

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

(21) **PI0619625-0 A2**

(22) Data de Depósito: 12/12/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



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

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

(30) **Prioridade Unionista:** 12/12/2005 FI 20055663,
12/12/2005 US 60/749,034

(73) **Titular(es):** Neste OIL OYJ.

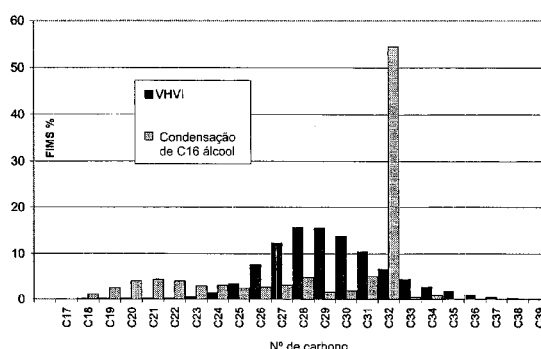
(72) **Inventor(es):** Eija Koivusalmi, Juha Moilanen

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT FI2006050549 de 12/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/068796de
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 de origem biológica. O processo da invenção compreende etapas de condensação, hidroxidação e isomerização de álcool. Os álcoois, de preferência, álcoois graxos de origem biológica são usados como a matéria-prima.





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
10 de álcoois utiliza matéria-prima, que se origina, de preferência, de matéria-prima de origem biológica, eventualmente derivada de óleos vegetais, gorduras animais, ceras naturais e carboidratos. Também, materiais sintéticos correspondentes e combinações desses podem ser usados como matéria-prima.

15 ESTADO DA TÉCNICA

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 metais. Os lubrificantes acabados consistem em dois componentes, óleo e aditivos à base de
20 lubrificante. 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
25 misturas 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 % (ASTM D 2007)	Enxofre, % em peso (ASTM D 1552/D 2622/D 3120/D 4294/D 4927)	Índio 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 oleos base que não pertencem aos grupos I - IV		

Os óleos do Grupo III são óleos-base com índices de viscosidade muito altos (VHVI), produzidos por métodos modernos de petróleo 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 Européenne 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 no 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 parafinicos 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 usado 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.

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. Os óleos-base 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 -15°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. Atualmente, apenas uma pequena fração dos óleos-base fabricados hoje em dia são capazes de satisfazer essas especificações exigentes.

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 concentrações muito altas de compostos aromáticos, enxofre e nitrogênio, e adicionalmente, esses também possuem uma alta volatilidade e um índice 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 desenvolvimento similar pode ser observado em lubrificantes industriais. A vida útil de lubrificantes é desejavelmente a mais longa possível, assim, evitando trocas frequentes 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 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.

- 5 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
- 10 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
- 15 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 atingir uma
- 20 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
- 25 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 objetivo de interesse. O uso de matérias-primas renováveis de origem biológica em vez de
- 30 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 reprocessamento complicadas para obter óleos-base com alta qualidade. Ademais, o desenvolvimento de um sistema logístico de reciclagem funcional e extensivo é oneroso.

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 bio-hidráulicos 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 um princípio similar. De preferência, os óleos-base que consistem em hidrocarbonetos 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.

A condensação de álcoois sob condições básicas para obter isoálcoois ramificados com pesos moleculares maiores foi descrita por Guerbet em 1899. A reação procede através da desidrogenação de álcoois para produzir aldeídos, que após a condensação de aldol são re-hidrogenados para obter álcoois alfa-ramificados. Os álcoois saturados são, assim, condensados para obter 2-alkuil-1-alkanóis ramificados monofuncionais, ou álcoois de Guerbet.

Um processo para condensar álcoois utilizando hidróxidos de metal alcalino ou metal alcalino-terroso com co-catalisador de óxido de metal

a 200 a 300°C para obter álcoois de Guerbet é descrito em US 5.777.183. Além de hidróxidos de sódio e potássio, também alcóxidos de sódio e potássio, níquel e sais de chumbo, e óxidos de metal, tais como, óxidos de cobre, chumbo, zinco, cromo, molibdênio, tungstênio, e manganês podem ser usados como catalisadores para reação.

Os álcoois graxos podem ser produzidos por hidrogenação tanto de ácidos graxos como ésteres alquila de ácido graxo. Um processo para produzir álcoois graxos a partir de gorduras e óleos naturais e derivados desses é descrito em US 6.683.224. Três tipos de unidades de hidrogenação para produzir álcoois a partir de ésteres alquila estão em uso comercial: hidrogenação em fase gasosa, hidrogenação de leite gotejante e hidrogenação de suspensão. Dessas, as duas primeiras compreendem um catalisador de leite 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.

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 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 l/h. A etapa de isomerização foi realizada a 200 a 500°C, sob pressão elevada e LHSV é de 0,1 a 10 l/h.

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.

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. Os catalisadores de metal nobre são usados em processos de isomerização. Esses são muito onerosos e altamente sensíveis a venenos do catalisador.

Nenhum 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 foi descrito até agora.

Sobre a base dos ensinamentos acima pode ser observado que há uma 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 resulta em evitar, ou ao menos reduzir substancialmente os problemas associados com as soluções da técnica anterior.

Também há uma necessidade óbvia de óleos-base parafínicos não-polares ramificados que cumprem as exigências 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 hetero-
 5 átomos, de materiais de partida de origem biológica.

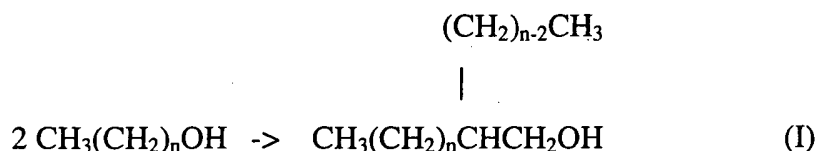
Um objetivo da invenção é, além disso, um óleo base que cum-
 pre as exigências do API do Grupo III.

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

10 Descrição Geral da Invenção

O processo da invenção compreende uma etapa de condensa-
 ção de álcoois. Os álcoois são, de preferência, derivados de ácidos graxos.
 Na reação de condensação as moléculas de álcool da matéria-prima reagem
 umas com as outras aumentando, assim, o comprimento da cadeia de car-
 15 bono do componente ramificado obtido desta maneira. Ademais, o processo
 da invenção compreende uma etapa de hidroxidação subsequente
 para remover heteroátomos do produto de condensação, e por fim, uma eta-
 pa de isomerização para formar ramificações na estrutura molecular e aper-
 feiçoar, assim, as propriedades de baixa temperatura do produto parafínico.
 20 De preferência, os materiais de partida de origem biológica são principal-
 mente usados como matéria-prima.

A reação de Guerbet é, de preferência, usada para aumentar o
 número de carbonos do produto de hidrocarboneto, sendo que a dita reação
 compreende a condensação de álcoois para obter álcoois ramificados de
 25 acordo com a seguinte equação I:



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

Aqui, os álcoois derivados de ácidos graxos, (álcoois graxos), se

referem a álcoois obtidos de ácidos graxos ou triglicerídeos de origem biológica.

5 Aqui, a hidrodeoxigenação (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.

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

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

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

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

Figura

30 A invenção é agora ilustrada com a figura em anexo sem que se limite o escopo da invenção às modalidades da dita figura. A Figura 1 mostra esquematicamente uma modalidade preferível de um processo de acordo com a invenção.

Na Figura 1, o fluxo de matéria-prima de álcool graxo 1 e fluxo de hidrogênio 3 são introduzidos no reator de pré-hidrogenação opcional 20,

que recebe opcionalmente parte da fração de produto mais leve (102) que será recirculada ou outro fluxo de hidrocarboneto 201, como diluente. O fluxo de diluente 202 compreende fluxo recirculado 102, ou fluxo de hidrocarboneto 201, ou uma mistura desse. A partir do reator de pré-hidrogenação 20, o produto, (álcool saturado), é passado como fluxo 21 ao reator de condensação de álcool 30. Alternativamente, outros álcoois 5, tais como, álcoois sinteticamente produzidos, e dióis ou polióis 4 que compreendem dois ou mais grupos álcool são introduzidos no processo tanto separadamente como em combinação com os álcoois acima derivados por redução de ácidos graxos. O produto reagido em grupos álcool é obtido a partir do reator de condensação de álcool 30 é passado como fluxo 31, e hidrogênio é passado como fluxo 3 ao reator de HDO 40. Os componentes não-condensados do reator de condensação de álcool 30, presentes no fluxo 31, podem ser opcionalmente separados, por exemplo, por destilação na unidade de destilação 60, seguido por recirculação como fluxo 61 ao reator de condensação de álcool 30. Os componentes condensados são passados como fluxo 62 ao reator de HDO 40. O produto parafínico com ramificações de metila obtido 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 de parafinas, sendo que o dito reator também recebe opcionalmente o diluente 202. Após a hidroisomerização 80, as parafinas ramificadas obtidas 81 podem ser opcionalmente submetidas ao acabamento 90 utilizando fluxo de hidrogênio 3, após passar o produto como fluxo 91 à 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 são projetados para aplicações especiais, os gases 104, gasolina 101, diesel 102, e óleo base 103 são separados.

Descrição Detalhada da Invenção

30 Foi surpreendentemente verificado agora que os óleos-base de alta qualidade ramificados são obtidos pelo processo de acordo com a invenção que compreende a condensação de álcoois que contêm heteroátomo

mos, tal condensação é, de preferência, reação de Guerbet, reação de hidroxidação subsequente, e reação de isomerização. De acordo com o processo da invenção, a reação de condensação de álcoois, particularmente de origem biológica, pode ser utilizada em combinação com reações de hidroxidação e isomerização de maneira nova para a produção de óleos-base saturados.

No processo da invenção, o comprimento das cadeias de hidrocarboneto dos álcoois na matéria-prima de origem biológica ou sintética é aumentado na etapa de condensação, seguido pela hidroxidação e a isomerização do produto. Ademais, o processo pode compreender, opcionalmente, uma etapa de pré-hidrogenação, etapas de recirculação e acabamento.

É necessário aumentar o comprimento das cadeias de hidrocarboneto de álcoois para obter moléculas que possuem apenas ligações carbono-carbono na estrutura básica. De acordo com a invenção, isso é obtido ao permitir álcoois saturados ou insaturados primários e/ou secundários, de preferência, os álcoois saturados reagem um com o outro produzindo, assim, ligações carbono-carbono na molécula. Na estrutura dos intermediários obtidos com comprimento de cadeia de hidrocarboneto aumentado, um grupo álcool é ligado a um grupo $-CH_2-$ no meio da cadeia de hidrocarboneto principal longa. Os álcoois da matéria-prima também podem compreender dois ou mais grupos hidroxila obtendo-se, assim, sítios de ramificação na estrutura do produto. Os álcoois também podem conter outros grupos funcionais.

