

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 427**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00	(2006.01) C10M 105/04	(2006.01)
C07C 2/04	(2006.01) C10M 107/10	(2006.01)
C07C 9/16	(2006.01) C10M 177/00	(2006.01)
C07C 67/08	(2006.01) C10M 107/02	(2006.01)
C07C 29/149	(2006.01) C10G 49/04	(2006.01)
C07C 1/20	(2006.01)	
C07C 1/24	(2006.01)	
C07C 5/03	(2006.01)	
C10G 49/06	(2006.01)	
C10G 50/02	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2007** **E 07765920 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016** **EP 2038375**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de aceite de base**

30 Prioridad:

14.06.2006 FI 20065404

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2016

73 Titular/es:

NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI

72 Inventor/es:

KOIVUSALMI, EIJA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 569 427 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de aceite de base

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de hidrocarburos, particularmente para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados a partir de fuentes renovables, que fabrica hidrocarburos adecuados para aceite de base y particularmente polialfaolefinas. El procedimiento comprende una etapa de preparación de olefinas, seguido por una etapa de oligomerización de olefinas y una etapa de hidrogenación.

Antecedentes de la invención

- 10 Los aceites de base se usan para la fabricación de aceites lubricantes para automóviles, tales como aceites de motor y aceites de transmisión, y para usos industriales, tales como grasas, aceites de procesos, aceites blancos y aceites para metalurgia. Los lubricantes son formulaciones de aceite de base que contienen normalmente aditivos para potenciar sus propiedades para aplicaciones específicas. Entre los aditivos más comúnmente usados en formulaciones de lubricantes están los inhibidores de la oxidación, inhibidores de la herrumbre, pasivadores de metales, agentes antidesgaste, aditivos de presión extrema, depresores del punto de fluidez, detergentes-dispersantes, agentes de mejora del índice de viscosidad, inhibidores de espuma. El aceite de base es el constituyente principal en productos lubricantes y contribuye significativamente a las propiedades del producto lubricante acabado.

- 20 Los esfuerzos para mejorar el rendimiento de lubricantes proporcionando aceites de base de hidrocarburos con propiedades técnicas mejoradas han sido el objeto del trabajo de investigación y desarrollo en la industria petrolera durante varios años. Esto es así porque las nuevas tecnologías de motores requieren lubricantes más robustos que los basados en aceites minerales convencionales. En términos de lubricante y por tanto mejora de la propiedad de aceite de base, la investigación industrial ha sido hacia fluidos que presenten viscosidades útiles a lo largo de un intervalo más amplio de temperatura, es decir, índice de viscosidad (VI) mejorado, mejora, la investigación industrial ha sido hacia fluidos que presenten viscosidades útiles a lo largo de un intervalo más amplio de temperatura, es decir, índice de viscosidad (VI) mejorado, al tiempo que también muestren lubricidad, estabilidad oxidativa y térmica y punto de fluidez igual a o mejor que el del aceite mineral. Estos lubricantes sintéticos presentan características de menor fricción y, por tanto, pueden aumentar la eficacia mecánica de diversos tipos de equipos incluyendo motores, transmisiones, engranajes de tornillos sin fin y transmisión de tracción, a lo largo de un intervalo más amplio de condiciones de funcionamiento que los lubricantes de aceite mineral convencionales.

- 30 Además de la tecnología de motores, también los estrictos requisitos medioambientales dirigen a la industria a desarrollar aceites de base más sofisticados. Se requieren aceites de base y combustibles libres de azufre con el fin de obtener el efecto completo de las nuevas y eficaces tecnologías antipolución en vehículos modernos y recortar las emisiones de óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y partículas volátiles, como también para lograr una reducción directa de dióxido de azufre en gases de escape. La Unión Europea ha decretado que estos combustibles estarán disponibles en el mercado a partir de 2005 y deben ser la única forma comercializada a partir de 2009. Los aceites de base de aceite mineral convencionales contienen azufre, nitrógeno, compuestos aromáticos, y normalmente también compuestos volátiles. Son menos adecuados para los motores nuevos y por tanto también medioambientalmente más perjudiciales que los nuevos aceites de base sin azufre ni compuestos aromáticos.

- 40 Puede asumirse que el uso de aceites de base, que se basan en materiales de partida biológicos, dará como resultado una reducción significativa en las emisiones de dióxido de carbono. Esto se debe al ciclo de carbono cerrado del aceite de base renovable. El CO₂ liberado en la atmósfera cuando se quema el aceite de base al final de su ciclo de vida o debido a la pérdida de aceite por quemado dentro del motor, se recicla por las plantas en crecimiento, que se procesan posteriormente para dar aceite de base. Como tal, el aumento del uso de aceites de base, que se basan en material biológico, representa una etapa importante para cumplir el objetivo de reducción de emisiones tal como se acordó en el Protocolo de Kyoto.

- 50 La creciente demanda de lubricantes de alto rendimiento requiere particularmente aceites de base de alta calidad. El American Petroleum Institute (API) (Instituto Americano del Petróleo) clasifica los aceites de base según las características mostradas en la tabla 1. Se usa también una clasificación similar de la Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants (o Asociación Técnica de la Industria Europea de Lubricantes, ATIEL), que contiene también el grupo VI, poliolefinas internas (PIO). En la clasificación, el término "compuestos saturados" incluye tanto compuestos parafínicos como nafténicos pero no compuestos aromáticos.

La directriz API 1509 define un material de base como: "Un material de base es un componente de lubricante que se produce por un único fabricante con las mismas especificaciones (independientemente de la fuente de alimentación o ubicación del fabricante); que cumple la misma especificación del fabricante; y que se identifica por una única

fórmula, número de identificación de producto, o ambos. Los materiales de base pueden fabricarse usando una variedad de procedimientos diferentes que incluyen pero no se limitan a destilación, refinado con disolvente, procesamiento con hidrógeno, oligomerización, esterificación y refinado adicional. El material refinado adicionalmente estará sustancialmente libre de materiales introducidos a través de la fabricación, contaminación, o uso previo". Aceite de base es el material de base o combinación de materiales de base usados en aceite autorizado por API.

