



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

(11) PI 0812565-1 B1

(22) Data do Depósito: 10/06/2008

(45) Data de Concessão: 12/06/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS RAMIFICADOS

(51) Int.Cl.: C10G 3/00; C10M 105/00; C10M 105/02; C10M 105/04; C10M 109/00; C10M 177/00; C07C 1/00

(30) Prioridade Unionista: 11/06/2007 FI 20075433

(73) Titular(es): NESTE OIL OYJ

(72) Inventor(es): PEKKA KNUUTTILA; EIJA KOIVUSALMI; PEKKA AALTO; RAMI PILLOLA

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: "**PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS RAMIFICADOS**".

Campo da Invenção

A invenção se refere a um processo para a fabricação
5 de hidrocarbonetos saturados ramificados a partir de fontes renováveis e, particularmente, óleos de base saturados de alta qualidade baseados em matérias primas biológicas. O processo compreende etapas em que uma matéria-prima de origem biológica é condensada e, então, submetida a uma
10 etapa de hidrodesfuncionalização e isomerização catalíticas combinadas.

Estado da Técnica

Óleos de base são comumente usados para a produção de lubrificantes, tais como óleos de lubrificação para
15 automóveis, lubrificantes industriais e graxas lubrificantes. Eles também são usados como óleos de processo, óleos brancos e óleos para usinagem de metal. Lubrificantes acabados geralmente consistem de óleos de base lubrificantes e aditivos. Óleos de base são os
20 principais constituintes em lubrificantes acabados e eles contribuem significativamente para as propriedades dos lubrificantes acabados.

Óleos de base do grupo III ou IV de acordo com a classificação do Instituto Americano de Petróleo (API) são,

hoje em dia, usados em lubrificantes de alta qualidade. Óleos de base do grupo III são óleos de base com índices de viscosidade muito altos (VHVI), produzidos através de métodos modernos a partir de óleo bruto através de

5 hidrocraqueamento e/ou isomerização de parafinas graxas lineares para proporcionar parafinas ramificadas tendo o tamanho e distribuição de peso molecular desejados para obter propriedades de fluxo a frio aprimoradas e baixa volatilidade. Óleos de base do grupo III também incluem

10 óleos de base produzidos a partir de parafinas brutas, baseadas em frações processadas de óleos minerais e a partir de gás para líquido (GTL) e ceras BTL (biomassa para líquido) obtidas através de síntese de Fischer-Tropsch. Óleos de base de alta qualidade no Grupo IV são poli alfa

15 olefinas sintéticas (PAO) tendo uma estrutura molecular semelhante à estrela bem controlada e distribuição de peso molecular extremamente limitada.

Uma classificação similar é também usada pela ATIEL (Association Technique de l'Industrie Européenne des

20 Lubrifiants ou Associação Técnica da Indústria Européia de Lubrificantes), a referida classificação também compreendendo o grupo VI: Poli olefinas internas (PIO). Além das classificações oficiais, o grupo II+ também é comumente usado nesse campo, esse grupo compreendendo óleos

de base saturados e isentos de enxofre tendo índices de viscosidade de mais de 110, porém abaixo de 120. De acordo com essas classificações, hidrocarbonetos saturados incluem compostos parafínicos e naftênicos, mas não aromáticos. A

5 classificação API de óleos de base é mostrada na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Classificação API de óleo de base

grupo	hidrocarbonetos saturados % em peso (ASTM D 2007)	enxofre, % em peso (ASTM D 1552/D 2622/D 3120/D 4294/D 4927)	índice de viscosidade (VI) (ASTM D 2270)
I	< 90 e/ou	> 0,03	$80 \leq VI < 120$
II	≥ 90	$\leq 0,03$	$80 \leq VI < 120$
III	≥ 90	$\leq 0,03$	≥ 120
IV	todas as poli alfa olefinas (PAO)		
V	todos os outros óleos de base não pertencendo aos grupos I-IV		

Também, há disponível uma definição para matérias-primas de base de acordo com a API 1509 como: "Uma matéria-

10 prima de 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 vai de encontro à mesma especificação do

fabricante; e que é definido por uma fórmula única, número de identificação de produto ou ambos. Matérias-primas de base podem ser fabricadas usando uma variedade de diferentes processos". Óleo de base é a matéria-prima de base ou mistura de matérias-primas de base usadas em óleos aprovados pela API. Os tipos de matérias-primas de base conhecidas são 1) óleo mineral (parafínico, naftênico, aromático), 2) óleo sintético (poli alfa olefinas, aromáticos alquilados, diésteres, ésteres de poliol, poli alquileno glicóis, ésteres de polifosfato, silicones) e 3) óleo vegetal.

Já há muito tempo, particularmente, lubrificantes tem sido requeridos à indústria automotiva e, assim, óleos de base com propriedades técnicas aprimoradas. Cada vez mais, as especificações para lubrificantes acabados requerem produtos com excelentes propriedades em baixa temperatura, alta estabilidade à oxidação e baixa volatilidade. Geralmente, óleos de base lubrificantes são óleos de base tendo viscosidade cinemática de cerca de 3 mm²/s ou maior a 100°C (KV100, viscosidade cinemática medida a 100°C); ponto de derramamento (PP) de cerca de -12°C ou menos; e índice de viscosidade (VI) de cerca de 120 ou maior. Além de baixo ponto de derramamento, também a fluidez em baixa temperatura de óleos para motor multigrado é requerida para

assegurar que, no tempo frio, o motor liga facilmente.

Geralmente, é desejado que a vida útil do lubrificante seja tão longa quanto possível, assim, evitando trocas freqüentes do óleo do motor pelo usuário final e, ainda, permitindo intervalos de manutenção prolongados do veículo. Intervalos de troca de óleo do motor para carros de passageiro durante os últimos anos aumentaram cerca de cinco vezes, sendo de no máximo 50.000 km. Para veículos pesados, os intervalos de troca de óleo do motor já são, no momento, da ordem de 100.000 km. Ao mesmo tempo, as regulamentações que controlam o uso de aditivos para melhorar o desempenho do óleo são rigorosas.

Aditivos anti-desgaste geralmente usados são sais de metal orgânico, tais como dialquil ditiofosfatos de zinco, os quais são usualmente abreviados como ZDDP, ZnDTP ou ZDP. Tipicamente, o percentual de aditivos ZDDP em lubrificantes para motor baseados em óleo mineral oscila de aproximadamente entre 2 e 15% em peso. A finalidade dos altos percentuais de aditivos é compensar a qualidade insuficiente de óleos de base.

Ainda, óleos de base dos grupos I e II baseados em óleo mineral freqüentemente contêm concentrações inaceitavelmente altas de compostos aromáticos, enxofre e nitrogênio e, ainda, eles também têm alta volatilidade e um

índice de viscosidade (VI) modesto, isto é, a viscosidade dependente da temperatura. Contudo, o uso aumentado de conversores catalíticos e filtros de partícula em veículos restringe o uso de aditivos contendo enxofre, fósforo e metal ou óleos de base contendo tais compostos na fabricação de lubrificantes para motor de alta qualidade.

O uso de óleos reciclados e matérias primas renováveis na produção de lubrificantes tem se tornado um objeto de interesse. Ao mesmo tempo, apenas ésteres são usados em lubrificantes comerciais de origem biológica. O uso de ésteres está limitado a umas poucas aplicações especiais, tais como óleos para lubrificantes de compressor de refrigeração, fluidos hidráulicos biodegradáveis, óleos de serra de cadeia e fluidos para processamento de metal. Em virtude da instabilidade dos óleos de base baseados em éster, seu uso está limitado principalmente à escala de aditivos.

Materiais de iniciação originários de fontes biológicas contêm usualmente altas quantidades de oxigênio e, como exemplos de compostos contendo oxigênio, ácidos graxos, ésteres de ácido graxo, álcoois primários e seus derivados podem ser mencionados. O documento EP 457.665 revela um método para produção de cetonas a partir de triglicerídeos, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos,

sais de ácidos graxos e anidridos de ácidos graxos usando um catalisador de bauxita contendo óxido de ferro. Um processo para condensação de alcoóis usando hidróxidos de metal alcalino ou metal alcalino terroso com co-catalisador de óxido de metal para proporcionar alcoóis de Guerbet é revelado no documento US 5.777.183. Métodos para a produção de aldeídos ou cetonas insaturadas e ramificadas tendo cadeias de hidrocarboneto mais longas estão disponíveis, começando a partir de aldeídos e cetonas usando reação de condensação de aldol. Catalisadores homogêneos básicos, tais como NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e metais alcalinos suportados, tal como Na/SiO₂, são exemplos de catalisadores heterogêneos para condensação de aldeídos, conforme descrito por Kelly, G. J. e colaboradores, *Green Chemistry*, 2002, 4, 392-399.

Aldeídos ou cetonas estáveis a ácido podem ser reduzidos aos hidrocarbonetos correspondentes através da redução de Clemmensen. Uma mistura de ácido hidrocloreídrico e zinco amalgamado é usada como catalisador de desoxigenação. Contudo, o sistema de catalisador de amálgama fortemente ácido descrito não é adequado para produção de combustível de biocombustível em uma escala industrial. Além de forte acidez e processo em batelada, existem reações colaterais potencialmente incontroláveis, tais como alquilação, craqueamento e isomerização.

Durand, R. e colaboradores, *Journal of Catalysis* 90(1) (1984), 147-149 descrevem a hidrodessoxigenação de cetonas e alcoóis sobre catalisador de $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatado para produzir parafinas correspondentes. No documento US 5.705.722, é descrito um processo para a produção de aditivos para combustíveis de diesel a partir de matéria-prima de biomassa, tal como óleo de breu, óleos de madeira, gorduras animais e mistura de óleo de breu com óleo de planta sob a presença de um catalisador de CoMo ou NiMo para obter uma mistura de produto.

Em processos de hidrodessoxigenação convencionais, catalisadores de hidroprocessamento são usados, particularmente catalisadores baseados em NiMo e CoMo, mantidos em sua forma sulfatada de modo a permanecerem ativos nas condições de processo comumente usando uma pequena co-alimentação de H_2S . Contudo, uma vez que há necessidade geral de diminuir o uso de enxofre, particularmente em virtude de razões ambientais, o uso desses catalisadores não é desejável.

Produtos obtidos nos processos mencionados acima são essencialmente n-parafinas que se solidificam em temperaturas abaixo de zero e, como tal, eles são inadequados para óleos de base.

O documento FI 100248 descreve um processo

compreendendo as etapas em que o destilado mediano é produzido a partir de óleo de planta através de hidrogenação de ácidos carboxílicos ou triglicerídeos de óleo de planta para proporcionar parafinas lineares normais, seguido por isomerização das referidas n-parafinas para proporcionar parafinas ramificadas. Ambas as etapas de processo requerem diferentes catalisadores e unidades de processo distintas, o que aumenta os custos globais e também diminui os rendimentos.

