uma parafina ramificada de metila. O aldeído foi hydrogenado a 340°C, sob uma pressão de 5 MPa, misturado a 300 rpm até nenhum pico de álcool ser detectado no espectro FTIR (infravermelho). O ponto de fluidez da cera parafínica C32 ramificada de metila era 69°C.

Exemplo 2

Preparação de um componente de hidrocarboneto de cetona C23 e furfural

Na etapa de condensação de aldol 14,6 g de laurona (cetona C23) derivada de óleo de palmiste), 150 ml de isopropanol e 15 ml de 10% de NaOH em água foram misturados e refluxados durante 20 min em um

tadas na seguinte Tabela 3 bem como as proporções dos produtos da técnica anterior.

Tabela 3. Óleo-base de acordo com o exemplo 4 e produtos da técnica anterior.

88239153		Examp. 4	API GpIII VHVI	API GpIII SW	API GpIII GTL
FIMS	Média MW	451	400	397	410
	PARAFINAS	90	37	72	95
	MONONAFTALENOS	9,5	37	24	5
	DINAFTALENOS	0,5	16	3,5	0
	OUTROS NAFTALENOS	0	10	0,5	0
pro- priedades de óleo base	PP °C (ASTM D5950)	-26	-18	-21	-21
	VI (ASTM D2270)	145	122	140	139
	KV100 cSt (ASTM D445)	4,3	4,3	4,0	4,1
GC destilação	D10, °C	390	395	394	
ASTM D2887	D50, °C	444	421	421	
	D90, °C	455	456	459	
Volatilidade Noack, wt-%	(DIN 51581-2)	11,1	13,3	12,5	

- 5 Aldeídos C1-C40 e/ou cetonas C3-C79, hidróxi aldeídos C2-C40 e misturas desses são adequados como matérias-primas. Os aldeídos e/ou cetonas tanto de origem sintética como biológica podem ser usados. São usados, de preferência, aldeídos C4-C24 e/ou cetonas C7-C47 de origem biológica, opcionalmente submetidos a uma ou mais etapa(s) de purificação
- 10 e/ou condicionamento da técnica anterior.

Novo quadro reivindicatório (total de 16 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações conforme relatório do Exame Preliminar.

REIVINDICAÇÕES

1. Óleo-base, caracterizado pelo fato de que compreende hidrocarbonetos ramificados que possuem números de carbonos de ao menos C18, e esse compreende ao menos 90% por peso de hidrocarbonetos saturados, esse contém não mais de 15% por peso de mononaftenos e não mais de 1% por peso de dinaftenos e polinaftenos, sendo que o índice de viscosidade do óleo-base é maior que 120, sendo que o óleo-base é de origem biológica, e ao menos 60% por peso dos hidrocarbonetos saturados possuem a extensão da faixa de números de carbonos de não mais de 5.
2. Óleo-base, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo-base compreende ao menos 95% por peso dos hidrocarbonetos saturados e ao menos 75% por peso dos hidrocarbonetos saturados possuem a extensão da faixa de números de carbonos de não mais de 3 carbonos.
3. Óleo-base, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que esse compreende ao menos 97% por peso de hidrocarbonetos saturados.
4. Óleo-base, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o índice de viscosidade do óleo-base é ao menos 130.
5. Óleo-base, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o teor de isótopo ^{14}C do teor de carbono total em óleo-base é ao menos 50%, de preferência, ao menos 90% sobre a base de teor de carbono radioativo na atmosfera no ano de 1950 de acordo com ASTM D 6866.
6. Processo para produzir óleo-base ou óleo-base, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima compreende ao menos um aldeído e/ou cetona selecionado do grupo que consiste em aldeídos C1-C40, cetonas C3-C79, hidróxi aldeídos C2-C40 e misturas desses, é condensada na presença de um catalisador de condensação de aldol sendo que o catalisador é hidróxido de metal alcalino ou metal alcalino-terroso, em uma temperatura que varia de 80 a

400°C, o produto de condensação é hidrodeoxigenado na presença de um catalisador de hidrodeoxigenação sob uma pressão de hidrogênio que varia de 0,1 a 20 MPa em uma temperatura que varia de 100 a 500°C, e então, hidroisomerizada na presença de um catalisador de isomerização sob uma
5 pressão de hidrogênio que varia de 0,1 a 20 MPa em uma temperatura que varia de 100 a 500°C.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima compreende ao menos um componente de alimentação selecionado do grupo que consiste em aldeídos graxos C4-C24,
10 cetonas C3-C47 e hidróxi aldeídos C4-C24 e misturas dos mesmos.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o dito componente de alimentação é derivado de um material de partida de origem biológica selecionado do grupo que consiste em óleos vegetais, ceras vegetais e gorduras vegetais; óleos animais, gorduras ani-
15 mais e ceras animais; óleos de peixe, gorduras de peixe e ceras de peixe; gorduras e óleos de grau alimentício reciclados; gorduras, óleos e ceras obtidas por engenharia genética; óleos e gorduras derivados de algas e insetos; aldeídos e cetonas preparados a partir de carboidratos por processo de hidrólise ácida, e misturas dos ditos materiais de partida.

20 9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de que a hidrodeoxigenação é realizada sob uma pressão de hidrogênio que varia de 1 a 15 Mpa em uma temperatura que varia de 150 a 350°C.

25 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrodeoxigenação contém um componente selecionado do grupo que consiste em metais do Grupo VIII ou Grupo VIA do sistema periódico dos elementos e um suporte, sendo que o catalisador contém, de preferência, metais Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, NiMo ou CoMo e suporte de carbono, alumina e/ou sílica ativado.

30 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 10, caracterizado pelo fato de que a hidroisomerização é realizada sob pressão de hidrogênio que varia de 1 a 15 MPa em uma temperatura que

varia de 200 a 400°C.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 11, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidroisomerização contém um metal do Grupo VIII do sistema periódico dos elementos, uma peneira molecular e/ou um suporte, sendo que o dito catalisador contém, de preferência, uma peneira molecular e um metal Pd, Pt ou Ni metal e/ou um suporte, sendo que o suporte é alumina e/ou sílica.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 12, caracterizado pelo fato de que antes da condensação, a pré-hidrogenação realizada sob uma pressão de hidrogênio entre 0,1 e 20 MPa, de preferência, entre 1 e 10 MPa, e em uma temperatura entre 50 e 400°C, de preferência entre 150 e 300°C, na presença de um catalisador de pré-hidrogenação.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o catalisador de pré-hidrogenação contém metais suportados do Grupo VIII e/ou VIA do sistema periódico dos elementos, sendo que o dito catalisador é, de preferência, um catalisador suportado Pd-, Pt-, Rh-, Ru-, Ni-, Cu-, CuCr-, NiMo- ou CoMo-, sendo que o suporte é carbono, alumina e/ou sílica ativado.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 14, caracterizado pelo fato de que um hidrocarboneto ou uma mistura de hidrocarbonetos é adicionada à matéria-prima e/ou como um diluente às etapas do processo.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 15, caracterizado pelo fato de que como subproduto um componente de diesel e gasolina é produzido.