Generalmente, los aceites de base lubricantes son aceites de base que tienen una viscosidad cinemática de aproximadamente 3 mm²/s o mayor a 100°C (KV100, viscosidad cinemática medida a 100°C); un punto de fluidez (PP) de aproximadamente -12°C o menos; y un índice de viscosidad (VI) de aproximadamente 120 o mayor. Los aceites del grupo III son aceites de base de índice de viscosidad muy alto (VHVI), que se fabrican a partir de petróleo mediante hidrocrackeo y desparafinado catalítico o desparafinado con disolvente. Los aceites de base del grupo III pueden fabricarse también mediante desparafinado catalítico de parafinas crudas que se originan a partir del refinado de petróleo, o mediante desparafinado catalítico de parafinas que se originan a partir de la síntesis de Fischer-Tropsch a partir de materiales de partida basados en gas natural o carbón. Los aceites de base del grupo IV son aceites de base de polialfaolefina (PAO).

Tabla 1. Clasificación de API de aceites de base

Grupo	Compuestos saturados / % en peso (norma ASTM D 007)	Azufre /% en peso (normas ASTM D 1552/D 2622/D 3120/D 4294/D 4927)	Índice de viscosidad (VI) (norma ASTM D 2270)
I	< 90 y/o	> 0,03	80 ≤ VI < 120
II	≥ 90	≤ 0,03	80 ≤ VI < 120
III	≥ 90	≤ 0,03	120 ≤ VI
IV	Todos polialfaolefinas (PAO)		
V	Todos los otros aceites de base no incluidos en los grupos I-IV		

Se han usado ácidos grasos como materiales de partida en diversas aplicaciones en la industria química, normalmente en la fabricación de productos que van desde lubricantes, polímeros, combustibles y disolventes hasta cosméticos. Los ácidos grasos se obtienen generalmente a partir de procedimientos de formación de pulpa de madera o mediante hidrólisis de triglicéridos de origen vegetal o animal. Triglicéridos que se producen de manera natural son habitualmente ésteres de glicerol y ácidos carboxílicos de número par de cadena lineal que tienen 10-26 átomos de carbono. Los ácidos grasos más comunes contienen 16, 18, 20 ó 22 átomos de carbono. Los ácidos grasos o bien pueden estar saturados o bien pueden contener uno o más enlaces insaturados. Los ácidos grasos insaturados son a menudo olefínicos que tienen dobles enlaces carbono-carbono con configuración *cis*. Los centros insaturados aparecen en posiciones preferidas en la cadena de carbono. La posición más común es ω9, como en ácido oleico (C18:1) y ácido erúico (C22:1). Los ácidos poliinsaturados tienen generalmente una disposición interrumpida por metileno de dobles enlaces *cis*-olefínicos.

Los aceites de base convencionales de origen biológico comprenden ésteres y su uso se limita a aplicaciones específicas, tales como lubricantes de compresores de refrigeración, aceites biohidráulicos y aceites para metalurgia. Como compuestos polares, los ésteres experimentan una mayor tendencia al sellado por hinchamiento que los hidrocarburos cuando se usan como aceites de motor. En aplicaciones hidráulicas, no es adecuado el uso de ésteres junto con elastómeros de tubos flexibles. Además, los ésteres usados en formulaciones de aceite de motor no pueden intercambiarse por otros ésteres sin realizar nuevas pruebas de motor. En su lugar, los aceites de base que consiste en una estructura de hidrocarburo pura son intercambiables parcialmente entre sí. Los aceites de base de éster se hidrolizan fácilmente produciendo ácidos, que corroen los sistemas de lubricación cuando se usan como aceites de motor. Además, una desventaja incluso mayor de los ésteres es que los aditivos desarrollados para aceites de base de hidrocarburos no polares no son eficaces para aceites de base de éster. Una desventaja importante adicional de los ésteres sintéticos es que son intrínsecamente más caros que los aceites de base minerales de alta calidad.

La necesidad de aceites de base de alta calidad ha conducido a la introducción de varios lubricantes sintéticos a base de polialfaolefinas producidos mediante la oligomerización de alfaolefinas (1-alquenos). Las polialfaolefinas, útiles como aceites de base sintéticos, pueden sintetizarse mediante un catalizador de Friedel-Crafts homogéneo tal como BF₃ o AlCl₃, seguido normalmente por hidrogenación para estabilizar el oligómero frente a la oxidación y degradación. En un procedimiento de producción de polialfaolefinas típico, se usa 1-deceno como material de partida. Polímeros de 1-deceno y mezclas de 1-deceno con 1-octeno y/o 1-dodeceno dan como resultado generalmente aceites de base que tienen un índice de viscosidad (VI) alto y un punto de fluidez bajo. Las polialfaolefinas son útiles como aceites de base para lubricantes, fluidos de transmisión y fluidos de transformador.

Normalmente los aceites de base de polialfaolefinas altamente saturados contienen niveles muy bajos de cicloparafinas y los aceites de base de VHVI altamente saturados contienen altos niveles de multicicloparafinas. Se

desea una determinada cantidad de monocicloparafinas en aceites de base para proporcionar una solubilidad de aditivos y compatibilidad de elastómeros adecuadas. Las multicicloparafinas son menos deseables que las monocicloparafinas debido a su peor índice de viscosidad, estabilidad frente a la oxidación más baja y volatilidad Noack aumentada.

Se preparan olefinas que tienen desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono mediante varios métodos incluyendo craqueo térmico y catalítico de fracciones de petróleo, craqueo térmico de cera de parafina, deshidrocloración de hidrocarburos parafínicos monoclorados, polimerización de olefinas de bajo peso molecular mediante el procedimiento de Ziegler, hidrogenación de ácidos grasos para dar alcoholes con deshidratación posterior de alcoholes para dar olefinas, e hidrogenación de ésteres de ácidos grasos o triglicéridos para dar parafinas con deshidrogenación posterior de parafinas para dar olefinas.