10 No documento WO 2006/100584, um processo para a produção de combustível de diesel a partir de óleos de plantas e gorduras animais é descrito, compreendendo hidrodesoxigenar e hidroisomerizar o óleo de alimentação em uma única etapa. Ainda, no documento US 7,087,152 um
15 processo é descrito onde uma alimentação oxigenada de hidrocarboneto mineral ceroso ou cera de Fischer-Tropsch é decerada usando deceragem catalítica, a qual é seletivamente ativada pelo conteúdo oxigenado adicionado à alimentação. A Patente Européia EP 1 549725 se refere a um
20 processo integrado de hidrodaceragem catalítica para processamento de matéria-prima de hidrocarboneto contendo contaminantes de enxofre e nitrogênio, incluindo hidrotreatamento, hidrodaceragem (isto é, hidroisomerização) e/ou hidroacabamento sem o desengate entre as etapas de

processo.

Há uma necessidade evidente por um novo processo eficiente para produção de hidrocarbonetos saturados ramificados e, particularmente, óleos de base saturados de alta qualidade, utilizando matérias-primas renováveis e que resultam em óleos de base de alta qualidade, preenchendo a maioria dos requisitos técnicos em demanda e sendo adequado para lubrificantes e óleos para motor sem uso excessivo de aditivos.

10 Objetivos da invenção

Um objetivo da invenção é um processo para a produção de hidrocarbonetos saturados ramificados.

Outro objetivo da invenção é um processo para produção de óleos de base saturados.

15 Ainda outro objetivo da invenção é um processo para produção de óleos de base saturados usando materiais de iniciação de origem biológica.

Ainda outro objetivo da invenção é um processo para produção de óleos de base, em que a matéria-prima derivada de material de iniciação biológico é condensada, seguida por uma etapa combinada de hidrodessfuncionalização e isomerização.

Definições

Ácidos carboxílicos e derivados dos mesmos incluem

ácidos graxos e derivados dos mesmos. O número de carbono de ácidos graxos e seus derivados é pelo menos C4. Assim, após a reação de condensação da invenção o comprimento de cadeia do produto de reação é de pelo menos C18. Ácidos carboxílicos marcados, por exemplo, C18:1 aqui, se refere à
5 cadeia C18 com uma ligação dupla.

O termo "hidrocarboneto saturado" usado aqui se refere a compostos parafínicos e naftênicos, mas não aromáticos. Compostos parafínicos podem ser lineares (n-parafinas) ou
10 ramificados (i-parafinas).

Óleos de base saturados compreendem aqui hidrocarbonetos saturados.

Compostos naftênicos são hidrocarbonetos saturados cíclicos, isto é, cicloparafinas. Tais hidrocarbonetos com
15 estrutura cíclica são, tipicamente, derivados de ciclopentano ou ciclohexano. Um composto naftênico pode compreender uma estrutura com um único anel (mononafteno) ou uma estrutura com dois anéis isolados (dinafteno isolado) ou estruturas de dois anéis fundidos (dinafteno
20 fundido) ou estruturas de três ou mais anéis fundidos (naftenos policíclicos ou polinaftenos).

Condensação se refere aqui a uma reação em que duas moléculas de matéria-prima se combinam para formar uma molécula maior. Na condensação, as cadeias de carbono das

moléculas de matéria-prima são ampliadas ao nível necessário para os óleos de base, tipicamente para comprimentos de cadeia de hidrocarboneto de pelo menos C18.

Hidrodesfuncionalização (HDF) se refere aqui à remoção
5 de átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre por meio de hidrogênio. A estrutura do material de iniciação biológico será convertida como parafínica ou olefínica, de acordo com o catalisador e condições de reação usadas. A etapa de HDF converte contaminantes contendo oxigênio, nitrogênio e
10 enxofre em água, amônia e sulfeto de hidrogênio, respectivamente.

Isomerização se refere aqui à hidroisomerização de hidrocarbonetos lineares (n-parafinas), resultando em uma estrutura ramificada (i-parafinas).

15 Etapa de hidrodesfuncionalização e isomerização combinada (CHI) se refere aqui à remoção de átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre por meio de hidrogênio e isomerização de moléculas de cera em isomeratos ramificados (hidrocarbonetos).

20 Nesse contexto, pressões são pressões manométricas com relação à pressão atmosférica normal.

A classificação da tabela periódica dos elementos é o formato da Tabela Periódica da IUPAC tendo grupos de 1 a 8.

Nesse contexto, a largura da faixa de número de

carbono se refere à diferença dos números de carbono das maiores e das menores moléculas mais um, medida a partir do pico principal em análise FIMS do produto.

Sumário da Invenção

5 O processo de acordo com a invenção para a fabricação de hidrocarbonetos saturados ramificados e, particularmente, óleos de base saturados de alta qualidade baseados em matérias primas biológicas, compreende as etapas em que matéria-prima derivada de material de
10 iniciação de origem biológica é submetida a uma etapa de condensação, proporcionando um produto condensado compreendendo hidrocarbonetos contendo um ou mais heteroátomos selecionados de oxigênio, enxofre e nitrogênio e o produto condensado é, então, submetido a uma etapa
15 combinada de hidrodesfuncionalização e isomerização (CHI), pelo que isomerização simultânea ocorre e os heteroátomos são removidos em uma única etapa de processo.

A invenção é ilustrada com a figura 1 em anexo sem
desejar limitar o escopo da invenção às modalidades da
20 referida figura.

Na figura 1, uma modalidade preferida da invenção é mostrada esquematicamente. No processo, a etapa de condensação é realizada antes da etapa combinada de hidrodesfuncionalização e isomerização. Do tanque de

alimentação 1, a corrente de matéria-prima contendo heteroátomos 2 é passada para o reator de condensação 3, seguido por passagem da corrente condensada 4 para um reator de hidrodessfuncionalização e isomerização combinadas 5, junto com gás hidrogênio 6. Excesso de hidrogênio e heteroátomos hidrogenados são removidos como corrente gasosa 7. A corrente parafínica ramificada 8 obtida é passada para a unidade de destilação e/ou separação 9, onde os componentes do produto entram em ebulição em diferentes faixas de temperatura, gases 10, gasolina 11, diesel 12 e óleo de base 13 são separados.

Parte do produto da condensação (4a) pode também ser reciclada de volta ao reator de condensação 3, particularmente se é desejado produzir componentes de óleo de base mais pesados com número de carbono duas vezes aquele do primeiro produto de condensação.

Os cortes de destilação de diferentes frações podem variar. Tipicamente, gases compreendem C1-C4 hidrocarbonetos com ebulição na faixa de -162-36°C, gasolina compreende C5-C10 hidrocarbonetos com ebulição na faixa de 36-180°C, combustível diesel compreende C11-C23 hidrocarbonetos com ebulição na faixa de 180-380°C e óleo de base compreende pelo menos C18 hidrocarbonetos com ebulição na faixa acima de 316°C. Óleos de base também

podem ser apresentados como subgrupos: C18-26 óleos de processo com ebulição na faixa de 316-413°C, de preferência óleos de processo compreendem C21-26 hidrocarbonetos e óleos de base >C26 hidrocarbonetos com ebulição acima de 413°C.

Descrição detalhada da invenção

Surpreendentemente, descobriu-se que óleo de base de alta qualidade compreendendo hidrocarbonetos saturados com número de carbono de pelo menos C18, de preferência C21-C48, é obtido através de um processo de acordo com a invenção em que a matéria-prima derivada de material de iniciação é condensada e subsequente submetida a uma etapa combinada de hidroxidação e isomerização, onde as reações de hidroxidação e isomerização podem ser realizadas com sucesso simultaneamente no mesmo reator na presença de hidrogênio e um catalisador tendo uma função ácida e uma função de hidrogenação. O catalisador compreende, tipicamente, uma combinação de peneiras moleculares e metal.

Matéria-prima para condensação

A matéria-prima da etapa de condensação é material derivado de material de iniciação de origem biológica. A matéria-prima é selecionada de cetonas, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos e

anidridos de ácidos carboxílicos, alfa olefinas produzidas a partir de ácidos carboxílicos, sais de metal de ácidos carboxílicos e compostos de enxofre correspondentes, compostos de nitrogênio correspondentes e combinações dos
5 mesmos, originários de material de iniciação biológico. A seleção da matéria-prima depende do tipo da reação de condensação usada.

De preferência, a matéria-prima é selecionada de ésteres de ácido graxo, anidridos de ácido graxo, álcoois
10 graxos, cetonas graxas, aldeídos graxos, ceras naturais e sais de metal de ácido graxo. Na etapa de condensação, também matérias-primas di- ou multi-funcionais, tais como ácidos dicarboxílicos ou polióis, incluindo dióis, hidróxicetonas, hidróxialdeídos, ácidos hidróxicarboxílicos
15 e compostos de enxofre di- ou multi-funcionais correspondentes, compostos de nitrogênio di- ou multi-funcionais correspondentes e combinações dos mesmos podem ser usadas.

O número de carbono dos ácidos carboxílicos e seus
20 derivados é pelo menos C4, de preferência C12-C24 e os materiais de matéria-prima são selecionados de modo que o número de carbono do produto condensado obtido seja pelo menos C18, de preferência C21-C48, mas componentes de óleo de base ainda mais pesados podem também ser produzidos, se

desejado.

A matéria-prima originária de material de iniciação de origem biológica, denominado material de iniciação biológico na presente descrição, é selecionada do grupo
5 consistindo de:

a) gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe; e

b) ácidos graxos ou ácidos graxos livres obtidos de
10 gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe e misturas dos mesmos através de hidrólise, transesterificação ou pirólise; e

c) ésteres obtidos de gorduras de planta, óleos de
15 planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe e misturas dos mesmos através de transesterificação; e

d) sais de metal de ácidos graxos obtidos de gorduras
20 de planta, óleos de planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe e misturas dos mesmos através de saponificação; e

e) anidridos de ácidos graxos de gorduras de planta,

óleos de planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe e misturas dos mesmos; e

f) ésteres obtidos através de esterificação de ácidos
5 graxos originários de planta, animal e peixe com álcoois; e

g) álcoois graxos ou aldeídos obtidos como produtos de
redução de ácidos graxos de gorduras de planta, óleos de
planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais,
ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de
10 peixe e misturas dos mesmos; e

h) gorduras e óleos de grau alimentício reciclados e
gorduras, óleos e ceras obtidos através de engenharia
genética; e

i) misturas dos referidos materiais de iniciação.

15 Materiais de iniciação biológicos também incluem
compostos correspondentes derivados de algas, bactérias e
insetos, bem como materiais de iniciação derivados de
aldeídos e cetonas preparados a partir de carboidratos.

