



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

(21) **PI0620233-0 A2**

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



(51) *Int.Cl.:*
C07C 6/00

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM LUBRIFICANTE E DE UM COMPONENTE DE LUBRIFICANTE, E, COMPONENTE DE LUBRIFICANTE OU ÓLEO DE BASE

(30) Prioridade Unionista: 20/12/2005 US 11/316155

(73) Titular(es): CHEVRON U.S.A. INC.

(72) Inventor(es): Russell Krug, Saleh Elomari

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006046907 de 07/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/078594 de 12/07/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM LUBRIFICANTE E DE UM COMPONENTE DE LUBRIFICANTE, E, COMPONENTE DE LUBRIFICANTE OU ÓLEO DE BASE Um processo para a produção e uma composição de um lubrificante ou componente de lubrificante de qualidade superior através da oligomerização de uma mistura, que compreende olefinas e isoparafinas, de modo a produzir um oligômero de olefina alquilado ("capeado") tendo um IV muito elevado e um baixo ponto de turvação. O processo, de modo preferido, utiliza um sistema catalisador de líquido iônico de cloroaluminato ácido. Preferivelmente, o sistema catalisador de líquido iônico compreende um ácido de Brønsted.

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM LUBRIFICANTE E DE UM COMPONENTE DE LUBRIFICANTE, E, COMPONENTE DE LUBRIFICANTE OU ÓLEO DE BASE”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

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

hidrogenar as olefinas de um modo tão completo quanto possível, ao mesmo tempo em que são minimizados quaisquer hidrocraqueamentos ou hidrodesalquilação. Isto é inerentemente difícil e tende a constituir um comprometimento.

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

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

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

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

características desejadas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção provê um processo para a produção de um lubrificante ou um componente de lubrificante através da oligomerização de olefinas, de modo a produzir oligômeros da faixa de comprimento de cadeia desejada e através da alquilação de um oligômero de olefina com uma isoparafina, de modo a “capear” (alquilar) pelo menos uma porção das ligações duplas remanescentes dos oligômeros de olefina.

Uma modalidade particular da presente invenção provê um processo para produzir um lubrificante ou um componente de lubrificante, que compreende oligomerizar uma alimentação, que compreende uma ou mais olefinas em uma zona de oligomerização de líquido iônico, em condições de oligomerização, de modo a formar um oligômero; alquilar o referido oligômero na presença de uma parafina, em uma zona de alquilação de líquido iônico, em condições de alquilação, de modo a formar um produto oligomérico alquilado tendo um ponto de turvação inferior a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, um Índice de Viscosidade de pelo menos 134, e uma diferença entre os pontos de ebulição T90 e T10 de pelo menos $225\text{ }^{\circ}\text{F}$ (107°C) através de Destilação Simulada (SIMDIST). Em uma modalidade particular, a oligomerização pode ocorrer de um modo simultâneo com a alquilação (isto é, a zona de oligomerização e a zona e alquilação são as mesmas) ou a oligomerização e a alquilação pode ocorrer em diferentes zonas, de modo preferido sob condições otimizadas para cada zona.

Em uma outra modalidade da presente invenção, um componente de lubrificante ou óleo base é exposto, o qual compreende um ponto de turvação inferior a -50°C ; um Índice de Viscosidade de pelo menos 134; uma diferença entre os pontos de ebulição T90 e T10 de pelo menos 300°F ($148\text{ }^{\circ}\text{C}$) através de SIMDIST; e um Número de Bromo inferior a 0, 2.

A oligomerização de duas ou mais moléculas de olefina resulta

na formação de um oligômero de olefina, que compreende, de um modo geral, uma molécula de cadeia ramificada longa com uma ligação dupla remanescente. A presente invenção provê um novo modo para reduzir a concentração de ligações duplas e, ao mesmo tempo, aumenta a qualidade do combustível ou lubrificante desejado. Esta invenção também reduz a quantidade de hidroacabamento, que é requerida para que seja alcançado um produto com uma baixa concentração de olefina. A concentração de olefina pode ser determinada através do Índice de Bromo ou do Número de Bromo. O Número de Bromo pode ser determinado através do teste ASTM D 1159. O Índice de Bromo pode ser determinado através do ASTM 2710. Os métodos de teste D 1159 e ASTM 2710 são incorporados a este, a título referencial, em sua totalidade. O Índice de Bromo é, de um modo efetivo, o número de miligramas de bromo (Br_2), que reagem com 100 gramas de amostra, sob as condições do teste. O Número de Bromo é efetivamente o número de gramas de bromo que reagem com 100 gramas de amostra sob as condições de teste.