Pueden producirse alcoholes grasos a escala comercial mediante hidrogenólisis, o en otras palabras mediante hidrogenación de ésteres grasos, ácidos grasos o triglicéridos. En la ruta de éster graso, se usa la preparación de un producto intermedio de éster de cera o éster metílico intermedio. El documento US 5.608.122 da a conocer un procedimiento para preparar ésteres de cera (o ésteres grasos) y la hidrogenación posterior de ésteres de cera para dar alcoholes grasos. En la etapa de esterificación, se esterifican ácidos grasos y alcoholes grasos a una temperatura de 120 - 320°C en el exceso de alcohol graso circulante sin catalizador. El producto de éster de cera intermedio se hidrogena a 100-300°C bajo una presión de 20-40 MPa usando catalizadores de cobre-cromita convencionales o catalizadores de cobre para producir alcohol graso.

La hidrogenación directa de ácidos grasos para producir alcoholes grasos no se usa tan ampliamente debido a la necesidad de temperaturas de reacción superiores que dan como resultado rendimientos inferiores, y debido a los efectos dañinos de los ácidos grasos sobre el catalizador. En el procedimiento de hidrogenación directa de triglicéridos para dar alcoholes grasos, además de alcoholes grasos y glicerol también se obtienen propanodiol y propanol como productos de sobreproducción de glicerol. El documento US 6.683.224 enseña un procedimiento para la producción continua de alcoholes grasos mediante la hidrogenación de grasas, aceites y derivados grasos que se producen de manera natural en un reactor de lecho fijo a una temperatura de 160-320°C bajo una presión de 5-30 MPa en presencia de al menos una cantidad estequiométrica de hidrógeno. En el procedimiento tanto los grupos éster como también los dobles enlaces de carbono se hidrogenan en el catalizador que contiene cobre para formar alcoholes grasos saturados, incluso en casos en los que se usan ésteres insaturados como materia prima.

La deshidratación de alcoholes para formar olefinas es una de las reacciones catalíticas más antiguas, y numerosos óxidos son catalizadores adecuados para esta reacción. La alúmina activada es el catalizador industrial principal, siendo las condiciones típicas presión atmosférica, temperatura de 250-400°C y 1-5 m³ de líquido por h/m³ de catalizador. El documento DE 3.915.493 da a conocer un procedimiento para la deshidratación de alcoholes grasos a presión normal y a una temperatura de 280-300°C en fase de vapor. El documento WO 01/44145 describe un procedimiento de deshidratación para convertir alcoholes C4-C40 en olefinas mediante un catalizador de óxido de circonio sobre óxido de aluminio.

El documento US 4.554.397 da a conocer un procedimiento para la fabricación de olefinas lineales a partir de ésteres o ácidos grasos saturados mediante descarboxilación, usando un sistema catalítico que consiste en níquel y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en plomo, estaño y germanio. Pueden incluirse aditivos en los catalizadores mencionados anteriormente y por ejemplo pueden añadirse derivados de azufre para disminuir el poder de hidrogenación del níquel y para mejorar la selectividad para la reacción de formación de olefinas. La presencia de hidrógeno es necesaria para mantener la actividad del catalizador. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 300 - 380°C y la presión es presión atmosférica o superior. Esta reacción es aplicable particularmente a ácidos carboxílicos lineales saturados que tienen desde 6 hasta 30 átomos de carbono, como también a ésteres formados a partir de dichos ácidos y alcohol mono o polihidroxilado.

El documento US 5.597.944 da a conocer un procedimiento para producir n-olefinas por medio de deshidrogenación de n-parafinas de C5 a aproximadamente C20 mediante deshidrogenación en presencia de tamiz molecular octaédrico de óxido de manganeso como catalizador. La presencia de hidrógeno es necesaria para evitar la cocción del catalizador. Las temperaturas de reacción para la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos de n-parafina oscilan entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 750°C. Puesto que la reacción de deshidrogenación es endotérmica, debe añadirse calor de manera continua a la reacción con el fin de mantener la reacción.

Una ruta convencional para preparar 1-deceno y otras alfaolefinas lineales es por medio de oligomerización de etileno usando un catalizador de metal alquilado, que da como resultado también un amplio espectro de productos que tienen longitudes de cadena de carbono de número par. La polimerización de etileno produce habitualmente un amplio intervalo de alfaolefinas, desde 1-butenos hasta alfaolefinas 1-C20 y superiores, estando dictada la distribución de productos por el grado de polimerización. Las alfaolefinas superiores, tales como C14 o superiores, no se usan generalmente como materiales de partida para la producción de polialfaolefinas porque los polímeros resultantes tienen normalmente propiedades no deseables tales como alto punto de fluidez y alta volatilidad que los hacen inadecuados para su uso como aceites de base de alto rendimiento.

El documento US 4.218.330 presenta un procedimiento para oligomerizar olefinas superiores tales como C12-C18 con catalizadores catiónicos homogéneos, tales como trifluoruro de boro, para formar productos lubricantes. Los procedimientos de polialfaolefinas que usan catalizadores homogéneos incluyen siempre una etapa de separación del catalizador complicada y tediosa.

- 5 El documento US 3.322.848 da a conocer un método de fabricación de aceites lubricantes a partir de alfaolefinas C10-C18 usando un agente catalítico microporoso preparado mediante intercambio de base de un silicato de aluminio y metal alcalino cristalino que tiene aberturas de poro uniformes de 6 a 15 unidades Ångström por un compuesto de metal ionizable, tal como metales de tierras raras. Este procedimiento dio como resultado
10 generalmente bajos rendimientos de lubricante y cantidades significativas de formación de coque. Además, los productos preparados a partir de 1-dodeceno o 1-tetradeceno tenían puntos de fluidez relativamente altos.

El documento US 5.453.556 proporciona un procedimiento de oligomerización en el que se usa un catalizador que comprende un sólido ácido que comprende un óxido de metal del grupo IVB, tal como circonia, modificado con un oxianión de un metal del grupo VIB, tal como tungsteno. Se pone en contacto una materia prima de alfaolefina C6 - C20 con el catalizador de oligomerización a una temperatura de reacción de entre 20°C y 250°C.