Exemplos de materiais de iniciação biológicos adequados
20 incluem óleo de peixe, tal 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 de
planta, tais como óleo de semente de colza, óleo de colza,
óleo de canola, óleo de palma, óleo de semente de girassol,

óleo de soja, óleo de milho, óleo de cânhamo, óleo de semente de linhaça, óleo de oliva, óleo de semente de algodão, óleo de mostarda, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de mamona, óleo de semente de *jatropha*, óleo de semente de *Pongamia pinnata*, óleo de semente de palma e óleo de coco; e, além disso, adequados também são gorduras animais, tais como manteiga, banha, sebo e também gorduras e óleos de grau alimentício residuais e reciclados, bem como gorduras, ceras e óleos produzidos através de engenharia genética. Além de gorduras e óleos, materiais de iniciação adequados de origem biológica incluem ceras animais, tais como cera de abelha, cera Chinesa (cera de inseto), cera de goma-laca e lanolina (cera de lã), bem como ceras de planta, tais como cera de carnaúba, cera de palma Ouricouri, óleo de semente de jojoba, cera candelila, cera esparto, cera do Japão e óleo de farelo de arroz.

O material de iniciação biológico pode também conter ácidos graxos livres e/ou ésteres graxos e/ou sais de metal dos mesmos ou produtos reticulados do material de iniciação biológico. Os sais de metal são, tipicamente, sais de metal alcalino ou metal alcalino terroso.

Condensação

Na etapa de condensação, a matéria-prima é processada em produtos monofuncionais ou multifuncionais tendo número

de carbono de pelo menos C18.

Reações de condensação adequadas são baseadas na funcionalidade das moléculas de alimentação, sendo a condensação descarboxilativa (cetonização), condensação de aldol, condensação de álcool (reação de Guebert) e reações de radical baseadas em ligações duplas de alfa-olefina e funcionalidade alfa-hidrogênio fraca. A etapa de reação de condensação é, de preferência, selecionada de cetonização, condensação de aldol, condensação de álcool e reações de radical. Reações de condensação adequadas são descritas em maiores detalhes a seguir.

Cetonização (Condensação descarboxilativa)

Na reação de cetonização, os grupos funcionais, tipicamente os grupos ácidos de ácidos graxos contidos na matéria-prima, reagem uns com os outros, proporcionando cetonas tendo um número de carbono de pelo menos C18. A cetonização pode também ser realizada com matéria-prima compreendendo ésteres de ácido graxo, anidridos de ácido graxo, álcoois graxos, aldeídos graxos, ceras naturais e sais de metal de ácidos graxos. Na etapa de cetonização, também ácidos dicarboxílicos ou polióis, incluindo dióis, podem ser usados como material de iniciação adicional, permitindo ampliação de cadeia mais longa do que com ácidos graxos apenas. No referido caso, uma molécula policetônica

é obtida. Na reação de cetonização, a pressão oscila de 0 a 10 MPa, de preferência de 0,1 a 5 MPa, particularmente de preferência de 0,1 a 1 MPa, enquanto que a temperatura oscila entre 10 e 500°C, de preferência entre 100 e 400°C, particularmente de preferência entre 300 e 400°C, a taxa de fluxo de alimentação WHSV sendo de 0,1 a 10 l/h, de preferência de 0,3 a 5 l/h, particularmente de preferência de 0,3 a 3 l/h. Na etapa de cetonização, catalisadores de óxido de metal, os quais são opcionalmente suportados, podem ser usados. Metais típicos incluem Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi e metais de terras raras. O suporte é, tipicamente, laterita, bauxita, dióxido de titânio, sílica e/ou óxido de alumínio. O metal é, de preferência, molibdênio, manganês, magnésio, ferro e/ou cádmio, o suporte sendo sílica e/ou alumina. Particularmente de preferência, o metal é molibdênio, manganês e/ou magnésio como o óxido em um catalisador sem suporte. Nenhum catalisador especial é necessário para a cetonização de sais de metal de ácidos graxos (sabões), uma vez que o metal presente no sabão promove a reação de cetonização.

Condensação de aldol

Na reação de condensação de aldol, a reação de aldeídos e/ou cetonas na alimentação é condensada para

proporcionar hidróxi aldeído ou hidróxi cetona, seguida por clivagem de água, proporcionando aldeído insaturado ou cetona insaturada com um número de carbono de pelo menos C18, dependendo da alimentação. Alimentação compreendendo

5 pelo menos um componente selecionado do grupo consistindo de aldeídos, cetonas, hidróxi aldeídos saturados ou insaturados e misturas dos mesmos, de preferência aldeídos e cetonas saturados, são usados. A reação é realizada na presença de um catalisador de condensação de aldol

10 heterogêneo ou homogêneo. Catalisadores de metal alcalino suportados, tal como Na/SiO₂, são catalisadores heterogêneos adequados e hidróxidos de metal alcalino e alcalino terrosos, por exemplo, NaOH, KOH ou Ca(OH)₂, são catalisadores homogêneos adequados. A temperatura de reação

15 oscila de 80 a 400°C, de preferência uma menor temperatura é usada com alimentações de menor peso molecular e maiores temperaturas com alimentações de maior peso molecular. Opcionalmente, solventes, tais como álcoois, podem ser usados. A quantidade do catalisador homogêneo a ser usado

20 na reação varia de 1 a 20%, de preferência de 1,5 a 19% em peso. Alternativamente, condições de reação da condensação de aldol podem ser ajustadas para proporcionar hidróxialdeídos, tais como aldóis, como os produtos de reação, assim, minimizando a oligomerização baseada na

reação de ligações duplas. Aldeídos insaturados ramificados ou cetonas tendo um número de carbono de pelo menos C18 são obtidos.

Condensação de álcool

5 Na reação de condensação de álcool, adequadamente a reação de Guebert, alcoóis na alimentação são condensados para aumentar substancialmente o número de carbono da corrente de hidrocarboneto, assim, proporcionando álcoois monofuncionais ramificados e polifuncionais ramificados
10 tendo número de carbono de pelo menos C18, respectivamente, a partir de monohidróxi e polihidróxi alcoóis. Alimentação compreendendo álcoois primários e/ou secundários, saturados e/ou insaturados, de preferência álcoois saturados, é submetida à condensação na presença de catalisadores
15 básicos da reação de Guebert, selecionados de hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos e óxidos de metal, em combinação com um co-catalisador compreendendo sal de metal. A quantidade do catalisador básico varia de 1 a 20%, de preferência de 1,5 a 10% em peso. Co-
20 catalisadores adequados incluem sais de cromo(III), manganês(II), ferro(II), cobalto(II), chumbo(II) e paládio, óxido estânico e óxido de zinco, os sais sendo sais solúveis em água ou álcoois, de preferência sulfatos e cloretos. O co-catalisador é usado em quantidades variando

entre 0,05 e 1%, particularmente de preferência entre 0,1 a 0,5% em peso. Hidróxidos ou alcóxidos (alcooolatos) de metais alcalinos, junto com óxido de zinco ou cloreto de paládio servindo como o co-catalisador são, de preferência, usados. A reação é realizada a 200-300°C, de preferência a 240-260°C, sob pressão de vapor proporcionada pelos álcoois presentes na mistura de reação. Água é liberada na reação, a referida água sendo continuamente separada.

Reação de radical

Na reação de radical, cadeias de carbono dos ácidos carboxílicos saturados na alimentação são ampliadas com alfa olefinas. Na etapa de reação de radical, a matéria-prima compreendendo ácidos carboxílicos saturados e alfa olefinas em uma proporção molar de 1:1 são reagidas a 100-300°C, de preferência a 130-260°C sob uma pressão de vapor proporcionada pela mistura de reação, na presença de um catalisador de peróxido de alquila, peróxi-éster, peróxido de diacila ou peróxi-cetal. Peróxidos de alquila, tais como catalisadores de peróxido de butila di-terciária são, de preferência, usados. A quantidade de catalisador usado na reação é de 1 a 20%, de preferência de 1,5 a 10% em peso. Um ácido carboxílico ramificado tendo um número de carbono de pelo menos C18 é obtido como o produto de reação.

Produto da condensação

O número de carbono do produto da condensação depende do número de carbono das moléculas de alimentação, bem como a reação de condensação. Números de carbono típicos de produtos da condensação via cetonização são a soma dos
5 números de carbono de alimentação menos um; os números de carbono dos produtos via outras reações de condensação são a soma dos números de carbono da alimentação. De preferência, a alimentação contém apenas 1-3 compostos de matéria-prima de diferentes comprimentos de cadeia de
10 carbono; isto é, por exemplo, apenas C16 ou apenas C18 ou apenas C20 ou C16/C18, etc. ou C16/C18/C20, etc. Portanto, a amplitude da faixa de número de carbono do produto da condensação é, tipicamente, não mais do que 9. A alimentação para condensação é selecionada de modo que o
15 número de carbono do produto de condensação seja de pelo menos C18.

Hidrodesfuncionalização e isomerização combinadas (CHI)

O produto da condensação saturado e/ou insaturado obtido acima compreendendo compostos monofuncionais e/ou
20 polifuncionais tendo número de carbono de pelo menos C18, selecionados de cetonas, aldeídos, álcoois e ácidos carboxílicos e compostos de enxofre correspondentes, compostos de nitrogênio correspondentes e combinações dos mesmos é, então, submetido a uma etapa de

hidrodesfuncionalização e isomerização combinadas (CHI) na presença de um catalisador de peneira molecular bifuncional compreendendo uma função ácida (peneira molecular) e um metal de hidrogenação, opcionalmente sobre um aglutinante.

- 5 Um aglutinante significa aqui veículo ou suporte.

Catalisador

Um catalisador preferido na etapa de hidrodesfuncionalização e isomerização (CHI) permite desengorduramento através de isomerização de moléculas de
10 cera n-parafínicas em isoparafinas com pontos de ebulição na faixa desejada. Na etapa de CHI, um catalisador de peneira molecular bifuncional é usado. O catalisador compreende uma peneira molecular, metal de hidrogenação/desidrogenação e um aglutinante opcional.

- 15 A peneira molecular é selecionada de silico-alumino-fosfatos e alumino-silicatos cristalinos, de preferência compreendendo o tipo de estrutura selecionada de AEL, TON e MTT. A peneira molecular pode ter um sistema de canal unidimensional, compreendendo poros paralelos sem poros de
20 interseção, com aberturas de poro em torno de 4-7 Å, sem canais de cruzamento, os quais induzem à forte atividade de craqueamento. De preferência, as peneiras moleculares cristalinas contêm pelo menos um canal com 10 anéis e elas são baseadas em alumino-silicatos (zeólitos) ou silico-

alumino-fosfatos (SAPO). Exemplos de zeólitos adequados contendo pelo menos um canal com 10 anéis incluem ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, EU-1 e exemplos de silico-alumino-fosfatos adequados contendo pelo menos um canal com 10 anéis incluem SAPO-11 e SAPO-41. Catalisadores preferidos incluem SAPO-11 e ZSM-23. SAPO-11 pode ser sintetizado de acordo com o descrito no documento EP 0 985 010. ZSM-23 pode ser sintetizado de acordo com o descrito no documento WO 2004/080590.