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

Dentre outros fatores, a presente invenção envolve uma modo surpreendentemente novo de produzir um óleo base lubrificante ou uma mistura de lubrificante, que possui níveis reduzidos de olefinas sem hidrogenação ou com hidroacabamento mínimo. A presente invenção também aumenta o valor dos oligômeros de olefina resultante através do aumento do peso molecular do oligômero e aumento da ramificação através da incorporação de grupos de isoparafina nos esqueletos dos oligômeros. Estas propriedades podem ambas adicionar um valor significativo ao produto, em

particular quando iniciadas com um hidrocarboneto altamente linear, tais que as alimentações preferidas para a presente invenção (isto é, hidrocarbonetos derivados de Fischer- Tropsch). O produto da presente invenção pode apresentar uma combinação de qualidades altamente desejáveis e novas para um componente lubrificante ou óleo base, incluindo um Índice de Viscosidade muito elevado, com um ponto de turvação muito baixo, ao mesmo tempo em que possui uma faixa de ebulição razoavelmente ampla. A presente invenção é baseada no uso de um catalisador líquido iônico para alquilar uma olefina oligomerizada com uma isoparafina, sob condições relativamente brandas. A alquilação pode ocorrer, de modo opcional, sob efetivamente as mesmas condições que a oligomerização. Esta descoberta de que as reações de alquilação e de oligomerização podem ocorrer usando efetivamente o mesmo sistema de catalisador líquido iônico e opcionalmente sob condições de uso similares ou até as mesmas, pode ser usada para produzir um processo sinérgico, altamente integrado, que resulta em um produto de oligômero alquilado, tendo as propriedades desejáveis. Além disso, em uma modalidade particular da presente invenção, as reações de alquilação e de oligomerização podem ocorrer, de um modo simultâneo, sob as mesmas condições.

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

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção provê um novo processo para a produção de um lubrificante ou de componentes lubrificantes através da oligomerização catalisada por ácido de olefinas e a alquilação com isoparafinas em meio líquido iônico, de modo a formar um produto tendo um conteúdo de olefina

grandemente reduzido e qualidade aperfeiçoada. De modo surpreendente, verificamos que a oligomerização de uma olefina e a alquilação de uma olefina e/ ou de seus oligômeros com uma isoparafina pode ser executada, de um modo conjunto, em uma zona de reação única, ou de um modo alternativo em duas zonas separadas. A corrente de oligômero alquilada ou parcialmente alquilada que resulta possui propriedades muito desejáveis para o uso como um lubrificante ou como uma mistura de lubrificante. De modo particular, a presente invenção provê um processo para a produção de um lubrificante, um óleo base, um componente de lubrificante, ou um solvente tendo propriedades aperfeiçoadas, tais que ramificação aumentada, peso molecular mais alto, e baixo Número de Bromo. A presente invenção também provê uma composição de um componente lubrificante ou óleo base tendo propriedades aperfeiçoadas, que inclui um ponto de turvação inferior a 55°C; um Índice de Viscosidade de pelo menos 140; uma diferença entre os pontos de ebulição T90 e T10 de pelo menos 250 °F (121 °C) por SIMDIST; e um Número de Bromo inferior a 0,2.

Conforme mencionado, a reação de oligomerização e a reação de alquilação na presente invenção podem ser executadas de um modo conjunto ou separado. Uma vantagem de combinar a oligomerização e a alquilação são os custos de capital e operacionais mais baixos. Uma vantagem do processo em 2 estágios (oligomerização seguida por alquilação em uma zona separada) é a de que duas zonas de reação separadas podem ser otimizadas de modo independente. Deste modo, as condições para as zonas de oligomerização podem ser diferentes daquelas condições da zona de alquilação. Além disso, o catalisador líquido iônico pode ser diferente nas zonas diferentes. Por exemplo, pode ser preferível tornar a zona de alquilação mais ácida do que a zona de oligomerização. Isto pode envolver o uso de um catalisador líquido iônico inteiramente diferente nas duas zonas ou pode ser efetuado através da adição de um ácido de Brönsted à zona de alquilação.

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

5 Como acima discutido, a presente invenção produz um produto tendo um ponto de turvação muito baixo e um Índice de Viscosidade muito alto (IV). O Ponto de Turvação pode ser determinado através da ASTM 2500. O Índice de Viscosidade pode ser determinado pela ASTM D 2270. Os métodos de teste ASTM D 2500 e D2270 são incorporados a este, a título
10 referencial, em sua totalidade.

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

 No presente pedido, os termos óleo base lubrificante, mistura de lubrificante e componente de lubrificante são usados para compreender os
20 componentes de lubrificante, que podem ser usados para produzir um lubrificante acabado.