- 15 El documento US 6.703.356 da a conocer la conversión de olefinas superiores usando catalizadores de zeolita cristalina de alta actividad con estructuras ampliamente abiertas y que tienen alta actividad para la polimerización. Además, también pueden usarse catalizadores de óxidos mixtos, tales como WO₃/ZrO₂, y catalizadores de arcillas ácidas. Las poliolefinas producidas según los procedimientos tienen características de baja viscosidad, volatilidad y punto de fluidez en comparación con polialfaolefinas convencionales formadas a partir de olefinas C8 - C12.

- 20 XP00265635 (n.º de registro de base de datos Reaxys ID 2439954, ID 1818013, ID 4386582, ID 79163) y XP002654636 (n.º de registro de base de datos Reaxys ID 1705604, ID 2354144, ID 1705603, ID1817390) dan a conocer poliolefinas ramificadas que tienen un número de carbonos de entre 26 y 52 y características de las mismas.

- 25 Whitmore, F.C., *et al.* en J. Am. Chem. Soc. 64 (1942), n.º 8, págs. 1801-3 dan a conocer hidrocarburos ramificados que contienen más de 20 átomos de carbono que comprenden diferentes tipos de sustituyentes en la posición 11 y preparaciones de los mismos.

Wasserchied, P., *et al.* en "Synthesis of Synthetic Lubricants by Trimerization of 1-Decene y 1-Dodecene with homogeneous Chromium Catalysts" vol. 343, n.º 8 (2001), págs. 814-818 dan a conocer la oligomerización de olefinas para dar poliolefinas y la hidrogenación de los oligómeros.

- 30 Robson J.N., *et al.* en Tetrahedron Lett. 29 (1988) n.º 31, págs. 3837-3840 dan a conocer la deshidratación de alcoholes grasos para dar alfaolefinas y la posterior oligomerización e hidrogenación de las mismas.

- Choo, Y., *et al.* en J. Am. Oil Chem. Soc., 73 (1996) n.º 3, págs. 333-6 dan a conocer una reacción de metátesis de olefinas para producir 9-octadeceno. Esta reacción es una reacción de autometátesis de ésteres de ácidos carboxílicos monoinsaturados en presencia de un catalizador y disolvente adecuados. El esquema de reacción tiene
35 dos etapas de procedimiento diferentes: en primer lugar, o bien se transesterifica aceite de palma en bruto con etanol o bien se esterifica directamente ácido oleico con etanol para producir oleato de etilo. En segundo lugar, los oleatos de etilo producidos se someten a reacción de autometátesis para producir 9-octadeceno y 9-octadecenodiotato de dietilo.

- 40 Meshcheryakov, A. P., *et al.* En N.D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry, n.º 12 (1961) págs. 2055-9 dan a conocer la síntesis catalítica de isoparafinas C20-C36 de alta densidad.

Streiwieser, A., en Introduction to Organic Chemistry, 1981, Collier Macmillan, EE.UU., da a conocer en general las reacciones de esterificación de ácidos grasos con alcohol graso para dar ésteres, la hidrogenación de ésteres para dar alcoholes grasos, la deshidratación de alcoholes grasos para dar alfaolefinas, la oligomerización de alfaolefinas y la hidrogenación de oligómeros para dar hidrocarburos saturados.

- 45 Basándose en lo anterior, puede observarse que existe la necesidad de un procedimiento alternativo nuevo para la preparación de hidrocarburos saturados y ramificados a partir de fuentes renovables adecuados como aceite de base de alta calidad.

Objeto de la invención

- 50 Un objeto de la invención es un procedimiento alternativo para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados a partir de fuentes renovables.

Un objeto adicional de la invención es un procedimiento alternativo para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados adecuados para aceites de base del grupo IV.

Un objeto todavía adicional de la invención es un procedimiento alternativo para la fabricación de polialfaolefinas.

Los rasgos característicos del procedimiento según la invención son los siguientes:

- 5 En la primera etapa se esterifica materia prima que comprende al menos un ácido graso en exceso molar 1-2 de alcohol graso que tiene un número total de carbonos de 8 a 26 se esterifica con al menos un alcohol graso sin ningún catalizador para formar ésteres a una temperatura de 120-320°C y bajo una presión de 0-0,1 MPa, y

- 10 en la segunda etapa los ésteres obtenidos se hidrogenan para dar alcoholes grasos en presencia de un catalizador seleccionado de catalizadores de cobre y catalizadores de cobre-cromita e hidrógeno a una temperatura de 100-350°C y bajo una presión de 10-40 MPa, y

en la tercera etapa los alcoholes grasos obtenidos se deshidratan para dar alfaolefinas en presencia de un catalizador seleccionado de alúmina activada, gamma-alúmina, teta-alúmina y catalizadores que comprenden óxido de circonio sobre óxido de aluminio a una temperatura de 250-400°C y bajo una presión de 0-10 MPa, y

- 15 en la cuarta etapa las alfaolefinas se someten a oligomerización para dar oligómeros en presencia de un catalizador de oligomerización que comprende a catalizador homogéneo o heterogéneo a una temperatura de 25-300°C y bajo una presión de 0,01-10 MPa, y

en la quinta etapa los oligómeros se hidrogenan en un reactor de hidrogenación discontinuo usando métodos de hidrogenación convencionales en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 25-400°C y bajo una presión de 0,01-10 MPa.

- 20 Sumario de la invención

- 25 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados, que son adecuados para aceites de base o componentes de aceite de base. Según la presente invención, se ha descubierto un nuevo procedimiento alternativo para producir polialfaolefinas a partir de olefinas, y particularmente a partir de alfaolefinas obtenidas a partir de ácidos grasos superiores, tales como C12 y superiores. Las olefinas se usan en este procedimiento como productos intermedios para la fabricación de oligómeros, aliviando de ese modo la demanda de 1-deceno de alto precio y otras olefinas a base de gas sintéticas o de petróleo como materia prima. En una realización preferida, el procedimiento de la invención utiliza materiales de partida renovables para la fuente de producción de olefinas y catalizadores microporosos o mesoporosos ácidos heterogéneos para oligomerizar estas olefinas. Adecuadamente, la materia prima comprende ácidos grasos obtenidos a partir de fuentes renovables, tales como grasas y aceites de plantas, vegetales, animales y de pescado. Los oligómeros resultantes tienen excelentes características de punto de fluidez, volatilidad y viscosidad y propiedades de solubilidad de aditivos.