10 As peneiras moleculares são, tipicamente, compostas com materiais aglutinantes, resistentes às altas temperaturas e adequadas para emprego sob condições de desengorduramento para formar um catalisador acabado ou podem ser sem aglutinante (auto-aglutinantes). Os materiais
15 aglutinantes são usualmente óxidos inorgânicos, tais como sílica, alumina, sílica-alumina e combinações binárias de sílica com outros óxidos de metal tais como titânia, magnésia, tória, zircônia e semelhantes e combinações terciárias desses óxidos, tais como sílica-alumina-tória e
20 sílica-alumina-magnésia. A quantidade da peneira no catalisador acabado é de 10 a 100% em peso, de preferência 15 a 80% em peso, baseado no catalisador.

Os referidos catalisadores são bifuncionais, isto é, eles são carregados com pelo menos um componente de metal

de desidrogenação/hidrogenação, selecionado de metais do grupo 6 da Tabela Periódica dos Elementos, metais dos grupos 8-10 e misturas dos mesmos. Metais preferíveis são metais dos grupos 9-10. Particularmente preferíveis são Pt, Pd e misturas dos mesmos. O teor de metal no catalisador varia de 0,1 a 30% em peso, de preferência de 0,2 a 20% em peso baseado no catalisador. O componente de metal pode ser carregado usando quaisquer métodos conhecidos adequados, tais como troca de íons e métodos de impregnação usando sais de metal passíveis de decomposição.

Condições de processo

O produto condensado é submetido a etapas de hidrodesfuncionalização e isomerização combinadas sob uma pressão oscilando de 0,1 a 15 MPa, de preferência de 1 a 10 MPa e particularmente de preferência 2 a 8 MPa, em uma temperatura oscilando entre 100 e 500°C, de preferência entre 200 e 400°C e particularmente de preferência entre 300 e 400°C, a taxa de fluxo WHSV estando entre 0,1 e 10 l/h, de preferência entre 0,1 a 5 l/h e particularmente de preferência entre 0,1 e 2 l/h, a proporção de alimentação de hidrogênio para líquido estando entre 1 e 5000 Nl/l (litro normal por litro), de preferência entre 10 a 2000 Nl/l e particularmente de preferência entre 100 e 1300

Nl/l, na presença do catalisador de peneira molecular bifuncional descrito acima. Um reator de leito com catalisador fixo, por exemplo, o reator com leito de gotejamento, é adequado para a reação.

5 Hidroacabamento

Opcionalmente, o produto obtido a partir da etapa de CHI pode ser submetido à hidroacabamento de forma a ajustar as qualidades do produto às especificações desejadas. Hidroacabamento é uma forma de hidrotratamento brando
10 dirigida à saturação de quaisquer olefinas, bem como à remoção de quaisquer heteroátomos restantes e corpos coloridos. Adequadamente, o hidroacabamento é realizado em cascata com a etapa anterior. O hidroacabamento é tipicamente realizado em temperaturas oscilando de cerca de
15 150°C a 350°C, de preferência de 180°C a 250°C na presença de um catalisador de hidroacabamento. As pressões totais são, tipicamente, de 3 a 20 MPa (cerca de 400 a 3000 psig). A velocidade espacial horária em peso (WHSV) é, tipicamente, de 0,1 a 5 l/h, de preferência 0,5 a 3 l/h e
20 as taxas de gás de tratamento de hidrogênio de 1 a 2000 Nl/l.

Catalisadores de hidroacabamento são, adequadamente, catalisadores suportados contendo pelo menos um metal selecionado dos metais do grupo 6 da Tabela Periódica dos

Elementos, metais dos grupos 8-10 e misturas dos mesmos. Metais preferidos incluem metais nobres tendo uma forte função de hidrogenação, especialmente platina, paládio e misturas dos mesmos. Misturas de metais também podem estar
5 presentes como catalisadores de metal denso em que a quantidade de metal é de 30% em peso ou maior, baseado no catalisador. Suportes adequados incluem óxidos de metal com baixo teor de ácido, tais como sílica, alumina, sílica-alumina ou titânia, de preferência alumina.

10 Após etapa opcional de acabamento, o produto é passado para uma unidade de destilação e/ou separação na qual os componentes de produto em ebulição sobre uma faixa diferente de temperatura e/ou componentes de produto se destinam a diferentes aplicações são separados uns dos
15 outros.

Produto

O óleo de base de acordo com a invenção compreendendo hidrocarbonetos ramificados saturados tendo, tipicamente, um número de carbono de pelo menos C18, pode ser produzido
20 a partir da alimentação compreendendo materiais de iniciação de origem biológica através de métodos que resultam na ampliação da cadeia de carbono das moléculas de material de iniciação ao nível necessário para os óleos de bases. Em virtude da cadeia de hidrocarboneto relativamente

longa e do nível controlado de ramificação, a viscosidade e as propriedades a frio do produto da invenção são muito boas.

Os óleos de base da invenção têm uma viscosidade
5 cinemática KV100 oscilando de 2 mm²/s a 6 mm²/s. A viscosidade cinemática (KV100) para os óleos de base mais pesados tendo número de carbono maior do que C26 e faixa de ebulição maior do que 413°C é cerca de 4-6 mm²/s e o índice de viscosidade (VI) é cerca de 140-165 quando o ponto de
10 derramamento (PP) é de cerca de -8 a -20°C. Para os óleos de processo mais leves com número de carbono de C21-26 e faixa de ebulição entre 356-413°C, a viscosidade cinemática (KV100) é cerca de 3-4 mm²/s e a VI é cerca de 135-150 quando o PP oscila de cerca de -8 a -24°C.

15 O produto obtido de acordo com a invenção contém hidrocarbonetos saturados tendo número de carbono de pelo menos C18 e é substancialmente isento de aromáticos. O referido produto compreende pelo menos 90%, de preferência pelo menos 95% e, particularmente de preferência, pelo
20 menos 97% e no máximo 99% em peso de hidrocarbonetos saturados. Hidrocarbonetos saturados são determinados através de FIMS como parafinas, mononaftenos, etc. Tipicamente, as parafinas são 100% i-parafinas, porque C18 e n-parafinas mais longas são sólidas em temperatura

ambiente e, assim, elas não serão adequadas como óleos de base. Assim, o produto compreende particularmente i-parafinas e contém não mais do que 5%, de preferência não mais do que 1% em peso de n-parafinas lineares.

5 Além de i-parafinas, os óleos de base da invenção, tendo viscosidade cinemática KV100 de 2 mm²/s a 6 mm²/s, compreendem mono- e dinaftenos, porém tipicamente nenhum nafteno policíclico, e os dinaftenos dos mesmos sendo não fundidos. Baseado em análise FIMS, o produto contém menos
10 de 20% FIMS, de preferência menos de 10% FIMS, particularmente de preferência menos de 5% FIMS de mononaftenos e menos de 2,0% FIMS, de preferência menos de 1,0% FIMS e, particularmente de preferência, menos de 0,5% FIMS de naftenos policíclicos.

15 Para óleos de base da invenção tendo viscosidade cinemática KV100 de 3 mm²/s a 6 mm²/s, o índice de viscosidade é pelo menos 120 e, de preferência, pelo menos 140, particularmente de preferência pelo menos 150 e no máximo pelo menos 165 (ASTM D 2270). O ponto de
20 derramamento é não mais do que -2°C, de preferência não mais do que -12°C e, particularmente de preferência, não mais do que -15°C (ASTM D 97 / 5950).

A amplitude da faixa de número de carbono de óleos de base da invenção é de não mais do que 9 carbonos, de

preferência não mais do que 7 carbonos, particularmente de preferência não mais do que 5 carbonos e, no máximo, 3 carbonos (FIMS). Mais de cerca de 50% FIMS, de preferência mais de 75% FIMS e, particularmente de preferência, mais de 90% FIMS do óleo de base contêm hidrocarbonetos pertencendo a essa faixa limitada de número de carbono.

Para o óleo de base da invenção, a volatilidade do produto tendo KV100 de 3 mm²/s a 6 mm²/s, é menor do que aquela de produtos comerciais de VHVI e PAO da mesma faixa de viscosidade. Isso significa que a volatilidade do produto é de não mais do que $2271,2 \cdot (KV100)^{-3,5373\%}$ em peso, conforme determinado através do método da DIN 51581-2 (Método Matemático de Noack baseado na destilação por GC da ASTM D 2887).

A viscosidade dinâmica em baixa temperatura, CCS-30, para óleos de base de acordo com a invenção, é de não mais do que $29,797 \cdot (KV100)^{2,7848}$ cP, de preferência não mais do que $34,066 \cdot (KV100)^{2,3967}$ cP; a CCS-35 é de não mais do que $36,108 \cdot (KV100)^{3,069}$ cP, de preferência não mais do que $50,501 \cdot (KV100)^{2,4918}$ cP, medida através do método ASTM D 5293.

Os óleos de base da invenção, baseados em materiais de iniciação biológicos, contêm isótopo de carbono ¹⁴C, o que pode ser considerado uma indicação do uso de matérias

primas renováveis. O teor típico de isótopo ^{14}C (proporção) do teor total de carbono no produto, o qual é completamente de origem biológica, é de pelo menos 100%. O teor de isótopo de carbono ^{14}C é determinado com base no teor de carbono radioativo (isótopo de carbono ^{14}C) na atmosfera em 1950 (ASTM D 6866).

Vantagens

O processo de acordo com a invenção tem várias vantagens. O óleo de base obtido se origina de matéria-prima baseada em recursos naturais renováveis. Materiais de iniciação do processo da invenção estão disponíveis no mundo todo e, além disso, a utilização do processo não está limitada pelos investimentos iniciais significativos em contraste, por exemplo, à tecnologia GTL, onde ceras de Fischer-Tropsch são produzidas.

Quando comparado com os processos tecnicamente disponíveis, o processo da invenção compreende uma combinação de uma etapa de reação de condensação com uma etapa combinada de hidrodesfuncionalização e isomerização (CHI). O processo combinado é uma forma econômica e eficiente de produção de óleos de base a partir de fontes renováveis.

Na reação de condensação, o comprimento da cadeia de hidrocarboneto básica das moléculas de alimentação é

aumentado para atingir essencialmente as faixas de viscosidade requeridas para aplicações de óleo de base (por exemplo, KV100 de 2-4 e 4-6 mm²/s e ainda maior através de reciclagem do produto da condensação).

5 O processo de acordo com a invenção utiliza materiais de iniciação renováveis de origem biológica contendo heteroátomos particularmente para a produção de óleos de base e também componentes de diesel e gasolina. Além do óleo bruto tradicional, uma fonte de matéria prima
10 totalmente nova para óleos de base parafínicos ramificados de alta qualidade é agora proporcionada.