No processo da invenção, os álcoois saturados ou insaturados primários e/ou secundários com números de carbono de C1 a C40, de preferência, álcoois saturados com números de carbono de C4 a C24, são reagidos um com o outro na etapa de condensação de álcool. Através desses meios o comprimento de cadeia de hidrocarboneto da matéria-prima pode ser aumentado para obter os números de carbono na faixa de C18 a C48 como requerido para aplicações de óleo base. Para alongamento de cadeia, álcoois com cadeias mais curtas também podem ser usados permitindo, as-

sim, o aumento do peso molecular do produto por números de carbono menores do que por números de carbono típicos de ácidos graxos que variam de C12 a C24, que produzem álcoois graxos com números de carbono de C12 a C24. De maneira similar, os álcoois com dois ou mais grupos OH funcionais podem ser usados para alongamento de cadeia. Os álcoois com ca-
5 deias curtas e/ou álcoois com dois ou mais grupos funcionais podem ser sintéticos e/ou derivados de materiais naturais, tais como, de ácidos graxos através de metátese.

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

Os hidrocarbonetos saturados obtidos na etapa de hidroxidação são submetidos à hidrogenação. Na etapa de hidrogenação, as cadeias de hidrocarboneto não-ramificadas das moléculas são isomerizadas de modo que as moléculas contenham ramificações mais curtas aprimorando, assim, as propriedades de baixa temperatura. Após a etapa de
15 hidrogenação, 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.

Também as parafinas ramificadas com cadeias mais curtas da classe diesel e gasolina são produzidas no processo como subprodutos.

25 Matéria-prima

A matéria-prima do processo compreende ao menos um álcool selecionado do grupo que consiste em álcoois monohídricos C1-C40 primários e secundários, saturados e insaturados, dióis e polióis, e misturas desses. Os álcoois incluem tanto álcoois sintéticos como álcoois de origem biológica,
30 de preferência, álcoois saturados, sendo que álcoois C4-C24 são preferivelmente usados. Os álcoois com cadeias curtas, bem como álcoois com dois ou mais grupos OH funcionais podem ser sintéticos e/ou produzidos a partir

de materiais naturais. Os álcoois graxos derivados de matérias-primas biológicas, opcionalmente, submetidos a uma ou diversas etapas de purificação e/ou etapas de condicionamento da técnica anterior são, de preferência, usados como a matéria-prima. 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 metátese de ácidos graxos.

Os álcoois contidos na matéria-prima podem ser produzidos utilizando qualquer método conhecido, de preferência, de materiais de partida de origem biológica, tais como plantas, animais e/ou peixes. Os materiais de partida correspondentes derivados de algas e insetos também são contemplados bem como 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:

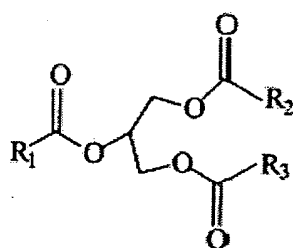
- a) gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos animais, ceras animais, gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe, e
- b) ácidos graxos livres ou ácidos graxos obtidos por hidrólise, transesterificação de ácido ou reações de pirólise de gorduras vegetais, óleos vegetais, ceras vegetais, gorduras animais, óleos 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 obtidos como produtos de reação 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) álcoois graxos obtidos por hidrólise, transesterificação e pirólise de ceras de origem biológica, e

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

5 h) misturas dos ditos materiais de partida.

Os óleos de planta e peixe, e gorduras animais compreendem tipicamente triésteres de glicerol com ácidos graxos, que possuem a seguinte estrutura:



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.

10
15

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 de forma cis, sendo que os átomos de hidrogênio estão localizados, dessa maneira, sobre o mesmo lado da ligação dupla especialmente rígida. À medida que as ligações duplas aumentam, 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 ser-

20
25

vem 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. Os componentes insaturados, que podem estar presentes na matéria-prima, se submetem à oligomerização formando compostos com estruturas de anel, e após a hidrogenação, resultam em 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-alcanos), cetonas, e dicetonas, álcoois primários e secundários, aldeídos, ácidos alcano (ácidos graxos) e terpenos. Os números de carbono de tal ácido graxo e as cadeias de 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 palma 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 abe-

lha, cera chinesa (cera de insetos), cera de goma-laca, e lanolina (cera de lã), bem como ceras vegetais, tais como, cera de palma de carnaúba, cera de palma de ouricuri, cera de candelila, óleo de semente de jojoba, óleo de farelo de arroz, cera de esparto e cera japonesa.

5 O processo também pode ser usado para processar misturas que se originam de matérias-primas biológicas e sintéticas, e se necessário, matérias-primas produzidas por outros processos. As matérias-primas sinteticamente produzidas adequadas para a etapa de processo em questão também podem ser usadas como matérias-primas adicionais. Também, ma-
10 térias-primas sintéticas puras são contempladas, porém nesse caso, os produtos não se baseiam em recursos naturais renováveis.

Além de monoálcoois, dióis e/ou polióis também podem ser usados como matérias-primas no processo da invenção. Os dióis adequados incluem, por exemplo, dióis derivados de ácidos dicarboxílicos, dímeros de
15 álcoois graxos e 2,2-dimetil-1,3-propano diol (NPG). Os álcoois poliol adequados incluem, por exemplo, glicerol, 2-etil-2-hidroximetil propano-1,3-diol (TMP), 2-metil-2-hidroximetil propano-1,3-diol (TME), 2-butil-2-etil-propano-diol (BEPD), e 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propano-diol (PET). Para a estabilidade térmica dos óleos-base que são produzidos, os álcoois que não con-
20 têm carbono terciário são preferivelmente 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.

25 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.

30 Processo

Etapa de Condensação de Álcool

A matéria-prima que compreende álcoois C1-C40 primários e/ou

secundários, saturados e/ou insaturados é submetida à condensação para aumentar substancialmente o número de carbonos do produto de hidrocarboneto. Os álcoois saturados são preferivelmente usados como a matéria-prima. No processo a reação de Guerbet é, de preferência, usada para obter

5 álcoois monofuncionais ramificados e polifuncionais ramificados, respectivamente de álcoois monohidróxi e polihidróxi na reação de condensação. Catalisadores básicos conhecidos da reação de Guerbet, selecionados de hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e óxidos de metal, em combinação com um co-catalisador que compreende um sal de metal

10 são usados como catalisadores de reação. A quantidade do catalisador básico varia de 1 a 20%, de preferência, de 1,5 a 10 % em peso. Os co-catalisadores adequados incluem sais de cromo(III), manganês(II), ferro(II), cobalto(II), chumbo(II) e paládio, óxido estânico e óxido de zinco, sendo que os sais são sais solúveis em água ou álcoois, de preferência, sulfatos e clo-

15 retos. O co-catalisador é usado em quantidades que variam entre 0,05 e 1%, particularmente, de preferência, entre 0,1 e 0,5%, em peso. Os hidróxidos ou alcóxidos (alcoolatos) de metais alcalinos juntamente com óxido de zinco ou cloreto de paládio que servem como o co-catalisador são preferivelmente usados na reação. O alongamento de cadeia por meio da reação de con-

20 densação de álcoois é realizado a 200 a 300°C, de preferência, a 240 a 260°C, sendo que a reação é realizada sob pressão de vapor proporcionada pelos álcoois presentes na mistura de reação. Água é liberada na reação, sendo que a dita água é continuamente separada. Alternativamente, a reação de alongamento de cadeia pode ser realizada utilizando um tempo de

25 residência curto, enquanto separa os componentes mais leves não-reagidos daqueles mais pesados já reagidos, por exemplo, por destilação, seguido por recirculação dos componentes mais leves até a etapa de alongamento de cadeia.

Etapa de Hidrodeoxigenação

30 Na etapa de HDO subsequente, os heteroátomos dos produtos obtidos na reação de condensação de álcoois são removidos. Na etapa de HDO o produto da etapa de condensação 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 são usados. O catalisador de HDO é, de preferência, um catalisador Pd, Pt, Ru, Rh, Ni, Ni-Mo 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 como hidrocarbonetos, nitrogênio ou hidrogênio leve. É favorável remover impurezas e água da forma mais eficaz possível antes da etapa de hidroisomerização e etapa de acabamento opcional.

Etapa de Hidroisomerização

Após as etapas de HDO de purificação opcionais, a hidroisomerização é realizada ao reagir gás hidrogênio, o componente hidrogenado anteriormente obtido, e alimentação adicional parafínica 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

Opcionalmente, a matéria-prima que compreende álcoois pode ser submetida a uma etapa de pré-hidrogenação antes da etapa de condensação sob condições brandas para hidrogenar possíveis ligações duplas em componentes na alimentação, tais como, álcoois insaturados e para 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, Rh, Ru, Ni, Cu, CuCr, NiMo ou CoMo suportado, sendo que o suporte 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 alimentação adicional parafínica 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 adequadamente 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 (produto isomerizado) 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 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 en-

tre 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 pode ser usada. 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.

O produto obtido 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 álcool 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.

Produto

O processo de acordo com a invenção produz um novo tipo de componente de hidrocarboneto ramificado e parafínico 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 ramificado e parafínico adequado para piscina de combustível diesel. O componente diesel contém tipicamente algumas ramificações laterais carbono-carbono curtas, que resultam em um ponto de nuvem excepcionalmente baixo e ponto de entupimento de filtro a frio, porém ainda um bom número de cetano. Ademais, um componente de hidrocarboneto, adequado como solvente, gasolina e/ou um componente de gasolina, é obtido como subproduto. Todos esses produtos são, de preferência, de origem biológica.