- 35 El procedimiento según la invención comprende las etapas en las que, en la primera etapa, una materia prima que comprende ácidos grasos se transforma en ésteres, en la segunda etapa los ésteres se transforman en alcoholes grasos, en la tercera etapa los alcoholes grasos se convierten a su vez en alfaolefinas, en la cuarta etapa las alfaolefinas obtenidas se convierten en hidrocarburos ramificados poniéndolos en contacto con un catalizador de oligomerización o bien homogéneo o bien heterogéneo, y en la quinta etapa los oligómeros obtenidos se hidrogenan para producir aceites de base o componentes de aceite de base térmicamente estables.

Se obtiene un producto de hidrocarburo de alta calidad con buenas propiedades a baja temperatura y alto índice de viscosidad empleando materia prima que comprende heteroátomos de origen biológico.

- 40 En la figura 1 adjunta se presenta una realización preferible del procedimiento según la invención.

Figura 1.

- 45 En la figura 1 la alimentación 1 de ácido graso calentado entra junto con un exceso molar de 1 - 2 de alcohol 21 graso recirculado en un reactor 10 de esterificación para formar un éster 11 de cera. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y una temperatura de 150-250°C sin catalizador. El agua 12 liberada en la reacción se saca pulverizando gas 2 inerte, tal como nitrógeno. El éster 11 de cera e hidrógeno 3 se cargan en el reactor 20 de hidrogenación, en donde los ésteres se hidrogenan para dar alcoholes 21 grasos. La reacción de hidrogenación se lleva a cabo a una presión de 20-30 MPa y una temperatura de 150-250°C con catalizador de cobre-cromita. El producto de descarga del reactor se enfría (no presentado en la figura) y se separa en hidrógeno 3 recirculado y alcohol 21 graso en bruto líquido. Parte del alcohol 21 graso se dirige al reactor 30 de deshidratación para el procesamiento para dar alfaolefinas 31 y parte del alcohol 21 graso se recircula al reactor 10 de esterificación. La

reacción de deshidratación se lleva a cabo a presión atmosférica y una temperatura de 280-330°C con catalizador de óxido de circonio sobre gamma-alúmina. Las alfaolefinas 31 se cargan en el reactor 40 de oligomerización, en donde se oligomerizan. La reacción se lleva a cabo bajo una presión de desde 0,01 hasta 2 MPa y una temperatura de 50-200°C. La presión requerida puede mantenerse mediante presurización de gas 2 inerte, preferiblemente nitrógeno.

5 Los catalizadores en la oligomerización son preferiblemente materiales mesoporosos, zeolitas o mezclas de los mismos. Se retiran los monómeros 41 sin reaccionar de la mezcla de oligómeros y se recirculan al reactor 40 de oligomerización. Tras retirar los monómeros, la mezcla 42 de polialfaolefinas se compone de dímeros, trímeros, tetrámeros y otros oligómeros superiores. La mezcla 42 de polialfaolefinas e hidrógeno 3 se carga en el reactor 50

10 de hidrogenación y la mezcla 42 de polialfaolefinas se hidrogena en presencia de catalizador de hidrogenación, tal como catalizador de paladio sobre carbono, o catalizador de níquel sobre Kieselguhr. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 150-200°C y una presión de hidrógeno de 1 - 3 MPa. El producto 51 de polialfaolefina hidrogenada se carga en la unidad 60 de destilación y puede destilarse para dar fracciones que consisten principalmente en dímeros 61, trímeros 62 y/u oligómeros 63 superiores.

Definiciones

- 15 Ácidos grasos significa ácidos carboxílicos obtenidos a partir de material de partida biológico. El número de carbonos de dichos ácidos grasos es mayor de C1, preferiblemente al menos C4. El aceite de base saturado o componentes de aceite de base comprende hidrocarburos saturados. Los hidrocarburos saturados comprenden compuestos parafínicos o nafténicos pero no aromáticos. Los compuestos parafínicos pueden ser compuestos ramificados o lineales. Los compuestos nafténicos son hidrocarburos saturados cíclicos, también conocidos como
- 20 cicloparafinas. Los compuestos nafténicos pueden contener una estructura de anillo (monocicloparafinas) o dos anillos (dicroloparafinas) o varios anillos (multicicloparafinas).

- Las olefinas se definen en el presente documento como una clase de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen uno o más dobles enlaces. Estas olefinas pueden ser olefinas de cadena lineal u olefinas de cadena ramificada. Las olefinas pueden ser alfaolefinas, olefinas internas, vinilidenolefinas, o mezclas de las mismas. Las olefinas
- 25 fabricadas según la presente invención son preferiblemente alfaolefinas obtenidas a partir de materiales de partida biológicos.

La amplitud del intervalo de número de carbonos significa en el presente documento la diferencia entre el número de carbonos de la molécula más grande y la más pequeña, más uno.

Descripción detallada de la invención

- 30 Se encontró sorprendentemente que pueden obtenerse hidrocarburos saturados y ramificados, adecuados como aceites de base o componentes de aceite de base a partir de materias primas que contienen heteroátomos que se originan a partir de fuentes renovables mediante reformación estructural de los compuestos de materia prima para dar compuestos olefínicos, seguido por oligomerización.