Os produtos de óleo de base obtidos são neutros ao dióxido de carbono com relação ao uso e descarte dos mesmos, isto é, eles não aumentarão a carga de dióxido de carbono da atmosfera em contraste com produtos derivados de
15 materiais de iniciação fósseis.

De acordo com o processo da invenção, óleo de base contendo apenas carbono e hidrogênio é obtido, a estabilidade do referido óleo de base em condições úmidas
20 sendo maior do que aquela de ésteres e outros óleos de base originários de recursos naturais renováveis e contendo heteroátomos. Um componente de hidrocarboneto parafínico não é decomposto tão facilmente quanto ésteres que formam ácidos corrosivos. Além disso, a estabilidade à oxidação do

óleo de base saturado é maior do que aquela do óleo de base de éster contendo unidades estruturais de ácido graxo insaturado.

Um componente de hidrocarboneto não polar e totalmente saturado, isento de enxofre e outros heteroátomos, é obtido.

Uma vantagem adicional do óleo de base de acordo com a presente invenção é que ele preenche as especificações do óleo de base do grupo III da API. Portanto, ele pode ser usado em formulações de óleo para motor, assim como outros óleos de base do grupo III de acordo com as mesmas regras de intercâmbio sem precisar realizar novos testes com o motor.

As especificações para lubrificantes acabados requerem óleos de base com excelentes propriedades em baixa temperatura, alta estabilidade à oxidação e baixa volatilidade. Óleos de base lubrificantes geralmente são óleos de base tendo viscosidade cinemática de cerca de 3 mm²/s ou maior a 100°C (KV100); um ponto de derramamento (PP) de cerca de -12°C ou menos; e um índice de viscosidade (VI) de cerca de 120 ou maior. Além de baixos pontos de derramamento, também a fluidez em baixa temperatura de óleos para motor multigrado é necessária para assegurar que, no tempo frio, o motor liga facilmente. A fluidez em baixa

temperatura é demonstrada como a viscosidade aparente em testes com um simulador de craqueamento a frio (CCS) em uma temperatura de -5 a -40°C. Os óleos de base lubrificantes tendo KV100 de cerca de 4 cSt terão, tipicamente, uma
5 viscosidade CCS a -30°C (CCS-30) menor do que 1800 cP e óleos tendo KV100 de cerca de 5 cSt terão CCS-30 menor do que 2700 cP. Quanto menor o valor, melhor. Os óleos de base da invenção têm fluidez extremamente baixa em baixa temperatura. Em geral, óleos de base lubrificantes terão
10 uma volatilidade de Noack não maior do que os óleos neutros leves do grupo I ou grupo II convencionais.

O produto obtido através do processo da invenção é principalmente isoparafínico. Portanto, o índice de viscosidade é extremamente alto e o ponto de derramamento é
15 relativamente baixo. Além disso, naftenos do produto final da invenção são mononaftenos e dinaftenos não fundidos. Na parafina bruta e nos produtos de VHVI da técnica anterior, os dinaftenos são principalmente fundidos. O índice de viscosidade (VI) de naftenos fundidos é mais pobre do que
20 aquela de naftenos não fundidos. Sabe-se que os anéis de nafteno não fundidos são desejáveis como componentes de óleos de base, uma vez que seu índice de viscosidade (VI) é razoavelmente maior, porém seu ponto de derramamento é baixo.

Além do ponto de derramamento e índice de viscosidade, a relação de isoparafinas e naftenos com 1-2 anéis para naftenos com 3-6 anéis parece exercer um papel principal no craqueamento a frio. Se uma quantidade muito alta de
5 naftenos com múltiplos anéis está presente, eles proporcionam maiores valores de CCS-30, uma vez que eles estão presentes como um líquido extremamente viscoso. Além disso, se parafinas normais estão presentes após hidroisomerização, eles proporcionam altos valores de CCS-
10 30 em virtude de cristalização e, assim inibem o fluxo de líquido. Naftenos com múltiplos anéis estão ausentes no produto da invenção, assim, sua fluidez em baixa temperatura é intensificada comparado com óleos de base minerais.

15 O óleo de base de acordo com a invenção tem um alto índice de viscosidade, o que leva a uma necessidade significativamente reduzida de aditivos de alto preço, tais como Aperfeiçoadores de Índice de Viscosidade (VII) ou, em outros termos, Modificadores de Viscosidade (VM). É
20 comumente sabido que o VM causa as maiores quantidades de depósitos em motores de veículo. Além disso, redução das quantidades de VII resulta em economias significativas de custo.

Além disso, a resposta do óleo de base de acordo com a

invenção é extremamente alta para antioxidantes e depressores de ponto de derramamento e, assim, a vida útil dos óleos lubrificantes é mais longa e eles podem ser usados em um ambiente mais frio do que lubrificantes baseados em óleos de base convencionais.

Também, em virtude do fato de o óleo de base de acordo com a invenção ser não-tóxico, não conter enxofre, nitrogênio ou compostos aromáticos tipicamente presentes nos produtos baseados em óleo mineral convencional, ele pode ser mais seguramente usado em aplicações onde o usuário final é exposto ao óleo ou pulverização de óleo.

A invenção é ainda ilustrada nos exemplos a seguir; contudo, é evidente que a invenção não está limitada a esses exemplos apenas.

Exemplos

Exemplo 1

Condensação de ácidos graxos derivados de óleo de palma em cetonas saturadas

Óleo de palma foi hidrolisado e as ligações duplas dos ácidos graxos derivados da matéria-prima de óleo de palma foram seletivamente pré-hidrogenadas. O ácido graxo saturado obtido foi continuamente cetonzado em pressão atmosférica, em um reator tubular usando um catalisador de MnO_2 . A temperatura do reator foi de 370°C , a velocidade

especial horária em peso (WHSV) da alimentação total sendo cerca de 0,8 l/h (h^{-1}). Uma mistura de cetonas saturadas tendo comprimentos da cadeia de carbono de C31, C33 e C35 foi obtida como o produto.

5 Exemplo 2

Condensação de C16 álcool derivado de óleo de palma

200 g de C16 álcool graxo primário saturado (hexadecanol), cloreto de paládio (5 ppm de paládio) e 12 g de metoxilato de sódio foram colocados em um reator de Parr. A mistura foi ajustada para 250 rpm, a temperatura para 250°C e a pressão para 0,5 MPa. Leve purgação de nitrogênio foi mantida para remover a água liberada na reação. A reação de condensação foi realizada até que a quantidade de álcool condensado fosse estabilizada em análise de GC. Após reação, o produto foi neutralizado com ácido clorídrico, lavado com água e seco com cloreto de cálcio. Álcool C32 condensado foi obtido como produto de reação.

Exemplo 3

20 Condensação de ácidos graxos derivados de óleo de palma em cetonas insaturadas

Ácidos graxos livres foram destilados a partir de óleo de palma (PFAD). A alimentação contendo ácidos graxos saturados e insaturados foi continuamente cetonzada em

pressão atmosférica, em um reator tubular usando um catalisador de MnO_2 . A temperatura do reator foi de 370°C , a velocidade espacial horária em peso (WHSV) da alimentação total sendo cerca de 0,6 l/h. Uma mistura de cetonas saturadas e insaturadas tendo comprimentos da cadeia de carbono de C31, C33 e C35 foi obtida como o produto.

Exemplo 4

Condensação da fração de ácido esteárico ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) em cetonas saturadas

10 Uma mistura de óleos vegetais (óleo de linhaça, óleo de soja e óleo de colza) foi pré-tratada através de hidrólise e destilação para obter frações de ácido graxo de acordo com os números de carbono e as ligações duplas da fração de ácido C18 foram seletivamente pré-hidrogenadas. O
15 ácido esteárico obtido foi continuamente cetonzado em pressão atmosférica, em um reator tubular usando um catalisador de MnO_2 sobre alumina. A temperatura do reator foi de 360°C , a WHSV da alimentação sendo 0,9 l/h. Cetona C35 saturada com 12% em peso de ácido esteárico não
20 convertido foi obtida como o produto.

Exemplo 5

Hidrodesfuncionalização e isomerização combinadas de cetona saturada de palma

A alimentação, obtida através de cetonização de acordo

com o exemplo 1, foi submetida à hidrodesfuncionalização e isomerização combinadas. Na alimentação, a cetona C35 continha cerca de 3,16% em peso de oxigênio, a cetona C33 continha 3,34% em peso de oxigênio e a cetona C31 continha 3,55% em peso de oxigênio e a cetona de palma continha cerca de 3,4% em peso de oxigênio. A etapa de CHI foi realizada na presença de um catalisador de Pt/ZSM-23 sobre um aglutinante de alumina, em uma temperatura de 345°C e sob uma pressão de 4 MPa, usando uma proporção de hidrogênio para hidrocarboneto (H_2/HC) de 950 Nl/l e velocidade espacial horária em peso (WHSV) de 1,1 l/h. As frações obtidas, gás/gasolina, diesel, fração mais leve de óleo de base (óleo de processo) (356 - 413°C) e fração mais pesada de óleo de base (> 413°C) foram destiladas como frações distintas sob pressão reduzida. Nesse exemplo, a fração de óleo de base era um corte em maior temperatura, assim, a KV100 era de 5,7 mm²/s. As condições de processo e distribuição de produto são apresentadas na Tabela 2. A distribuição de hidrocarboneto (HC) é calculada a partir da fase de produto orgânico e água é calculada a partir da alimentação de cetona de palma. O produto continha principalmente metil isoparafinas ramificadas e cerca de 3-7 % de mononaftenos. A Tabela 3 mostra as propriedades físicas das frações de óleo de base.