Líquidos Iônicos

 Líquidos iônicos constituem uma classe de compostos produzida inteiramente de íons e são, de um modo geral, líquidos em
25 temperatura ambiente e em temperaturas próximas à ambiente. De modo freqüente, sais que são compostos inteiramente de íons, são sólidos com altos pontos de fusão, por exemplo acima de 450°C. Estes sólidos são comumente conhecidos como “sais fundidos”, quando aquecidos a acima de seus pontos de fusão. O cloreto de sódio, por exemplo, é um “sal fundido”, com um ponto

de fusão de 800 °C. Os líquidos iônicos diferem dos “sais fundidos” pelo fato de que eles apresentam baixos pontos de fusão, por exemplo de -100 °C a 200 °C . Líquidos iônicos tendem a permanecer líquidos em uma ampla faixa de temperaturas, alguns tendo uma faixa líquida de até 300 °C, ou mais alta. Os líquidos iônicos são, de modo geral, não- voláteis, efetivamente sem pressão de vapor. Muitos são estáveis ao ar e à água, e podem ser bons solventes para uma ampla variedade de materiais inorgânicos, orgânicos e poliméricos.

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

Muitos líquidos iônicos são à base de amina. Dentre os líquidos iônicos mais comuns, estão aqueles formados através de um anel heterocíclico contendo nitrogênio (aminas cíclicas), de modo preferido anéis aromáticos contendo nitrogênio (aminas aromáticas), com um agente de alquilação (por exemplo, um halogeneto de alquila), de modo a formar um sal de amônio quaternário, seguido por troca iônica com ácidos de Lewis ou sais de halogeneto, ou através de reações de metátese aniônica com as fontes de ânion apropriadas, de modo a introduzir o contra ânion desejado para formar líquidos iônicos. Exemplos de anéis heteroaromáticos adequados incluem piridina e seus derivados, imidazol e seus derivados, e pirrol e os seus derivados. Estes anéis podem ser alquilados com agentes de alquilação variáveis, de modo a incorporar uma ampla faixa de grupos alquila no nitrogênio, incluindo um grupo alquila C₁₋₂₀, reto, ramificado ou cíclico, mas, de modo preferido, grupos alquila C₁₋₁₂, pois grupos alquila maiores do que

C₁₋₁₂ podem produzir produtos sólidos indesejáveis, preferivelmente a líquidos iônicos. Líquidos iônicos à base de piridínio e imidazólio são, talvez, os líquidos iônicos mais comumente usados. Outros líquidos iônicos à base de amina, que incluem os sais de amônio quaternários cíclicos e não- cíclicos, são freqüentemente usados. Líquidos iônicos à base de fosfônio e de sulfônio foram também usados.

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

Os cátions orgânicos no líquido iônico da presente invenção podem ser selecionados a partir do grupo, que consiste de cátions à base de piridínio e à base de imidazólio. Foi verificado que os cátions, que foram considerados como sendo particularmente úteis no processo da presente invenção, incluem os cátions à base de piridínio.

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

particular, que comprovou ser efetivo, é o cloroaluminato de 1-butil-piridínio.

Em uma modalidade mais preferida da presente invenção, o cloroaluminato de 1-butil- piridínio é suado na presença de um ácido de Brönsted. Não estando limitado pela teoria o ácido de Brönsted age como um promotor ou um co-catalisador. Exemplos de ácidos de Brönsted são o ácido sulfúrico, HCl, HBr, HF, fosfórico, HI, etc. Outros ácidos ou espécies próticos, que direta ou indiretamente auxiliam no suprimento de prótons, podem ser também usados como ácidos de Brönsted em lugar dos ácidos de Brönsted.

10 **As Alimentações**

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

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

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

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

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

 No processo da presente invenção, uma outra carga de alimentação importante é uma isoparafina. A isoparafina mais simples é o isobutano. Isopentanos, isoexanos, isoeptanos, e outras isoparafinas mais altas
15 podem ser também usadas no processo da presente invenção. A economia e a disponibilidade são os acionadores principais da seleção de isoparafinas. Isoparafinas mais leves tendo a ser menos dispendiosas e mais disponíveis devido a seu valor de mistura de gasolina mais baixo (devido a sua pressão de vapor relativamente alta). Misturas de isoparafinas leves podem ser também
20 usadas na presente invenção. Misturas, tais que isoparafinas C₄₋₅ podem ser também usadas e podem ser vantajosas devido a custos de separação reduzidos. A corrente de alimentação de isoparafinas pode também conter diluentes, tais que as parafinas normais. Isto pode constituir uma redução de custo por meio da redução do custo de separação de isoparafinas a partir
25 daqueles parafinas de ebulição próxima. As parafinas normais tendem a ser diluentes não- reativos no processo da presente invenção.