- Se proporciona un procedimiento novedoso que produce hidrocarburos de polialfaolefina saturados y ramificados que se originan a partir de olefinas obtenidas a partir de ácidos grasos, preferiblemente a partir de ácidos grasos superiores, tales como al menos ácidos grasos C12. Preferiblemente, la materia prima se convierte en alcoholes grasos con una longitud de cadena según el número de carbonos de la materia prima de ácidos grasos, y se deshidrata adicionalmente para dar alfaolefinas. Preferiblemente se usan materiales de partida renovables de origen biológico para la fuente de producción de olefinas. Las alfaolefinas se oligomerizan y se hidrogenan para producir
- 40 aceites de base de hidrocarburos ramificados, en los que la oligomerización de olefinas se lleva a cabo en presencia de un catalizador de oligomerización homogéneo o heterogéneo. Preferiblemente, se usan catalizadores microporosos o mesoporosos ácidos heterogéneos. Las polialfaolefinas resultantes tienen excelentes características de punto de fluidez, volatilidad y viscosidad y propiedades de solubilidad de aditivos.

- El procedimiento según la invención comprende las etapas en la que, en la primera etapa se esterifica materia prima que comprende al menos un ácido carboxílico, preferiblemente se esterifica ácido graso con al menos un alcohol graso, en la segunda etapa los ésteres obtenidos se hidrogenan para dar alcoholes grasos, en la tercera etapa los alcoholes grasos se deshidratan a su vez para dar alfaolefinas, en la cuarta etapa las alfaolefinas obtenidas se oligomerizan para dar hidrocarburos ramificados poniéndolos en contacto con un catalizador de oligomerización o bien homogéneo o bien heterogéneo, y en la quinta etapa los oligómeros producidos se hidrogenan para producir
- 50 aceites de base o componentes de aceite de base térmicamente estables, particularmente polialfaolefinas.

Materia prima

La materia prima comprende al menos un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos. La materia prima se origina preferiblemente a partir de materiales de partida biológicos tales como grasas y aceites de plantas, vegetales, animales y de pescado, que también pueden originarse a partir de grasas y aceites alimentarios usados y reciclados

y combinaciones de los mismos. El material de partida biológico puede tratarse usando cualquier método de tratamiento previo o purificación bien conocido en la técnica para obtener ácidos grasos útiles como la materia prima, tal como hidrólisis a través de fraccionamiento, destilación y separación de grasas a alta presión.

Los ácidos grasos útiles como materia prima tienen un número total de carbonos de 8 a 26, preferiblemente de 12 a 20 y de manera particularmente preferible de 12 a 18. Pueden usarse ácidos grasos tanto saturados como insaturados. Estos ácidos grasos pueden ser ácidos grasos de cadena lineal o de cadena ramificada. Los oligómeros pueden prepararse a partir de un único ácido graso o a partir de mezclas de dos o más ácidos grasos. Por ejemplo, el ácido graso C16 por sí mismo es un material de partida adecuado, como también mezclas de ácidos grasos C14, C16, C18 y/o C12 a C18 en cualquier proporción. Generalmente, los dímeros producidos a partir de los ácidos grasos más pequeños, que tienen más de 26 átomos de carbono son productos de oligomerización preferidos y presentan buenas características de volatilidad y viscosidad. El número de carbonos del producto de dímero es preferiblemente de entre 16 y 52, de manera particularmente preferible de entre 26 y 50.

Procedimiento

El procedimiento según la invención comprende cinco etapas. En la primera etapa del procedimiento una materia prima que comprende al menos un ácido graso se calienta y se esterifica junto con un exceso molar de 1 - 2 de alcohol graso recirculado que tiene un número total de carbonos de 8 a 26, preferiblemente de desde 12 hasta 20, obtenido a partir de la etapa de hidrogenación posterior en un sistema de reactor para formar un éster de cera. La esterificación tiene lugar bajo una presión de 0-0,1 MPa sin un catalizador, a una temperatura de 120-320°C, preferiblemente 150-250°C. El agua liberada en la reacción de esterificación se saca pulverizando gas inerte, tal como nitrógeno.

En la segunda etapa el éster de cera obtenido en la primera etapa se hidrogena en un reactor de hidrogenación de lecho fijo o discontinuo en presencia de un catalizador seleccionado de catalizadores de cobre y catalizadores de cobre-cromita e hidrógeno a una temperatura de 100-350°C, preferiblemente 150-250°C y bajo una presión de 10-40 MPa, preferiblemente 20-30 MPa, para obtener alcoholes grasos. El producto de descarga del reactor se enfría y se separa para dar hidrógeno recirculado y alcohol graso en bruto líquido. Parte del alcohol graso se recircula a la etapa de reacción de esterificación previa.

En la tercera etapa se producen alfaolefinas a partir de los alcoholes grasos obtenidos mediante una reacción de deshidratación endotérmica. Los alcoholes grasos obtenidos en la segunda etapa se deshidratan para dar alfaolefinas en un reactor bajo una presión de 0-10, preferiblemente 0,01-0,5 MPa y a una temperatura de 250-400°C, preferiblemente 280-330°C en presencia de un catalizador seleccionado de catalizadores de alúmina activada, catalizadores de gamma-alúmina, catalizadores de teta-alúmina y catalizadores que comprenden óxido de circonio sobre óxido de aluminio. Preferiblemente el catalizador es óxido de circonio sobre gamma-alúmina. Los catalizadores de alúmina pueden comprender adicionalmente metales alcalinos o metales alcalinotérreos con el fin de aumentar el rendimiento de alfaolefina. El reactor de deshidratación es o bien un reactor discontinuo o bien un reactor de lecho fijo, preferiblemente un reactor de lecho fijo. En el reactor de lecho fijo, la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) es de 0,5-5 m³ de líquido por h/m³ de catalizador, preferiblemente 0,5-2 h⁻¹. El producto de la tercera etapa es principalmente alfaolefina con el número de carbonos según la distribución de longitud de cadena de la materia prima de alcohol graso.