Tabela 2. Condições de processo em CHI e distribuição de produto

Catalisador		Reator T, P		H ₂ /HC		WHSV
Pt/HZSM-23		345°C, 4 MPa		950		1,1
Gás	Gasolina	Diesel	Óleo de processo	Fração mais pesada de óleo de base	H ₂ O	
C ₁₋₄	C ₅₋₁₀	C ₁₁₋₂₀	C ₂₁₋₂₆	>C ₂₆		
20,9%	15,4%	20,5%	7,0%	36,2%	3,4%	

Tabela 3. Óleos de base produzidos a partir de ácido graxo de óleo de palma

Método	Análise	Fração > 413°C	Fração 356-413°C
ASTM D 4052	Densidade a 15 °C, kg/m ³	822	811
ASTM D 5950	Ponto de derramamento, °C	-17	-24
ASTM D 445	KV40, mm ² /s	26,5	12,3
ASTM D 445	KV100, mm ² /s	5,7	3,3
ASTM D 445	VI	162	140
DIN 51581-2	Noack GC	2,6	21,4
ASTM D 2887	Dist. GC, °C		

	10%	448	368
	50%	464	-
	90%	524	436
Hidrocarbonetos saturados	parafinas	96	93
(FIMS%)	mononaftenos	4	7
	dinaftenos	0	0
	naftenos policíclicos	0	0
Parafinas	i-parafinas%	100	100
	n-parafinas%	0	0

Exemplo 6

Hidrodesfuncionalização e isomerização combinadas de cetona saturada de palma

Alimentação obtida através de cetonização de acordo com

5 o exemplo 1 foi submetida a uma etapa combinada de hidrodesfuncionalização e isomerização. O catalisador empregado na etapa de CHI foi Pt/SAPO-11 sobre aglutinante de alumina. O processo foi realizado em uma temperatura de

365°C e sob uma pressão de 4 MPa, usando uma proporção de

10 H₂/HC de 1250 Nl/l e WHSV de 0,8 l/h. As condições de processo e distribuição de produto são apresentadas na Tabela 4. A distribuição de hidrocarboneto é calculada a

partir da fase orgânica e água é calculada a partir da cetona de palma. As propriedades físicas das frações de óleo de base produzidas são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 4. Condições de processo em CHI e distribuição de produto

Catalisador	Reator T, P		H ₂ /HC		WHSV
Pt/SAPO-11	350°C, 4 MPa		1250		0,8
Gás C ₁₋₄	Gasolina C ₅₋₁₀	Diesel C ₁₁₋₂₀	Óleo de processo C ₂₁₋₂₆	Fração mais pesada de óleo de base >C ₂₆	H ₂ O
7,8%	3,5%	28,2%	10,7%	49,7%	3,4%

Tabela 5. Óleos de base produzidos a partir de ácido graxo de óleo de palma

Método	Análise	Fração > 413°C	Fração 356- 413°C
ASTM D 4052	Densidade a 15 °C, kg/m ³	819	810
ASTM D 5950	Ponto de derramamento, °C	-15	-21
ASTM D 445	KV40, mm ² /s	21,7	11,4

ASTM D 445	KV100, mm ² /s	4,9	3,1
ASTM D 445	VI	157	139
DIN 51581-2	Noack GC	6,0	28,9
ASTM D 2887	Dist. GC, °C		
	10%	414	348
	50%	456	391
	90%	475	455
Hidrocarbonetos saturados	parafinas	81	87
(FIMS%)	mononaftenos	17	12
	dinaftenos	1	1
	naftenos policíclicos	1	1
Parafinas	i-parafinas%	100	100
	n-parafinas%	0	0

Exemplo 7

Hidrodesfuncionalização e isomerização combinadas de álcool

Alimentação compreendendo álcool C32 ramificado, 2-tetradecil-octadecanol, obtida a partir da condensação de álcoois graxos C16 através da reação de condensação de álcool (Guerbet) de acordo com o exemplo 2 foi submetida à etapa de CHI. O álcool C32 continha cerca de 3,43% em peso

de oxigênio. A etapa de CHI foi realizada na presença de um catalisador compreendendo Pt/ZSM-23 sobre um aglutinante de alumina, em uma temperatura de 366°C e sob uma pressão de 4,2 MPa, usando uma proporção de H₂/HC de 2000 Nl/l e WHSV de 0,5 l/h. As condições de processo e distribuição de produto são apresentadas na Tabela 6. As propriedades físicas das frações de óleo de base produzidas são apresentadas na Tabela 7.

10 Tabela 6. Condições de processo em CHI e distribuição de produto

Catalisador		Reator T, P		H ₂ /HC		WHSV
Pt/ZSM23		366°C, 4,2MPa		2000		0,5
Gás	Gasolina	Diesel	Óleo de processo	Fração mais pesada de óleo de base	H ₂ O	
C ₁₋₄	C ₅₋₁₀	C ₁₁₋₂₀	C ₂₁₋₂₆	>C ₂₆		
13,5%	5,5%	27,1%	18,6%	35,2%	3,4%	

Tabela 7. Óleos de base produzidos a partir de C16 álcool graxo

Método	Análise	Fração > 413°C	Fração 356-413°C
ASTM D 5950	Ponto de derramamento,	-21	-24

	°C		
ASTM D 445	KV40, mm ² /s	18,8	11,1
ASTM D 445	KV100, mm ² /s	4,4	3,0
ASTM D 445	VI	147	135
DIN 51581-2	Noack GC	8,5	30,9
ASTM D 2887	Dist. GC, °C		
	10%	405	346
	50%	443	-
	90%	453	444
Hidrocarbonetos saturados	parafinas	90	90
(FIMS%)	mononaftenos	9	9
	dinaftenos	0	0
	naftenos policíclicos	1	1
Parafinas	i-parafinas%	100	100
	n-parafinas%	0	0

Exemplo 8

Hidrodesfuncionalização e isomerização combinadas de cetona insaturada de palma

Cetona de palma insaturada obtida através de
 5 cetonização de ácidos graxos de óleo de palma insaturado de acordo com o exemplo 3 foi submetida a uma etapa de CHI. Na

alimentação, a cetona C35 continha cerca de 3,16% em peso de oxigênio, a cetona C33 continha 3,34% em peso de oxigênio e a cetona C31 continha 3,55% em peso de oxigênio e a cetona de palma insaturada continha cerca de 3,4% em peso de oxigênio. A etapa de CHI foi realizada na presença de um catalisador de Pt/SAPO-11 sobre um aglutinante de alumina em uma temperatura de 356°C e sob uma pressão de 3,9 MPa, usando uma proporção de H₂/HC de 2000 Nl/l e WHSV de 0,5 l/h. As condições de processo e distribuição de produto são apresentadas na Tabela 8. As propriedades físicas das frações de óleo de base produzidas são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 8. Condições de processo em CHI e distribuição de produto

Catalisador		Reator T, P		H ₂ /HC		WHSV
Pt/SAPO-11		356°C, 3,9MPa		2000		0,5
Gás	Gasolina	Diesel	Óleo de processo	Fração mais pesada de óleo de base	H ₂ O	
C ₁₋₄	C ₅₋₁₀	C ₁₁₋₂₀	C ₂₁₋₂₆	>C ₂₆		
3,9%	3,5%	25,4%	12,0%	55,2%	3,4%	

Tabela 9. Óleos de base produzidos a partir de ácidos graxos de óleo de palma

Método	Análise	Fração > 413°C	Fração 356- 413°C
ASTM D 4052	Densidade a 15 °C, kg/m ³	822	811
ASTM D 5950	Ponto de derramamento, °C	-2	-16
ASTM D 445	KV40, mm ² /s	21,9	11,5
ASTM D 445	KV100, mm ² /s	5,1	3,2
ASTM D 445	VI	173	158
DIN 51581-2	Noack GC	6,5	30
ASTM D 2887	Dist. GC, °C		
	10%	411	345
	50%	453	-
	90%	477	453
Hidrocarbonetos saturados	parafinas	87	87
(FIMS%)	mononaftenos	12	10
	dinaftenos	1	3
	naftenos policíclicos	0	0
Parafinas	i-parafinas%	100	100
	n-parafinas%	0	0

Exemplo 9

CHI de cetona C35 com acidez residual

Uma mistura de cetona tendo um comprimento de cadeia de C35 contendo cerca de 3,16% em peso de oxigênio, com 12% em peso de ácido esteárico contendo 11,25% em peso de oxigênio, obtida através de conversão incompleta em cetonização realizada de acordo com o procedimento conforme descrito no exemplo 4 foi submetida à CHI para avaliar a influência do ácido graxo sobre a isomerização. A alimentação continha 4,1% em peso de oxigênio no total. O processo de CHI foi realizado na presença de Pt/ZSM-23 sobre um aglutinante de alumina, em uma temperatura de 363°C e sob uma pressão de 4,0 MPa, usando uma proporção de H₂/HC de 2000 Nl/l e WHSV de 0,5 l/h. As condições de processo e distribuição de produto são apresentadas na Tabela 10. A distribuição de hidrocarboneto é calculada a partir da fase orgânica e água é calculada a partir da alimentação de cetona e ácido graxo. As propriedades físicas das frações de óleo de base produzidas são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 10. Condições de processo em CHI e distribuição de produto

Catalisador	Reator T, P	H ₂ /HC	WHSV
-------------	-------------	--------------------	------

Pt/ZSM23	363°C, 4,0MPa		2000		0,5
Gás C ₁₋₄	Gasolina C ₅₋₁₀	Diesel C ₁₁₋₂₀	Óleo de processo C ₂₁₋₂₆	Fração mais pesada de óleo de base >C ₂₆	H ₂ O
6,2%	4,0%	37,8%	9,0%	43,1%	4,1%

Tabela 11. Óleos de base produzidos a partir de C18 ácido graxo

Método	Análise	Fração > 413°C	Fração 356- 413°C
ASTM D 5950	Ponto de derramamento, °C	-8	-18
ASTM D 445	KV40, mm ² /s	24,1	12,5
ASTM D 445	KV100, mm ² /s	5,3	3,4
ASTM D 445	VI	160	149
DIN 51581-2	Noack GC	4,4	25,9
ASTM D 2887	Dist. GC, °C		
	10%	422	351
	50%	469	-
	90%	477	468
Hidrocarboneto s saturados	parafinas	91	90

(FIMS%)	mononaftenos	9	8
	dinaftenos	0	1
	naftenos policíclicos	0	1
Parafinas	i-parafinas%	100	100
	n-parafinas%	0	0

Exemplo 10 (Comparativo)

Hidrodesfuncionalização e isomerização separadas com catalisador de Pt/ZSM-23 de cetona de palma saturada

Alimentação obtida de acordo com o exemplo 1 foi
5 submetida à hidrodesfuncionalização. A reação foi realizada com NiMo em uma pressão de 4,0 MPa, temperatura de 265°C, WHSV de 1,0 l/h, H₂/HC de 500 Nl/l. O produto foi, então, submetido à isomerização realizada na presença de Pt/ZSM-23 sobre aglutinante de alumina em uma temperatura de 333°C e
10 sob uma pressão de 4,0 MPa, usando uma proporção de hidrogênio para hidrocarboneto (H₂/HC) de 700 Nl/l e velocidade espacial horária em peso (WHSV) de 1,4 l/h. As frações de gasolina/gás, diesel, óleo de processo (356 - 413°C) e óleo de base (> 413°C) foram separadas através de
15 destilação. A Tabela 12 mostra as condições de processo e distribuição de produto. A distribuição de hidrocarboneto é calculada a partir da fase orgânica e água é calculada a partir da alimentação de cetona e ácido graxo. As

propriedades físicas das frações de óleo de base produzidas são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 12. Condições de processo na etapa de isomerização e distribuição de produto