 Em uma modalidade opcional da presente invenção, o oligômero alquilado resultante produzido na presente invenção pode ser hidrogenado de modo a diminuir, ainda mais, a concentração de olefinas e,

deste modo, o Número de Bromo. Após a hidrogenação, o componente lubrificante ou o óleo base possui um Número de Bromo inferior a 0,8, de modo preferido inferior a 0,5, de modo mais preferido inferior a 0,3, e de modo ainda mais preferido inferior a 0,2.

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

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

15 Como discutido em um outro ponto no presente pedido, a oligomerização e a alquilação podem ocorrer separadamente (em zonas otimizadas separadas) ou podem ocorrer juntas. Na modalidade, em que a alquilação e a oligomerização ocorrem juntas, as condições ótimas para cada reação podem ter que ser comprometidas. No entanto, de um modo surpreendente, as condições podem ser ajustadas de modo a que sejam
20 alcançadas tanto a oligomerização, como a alquilação substancial, e resultem em uma mistura ou óleo base lubrificante valiosos.

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

- custo de capital reduzido para o hidrotratamento/
25 hidroacabamento
- custo operacional mais baixo devido ao hidrogênio reduzido e a requerimentos de hidrogenação extensivos
- uso potencial do mesmo catalisador líquido iônico para os estágios de oligomerização e alquilação

- características de ramificação aperfeiçoadas do produto
- peso molecular total aumentado do produto
- incorporação de alimentação de baixo custo (isoparafinas) de modo a aumentar o rendimento de componentes de lubrificante ou combustível destilado de alto valor
- produção de um óleo base ou componente de lubrificante tendo propriedades de alto valor, únicas

EXEMPLOS

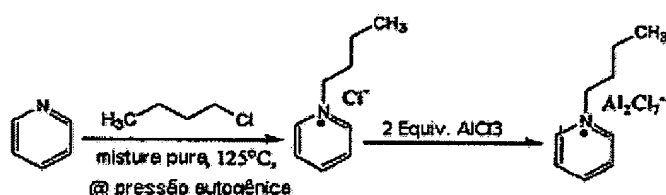
Exemplo 1:

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

Cloroaluminato de 1-butil-piridínio é um líquido iônico em temperatura ambiente, preparado pela mistura de cloreto de 1-butil-piridínio puro (um sólido) (com tricloreto de alumínio sólido puro, em uma atmosfera inerte. As sínteses de cloreto de 1-butil-piridínio e do cloroaluminato de 1-butil-piridínio correspondente são descritas abaixo. Em uma autoclave forrada de Teflon de 2 litros, 400 g (5,05 mol) de piridina anidra (99,9% pura, adquirida de Aldrich) foram misturados com 650 g (7 ml) de 1-clorobutano (99,5% puro, adquirido de Aldrich). A mistura pura foi vedada e deixada em agitação a 125°C, sob pressão autogênica, durante a noite. Após o resfriamento da autoclave e sua ventilação, a mistura da reação foi diluída e dissolvida em clorofórmio e transferida a um frasco de fundo redondo de três litros. A concentração da mistura da reação, sob pressão reduzida, em um evaporador rotativo (em um banho de água quente), para remover o cloreto em excesso, a piridina não- reagida e o solvente clorofórmio forneceu um produto sólido. A purificação do produto foi executada através da dissolução dos sólidos obtidos em acetona quente e a precipitação do produto puro através do resfriamento e adição de éter dietílico. A filtração e a secagem sob vácuo e calor em um evaporador rotativo forneceu 750 g (88% de

rendimento) do produto desejado como um sólido brilhante bege. RMN ^1H e RMN ^{13}C foram ideais para o cloreto de 1-butil-piridínio desejado e não foi observada a presença de impurezas através de análise de RMN.

Cloroaluminato de 1-butil-piridínio foi preparado através da mistura lenta de cloreto de 1-butil- piridínio seco e de cloreto de alumínio anidro (AlCl_3) de acordo com o procedimento que se segue. O cloreto de 1-butil-piridínio (preparado como acima descrito) foi secado sob vácuo a 80°C durante 48 horas, de modo a eliminar a água residual (cloreto de 1-butil-piridínio é higroscópico e absorve prontamente água a partir da exposição ao ar). Quinhentos gramas (2,91 mol) do cloreto de 1-butil- piridínio seco foram transferidos a um béquer de 2 litros, em uma atmosfera de nitrogênio, em uma caixa de luvas. Então, 777, 4 g (5,83 mol) de AlCl_3 em pó anidro (99,99% de Aldrich) foram adicionados em pequenas porções (enquanto sob agitação) de modo a controlar a temperatura da reação altamente exotérmica. Uma vez adicionado todo o AlCl_3 , o líquido similar a âmbar resultante foi deixado em agitação branda, durante a noite, na caixa de luvas. O líquido foi então filtrado de modo a remover qualquer AlCl_3 não- dissolvido. O cloroaluminato de 1-butil-piridínio ácido resultante foi usado como o catalisador para os Exemplos no Presente Pedido.