En la cuarta etapa las alfaolefinas obtenidas en la tercera etapa se oligomerizan en un reactor a una temperatura de reacción de 25-300°C y preferiblemente 50-200°C y bajo una presión de desde 0,01 hasta 10 MPa, preferiblemente desde 0,01 hasta 2 MPa en presencia de un catalizador de oligomerización que comprende un catalizador homogéneo o heterogéneo. La presión requerida puede mantenerse mediante presurización con gas inerte, preferiblemente con nitrógeno. Temperaturas de oligomerización superiores producen normalmente los productos de oligómero de viscosidad inferior mientras que temperaturas inferiores tienden a producir los productos de viscosidad superior. Por tanto, la viscosidad del producto de oligómero dependerá de la temperatura usada en el procedimiento de oligomerización.

La reacción de oligomerización puede llevarse a cabo en un reactor de suspensión con el catalizador variando la carga desde el 0,1 hasta el 15% en peso de la mezcla de reacción. Una carga de catalizador inferior puede provocar tiempos de reacción más largos y una carga de catalizador superior puede ser inviable económicamente, provocando el taponamiento del filtro durante la etapa de retirada del catalizador. Preferiblemente, la carga de catalizador es del 0,2% en peso al 10% en peso. Tiempos de reacción típicos son de desde 0,5 hasta 100 horas, preferiblemente desde 1 hasta 50 horas en un reactor discontinuo. El tiempo de reacción depende de la temperatura y la cantidad de catalizador usada en el procedimiento. Generalmente, temperaturas de reacción superiores y una carga de catalizador superior promueven velocidades de reacción más rápida. Al final de la ejecución, el producto se aísla mediante filtración para retirar el catalizador.

La reacción de oligomerización puede llevarse a cabo también en un reactor de lecho fijo en donde el catalizador está en una forma de gránulo o extruida y empaquetado en un reactor tubular calentado hasta una temperatura

deseable. En una operación de tipo lecho fijo, la alimentación puede introducirse a desde 0,1 g/g de catalizador/h hasta 20 g/g de catalizador/h. Velocidades preferidas son de desde 0,2 g/g de catalizador/h hasta 10 g/g de catalizador/h. Además, el catalizador usado puede reutilizarse. Si el catalizador está envejecido, por ejemplo, mediante formación de coque durante la reacción, puede regenerarse mediante tratamiento térmico en aire o en nitrógeno a 500°C o superior.

El catalizador heterogéneo comprende material de catalizador microporoso o mesoporoso ácido adecuado para la oligomerización de olefinas. Preferiblemente el material de catalizador se selecciona de materiales mesoporosos, zeolitas y mezclas de los mismos, de manera particularmente preferible materiales mesoporosos.

Los materiales microporosos pueden ser zeolitas que tienen los poros por encima de 0,5 nm de diámetro, que tienen un área de superficie específica de entre 200-600 m²/g. Los ejemplos de zeolitas útiles en la presente invención incluyen ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20, ZSM-38, ZSM-50, mordenita, zeolita Y y zeolita beta. Preferiblemente, las zeolitas son zeolitas de poro grande, zeolitas particularmente preferibles en el grupo de zeolitas de poro grande son zeolitas Y o beta. Además, también pueden usarse en la presente invención zeolitas estratificadas con aberturas de poro formadas por anillos de oxígeno de 10 miembros. Los ejemplos de tales zeolitas incluyen MCM-36, MCM-22, MCM-49 y MCM-56.

Los materiales de catalizador mesoporoso pueden ser materiales amorfos con mesoporos uniformes, dispuestos regularmente (de 2 nm a 50 nm de diámetro). Los materiales de catalizador mesoporoso también pueden tener una estructura mesoporosa irregular. Tienen un área de superficie específica por encima de 300 m²/g. Un ejemplo de los materiales mesoporosos ácidos con mesoporos dispuestos regularmente que puede usarse en la presente invención incluye MCM-41. Un ejemplo de los materiales mesoporosos ácidos con mesoporos irregulares incluye sílice-alúmina amorfa. El material mesoporoso puede ser también arcilla ácida. Un ejemplo de arcilla ácida es montmorillonita de calcio.

Los catalizadores están normalmente en forma protonada. Los catalizadores pueden convertirse en la forma protonada mediante diversos métodos convencionales como intercambio iónico con amonio y calcinación o lavado con ácido. Los catalizadores pueden comprender también un portador para aumentar la estabilidad mecánica y conformabilidad de los materiales. El portador es normalmente un óxido inorgánico como alúmina o sílice, preferiblemente el portador es alúmina.

También pueden usarse catalizadores catiónicos homogéneos, tales como BF₃ o AlCl₃ en la oligomerización de alfaolefinas, a temperaturas de -10-150°C, preferiblemente 40-80°C. Es preferible usar un catalizador sólido y regenerable, que pueda separarse fácilmente del producto y regenerarse para su reutilización.

Los monómeros sin reaccionar se retiran normalmente de la mezcla de oligómeros, adecuadamente mediante destilación y pueden recircularse o reutilizarse en la etapa de oligomerización. Tras retirar los monómeros, por ejemplo mediante separación, la mezcla de oligómeros comprende dímeros, trímeros, tetrámeros y otros oligómeros superiores de la olefina o mezcla de olefinas de partida. Dependiendo de la aplicación deseada de las polialfaolefinas, pueden preferirse determinadas polialfaolefinas, tales como dímeros y pueden aislarse a través de destilación. En este caso el producto comprende principalmente el producto de dímero. En las condiciones de oligomerización, casi todos los monómeros de la alimentación se convierten en compuestos de monómeros ramificados, que tras la hidrogenación posterior pueden usarse como componentes de combustible diesel, proporcionando así más valor económico al procedimiento de la invención.

En la quinta etapa los oligómeros obtenidos en la cuarta etapa se hidrogenan en un reactor de hidrogenación discontinuo usando métodos de hidrogenación convencionales, en presencia de catalizador de hidrogenación tal como catalizadores de paladio sobre carbono, catalizadores de níquel sobre Kieselguhr, u otros catalizadores de hidroacabado conocidos. Las condiciones de hidrogenación incluyen temperaturas de desde 25°C hasta 400°C. Preferiblemente se usan catalizadores de níquel sobre Kieselguhr a temperaturas de desde 150°C hasta 200°C y catalizador de paladio sobre carbono a temperaturas de desde 100°C hasta 200°C. En ambos casos se aplica presión de hidrógeno de 0,01 a 10 MPa, preferiblemente de 1-3 MPa.