Catalisador		Reator T, P		H ₂ /HC		WHSV
Pt/ZSM23		333°C, 4,0MPa		700		1,4
Gás	Gasolina	Diesel	Óleo de processo	Fração mais pesada de óleo de base		
C ₁₋₄	C ₅₋₁₀	C ₁₁₋₂₀	C ₂₁₋₂₆	>C ₂₆		
17,5%	21,3%	21,2%	7,9%	32,2%		

5 Tabela 13. Propriedades físicas de óleos de base

Método	Análise	Fração > 413°C	Fração 356-413°C
ASTM D 4052	Densidade a 15 °C, kg/m ³	822	810
ASTM D 5950	Ponto de derramamento, °C	-23	-32
ASTM D 445	KV40, mm ² /s	25,7	10,9
ASTM D 445	KV100, mm ² /s	5,4	2,9
ASTM D 445	VI	153	126
DIN 51581-2	Noack GC	4,4	33,1

ASTM D 2887	Dist. GC, °C		
	10%	431	355
	50%	453	384
	90%	497	415
Hidrocarbonetos saturados	parafinas	91	79
(FIMS%)	mononaftenos	9	19
	dinaftenos	0	2
	naftenos policíclicos	0	0
Parafinas	i-parafinas%	100	100
	n-parafinas%	0	0

Exemplo 11 (Comparativo)

Hidrodesfuncionalização e isomerização separadas com catalisador de Pt/SAPO-11 de cetona saturada de palma

Alimentação obtida de acordo com o exemplo 1 foi submetida à hidrodesfuncionalização. A reação foi realizada com NiMo em uma pressão de 4,0 MPa, temperatura de 265°C, WHSV de 1,0 l/h e uma proporção de H₂/HC de 500 Nl/l. O produto da hidrodesfuncionalização foi, então, submetido à isomerização realizada na presença de Pt/SAPO-11 sobre aglutinante de alumina em uma temperatura de 344°C e sob uma pressão de 3,9 MPa, usando uma proporção de H₂/HC de

2000 Nl/l e WHSV de 0,5 l/h. As frações de gás/gasolina, diesel, óleo de processo (356 - 413°C) e óleo de base (> 413°C) foram separadas através de destilação. As condições de processo e distribuição de produto são apresentadas na

5 Tabela 14. As propriedades físicas das frações de óleo de base produzidas são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 14. Condições de processo na etapa de isomerização e distribuição de produto

Catalisador		Reator T, P		H ₂ /HC		WHSV
Pt/SAPO-11		344°C, 3,9MPa		2000		0,5
Gás	Gasolina	Diesel	Óleo de processo	Fração mais pesada de óleo de base		
C ₁₋₄	C ₅₋₁₀	C ₁₁₋₂₀	C ₂₁₋₂₆	>C ₂₆		
6,6%	9,5%	39,5%	10,4%	34,0%		

Tabela 15. Propriedades físicas de óleos de base

Método	Análise	Fração > 413°C	Fração 356-413°C
ASTM D 4052	Densidade a 15 °C, kg/m ³	819	808
ASTM D 5950	Ponto de derramamento, °C	-14	-26

ASTM D 445	KV40, mm ² /s	23,4	11,6
ASTM D 445	KV100, mm ² /s	5,3	3,2
ASTM D 445	VI	169	149
DIN 51581-2	Noack GC	5,6	30,0
ASTM D 2887	Dist. GC, °C		
	10%	415	346
	50%	456	-
	90%	488	454
Hidrocarbonetos saturados	parafinas	93	92
(FIMS%)	mononaftenos	7	8
	dinaftenos	0	0
	naftenos policíclicos	0	0
Parafinas	i-parafinas%	100	100
	n-parafinas%	0	0

Os exemplos comparativos 10 e 11 mostram produção de óleos de base de origem biológica através de uma via alternativa com hidrogenação de heteroátomo e isomerização de cera separadas. O rendimento do produto desejado é também intensificado na etapa de CHI, conforme mostrado no exemplo 12 a seguir, onde rendimentos do produto que correm

5 semelhante ao ponto de derramamento próximo de -15°C

foram comparados uns com os outros.

Exemplo 12

Rendimentos de processo

As distribuições de rendimento de produtos preparados
5 conforme descrito nos exemplos 1-11 foram determinadas
através de destilação por GC (ASTM D2887). Os produtos
foram destilados para determinar o ponto de derramamento da
fração com ebulição acima de 413°C. Os rendimentos de
produto com ponto de derramamento próximo de -15°C foram
10 comparados uns com os outros. Os resultados são mostrados
na figura 2. Nos exemplos, dois catalisadores SAPO (A) e
(B) diferentes e dois ZSM (A) e (B) diferentes foram
usados. Com o mesmo catalisador, isto é, seja SAPO-11 (B)
ou ZSM-23 (A), o rendimento de óleo de base foi
15 particularmente alto com a alimentação de cetona (contendo
cetonas C31, C33, C35) comparado com a alimentação com cera
de palma correspondente (contendo n-parafinas C31, C33,
C35). O catalisador ZSM-23 nos exemplos 9 e 7 (= ZSM (B))
era menos ácido quando comparado com ZSM-23 nos exemplos 5
20 e 10 (= ZSM (A)) e, portanto, o rendimento é maior nos
exemplos 9 e 7. No Exemplo 9, a alimentação continha ácido
esteárico e, portanto, a quantidade de fração diesel é
maior.

Exemplo 13

Distribuições de número de carbono

A proporção de hidrocarbonetos em determinada faixa de número de carbono do produto de óleo de base é dependente da destilação. As distribuições de número de carbono de
5 VHVI de 5 mm²/s (corte de 413-520°C) e dos óleos de base da invenção (corte >413°C) são mostradas na figura 3. A distribuição de número de carbono dos óleos de base de acordo com a invenção é mais limitada do que aquela do óleo de base VHVI convencional quando a destilação é cortada de
10 maneira similar a > 413°C, correspondendo à parafina C26. A distribuição de número de carbono do óleo de base no exemplo 5 é mais limitada em virtude do alto corte (448°C) na destilação (Tabela 3). Ele contém principalmente i-C35, i-C33 e i-C31.

15 A largura da faixa de número de carbono do produto final pode ser calculada como a diferença dos números de carbono das maiores e menores moléculas mais um, medido a partir do pico principal em análise FIMS. Isso significa que o pico principal é o pico central e números de carbono
20 adicionais são tomados em torno desse pico, de modo que um total de 3, 5, 7 e 9 picos são levados em conta. A quantidade de óleo de base nessa faixa limitada de número de carbono é calculada a partir desses picos.

Além da distribuição de número de carbono limitada,

os óleos de base da invenção também contêm uma maior quantidade de frações de maior ebulição comparado com o produto convencional da mesma faixa de viscosidade (KV100 de cerca de 5 mm/s²), conforme mostrado na figura 3 (distribuições de número de carbono). Os componentes com menor ebulição com número de carbono < C31 são em virtude de craqueamento em isomerização. Os compostos com maior ebulição intensificam o VI. Nos óleos de base da invenção, não há "cauda pesada". O óleo de base VHVI tem parafinas de menor ebulição e parafinas de maior ebulição, os picos principais sendo C28 e C29.

Exemplo 14

Volatilidades dos produtos

A proporção de hidrocarbonetos em determinada faixa de número de carbono e, portanto, a volatilidade do produto de óleo de base são dependentes da destilação. As volatilidades de Noack de PAO, VHVI e óleos de base da invenção (= CETONA ISOM) são mostradas na figura 4. A volatilidade dos produtos de óleo de base da invenção (= CETONA ISOM) são claramente menores do que aquelas do PAO e VHVI. Os pontos são obtidos a partir de produtos de óleo de base nos exemplos 5-9 e as equações são obtidas através do programa Excel como uma função da energia. As equações são desenhadas na figura 4 em diferentes estilos como mostra a

Energia (nome da curva).

Exemplo 14

Fluidez em baixa temperatura

A fluidez em baixa temperatura de óleos para motor multigrav é necessária para assegurar que, no tempo frio, o motor liga facilmente. A fluidez em baixa temperatura é demonstrada como a viscosidade evidente em testes em um simulador de craqueamento a frio (CCS) em uma temperatura de - 5 a -40°C. Óleos de base lubrificantes tendo KV100 de cerca de 4 cSt terão, tipicamente, uma viscosidade a -30°C (CCS-30) menor do que 1800 cP e óleos tendo KV100 de cerca de 5 cSt terão CCS-30 menor do que 2700 cP. Quanto menor o valor, melhor. Na Tabela 16, valores de CCS do produto da invenção feito de acordo com o exemplo 5 são comparados com aqueles do exemplo de referência 11, VHVI e PAO. A fluidez em baixa temperatura do produto da invenção é melhor do que aquela dos outros produtos na faixa de teste ampla de viscosidade aparente medida através de testes em um simulador de craqueamento a frio (CCS) em uma temperatura de -25 a -35°C.

Tabela 16. Calores CCS de óleos de base

Método	Análise	EX5	EX11	VHVI	PAO
ASTM D5293	CCS a -25	1115	1138		

	°C (cP)				
ASTM D5293	CCS a -30	1830	1855	2700	2300
	°C (cP)				
ASTM D5293	CCS a -35	3228	3185	5100	3850
	°C (cP)				
ASTM D 445	KV100, mm ² /s	5,7	5,3	5,0	5,7

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de óleos de base **caracterizado pelo** fato de que o processo compreende as etapas onde o estoque de alimentação derivado de material de origem biológica é submetido a uma etapa de condensação selecionada de cetonização, condensação de aldol, condensação de álcool e reações de radical, e o produto de condensação saturado e/ou insaturado obtido é subsequentemente submetido a uma etapa combinada de hidrodesfuncionalização e isomerização na presença de um catalisador bifuncional compreendendo pelo menos uma peneira molecular selecionada de aluminossilicatos e silicoaluminofosfatos e pelo menos um metal selecionado de metais dos grupos 6 e 8 a 10 da Tabela Periódica dos Elementos, e

a cetonização é realizada sob a pressão de 0 a 10 MPa, na temperatura de 10 a 500 °C, na presença de catalisador de óxido de metal suportado e o estoque de alimentação é selecionado de ésteres de ácido graxo, anidridos de ácido graxo, álcoois graxos, aldeídos graxos, ceras naturais, sais de metal de ácidos graxos, ácidos dicarboxílicos e poliois,

a condensação de aldol é realizada na presença de um catalisador de condensação de aldol heterogêneo ou homogêneo em uma temperatura de 80 a 400 °C e o estoque de alimentação é selecionado de aldeídos, cetonas e hidróxi aldeídos,

a condensação de álcool é realizada na presença de um catalisador selecionado de hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos e óxidos de metal, em combinação com um co-catalisador compreendendo um metal em

uma temperatura de 200 a 300 °C e o estoque de alimentação é selecionado de álcoois primários e/ou secundários, saturados e/ou insaturados,