20 Exemplo 2

Oligomerização de 1-Deceno

Um processo para a produção de óleos de alta qualidade é através da oligomerização de olefinas, seguida, em um estágio separado, pela alquilação com uma isoparafina. Oligômeros de olefina exibem boas propriedades lubrificantes físicas. No entanto, a introdução de ramificação de cadeia curta nos oligômeros aumenta da propriedades dos produtos finais. A

Introdução da ramificação pode ser executada através da alquilação dos oligômeros com isoparafinas. A alquilação dos produtos oligoméricos é também uma via para a redução da olefinicidade dos oligômeros e, portanto, para a produção de oligômeros quimicamente e termicamente mais estáveis.

5 O processo é exemplificado pela alquilação de oligômeros de 1-deceno.

A oligomerização de 1-deceno e a alquilação do oligômero foram efetuadas de acordo com os procedimentos abaixo descritos. Em uma autoclave de 300 cm³, equipada com um agitador aéreo, 100 g de 1-deceno foram misturados com 20 g de cloroaluminato de 1-metil-tributil amônio.

10 Uma pequena quantidade de HCl (0,35 g) foi introduzida na mistura como um promotor e a misturada reação foi aquecida a 50°C, com agitação vigorosa, durante 1 hora. Então, a agitação foi interrompida e a reação foi resfriada à temperatura ambiente e deixada sedimentar. A camada orgânica (insolúvel no líquido iônico) foi decantada e lavada com KOH 0,1 N. A camada orgânica
15 foi separada e secada com MgSO₄ anidro. A substância oleosa incolor foi analisada por SIMDIST. O produto oligomérico possuía um Número de Bromo de 7,9. A Tabela 1 abaixo mostra a análise de SIMDIST dos produtos de oligomerização.

Exemplo 3

20 Alquilações de Oligômeros de 1-Deceno

Os oligômeros de 1-deceno, produzidos como descrito no Exemplo 2, foram alquilados com isobutano em líquidos iônicos de cloroaluminato de 1-butilpiridínio e em cloroaluminato de metil-tributil amônio (TBMA) de acordo com os procedimentos abaixo descritos. Em uma
25 autoclave de 300 cm³, equipada com um agitador aérea, 26 g do oligômero e 102 g do isobutano foram adicionados a 21 g do líquido iônico de cloroaluminato de metil-tributil amônio. A esta mistura, foram adicionados 0,3 g de gás de HCl e a reação foi aquecida a 50°C, durante 1 hora, enquanto sob agitação a > 1000 rpm. Então, a adição foi interrompida e os produtos

foram coletados em um procedimento similar ao acima descrito para a reação de oligomerização. Os produtos coletados, óleos incolores, possuem um Número de Bromo de 3,2 . A Tabela 1 mostra a análise de SIMDIST dos produtos de alquilação do oligômero.

5 A alquilação do oligômero foi repetida usando o mesmo procedimento acima descrito, mas cloroaluminato de 1-butilpiridínio foi usado em lugar de cloroaluminato de metil-tributil amônio. A alquilação do oligômero no butil piridínio forneceu um produto com um índice de bromo de 2, 7. Os dados de SIMDIST são apresentados na Tabela 1.

10

Tabela 1

SIMDIST TBP (% em peso).	Oligômeros de 1-Deceno °F (-17,22°C)	Alquilação de oligômeros de 1-Deceno em cloroaluminato de 1-butilpiridínio.	Alquilação de Oligômeros de 1-Deceno em TBMA
TBP@ 0,5	330	298	296
TBP@5	608	341	350
TBP@10	764	574	541
TBP@15	789	644	630
TBP@20	856	780	756
TBP@30	944	876	854
TBP@40	1018	970	960
TBP@50	1053	1051	1050
TBP@60	1140	1114	1118
TBP@70	1192	1167	1173
TBP@80	1250	1213	1220
TBP@90	1311	1263	1268
TBP@95	1340	1287	1291
TBP@ 99,5	1371	1312	1315