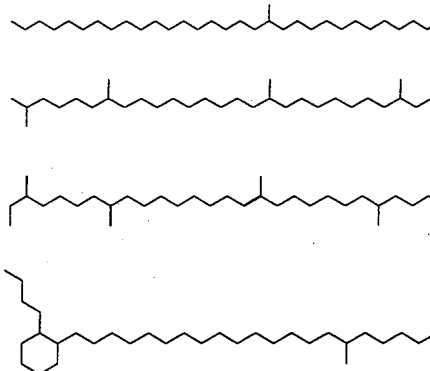
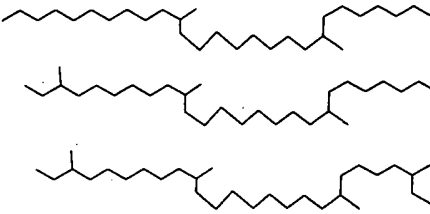
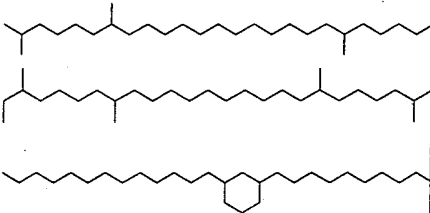
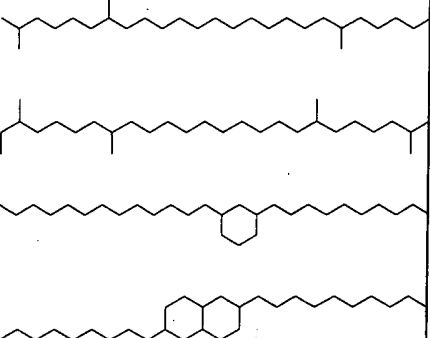
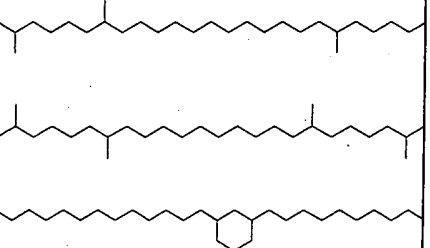
As matérias-primas, e particularmente, matérias-primas deriva-

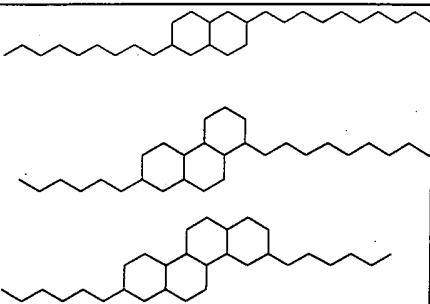
das de materiais de partida biológicos têm um efeito substancial sobre a composição e a faixa de destilação do produto. Por exemplo, as matérias-primas derivadas de ácidos graxos podem ser fracionadas por destilação para obter frações que possuem faixas limitadas de número de carbonos que serão ajustadas 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 estreitas de número de carbonos 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 estreitas 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 estreitas, tipicamente, não mais de 5 carbonos para matérias-primas típicas C16/C18. Algumas estruturas e faixas de número de carbonos 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. O número de carbonos dos hidrocarbonetos e óleo base de acordo com a invenção é ao menos C18, de preferência, entre C26 e C40.

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. As estruturas de nafte- nos são exemplos típicos desses compostos.

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

Óleo Base	Número de Carbono/ % em FIMS	Estrutura
1. Derivado de Álcool graxo	C32/C34/C36 Componente a cerca de 90 % Mononaftenos cerca de 10 %	
2. Derivado de Álcool graxo e diol	Componente a cerca de 90 % Mononaftenos cerca de 10 %	
3. GTL	C25-C35 Componente a cerca de 90 % Mononaftenos cerca de 10 %	
4. Slack Wax (SW)	C25-C35 Componente a cerca de 70 % Mononaftenos cerca de 25 % dinaftenos cerca de 5 %	
5. VHVI	C25-C35 Componente a cerca de 40 % Mononaftenos cerca de 35 % dinaftenos cerca de 15 % outros naftenos cerca de 10 %	

Óleo Base	Número de Carbono/ % em FIMS	Estrutura
		

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

1. O óleo base de acordo com a invenção é obtido por alimentação de condensação, hidrogenação e hidroisomerização que compreende C16 álcool graxo.

2. O óleo base de acordo com a invenção é obtido por alimentação de condensação, hidrogenação e hidroisomerização que compreende C10 diol e C12 álcool graxo.

3. GTL é um produto de isomerização da fração cerosa de Fischer-Tropsch.

4. SW é um produto de isomerização da fração cerosa de Slack Wax, derivada de óleo mineral.

5. VHVI é hidrocraqueado e óleo base isomerizado derivados de óleo mineral.

Os hidrocarbonetos saturados são classificados por espectrometria de massa com ionização por campo utilizando o método FIMS, de acordo com os átomos de carbono e hidrogênio, como se segue:

1	$C(n).H(2n+2)$	parafinas
2	$C(n).H(2n)$	mononaftenos
3	$C(n).H(2n-2)$	dinaftenos
4	$C(n).H(2n-4)$	trinaftenos
5	$C(n).H(2n-6)$	tetranaftenos
6	$C(n).H(2n-8)$	pentanaftenos

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 cadeias de hidrocarboneto diferentes e a reação de condensação de álcool, as massas moleculares dos produtos podem ser aumentadas para atingir faixas de viscosidade requeridas para aplicações diferentes. Dessa maneira, é possível
5 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 ou componentes de óleo base da invenção se diferem de produtos da técnica anterior como pode ser claramente observado na Tabela 2. O produto obtido pelo processo de acordo com a (estrutura 1 na Tabela 2) possui ramificações metilanas extremidades do componente de hidrocarboneto, e em uma menor magnitude ramificações etila dentro da cadeia de hidrocarboneto, e além da ramificação ou ramificações metila no meio da cadeia de hidrocarboneto principal. O produto se difere dos produtos GTL e SW da técnica anterior (estruturas 3 e 4 na Tabela 2) tipicamente que possui ramificações apenas nas extremidades das cadeias. As ramificações localizadas no meio da cadeia de hidrocarboneto reduzem o ponto de fluidez consideravelmente mais 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 índice de viscosidade que o número das ramificações seja limitado.

25 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 ramificações metila requer menos isomerização no processo da invenção após a etapa HDO em comparação com ceras parafínicas completamente isentas de ramificações da técnica anterior. Tipicamente
30 os produtos mais pesados 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
5 compreende ao menos 90 %, de preferência, ao menos 95%, e particularmente de preferência ao menos 97% em peso de hidrocarbonetos saturados. De preferência, a base é de origem biológica e produzida a partir dos materiais de partida de origem biológica. Essa compreende não mais que
10 15% em peso, de preferência não mais que 10% em peso e particularmente de preferência não mais que 5% em peso de mononaftenos. Essa compreende não mais de 1% em peso, de preferência não mais que 0,5% em peso
e particularmente de preferência 0,1% em peso de dinaftenos e polinaftenos fundidos.

15 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).

20 A extensão da faixa de número de carbonos de óleos base 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% em peso do produto possuem número de carbonos dentro da faixa especificada (não mais que 5 carbonos, etc.), de preferência, ao menos 75%
25 em peso e particularmente, de preferência, ao menos 90% em 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).

30 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 óleo-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).

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

10 O óleo base da invenção, baseado em materiais de partida biológicos, contém 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
15 acordo com a invenção é menor em casos onde outros componentes além dos componentes biológicos são usados no processamento do produto, sendo que a dita proporção 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
20 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, porém também componentes diesel e gasolina
25 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-
30 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

5 isento de enxofre é obtido utilizando o processo da invenção ao remover oxigênio e os heteroátomos de qualquer impureza da matéria-prima 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

10 ponto de fluidez é reduzido e a filtrabilidade em temperaturas baixas é aprimorada. A cera é convertida em um hidrocarboneto oleoso que possui um

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

15 Com o processo da invenção, os óleos-base saturados de alta qualidade que possuem um baixo ponto de fluidez 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

20 ser adequadamente usado em aplicações de óleos-base API do Grupo III.

Os álcoois graxos derivados de ácidos graxos destilados e ésteres alquila de ácido graxo para obter frações de acordo com os números de carbono podem ser usados como matérias-primas. Os óleos-base parafínicos ramificados que possuem faixas de ebulição estreitas e várias propriedades físicas podem ser processados a partir dessas frações de acordo com

25 a invenção. 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.

30

A faixa limitada de destilação indica que o produto não contém qualquer fração leve (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 lubrificantes em aplicações práticas. Nenhum componente mais pesado (ou seja, moléculas consideravelmente mais pesadas do que a média), está contido no produto.

5 Isso resulta 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 estreitas 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.

15 O óleo base de acordo com a invenção possui índice de alta 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 quantidade mais alta de depósitos em motores de
20 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
25 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, a vida útil dos óleos lubrificantes se torna mais longa e esses
30 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.

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
10 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
15 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.
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 de nuvem é baixo. Em contrapartida, para componentes de hidrocarboneto C26-C40 mais pesados e para aplicações de óleo base, é neces-

sário mais de uma ramificação, sendo que as ditas ramificações são obtidas principalmente por hidroisomerização

Mediante a etapa de pré-hidrogenação opcional, a formação de hulha sobre o catalisador pode ser reduzida, e, além disso, a pré-hidrogenação resulta em produção aprimorada do produto componente de óleo base.

Exemplos

Exemplo 1

Condensação de álcool C16 derivado de óleo de palma, seguida por hidrodeoxigenação

200 g de álcool graxo C16 saturado primário (hexadecanol), cloreto de paládio (5 ppm de paládio) e 12 g de metoxilato de sódio 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 leve purgação de nitrogênio foi mantida até que fosse eliminada água liberada durante a reação. A reação de condensação foi realizada até a quantidade de álcool condensado ser estabilizada em análise CG. Após a reação o produto foi neutralizado com ácido clorídrico, lavado com água e seco com cloreto de cálcio.

Na próxima etapa de HDO, o álcool condensado obtido acima foi hidrodeoxigenado em um reator Parr em alta pressão utilizando um catalisador NiMo/Al₂O₃ seco e ativado, para obter uma parafina ramificada de metila. O álcool 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 ocorreu a 69°C. As outras propriedades são fornecidas na tabela 3.

Exemplo 2

Condensação de álcool graxo derivado de óleo de palma e diol diol C10 (1,10-decandiol, 60 g) e álcool primário C12 (140 g), em razão molar de 1:3 foram pesados em um reator Parr. Após isso, cloreto de paládio (5 ppm de paládio) e 12 g de metoxilato de sódio foram colocados no reator. A mistura foi ajustada para 250 rpm, a temperatura para 250°C e a pressão para 0,5 MPa. Uma leve purgação de nitrogênio foi mantida até que

fosse eliminada água liberada durante a reação. A reação de condensação foi realizada até a quantidade de álcool condensado ser estabilizada em análise CG. Após a reação o produto foi neutralizado com ácido clorídrico, lavado com água e seco com cloreto de cálcio.