a reação de radical é realizada em uma temperatura de 100 a 300 °C na presença de um catalisador de peróxido de alquila, peróxi-éster, peróxido de diacila ou peróxi-cetal e o estoque de alimentação é selecionado de ácidos carboxílicos saturados e alfa olefinas em uma proporção molar de 1:1.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a etapa combinada de hidrodesfuncionalização e isomerização é realizada sob uma pressão de 0,1 a 15 MPa, na temperatura de 100 a 500 °C.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo** fato de que, na etapa combinada de hidrodesfuncionalização e isomerização, a taxa de fluxo WHSV é de 0,1 a 10 l/h e a proporção de hidrogênio para alimentação líquida é de 1 a 5000 Nl/l.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador bifuncional compreende pelo menos uma peneira molecular selecionada de zeólitos e silicoaluminofosfatos, pelo menos um metal selecionado de metais dos grupos 9 ou 10 da Tabela Periódica dos Elementos e um aglutinante.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelo** fato de que, após a etapa combinada de hidrodesfuncionalização e isomerização, uma etapa opcional de hidroacabamento é realizada e o produto é passado para uma unidade de destilação e/ou separação na

qual os componentes do produto que entram em ebulição sobre uma faixa de temperatura diferente são separados uns dos outros.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que o estoque de alimentação é selecionado de cetonas, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos e anidridos de ácidos carboxílicos, alfa olefinas produzidas a partir de ácidos carboxílicos, alfa olefinas produzidas a partir de ácidos carboxílicos, sais de metal de ácidos carboxílicos e compostos de enxofre correspondentes, compostos de nitrogênio correspondentes e combinações dos mesmos.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de que o estoque de alimentação é selecionado do grupo consistindo de:

a) gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe; e

b) ácidos graxos ou ácidos graxos livres obtidos de gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe e misturas dos mesmos através de hidrólise, transesterificação ou pirólise; e

c) ésteres obtidos de gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe e misturas dos mesmos através de transesterificação; e

d) sais de metal de ácidos graxos obtidos de gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe e misturas dos mesmos através de saponificação; e

e) anidridos de ácidos graxos de gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe e misturas dos mesmos; e

f) ésteres obtidos através de esterificação de ácidos graxos originários de planta, animal e peixe com álcoois; e

g) álcoois graxos ou aldeídos obtidos como produtos de redução de ácidos graxos de gorduras de planta, óleos de planta, ceras de planta; gorduras animais, óleos animais, ceras animais; gorduras de peixe, óleos de peixe, ceras de peixe e misturas dos mesmos; e

h) gorduras e óleos de grau alimentício reciclados e gorduras, óleos e ceras obtidos através de engenharia genética; e

i) ácidos dicarboxílicos ou polióis, incluindo dióis, hidroxicetonas, hidroxialdeídos, ácidos hidroxicarboxílicos e compostos de enxofre di- ou multi-funcionais correspondentes, compostos de nitrogênio di- ou multi-funcionais correspondentes; e

j) misturas dos referidos materiais de iniciação.

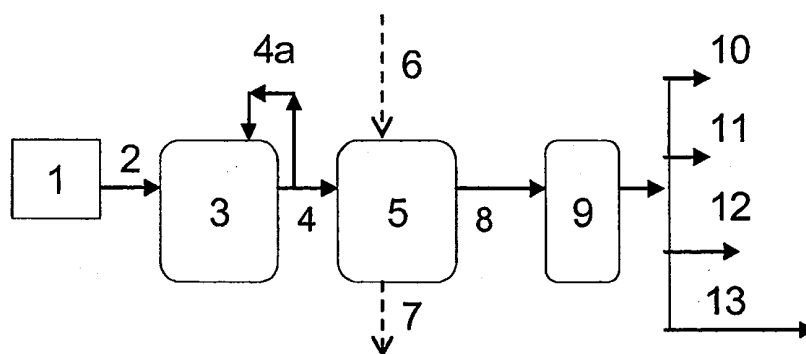


FIGURA 1

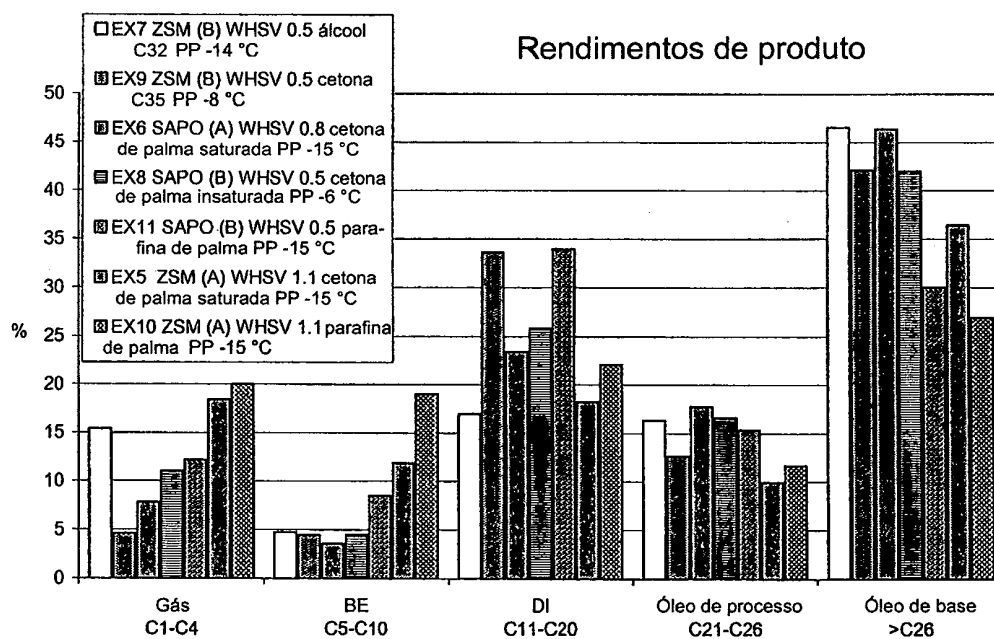


FIGURA 2

distribuição de número de carbono - produtos de 5-6 mm²/s

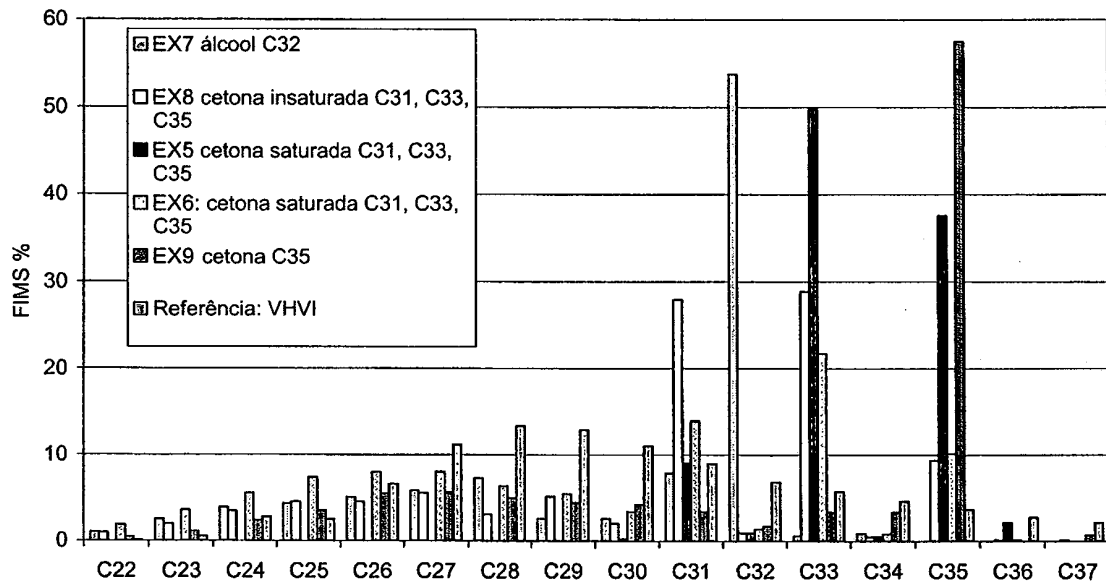


FIGURA 3

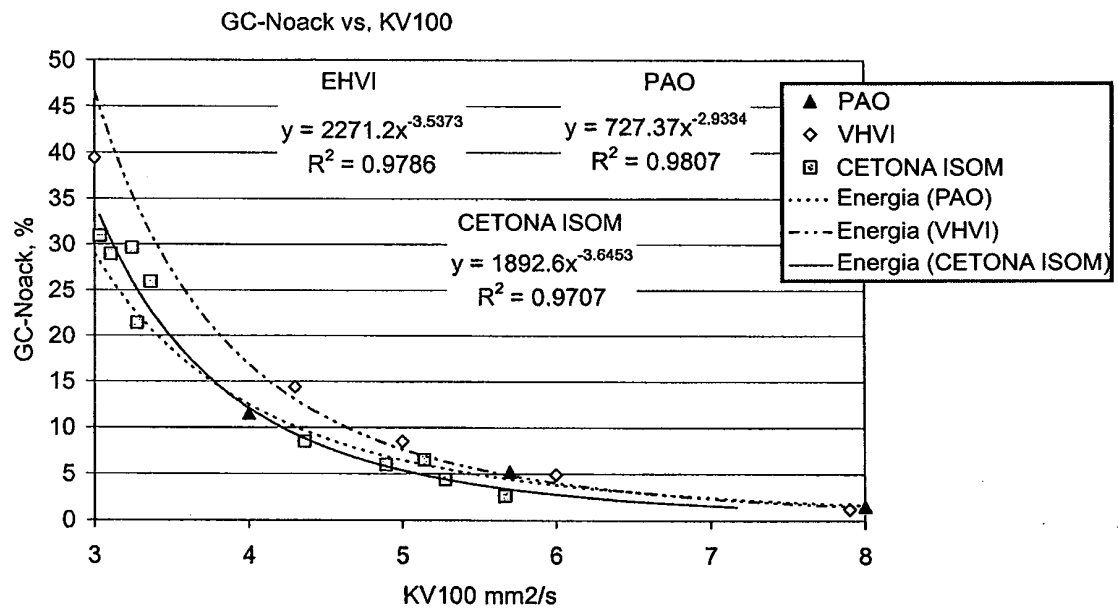


FIGURA 4

Resumo da Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE
HIDROCARBONETOS RAMIFICADOS"**.

A invenção se refere a um processo para produção de
óleos de base compreendendo as etapas onde o estoque de
5 alimentação selecionado de cetonas, aldeídos, alcoóis,
ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos e
anidridos de ácidos carboxílicos, alfa olefinas, sais de
metal de ácidos carboxílicos e compostos de enxofre
correspondentes, compostos de nitrogênio correspondentes e
10 combinações dos mesmos é submetida a uma etapa de
condensação e subsequente submetida a uma etapa
combinada de hidrodesfuncionalização e isomerização.