Exemplo 4

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

15 A oligomerização de 1-deceno foi executada em cloroaluminato de 1-butil-piridínio ácido, na presença de 10 mol% de isobutano. A reação foi executada a presença de HCl como um promotor. O

procedimento abaixo descreve, de modo geral, o processo. A 42 g de cloroaluminato de 1-butil- piridínio em uma autoclave de 300 cm³, ajustada a um agitador aéreo, 101 g de 1-deceno e 4,6 g de isobutano foram adicionados e a autoclave foi vedada. Então, 0,4 g de HCl foram introduzidos e a agitação
5 foi iniciada. A reação foi aquecida a 50° C. A reação foi exotérmica e a temperatura pulou rapidamente para 88°C . A temperatura, em poucos minutos, retrocedeu para 44°C e foi levada a 50°C e a reação foi vigorosamente agitada a cerca de 1200 rpm, durante uma hora, em pressão autogênica (~ pressão atmosférica neste caso). Então a agitação foi
10 interrompida e a reação foi resfriada à temperatura ambiente. Foi deixado com que o conteúdo fosse sedimentado e a camada orgânica (imiscível no líquido iônico) foi decantada e lavada em solução aquosa de KOH 0, 1N. O óleo incolor foi analisado com destilação simulada e análise de bromo. O Número de Bromo foi de 2,6 . O Número de Bromo é muito menor do que aquele
15 usualmente observado para a oligomerização de 1-deceno na ausência de isobutano. O Número de Bromo para a oligomerização de 1-deceno, na ausência de iC₄, está na faixa de 7,5- 7,9, com base no catalisador, período de tempo de contato, e quantidades de catalisador usadas na reação de oligomerização. Os dados de Destilação Simulada são apresentados na Tabela
20 3.

Os dados de Destilação Simulada nas Tabelas 1 a 3 mostram que as alquilações dos oligômeros de 1-deceno já produzidos com isobuteno e a oligomerização / alquilação simultânea de 1-deceno conduziram a produtos regularmente comparáveis. O resultado geral das duas operações está
25 surpreendentemente próximo das faixas de ebulição dos produtos e dos conteúdos olefinicos, tal com indicado pelos números de bromo apresentados na Tabela 2.

A Tabela 2 compara os Números de Bromo do 1-deceno de partida, dos produtos de oligomerização de 1-deceno na presença de iC₄, produtos de oligomerização de 1-deceno sem iC₄ e os produtos de alquilação

de 1-deceno com iC_4 em excesso.

Tabela 2

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

Os dados acima sugerem que a química pode ser executada ou através de alquilação dos oligômeros in situ (em que isoparafinas são introduzidas no reator de oligomerização) ou em um estágio consecutivo à oligomerização de uma alfa olefina. Em ambos os processos, os produtos fornecidos estão próximos em suas propriedades. No esquema de oligomerização - alquilação simultâneo, os produtos oligoméricos desejados podem ser produzidos em um único estágio e, deste modo, por constituir um processo economicamente vantajoso. No entanto, o processo em dois estágios, com duas zonas de reação separadas, em que cada qual pode ser otimizada de modo independente, provê maiores oportunidades para a adaptação e o ajuste às condições para que sejam produzidos produtos com as propriedades particularmente desejadas.

Exemplo 5:

15 Oligomerização de 1-Deceno em Líquidos iônicos na Presença de Concentrações de iso- Butano variáveis

O oligomerização de 1-deceno foi executada em cloroaluminato de 1-butil- piridínio ácido, na presença de um % molar variável de isobutano. A reação foi executada na presença de HCl como um promotor (co-catalisador). O procedimento abaixo descreve, de um modo geral, o processo. A 42 g de cloroaluminato de 1-butil-piridínio em uma autoclave de 300 mm equipada com um agitador aéreo, 101 g de 1-deceno e 4,65 g de isobutano foram adicionados, e a autoclave foi vedada. Então, de 0,2- 0,5 g de HCl foram introduzidos no reator, e então, a agitação foi

iniciada. A reação é exotérmica e a temperatura pulou rapidamente para 88° C. A temperatura caiu rapidamente para o meio de 40 e foi colocada novamente em 50°C, e foi mantida em torno de 50°C durante o restante do período de tempo de reação. A reação foi vigorosamente agitada durante cerca de uma hora na pressão autogênica. A agitação foi interrompida, e a reação foi resfriada à temperatura ambiente. Foi deixado com que o conteúdo fosse sedimentado e a camada orgânica (imiscível no líquido iônico) foi decantada e foi lavada com solução aquosa de KOH 0,1 N. Os óleos recuperados foram caracterizados com destilação simulada, análise de bromo, viscosidade, índices de viscosidade e pontos de fluidez e de turvação.