- 5 Na próxima etapa de HDO, a mistura de álcool condensado obtida acima foi hidrogenada em um reator Parr em alta pressão utilizando um catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ seco e ativado, para obter uma parafina ramificada de metila. O álcool foi hidrogenado a 340°C , sob uma pressão de 5 MPa, misturado a 300 rpm até nenhum pico de álcool ser detectado no espectro
- 10 FTIR. Os números de carbono dos componentes na mistura do produto eram $\text{C}_{12}+\text{C}_{10}+\text{C}_{12} = \text{C}_{34}$ com duas ramificações metila, $\text{C}_{12}+\text{C}_{12} = \text{C}_{24}$ e $\text{C}_{10}+\text{C}_{10} = \text{C}_{20}$ com uma ramificação metila e $\text{C}_{12}+\text{C}_{10}+\text{C}_{10}+\text{C}_{12} = \text{C}_{44}$ com três ramificações metila. O ponto de fluidez da cera parafínica ramificada de metila macia ocorreu a 18°C . Outras propriedades são fornecidas na
- 15 tabela 3.

Exemplo 3

Hidroisomerização

- A cera parafínica C_{32} obtida no Exemplo 1 foi isomerizada em um reator Parr para obter uma parafina ramificada da classe de óleo base
- 20 utilizando uma peneira molecular Pt reduzida /catalisador Al_2O_3 . A parafina preaquecida foi isomerizada sob uma pressão de hidrogênio de 3 MPa e a 340°C até um ponto de fluidez abaixo de -15°C ser obtido. Por fim, as frações leves foram destiladas a partir do produto em pressão reduzida. As propriedades do óleo base condensado, hidrodeoxigenado e hidroisomerado
- 25 são fornecidas na tabela 3.

- É essencial isomerizar os compostos de hidrocarboneto produzidos por reação de condensação de álcool seguida por hidrodeoxigenação para aprimorar suas propriedades a frio. Devido à alta proporção de compostos de ebulição mais alta, o VI do produto da invenção é alto mesmo que
- 30 o ponto de fluidez esteja abaixo de -20°C .

Tabela 3: Números de Carbono e Propriedades de Compostos nos Exemplos

		Ex 1	Ex 2	Ex 3
FIMS	Média MW	451	478	451
	PARAFINAS	100	100	90,4
	MONONAFTENOS	0		9,2
	DINAFTENOS	0		0,4
	TRINAFTENOS	0		0
	TETRANAFTENOS	0		0
	PENTANAFTENOS	0		0
	Aver. C/moléculas	32		32
Propriedades de Óleo Base	PP °C (ASTM D5950)	69	18	-26
	VI (ASTM D2270)	203		145
	KV100 cSt (ASTM D445)	4,9		4,3
	Noack volatility, % em peso (DIN 51581-2)			11,1
	CG destilação			390
ASTM D2887	D50, °C			444
	D90, °C			455

É essencial que o óleo base de alta qualidade possua alto índice de viscosidade e baixo ponto de fluidez. O ponto de fluidez é reduzido ao aumentar a ramificação, porém ao mesmo tempo o índice de viscosidade também é reduzido. Como mostrado nos exemplos 1 e 2 na tabela 3, uma ou duas ramificações em óleo base não são suficientes para reduzir o ponto de fluidez (PP) para a região favorável abaixo de -12°C. As propriedades dos componentes de hidrocarboneto produzidos com o processo de acordo com a invenção são excelentes como mostrado na tabela 3. Os produtos são bem adequados como óleos-base sem limitações de mistura, e, além disso, os produtos também são compatíveis com aditivos lubrificantes. Entretanto, é óbvio que a invenção não se limita às modalidades descritas nos

exemplos, ou às combinações dessas. A invenção também pode ser realizada de outras maneiras sem que se desvie do caráter da invenção.

Na Tabela 4 a seguir as propriedades dos óleos-base da técnica anterior são mostradas para propósito de comparação.

5 **Tabela 4: Propriedades dos óleos-base**

Análise	API GpIII, HC- CDW	API GpIII, HC- CDW	API GpIII, SW	API GpIV, PAO	Método
KV100 (cSt)	4,3	6,0	4,0	5,7	ASTM D445
KV40 (cSt)	20,0	33,1	16,8	30	ASTM D445
VI	122	128	140	135	ASTM D2270
Ponto de Fluído (°C)	-18	-12	-21	<-63	ASTM D5950
GC destilação (°C)					ASTM D2887
10 %	395	412	394		
50 %	421	459	421		
90 %	456	513	459		
GC-Noack, w-%	13,3	5,8	12,5		DIN 51581-2
Molecular distribuição, % em peso					
Aromaticos	0,0	0,0	0,0	0,0	ASTM D2549
Parafinas	37,0	26,8	72,4	100	FIMS
Mononaftenos	37,3	39,3	23,9	0	FIMS
Dinaftenos	16,1	20,3	3,5	0	FIMS
outros naftenos	9,8	13,6	0,2	0	FIMS
Enxofre, ppm	<0,2	<0,2		<1	ASTM D3120/D 4294
Nitrogênio, ppm	<1	<1		<1	ASTM D4629

HC-CDW = óleo base hidrocraqueado, cataliticamente desparafinado

Exemplo 4

Distribuição de número de carbonos

10 A proporção da distribuição de número de carbonos limitada do produto de óleo base depende da destilação. Na Figura 2 as distribuições de

número de carbonos por FIMS de VHVI (interrupção a 413-520°C) e o óleo base da invenção (interrupção a 360°C) são mostradas. Além da distribuição de número de carbonos limitada, a distribuição de número de carbonos dos óleos-base de acordo com a invenção é mais limitada do que aquela de óleos-base convencionais quando a destilação for interrompida de maneira similar a > 413°C correspondente à parafina C26. Os óleos-base da invenção contêm uma quantidade maior de frações de ebulição mais alta comparados com o produto convencional com a mesma faixa de viscosidade (KV100 cerca de 4 cSt), como mostrado na Figura 2. Os componentes de ebulição mais baixa com o número de carbonos < C31 na Figura 2 se devem ao craqueamento em isomerização. A proporção relativamente alta dos componentes de ebulição mais alta aumenta VI do produto de óleo base final.

REIVINDICAÇÕES

1. Óleo base, caracterizado pelo fato de que o óleo base compreende hidrocarbonetos ramificados que possuem números de carbonos de ao menos C18, e esse compreende ao menos 90% em peso de hidrocarbonetos saturados, esse contém não mais de 15% em peso de mononaftenos e não mais de 1% em peso de dinaftenos e polinaftenos fundidos, e ao menos 60% em 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% em peso dos hidrocarbonetos saturados e ao menos 75% em 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% em 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 de 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 álcool selecionado do grupo que consiste em álcoois monoidróxi C1-C40 saturados e insaturados primários e secundários, dióis e polióis, é condensada na presença de um catalisador básico em uma temperatura que varia de 200 a 300°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 álcool selecionado do grupo que consiste em álcoois graxos saturados C4-C24, e misturas desses.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o álcool 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 a etapa de condensação é realizada em uma temperatura que varia de 240 a 260°C.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador básico é selecionado de hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e óxidos de metal, em combinação com um co-catalisador que compreende um sal de metal.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 10, 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.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 11, 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 sobre um suporte, de preferência, o catalisador contém metais Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, NiMo ou CoMo sobre os suportes de carbono, alumina e/ou sílica ativa-

dos.

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

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 13, 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 e/ou um suporte,
10 sendo que o suporte é alumina e/ou sílica.

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

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

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 16, 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.
25

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 17, caracterizado pelo fato de que os componentes de diesel e componentes de gasolina são produzidos como subprodutos.