A Tabela 3 abaixo apresenta as propriedades dos óleos resultantes de diferentes razões de 1-deceno/ isobutano. Todas as reações foram processadas durante aproximadamente 1 hora, a 50°C, na presença de 20 g de catalisador líquido iônico.

Tabela 3

n	$C_{10}/iC_4=0.8$	$C_{10}/iC_4=1$	$C_{10}/iC_4=4$	$C_{10}/iC_4=5.5$	$C_{10}/iC_4=9$
TBP @0,5	301	311	322	329	331
TBP @5	340	382	539	605	611
TBP @10	440	453	663	746	775
TBP @20	612	683	792	836	896
TBP @30	798	842	894	928	986
TBP @40	931	970	963	999	1054
TBP @50	1031	1041	1007	1059	1105
TBP @60	1098	1099	1067	1107	1148
TBP @70	1155	1154	1120	1154	1187
TBP @80	1206	1205	1176	1200	1228
TBP @90	1258	1260	1242	1252	1278
TBP @95	1284	1290	1281	1282	1305
TBP @ 99,5	1311	1326	1324	1313	1335

Os dados apresentados na Tabela 3 indicam que a quantidade de isobutano adicionada à reação influencia a faixa de ebulição dos óleos produzidos. Como mostrado na Tabela 3, existe mais isobutano na reação nas frações de ebulição inferiores em concentração mais alta. Isto indica que mais alquilação está participando diretamente com 1-deceno e dímeros de 1-deceno do que com os oligômeros superiores, quando concentrações de isobutano mais altas estão presentes na zona de reação. Quando mais isobutano está presente, ocorre mais alquilação, e alquilação de 1-deceno com iC_4 para produzir C_{14} e a alquilação de dímero de 1-deceno para produzir C_{24} irá prevalecer mais do que em concentrações mais baixas de isobutano. Portanto, o grau de ramificação e de oligomerização pode ser ajustado através da seleção de olefinas, isoparafinas, razões de olefina /isoparafina, período de tempo de contato e as condições de reação.

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

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

A Tabela 4 abaixo compara as propriedades físicas dos produtos obtidos a partir de reação da Tabela 3.

Tabela 4

	$C_{10}^*/iC_4=0.8$	$C_{10}^*/iC_4=1$	$C_{10}^*/iC_4=4$	$C_{10}^*/iC_4=5.5$	$C_{10}^*/iC_4=9$
VI	145	171	148	190	150
Vis@100	9,84	7,507	9,73	7,27	11,14
VIS@40	61,27	37,7	59,63	33,5	70,21
Ponto de Fluidez	-42	-42		-44	-52
Ponto de turvação	-63	-64		-69	-28
Número de Bromo	3,1	0,79	2,2	3,8	6,1

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

Os Números de Bromo apresentados na Tabela 4 são muito inferiores àqueles usualmente observados para a oligomerização de 1-deceno na ausência de isobutano. O Número de Bromo para a oligomerização de 1-deceno na ausência de iC_4 está na faixa de 7,5-7,9 com base no catalisador, período de tempo de contato e quantidades de catalisador usadas na reação de oligomerização. A Tabela 5 abaixo compara a análise do Número de Bromo de 1-deceno, a oligomerização simultânea e a alquilação de 1-deceno, apenas produtos de oligomerização de 1-deceno, e os oligômeros alquilados (oligomerização seguida por alquilação). Através da observação destes valores, é possível verificar o papel da incorporação de isobutano na olefinicidade dos produtos finais.

Tabela 5

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

Exemplo 6:

Oligomerização de uma Mistura de Alfa Olefinas na Presença iso – Butano

Uma mistura a 1: 1:1 de 1-hexeno : 1-octeno: 1-deceno foi oligomerizada na presença de isobutano nas condições de reação antes descritas para a oligomerização de 1-deceno na presença de isobutano (100 g de olefinas, 20 g de catalisador IL, 0,25 g de HCl como co-catalisador, 50°C,

pressão autogênica, 1 hora). Os produtos foram separadas a partir do catalisador IL, e a camada de IL foi enxaguada com hexano, que foi decantado e adicionado aos produtos. Os produtos e a lavagem de hexano foram tratados com NaOH, de modo a remover qualquer AlCl_3 residual. As camadas orgânicas foram coletadas e secadas com MgSO_4 anidro. A concentração (em um evaporador rotativo em pressão reduzida, em um banho de água a $\sim 70^\circ\text{C}$) forneceu o produto oligomérico como óleos amarelos viscosos. A Tabela 6 abaixo mostra a Destilação Simulada, a viscosidade, o ponto de fluidez, o ponto de turvação e os dados de número de bromo dos produtos oligoméricos alquilados da mistura olefinica, na presença de isobutano.

Tabela 6

SIMDIST TBP (% em peso)	Oligômeros de $\text{C}_6^=, \text{C}_8^=, \text{C}_{10}^= \text{W/IC}_4$ °F (-17,22°C)
TBP @0.5	313
TBP @5	450
TBP @10	599
TBP @15	734
TBP @20	831
TBP @30	953
TBP @40	1033
TBP @50	1096
TBP @60	1157
TBP @70	1220
TBP @80	1284
TBP @90	1332
TBP @95	1357
TBP @99.5	1384
Propriedades Físicas	
VI	140
VIS@ 100	7.34 CST
VIS@40	42 CST
Ponto de Fluidez	-54 °C
Ponto de Turvação	<-52 °C
#Bromo	3.1

Como mostrado nos dados acima, óleos com alta qualidade, com propriedades de lubrificação desejáveis, podem ser produzidos ou através de oligomerização/ alquilação de olefina simultânea, ou através de oligomerização das olefinas apropriadas, seguida pela alquilação dos produtos oligoméricos. Independentemente do processo, os óleos produzidos em ambos

- os processos parecem estar próximos em suas faixas de ebulição, olefinicidade e propriedades físicas, tais que índices de viscosidade, viscosidades, pontos de fluidez e pontos de turvação. Ambos os processo conduzem a óleos com concentrações apreciáveis de parafinas ramificadas,
- 5 formadas através de capeamento (alquilação) de olefinas e de seus oligômeros e baixas concentrações de olefinas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um lubrificante e de um componente de lubrificante, caracterizado pelo fato de compreender: oligomerizar uma alimentação, que compreende uma ou mais olefinas em
5 uma zona de oligomerização de líquido iônico compreendendo um catalisador líquido iônico ácido, em condições de oligomerização, para formar um oligômero; alquilar o oligômero na presença de uma isoparafina, em uma zona de alquilação de líquido iônico compreendendo um catalisador líquido iônico ácido, em condições de alquilação, para formar um produto
10 oligomérico alquilado que é o lubrificante ou o componente de lubrificante, tendo um ponto de turvação inferior a -50°C , um Índice de Viscosidade de pelo menos 134, e uma diferença entre os pontos de ebulição T90 e T10 de pelo menos 107°C por SIMDIST.

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

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão molar de oligômero para isoparafina é de pelo menos 0,5.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
20 pelo fato de que o produto oligomérico alquilado possui um Número de Bromo inferior a 2,7.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto oligomérico alquilado possui um TPB @ 50% em peso de pelo menos 537°C por SIMDIST e um Número de Bromo inferior a
25 menos do que 4.

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

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que a isoparafina é selecionada a partir do grupo que consiste de isobutano, isopentano, e de uma mistura que compreende isobutano e isopentano.

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

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado
pelo fato de que o óleo de base lubrificante com baixo teor de olefina possui um Número de Bromo inferior a 0,2 pela ASTM D 1159.

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

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

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

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

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado
pelo fato de que o oligômero alquilado com baixo teor de olefina possui um Número de Bromo inferior a 0,2, conforme medido pela ASTM D 1159.

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

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que a zona de oligomerização de líquido iônico compreende um

primeiro catalisador líquido iônico e a zona de alquilação de líquido iônico compreendem um segundo catalisador líquido iônico.

5 17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o primeiro catalisador líquido iônico e o segundo catalisador líquido iônico são os mesmos.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a zona de alquilação de líquido iônico e a zona de oligomerização de líquido iônico são a mesma zona.

10 19. Componente de lubrificante ou óleo de base, caracterizado pelo fato de compreender:

um ponto de turvação inferior a -50°C ;

um Índice de Viscosidade de pelo menos 134;

uma diferença entre os pontos de ebulição T90 e T10 de pelo menos 148°C por SIMDIST; e

15 um Número de Bromo de pelo menos 0,2.

20. Componente de lubrificante ou óleo de base de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o Índice de Viscosidade é de pelo menos 145.

RESUMO

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM LUBRIFICANTE E DE UM COMPONENTE DE LUBRIFICANTE, E, COMPONENTE DE LUBRIFICANTE OU ÓLEO DE BASE”

- 5 Um processo para a produção e uma composição de um lubrificante ou componente de lubrificante de qualidade superior através da oligomerização de uma mistura, que compreende olefinas e isoparafinas, de modo a produzir um oligômero de olefina alquilado (“capeado”) tendo um IV muito elevado e um baixo ponto de turvação. O processo, de modo preferido,
- 10 utiliza um sistema catalisador de líquido iônico de cloroaluminato ácido. Preferivelmente, o sistema catalisador de líquido iônico compreende um ácido de Brönsted.