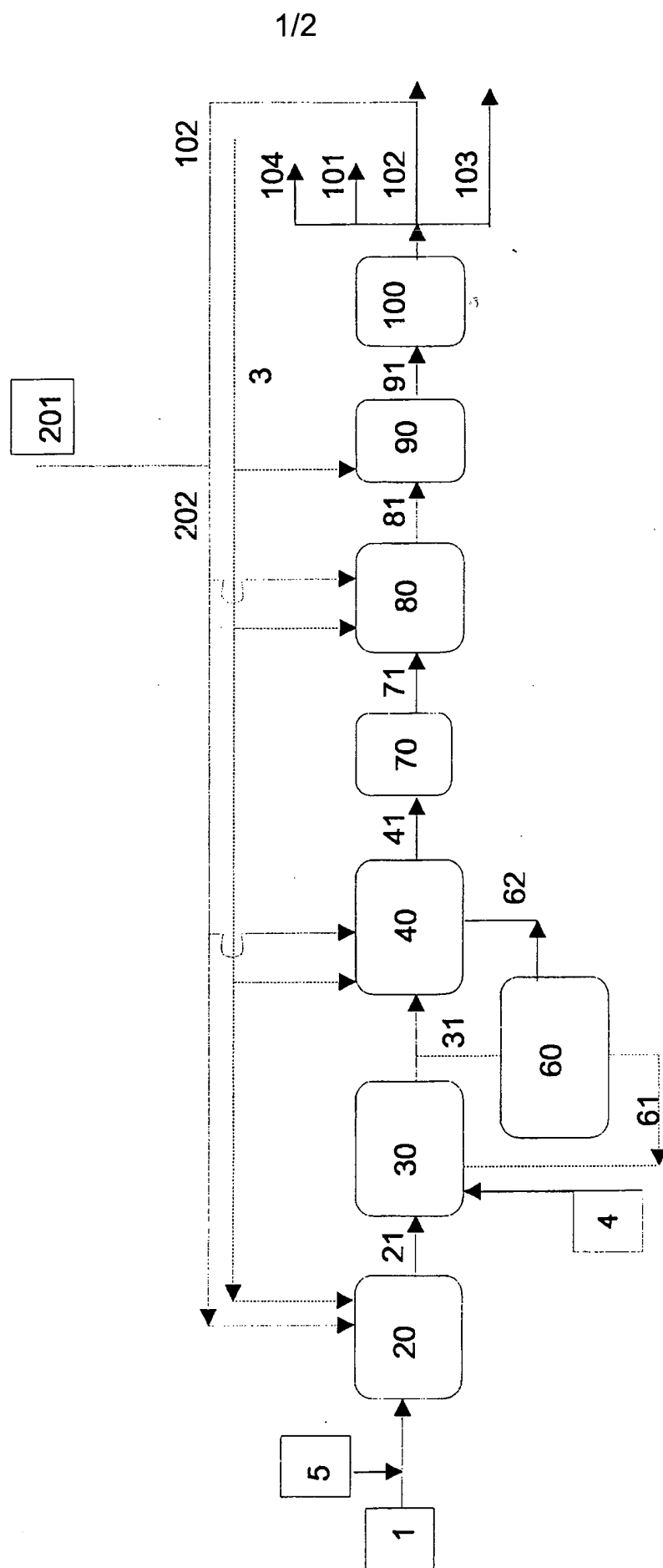


Fig. 1

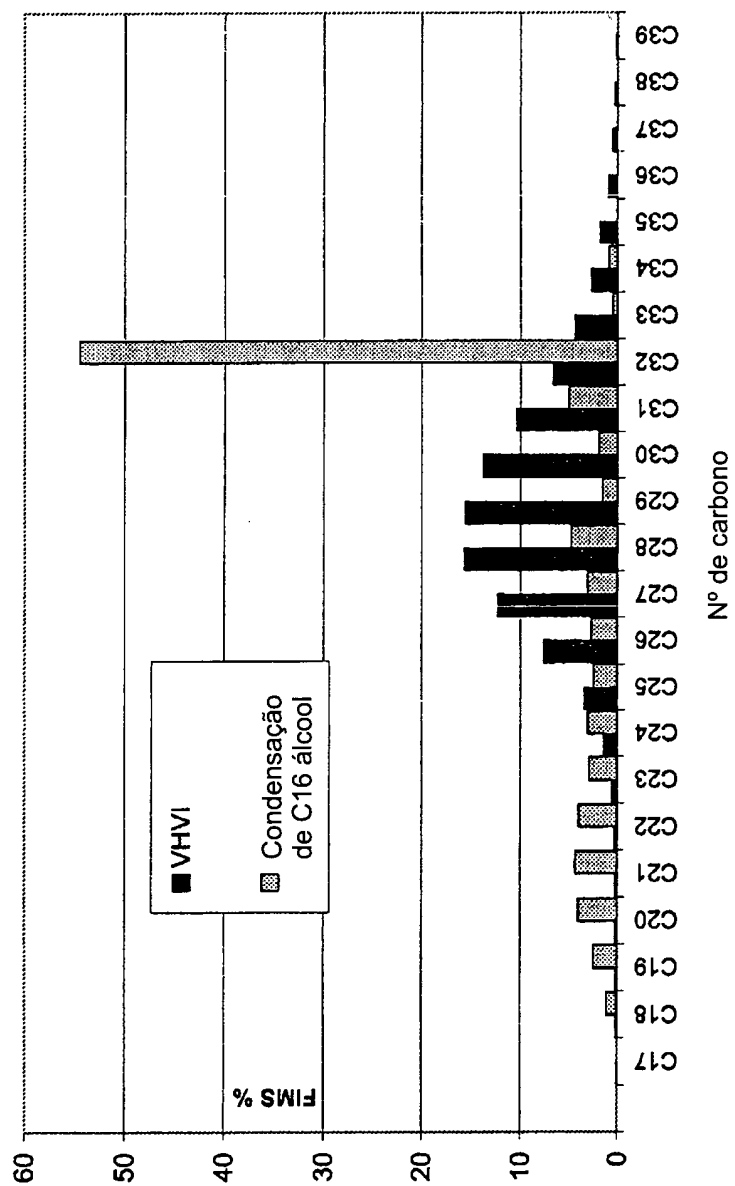


Fig. 2

P10619625-0

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 de origem biológica. O processo da invenção compreende etapas de condensação, hidrodeoxigenação e isomerização de álcool. Os álcoois, de preferência, álcoois graxos de origem biológica são usados como a matéria-prima.

Novo relatório descritivo, incorporando as alterações correspondentes as das páginas 6 e 6a 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
10 de álcoois utiliza matéria-prima, que se origina, de preferência, de matéria-prima de origem biológica, eventualmente derivada de óleos vegetais, gorduras animais, ceras naturais e carboidratos. Também, materiais sintéticos correspondentes e combinações desses podem ser usados como matéria-prima.

15 ESTADO DA TÉCNICA

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 metais. Os lubrificantes acabados consistem em dois componentes, óleo e aditivos à base de
20 lubrificante. 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
25 misturas 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 % (ASTM D 2007)	Enxofre, % em peso (ASTM D 1552/D 2622/D 3120/D 4294/D 4927)	Índio 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 oleos base que não pertencem aos grupos I - IV		

Os óleos do Grupo III são óleos-base com índices de viscosidade muito altos (VHVI), produzidos por métodos modernos de petróleo 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 Européenne 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 no 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 usado 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.

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. Os óleos-base 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 -15°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. Atualmente, apenas uma pequena fração dos óleos-base fabricados hoje em dia são capazes de satisfazer essas especificações exigentes.

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 concentrações muito altas de compostos aromáticos, enxofre e nitrogênio, e adicionalmente, esses também possuem uma alta volatilidade e um índice 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 desenvolvimento similar pode ser observado em lubrificantes industriais. A vida útil de lubrificantes é desejavelmente a mais longa possível, assim, evitando trocas frequentes 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 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.

- 5 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
- 10 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
- 15 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 atingir uma
- 20 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
- 25 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 objetivo de interesse. O uso de matérias-primas renováveis de origem biológica em vez de
- 30 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 reproprocessamento complicadas para obter óleos-base com alta qualidade. Ademais, o desenvolvimento de um sistema logístico de reciclagem funcional e extensivo é oneroso.

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 bio-hidráulicos 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 um princípio similar. De preferência, os óleos-base que consistem em hidrocarbonetos 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.

A condensação de álcoois sob condições básicas para obter isoálcoois ramificados com pesos moleculares maiores foi descrita por Guerbet em 1899. A reação procede através da desidrogenação de álcoois para produzir aldeídos, que após a condensação de aldol são re-hidrogenados para obter álcoois alfa-ramificados. Os álcoois saturados são, assim, condensados para obter 2-alkuil-1-alkanóis ramificados monofuncionais, ou álcoois de Guerbet.

Um processo para condensar álcoois utilizando hidróxidos de metal alcalino ou metal alcalino-terroso com co-catalisador de óxido de metal

a 200 a 300°C para obter álcoois de Guerbet é descrito em US 5.777.183. Além de hidróxidos de sódio e potássio, também alcóxidos de sódio e potássio, níquel e sais de chumbo, e óxidos de metal, tais como, óxidos de cobre, chumbo, zinco, cromo, molibdênio, tungstênio, e manganês podem ser usados como catalisadores para reação.

Os álcoois graxos podem ser produzidos por hidrogenação tanto de ácidos graxos como ésteres alquila de ácido graxo. Um processo para produzir álcoois graxos a partir de gorduras e óleos naturais e derivados desses é descrito em US 6.683.224. Três tipos de unidades de hidrogenação para produzir álcoois a partir de ésteres alquila estão em uso comercial: hidrogenação em fase gasosa, hidrogenação de leite gotejante e hidrogenação de suspensão. Dessas, as duas primeiras compreendem um catalisador de leite 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.

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 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 l/h. A etapa de isomerização foi realizada a 200 a 500°C, sob pressão elevada e LHSV é de 0,1 a 10 l/h.

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.

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 = $-30^{\circ}C$), C16 (n-hexadecano $T_m = 18^{\circ}C$), C24 (n-tetracosano $T_m = 52^{\circ}C$), C25 (10-n-hexilnonadecano) e C30 esqualeno foram estudados. US 4 026 960 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.

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 hidrodeoxigenados 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 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. Os catalisadores de metal nobre são usados em processos de isomerização. Esses são muito onerosos e altamente sensíveis a venenos do catalisador.

Nenhum 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 foi descrito até agora.

Sobre a base dos ensinamentos acima pode ser observado que há uma 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 resulta em evitar, ou ao menos reduzir substancialmente os problemas associados com as soluções da técnica anterior.

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

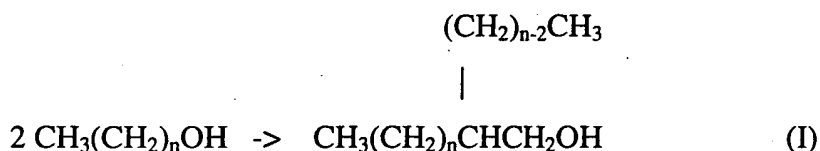
Um objetivo da invenção é, além disso, um óleo base que cum-
5 pre as exigências do API do Grupo III.

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 condensa-
10 ção de álcoois. Os álcoois são, de preferência, derivados de ácidos graxos. Na reação de condensação as moléculas de álcool 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 subsequente
15 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. De preferência, os materiais de partida de origem biológica são principalmente usados como matéria-prima.

20 A reação de Guerbet é, de preferência, usada para aumentar o número de carbonos do produto de hidrocarboneto, sendo que a dita reação compreende a condensação de álcoois para obter álcoois ramificados de acordo com a seguinte equação I:



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

Aqui, os álcoois derivados de ácidos graxos, (álcoois graxos), se referem a álcoois obtidos de ácidos graxos ou triglicerídeos de origem biológica.

Aqui, a hidrodeoxigenação (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 compostos aromáticos. Os compostos parafínicos podem ser tanto ramificados como lineares. Os compostos naftênicos são hidrocarbonetos saturados cíclicos, ou cicloparafinas, tipicamente derivadas de ciclopentano ou cicloexano. Um composto naftênico pode compreender uma única estrutura de anel (mononafteno) ou duas estruturas de anel isoladas (dinafteno isolado), ou duas estruturas de anel fundidas (dinafteno fundido) ou três ou mais estruturas de anel fundidas (naftenos policíclicos ou polinaftenos).

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

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

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

Figura

A invenção é agora ilustrada com a figura em anexo sem que se limite o escopo da invenção às modalidades da dita figura. A Figura 1 mostra esquematicamente uma modalidade preferível de um processo de acordo com a invenção.

Na Figura 1, o fluxo de matéria-prima de álcool graxo 1 e fluxo de hidrogênio 3 são introduzidos no reator de pré-hidrogenação opcional 20, que recebe opcionalmente parte da fração de produto mais leve (102) que será recirculada ou outro fluxo de hidrocarboneto 201, como diluente. O flu-

5 xo de diluente 202 compreende fluxo recirculado 102, ou fluxo de hidrocar-
boneto 201, ou uma mistura desse. A partir do reator de pré-hidrogenação
20, o produto, (álcool saturado), é passado como fluxo 21 ao reator de con-
densação de álcool 30. Alternativamente, outros álcoois 5, tais como, álcoois
5 sinteticamente produzidos, e dióis ou polióis 4 que compreendem dois ou
mais grupos álcool são introduzidos no processo tanto separadamente como
em combinação com os álcoois acima derivados por redução de ácidos gra-
xos. O produto reagido em grupos álcool e obtido a partir do reator de con-
densação de álcool 30 é passado como fluxo 31, e hidrogênio é passado
10 como fluxo 3 ao reator de HDO 40. Os componentes não-condensados do
reator de condensação de álcool 30, presentes no fluxo 31, podem ser op-
cionalmente separados, por exemplo, por destilação na unidade de destila-
ção 60, seguido por recirculação como fluxo 61 ao reator de condensação
de álcool 30. Os componentes condensados são passados como fluxo 62 ao
15 reator de HDO 40. O produto parafínico com ramificações de metila obtido
da etapa de HDO é passado como fluxo 41 à remoção 70 para remover im-
purezas indesejadas. Posteriormente, o fluxo de produto parafínico 71 e flu-
xo de hidrogênio 3 são introduzidos no reator de hidroisomerização 80 de
parafinas, sendo que o dito reator também recebe opcionalmente o diluente
20 202. Após a hidroisomerização 80, as parafinas ramificadas obtidas 81 po-
dem ser opcionalmente submetidas ao acabamento 90 utilizando fluxo de
hidrogênio 3, após passar o produto como fluxo 91 à unidade de destilação
e/ou separação 100. Na unidade de destilação e/ou separação 100 os com-
25 ponentes de produto que fervem em faixas temperatura diferentes e/ou são
projetados para aplicações especiais, os gases 104, gasolina 101, diesel
102, e óleo base 103 são separados.

Descrição Detalhada da Invenção

30 Foi surpreendentemente verificado agora que os óleos-base de
alta qualidade ramificados são obtidos pelo processo de acordo com a in-
venção que compreende a condensação de álcoois que contêm heteroátomo-
s, tal condensação é, de preferência, reação de Guerbet, reação de hi-
drodeoxigenação subsequente, e reação de isomerização. De acordo com o

processo da invenção, a reação de condensação de álcoois, particularmente de origem biológica, pode ser utilizada em combinação com reações de hidroxidação e isomerização de maneira nova para a produção de óleos-base saturados.

5 No processo da invenção, o comprimento das cadeias de hidrocarboneto dos álcoois na matéria-prima de origem biológica ou sintética é aumentado na etapa de condensação, seguido pela hidroxidação e a isomerização do produto. Ademais, o processo pode compreender, opcionalmente, uma etapa de pré-hidrogenação, etapas de recirculação e acaba-
10 mento.

 É necessário aumentar o comprimento das cadeias de hidrocarboneto de álcoois para obter moléculas que possuem apenas ligações carbono-carbono na estrutura básica. De acordo com a invenção, isso é obtido ao permitir álcoois saturados ou insaturados primários e/ou secundários, de
15 preferência, os álcoois saturados reagem um com o outro produzindo, assim, ligações carbono-carbono na molécula. Na estrutura dos intermediários obtidos com comprimento de cadeia de hidrocarboneto aumentado, um grupo álcool é ligado a um grupo $-CH_2-$ no meio da cadeia de hidrocarboneto principal longa. Os álcoois da matéria-prima também podem compreender
20 dois ou mais grupos hidroxila obtendo-se, assim, sítios de ramificação na estrutura do produto. Os álcoois também podem conter outros grupos funcionais.

 No processo da invenção, os álcoois saturados ou insaturados primários e/ou secundários com números de carbono de C1 a C40, de preferência, álcoois saturados com números de carbono de C4 a C24, são reagidos um com o outro na etapa de condensação de álcool. Através desses meios o comprimento de cadeia de hidrocarboneto da matéria-prima pode ser aumentado para obter os números de carbono na faixa de C18 a C48 como requerido para aplicações de óleo base. Para alongamento de cadeia,
30 álcoois com cadeias mais curtas também podem ser usados permitindo, assim, o aumento do peso molecular do produto por números de carbono menores do que por números de carbono típicos de ácidos graxos que variam

de C12 a C24, que produzem álcoois graxos com números de carbono de C12 a C24. De maneira similar, os álcoois com dois ou mais grupos OH funcionais podem ser usados para alongamento de cadeia. Os álcoois com cadeias curtas e/ou álcoois com dois ou mais grupos funcionais podem ser sintéticos e/ou derivados de materiais naturais, tais como, de ácidos graxos
5 através de metátese.

No processo da invenção, os heteroátomos são removidos do produto de reação de condensação na etapa de hidroxidação liberando, assim, oxigênio em forma de água. Ademais, quaisquer outros compostos de oxigênio, nitrogênio e enxofre são simultaneamente removidos. Os hidrocarbonetos saturados que possuem ramificações no meio da cadeia são obtidos como o produto.
10

Os hidrocarbonetos saturados obtidos na etapa de hidroxidação são submetidos à hidroisomerização. Na etapa de hidroisomerização, as cadeias de hidrocarboneto não-ramificadas das moléculas são isomerizadas de modo que as moléculas contenham ramificações mais curtas aprimorando, 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
15 desparafinação opcional pode ser realizada antes ou após o acabamento.
20

Também as parafinas ramificadas com cadeias mais curtas da classe diesel e gasolina são produzidas no processo como subprodutos.

Matéria-prima

A matéria-prima do processo compreende ao menos um álcool selecionado do grupo que consiste em álcoois monohidróxi C1-C40 primários e secundários, saturados e insaturados, dióis e polióis, e misturas desses. Os álcoois incluem tanto álcoois sintéticos como álcoois de origem biológica, de preferência, álcoois saturados, sendo que álcoois C4-C24 são preferivelmente usados. Os álcoois com cadeias curtas, bem como álcoois com dois ou mais grupos OH funcionais podem ser sintéticos e/ou produzidos a partir de materiais naturais. Os álcoois graxos derivados de matérias-primas biológicas, opcionalmente, submetidos a uma ou diversas etapas de purificação
25
30

e/ou etapas de condicionamento da técnica anterior são, de preferência, usados como a matéria-prima. 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, 5 redução de ácidos graxos ou ésteres alquila de ácido graxo para obter álcoois, bem como a metátese de ácidos graxos.

Os álcoois contidos na matéria-prima podem ser produzidos utilizando qualquer método conhecido, de preferência, de materiais de partida de origem biológica, tais como plantas, animais e/ou peixes. Os materiais de 10 partida correspondentes derivados de algas e insetos também são contemplados bem como 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:

15 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, gorduras animais, óleos animais, ceras ani- 20 mais, 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

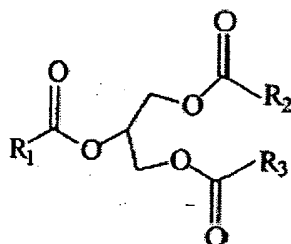
25 d) ésteres alquila de ácido graxo obtidos por esterificação de álcoois com ácidos graxos de origem vegetal, animal e peixe, e

e) álcoois obtidos como produtos de reação 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 30

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

- g) gorduras e óleos de categoria alimentícia reciclados e para descarte, e gorduras, óleos e ceras obtidas por engenharia genética, e
h) misturas dos ditos materiais de partida.

Os óleos de planta e peixe, e gorduras animais compreendem
5 tipicamente triésteres de glicerol com ácidos graxos, que possuem a seguinte estrutura:



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.

15 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
20 duplas de ácidos graxos naturais são de forma cis, sendo que os átomos de hidrogênio estão localizados, dessa maneira, sobre o mesmo lado da ligação dupla especialmente rígida. À medida que as ligações duplas aumentam, essas ficam geralmente localizadas na extremidade livre da cadeia. Os comprimentos das cadeias de hidrocarboneto e números de ligações duplas
25 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. Os componentes insaturados, que podem estar presentes na matéria-prima, se submetem à oligomerização formando compostos com estruturas de anel, e após a hidrogenação, resultam em 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-alcanos), cetonas, e dicetonas, álcoois primários e secundários, aldeídos, ácidos alcano (ácidos graxos) e terpenos. Os números de carbono de tal ácido graxo e as cadeias de 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 palma 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 palma de carnaúba, cera

de palma de ouricuri, cera de candelila, óleo de semente de jojoba, óleo de farelo de arroz, cera de esparto e cera japonesa.

O processo também pode ser usado para processar misturas que se originam de matérias-primas biológicas e sintéticas, e se necessário, 5 matérias-primas produzidas por outros processos. As matérias-primas sinteticamente produzidas adequadas para a etapa de processo em questão também podem ser usadas como matérias-primas adicionais. Também, matérias-primas sintéticas puras são contempladas, porém nesse caso, os produtos não se baseiam em recursos naturais renováveis.

10 Além de monoálcoois, dióis e/ou polióis também podem ser usados como matérias-primas no processo da invenção. Os dióis adequados incluem, por exemplo, dióis derivados de ácidos dicarboxílicos, dímeros de álcoois graxos e 2,2-dimetil-1,3-propano diol (NPG). Os álcoois poliálcool adequados incluem, por exemplo, glicerol, 2-etil-2-hidroximetil propano-1,3-diol 15 (TMP), 2-metil-2-hidroximetil propano-1,3-diol (TME), 2-butil-2-etil-propano-diol (BEPD), e 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propano-diol (PET). Para a estabilidade térmica dos óleos-base que são produzidos, os álcoois que não contêm carbono terciário são preferivelmente usados.

Particularmente para aprimorar as propriedades de baixa temperatura 20 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 25 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

Etapas de Condensação de Álcool

30 A matéria-prima que compreende álcoois C1-C40 primários e/ou secundários, saturados e/ou insaturados é submetida à condensação para aumentar substancialmente o número de carbonos do produto de hidrocar-

boneto. Os álcoois saturados são preferivelmente usados como a matéria-prima. No processo a reação de Guerbet é, de preferência, usada para obter álcoois monofuncionais ramificados e polifuncionais ramificados, respectivamente de álcoois monoidróxi e poliidroxi na reação de condensação. Catalisadores básicos conhecidos da reação de Guerbet, selecionados de hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e óxidos de metal, em combinação com um co-catalisador que compreende um sal de metal são usados como catalisadores de reação. A quantidade do catalisador básico varia de 1 a 20%, de preferência, de 1,5 a 10 % em peso. Os co-catalisadores adequados incluem sais de cromo(III), manganês(II), ferro(II), cobalto(II), chumbo(II) e paládio, óxido estânico e óxido de zinco, sendo que os sais são solúveis em água ou álcoois, de preferência, sulfatos e cloretos. O co-catalisador é usado em quantidades que variam entre 0,05 e 1%, particularmente, de preferência, entre 0,1 e 0,5%, em peso. Os hidróxidos ou alcóxidos (alcooolatos) de metais alcalinos juntamente com óxido de zinco ou cloreto de paládio que servem como o co-catalisador são preferivelmente usados na reação. O alongamento de cadeia por meio da reação de condensação de álcoois é realizado a 200 a 300°C, de preferência, a 240 a 260°C, sendo que a reação é realizada sob pressão de vapor proporcionada pelos álcoois presentes na mistura de reação. Água é liberada na reação, sendo que a dita água é continuamente separada. Alternativamente, a reação de alongamento de cadeia pode ser realizada utilizando um tempo de residência curto, enquanto separa os componentes mais leves não-reagidos daqueles mais pesados já reagidos, por exemplo, por destilação, seguido por recirculação dos componentes mais leves até a etapa de alongamento de cadeia.

Etapa de Hidrodeoxigenação

Na etapa de HDO subsequente, os heteroátomos dos produtos obtidos na reação de condensação de álcoois são removidos. Na etapa de HDO o produto da etapa de condensação 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 são usados. O catalisador de HDO é, de preferência, um catalisador Pd, Pt, Ru, Rh, Ni, Ni-Mo ou CoMo suportado, sendo que o suporte é carbono, alumina e/ou sílica
5 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 como hidrocarbonetos, nitrogênio ou hidrogênio leve. É favorável remover impurezas e água da forma mais eficaz possível antes da etapa de hidroisomerização e etapa de acabamento opcional.
10

Etapa de Hidroisomerização

Após as etapas de HDO de purificação opcionais, a hidroisomerização é realizada ao reagir gás hidrogênio, o componente hidrogenado anteriormente obtido, e alimentação adicional parafínica 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.
15
20

Etapa de Pré-hidrogenação

Opcionalmente, a matéria-prima que compreende álcoois pode ser submetida a uma etapa de pré-hidrogenação antes da etapa de condensação sob condições brandas para hidrogenar possíveis ligações duplas em componentes na alimentação, tais como, álcoois insaturados e para 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.
25
30

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, Rh, Ru, Ni, Cu, CuCr, NiMo ou CoMo suportado, sendo que o suporte é carbono, alumina e/ou sílica ativada.

5 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 alimentação adicional parafínica 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 adequadamente 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 (produto isomerizado) 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 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.

25 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 periód-

co dos elementos, e alumina e/ou sílica pode ser usada. 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,

5 tais como, argila ou peneiras moleculares.

O produto obtido 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
10 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 álcool 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
15 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 novo tipo de componente de hidrocarboneto ramificado e parafínico de alta qualidade a-
20 dequado 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 ramificado e parafínico adequado para piscina de combustível diesel. O componente diesel contém tipicamente algumas ramificações laterais carbono-carbono curtas, que resultam em um ponto de nuvem excepcionalmente
25 baixo e ponto de entupimento de filtro a frio, porém ainda um bom número de cetano. Ademais, um componente de hidrocarboneto, adequado como solvente, gasolina e/ou um componente de gasolina, é obtido como subproduto. Todos esses produtos são, de preferência, de origem biológica.

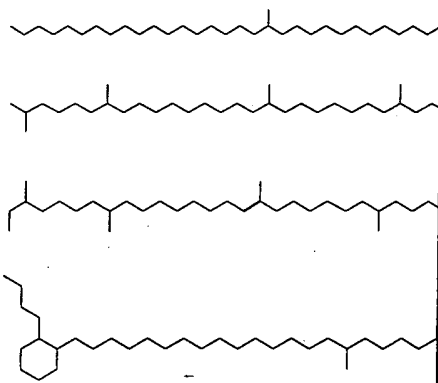
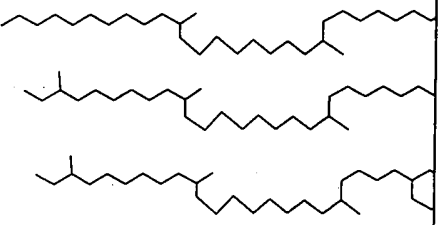
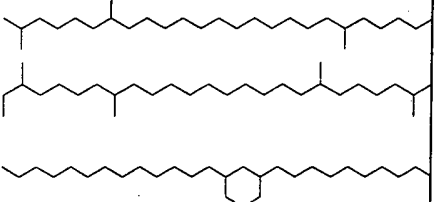
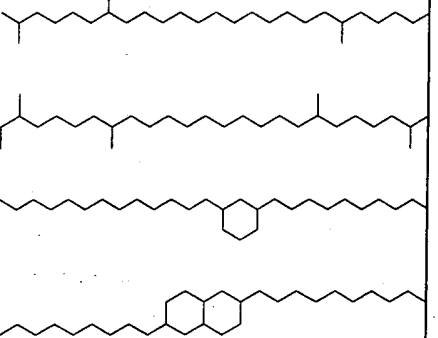
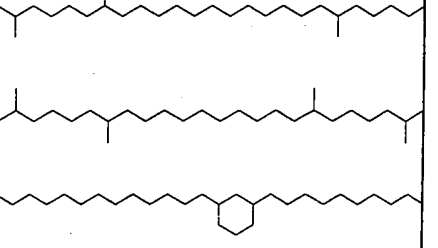
30 As matérias-primas, e particularmente, matérias-primas derivadas de materiais de partida biológicos têm um efeito substancial sobre a composição e a faixa de destilação do produto. Por exemplo, as matérias-

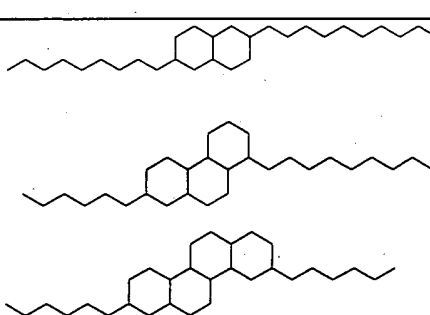
primas derivadas de ácidos graxos podem ser fracionadas por destilação para obter frações que possuem faixas limitadas de número de carbonos que serão ajustadas de acordo com as exigências de várias aplicações. Para matérias-primas que possuem cadeias de hidrocarboneto de C16, C18, C20 e C22, os números de carbono típicos dos produtos são respectivamente C32, C36, C40, e C44. As frações de produto que possuem faixas estreitas de número de carbonos 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 estreitas 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 estreitas, tipicamente, não mais de 5 carbonos para matérias-primas típicas C16/C18. Algumas estruturas e faixas de número de carbonos 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. O número de carbonos dos hidrocarbonetos e óleo base de acordo com a invenção é ao menos C18, de preferência, entre C26 e C40.

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. As estruturas de naftenos são exemplos típicos desses compostos.

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

Óleo Base	Número de Carbono/ % em FIMS	Estrutura
1. Derivado de Álcool graxo	C32/C34/C36 Componente a cerca de 90 % Mononaftenos cerca de 10 %	
2. Derivado de Álcool graxo e diol	Componente a cerca de 90 % Mononaftenos cerca de 10 %	
3. GTL	C25-C35 Componente a cerca de 90 % Mononaftenos cerca de 10 %	
4. Slack Wax (SW)	C25-C35 Componente a cerca de 70 % Mononaftenos cerca de 25 % dinaftenos cerca de 5 %	
5. VHVI	C25-C35 Componente a cerca de 40 % Mononaftenos cerca de 35 % dinaftenos cerca de 15 % outros naftenos cerca de 10 %	

Óleo Base	Número de Carbono/ % em FIMS	Estrutura
		

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

1. O óleo base de acordo com a invenção é obtido por alimentação de condensação, hidrogenação e hidroisomerização que compreende 5^ª C16 álcool graxo.

2. O óleo base de acordo com a invenção é obtido por alimentação de condensação, hidrogenação e hidroisomerização que compreende C10 diol e C12 álcool graxo.

3. GTL é um produto de isomerização da fração cerosa de Fischer-Tropsch.

4. SW é um produto de isomerização da fração cerosa de Slack Wax, derivada de óleo mineral.

5. VHVI é hidrocraqueado e óleo base isomerizado derivados de óleo mineral.

Os hidrocarbonetos saturados são classificados por espectrometria de massa com ionização por campo utilizando o método FIMS, de acordo com os átomos de carbono e hidrogênio, como se segue:

1	$C(n).H(2n+2)$	parafinas
2	$C(n).H(2n)$	mononaftenos
20 3	$C(n).H(2n-2)$	dinaftenos
4	$C(n).H(2n-4)$	trinaftenos
5	$C(n).H(2n-6)$	tetranafteos
6	$C(n).H(2n-8)$	pentanaftenos

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 cadeias de hidrocarboneto diferentes e a reação de condensação de álcool, as massas moleculares dos produtos podem ser aumentadas para atingir faixas de viscosidade requeridas para aplicações diferentes. Dessa maneira, é possível
5 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 ou componentes de óleo base da invenção se diferem de produtos da técnica anterior como pode ser claramente observado na Tabela 2. O produto obtido pelo processo de acordo com a (estrutura 1 na Tabela 2) possui ramificações metila
10 nas extremidades do componente de hidrocarboneto, e em uma menor magnitude ramificações etila dentro da cadeia de hidrocarboneto, e além da ramificação ou ramificações metila no meio da cadeia de hidrocarboneto principal. O produto se difere dos produtos GTL e SW da técnica anterior (estruturas 3 e 4 na Tabela 2) tipicamente que possui ramificações apenas
15 nas extremidades das cadeias. As ramificações localizadas no meio da cadeia de hidrocarboneto reduzem o ponto de fluidez consideravelmente mais 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 índice de viscosidade que o número das ramificações seja
20 limitado.

25 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 ramificações metila requer menos isomerização no processo da invenção após a etapa HDO em comparação com ceras parafínicas completamente isentas de ramificações da técnica anterior. Tipicamente
30 os produtos mais pesados 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.

5 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% em peso de hidrocarbonetos saturados. De preferência, a base é de origem biológica e produzida a partir dos materiais de partida de origem biológica. Essa compreende não mais que 10 15% em peso, de preferência não mais que 10% em peso e particularmente de preferência não mais que 5% em peso de mononaftenos. Essa compreende não mais de 1% em peso, de preferência não mais que 0,5% em peso e particularmente de preferência 0,1% em peso de dinaftenos e polinaftenos fundidos.

15 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).

20 A extensão da faixa de número de carbonos de óleos base 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% em peso do produto possuem número de carbonos dentro da faixa especificada (não mais que 5 carbonos, etc.), de preferência, ao menos 75% 25 em peso e particularmente, de preferência, ao menos 90% em 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).

30 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 óleo-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).

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

10 O óleo base da invenção, baseado em materiais de partida biológicos, contém 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
15 acordo com a invenção é menor em casos onde outros componentes além dos componentes biológicos são usados no processamento do produto, sendo que a dita proporção 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
20 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, porém também componentes diesel e gasolina
25 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-
30 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 isento de enxofre é obtido utilizando o processo da invenção ao remover o-
5 xigênio e os heteroátomos de qualquer impureza da matéria-prima 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
10 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 óleos-base sem qualquer limitação de mistura, e além disso, é completamente compatível com aditivos lubrificantes.

15 Com o processo da invenção, os óleos-base saturados de alta qualidade que possuem um baixo ponto de fluidez 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
20 ser adequadamente usado em aplicações de óleos-base API do Grupo III.

Os álcoois graxos derivados de ácidos graxos destilados e ésteres alquila de ácido graxo para obter frações de acordo com os números de carbono podem ser usados como matérias-primas. Os óleos-base parafínicos ramificados que possuem faixas de ebulição estreitas e várias propriedades físicas podem ser processados a partir dessas frações de acordo com
25 a invenção. 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.
30

A faixa limitada de destilação indica que o produto não contém qualquer fração leve (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 lubrificantes em aplicações práticas. Nenhum componente mais pesado (ou seja, moléculas consideravelmente mais pesadas do que a média), está contido no produto.

5 Isso resulta 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 estreitas 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.

15 O óleo base de acordo com a invenção possui índice de alta 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 quantidade mais alta de depósitos em motores de
20 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
25 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, a vida útil dos óleos lubrificantes se torna mais longa e esses
30 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.

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
10 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
15 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.
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 de nuvem é baixo. Em contrapartida, para componentes de hidrocarboneto C26-C40 mais pesados e para aplicações de óleo base, é neces-

sário mais de uma ramificação, sendo que as ditas ramificações são obtidas principalmente por hidroisomerização

Mediante a etapa de pré-hidrogenação opcional, a formação de hulha sobre o catalisador pode ser reduzida, e, além disso, a pré-hidrogenação resulta em produção aprimorada do produto componente de óleo base.

Exemplos

Exemplo 1

Condensação de álcool C16 derivado de óleo de palma, seguida por hidroxidação

200 g de álcool graxo C16 saturado primário (hexadecanol), cloreto de paládio (5 ppm de paládio) e 12 g de metoxilato de sódio 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 leve purgação de nitrogênio foi mantida até que fosse eliminada água liberada durante a reação. A reação de condensação foi realizada até a quantidade de álcool condensado ser estabilizada em análise CG. Após a reação o produto foi neutralizado com ácido clorídrico, lavado com água e seco com cloreto de cálcio.

Na próxima etapa de HDO, o álcool condensado obtido acima foi hidroxidado em um reator Parr em alta pressão utilizando um catalisador NiMo/Al₂O₃ seco e ativado, para obter uma parafina ramificada de metila. O álcool 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 ocorreu a 69°C. As outras propriedades são fornecidas na tabela 3.

Exemplo 2

Condensação de álcool graxo derivado de óleo de palma e diol diol C10 (1,10-decandiol, 60 g) e álcool primário C12 (140 g), em razão molar de 1:3 foram pesados em um reator Parr. Após isso, cloreto de paládio (5 ppm de paládio) e 12 g de metoxilato de sódio foram colocados no reator. A mistura foi ajustada para 250 rpm, a temperatura para 250°C e a pressão para 0,5 MPa. Uma leve purgação de nitrogênio foi mantida até que

fosse eliminada água liberada durante a reação. A reação de condensação foi realizada até a quantidade de álcool condensado ser estabilizada em análise CG. Após a reação o produto foi neutralizado com ácido clorídrico, lavado com água e seco com cloreto de cálcio.

- 5 Na próxima etapa de HDO, a mistura de álcool condensado obtida acima foi hidrogenada em um reator Parr em alta pressão utilizando um catalisador NiMo/Al₂O₃ seco e ativado, para obter uma parafina ramificada de metila. O álcool foi hidrogenado a 340°C, sob uma pressão de 5 MPa, misturado a 300 rpm até nenhum pico de álcool ser detectado no espectro
- 10 FTIR. Os números de carbono dos componentes na mistura do produto eram C12+C10+C12 = C34 com duas ramificações metila, C12+C12 = C24 e C10+C10 = C20 com uma ramificação metila e C12+C10+C10+C12 = C44 com três ramificações metila. O ponto de fluidez da cera parafínica ramificada de metila macia ocorreu a 18°C. Outras propriedades são fornecidas na
- 15 tabela 3.

Exemplo 3

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
- 20 utilizando uma peneira molecular Pt reduzida /catalisador Al₂O₃. A parafina preaquecida foi isomerizada sob uma pressão de hidrogênio de 3 MPa e a 340°C até um ponto de fluidez abaixo de - 15°C ser obtido. Por fim, as frações leves foram destiladas a partir do produto em pressão reduzida. As propriedades do óleo base condensado, hidrodeoxigenado e hidroisomerado
- 25 são fornecidas na tabela 3.

- É essencial isomerizar os compostos de hidrocarboneto produzidos por reação de condensação de álcool seguida por hidrodeoxigenação para aprimorar suas propriedades a frio. Devido à alta proporção de compostos de ebulição mais alta, o VI do produto da invenção é alto mesmo que
- 30 o ponto de fluidez esteja abaixo de -20°C.

Tabela 3: Números de Carbono e Propriedades de Compostos nos Exemplos

		Ex 1	Ex 2	Ex 3
FIMS	Média MW	451	478	451
	PARAFINAS	100	100	90,4
	MONONAFTENOS	0		9,2
	DINAFTENOS	0		0,4
	TRINAFTENOS	0		0
	TETRANAFTENOS	0		0
	PENTANAFTENOS	0		0
	Aver. C/moléculas	32		32
Propriedades de Óleo Base	PP °C (ASTM D5950)	69	18	-26
	VI (ASTM D2270)	203		145
	KV100 cSt (ASTM D445)	4,9		4,3
	Noack volatility, % em peso (DIN 51581-2)			11,1
	CG destilação D10, °C			390
	ASTM D2887 D50, °C			444
	D90, °C			455

É essencial que o óleo base de alta qualidade possua alto índice de viscosidade e baixo ponto de fluidez. O ponto de fluidez é reduzido ao aumentar a ramificação, porém ao mesmo tempo o índice de viscosidade também é reduzido. Como mostrado nos exemplos 1 e 2 na tabela 3, uma ou duas ramificações em óleo base não são suficientes para reduzir o ponto de fluidez (PP) para a região favorável abaixo de -12°C. As propriedades dos componentes de hidrocarboneto produzidos com o processo de acordo com a invenção são excelentes como mostrado na tabela 3. Os produtos são bem adequados como óleos-base sem limitações de mistura, e, além disso, os produtos também são compatíveis com aditivos lubrificantes. Entretanto, é óbvio que a invenção não se limita às modalidades descritas nos

exemplos, ou às combinações dessas. A invenção também pode ser realizada de outras maneiras sem que se desvie do caráter da invenção.

Na Tabela 4 a seguir as propriedades dos óleos-base da técnica anterior são mostradas para propósito de comparação.

5 **Tabela 4: Propriedades dos óleos-base**

Análise	API GpIII, HC- CDW	API GpIII, HC- CDW	API GpIII, SW	API GpIV, PAO	Método
KV100 (cSt)	4,3	6,0	4,0	5,7	ASTM D445
KV40 (cSt)	20,0	33,1	16,8	30	ASTM D445
VI	122	128	140	135	ASTM D2270
Ponto de Fluido (°C)	-18	-12	-21	<-63	ASTM D5950
GC destilação (°C)					ASTM D2887
10 %	395	412	394		
50 %	421	459	421		
90 %	456	513	459		
GC-Noack, w-%	13,3	5,8	12,5		DIN 51581-2
Molecular distribuição, % em peso					
Aromaticos	0,0	0,0	0,0	0,0	ASTM D2549
Parafinas	37,0	26,8	72,4	100	FIMS
Mononaftenos	37,3	39,3	23,9	0	FIMS
Dinaftenos	16,1	20,3	3,5	0	FIMS
outros naftenos	9,8	13,6	0,2	0	FIMS
Enxofre, ppm	<0,2	<0,2		<1	ASTM D3120/D 4294
Nitrogênio, ppm	<1	<1		<1	ASTM D4629

HC-CDW = óleo base hidrocraqueado, cataliticamente desparafinado

Exemplo 4

Distribuição de número de carbonos

10 A proporção da distribuição de número de carbonos limitada do produto de óleo base depende da destilação. Na Figura 2 as distribuições de

número de carbonos por FIMS de VHVI (interrupção a 413-520°C) e o óleo base da invenção (interrupção a 360°C) são mostradas. Além da distribuição de número de carbonos limitada, a distribuição de número de carbonos dos óleos-base de acordo com a invenção é mais limitada do que aquela de óleos-base convencionais quando a destilação for interrompida de maneira similar a > 413°C correspondente à parafina C26. Os óleos-base da invenção contêm uma quantidade maior de frações de ebulição mais alta comparados com o produto convencional com a mesma faixa de viscosidade (KV100 cerca de 4 cSt), como mostrado na Figura 2. Os componentes de ebulição mais baixa com o número de carbonos < C31 na Figura 2 se devem ao craqueamento em isomerização. A proporção relativamente alta dos componentes de ebulição mais alta aumenta VI do produto de óleo base final.

Novo quadro reivindicatório (total de 18 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações, conforme relatório exame preliminar.

REIVINDICAÇÕES

1. Óleo base, caracterizado pelo fato de que o óleo base compreende hidrocarbonetos ramificados que possuem números de carbonos de ao menos C18, e esse compreende ao menos 90% em peso de hidrocarbonetos saturados, esse contém não mais de 15% em peso de mononaftenos e não mais de 1% em peso, sendo que o índice de viscosidade do óleo base é maior que 120, o óleo base é de origem biológica, e ao menos 60% em peso dos hidrocarbonetos saturados que 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% em peso dos hidrocarbonetos saturados e ao menos 75% em peso dos hidrocarbonetos saturados que 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% em 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 álcool selecionado do grupo que consiste em álcoois monoidróxi C1-C40 saturados e insaturados primários e secundários, dióis e polióis, é condensada na presença de um catalisador básico em uma temperatura que varia de 200 a 300°C, o produto de condensação é hidródeoxigenado na presença de um catalisador de hidródeoxi-

genação 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.

5 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima compreende ao menos um álcool selecionado do grupo que consiste em álcoois graxos saturados C4-C24, e misturas desses.

10 8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o álcool 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.

20 9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de que a etapa de condensação é realizada em uma temperatura que varia de 240 a 260°C.

25 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador básico é selecionado entre hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e óxidos de metal, em combinação com um co-catalisador que compreende um sal de metal.

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

30 12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 11, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidroxidação contém um componente selecionado do grupo que consiste em metais do

Grupo VIII ou Grupo VIA do sistema periódico dos elementos sobre um suporte, de preferência, o catalisador contém metais Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, NiMo ou CoMo sobre os suportes de carbono, alumina e/ou sílica ativados.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 12, 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.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 13, 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.

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

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrogenação contém metais suportados do Grupo VIII e/ou VIA do sistema periódico dos elementos, 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 ativada.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 16, 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.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 17, caracterizado pelo fato de que os componentes de diesel e componentes de gasolina são produzidos como subprodutos.