El producto

El procedimiento según la presente invención proporciona un producto, en el que la estructura química del dímero hidrogenado es:

R'-CH(R_a)-CH(R_b)-R'', en la que cada uno de R', R'', R_a y R_b es un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 28 átomos de carbono, normalmente desde 1 hasta 16 átomos de carbono. El grupo alquilo puede ser o bien lineal o bien ramificado. Preferiblemente el número total de carbonos del producto oscila entre 16 y 52, de manera particularmente preferible entre 26 y 50.

Un experto en la técnica reconocerá que el número total de carbonos en el dímero o codímero será dos veces el número de átomos de carbono en el monómero o los monómeros de partida o su suma.

Para comparación, los procedimientos del estado de la técnica proporcionan productos oligoméricos, en los que la estructura química del dímero hidrogenado es o bien:

5 A) $R'-CH(CH_3)-R''$ cuando se produce mediante oligomerización catiónica usando un mecanismo de carbocationes tradicional, en la que R' y R'' es un grupo alquilo que tiene desde 7 hasta 27 átomos de carbono (documento US 4.282.392); o bien

10 B) $R'-CH(R_a)-(CH_2)_z-CH(R_b)-R''$ cuando se obtiene mediante catalizador ácido cristalino, en la que cada uno de R' , R'' , R_a y R_b es un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 28 átomos de carbono, normalmente desde 1 hasta 16 átomos de carbono; y z es un número entero desde 1 hasta 10 (documento US 6.703.356).

La estructura A) tiene un alto punto de fluidez si se usan monómeros de número de carbonos de 12 o por encima. La estructura B) está más ramificada, y el punto de fluidez es por tanto inferior.

15 En el procedimiento según la presente invención el catalizador de oligomerización sólido, ácido efectúa la isomerización de dobles enlaces de la alimentación de alfaolefina para formar una clase de olefinas internas. En la oligomerización las olefinas internas formadas forman la estructura ramificada beneficiosa, que a su vez conduce a un bajo punto de fluidez. Además, se forman algunas estructuras monocicloparafínicas así como estructuras de cadena ramificada.

Se obtiene un producto de polialfaolefina líquido oligomérico que contiene dímeros y/o codímeros de más del 50% en peso, y preferiblemente más del 80% en peso.

20 El producto de polialfaolefina líquido oligomérico puede comprender también oligómeros superiores (o cooligómeros) tales como trímeros de las olefinas de partida, normalmente del 10 al 30% en peso de trímeros y del 0 al 10% en peso de tetrámeros o superior.

25 El producto líquido oligomérico comprende preferiblemente hidrocarburos C26-C50 y tiene un punto de fluidez por debajo de -15°C . El índice de viscosidad del producto es superior a 120. Particularmente, los productos de oligómero con altos contenidos en dímero y/o trímero tienen normalmente bajas viscosidades y pueden usarse en formulaciones para lubricantes de motor de grado amplio.

Por otro lado, los productos de oligómero con altos contenidos en tetrámero y/o pentámero tienen normalmente una viscosidad superior y pueden usarse en aceites industriales así como en aceites de motor.

30 La distribución de los hidrocarburos saturados, tales como n-parafinas, isoparafinas y cicloparafinas en aceites de base de esta invención se determina mediante espectroscopía de masas de ionización de campo (FI-EM). La FI-EM clasifica hidrocarburos saturados según sus átomos de carbono e hidrógeno en los siguientes grupos:

1	$C(n).H(2n+2)$	PARAFINAS
2	$C(n).H(2n)$	MONOCICLOPARAFINAS
3	$C(n).H(2n-2)$	DICICLOPARAFINAS
4	$C(n).H(2n-4)$	TRICICLOPARAFINAS
5	$C(n).H(2n-6)$	TETRACICLOPARAFINAS
6	$C(n).H(2n-8)$	PENTACICLOPARAFINAS

35 El producto comprende suficientes monocicloparafinas y ramificación para producir puntos de turbidez y fluidez bajos, pero también suficiente carácter parafínico lineal para mantener un índice de viscosidad relativamente alto. El producto puede usarse también como aceite de base no convencional, que tiene índices de viscosidad mucho más altos que los usados comúnmente en la industria.

Los oligómeros presentan índices de viscosidad excelentes de más de 120, más preferiblemente de más de 130 (norma ASTM D445). Normalmente, el índice de viscosidad oscila entre 120 y 140.

Normalmente, los oligómeros tienen viscosidades a 100°C (norma ASTM D445) que oscilan entre $3\text{ mm}^2/\text{s}$ y $10\text{ mm}^2/\text{s}$, más preferiblemente entre $4\text{ mm}^2/\text{s}$ y $8\text{ mm}^2/\text{s}$.

40 Tal como se demuestra en la tabla 2 y en los ejemplos, los oligómeros también mantienen una baja volatilidad en comparación con los oligómeros del estado de la técnica en el mismo intervalo de viscosidad. Normalmente, las polialfaolefinas del estado de la técnica tienen una volatilidad Noack que oscila entre el 2 y el 25% en peso. La

volatilidad está vinculada a la viscosidad cinemática: cuando menor es la viscosidad mayor es la volatilidad. El oligómero obtenido mediante el presente procedimiento tiene normalmente una volatilidad Noack de menos del 15% en peso, más preferiblemente menos del 10% en peso.

5 El producto de hidrocarburo ramificado, saturado obtenido contiene parafinas de más del 80% en volumen, normalmente de más del 99% en volumen.

El producto de hidrocarburo ramificado, saturado obtenido contiene cicloparafinas, es decir naftenos: normalmente mononaftenos, aproximadamente el 10 - 40% en peso, y dinaftenos, el 1-10% en peso, preferiblemente los naftenos no son multicicloparafinas.

10 El producto de hidrocarburo ramificado, saturado contiene compuestos aromáticos de menos del 1% en volumen, normalmente de menos del 0,2% en volumen según el método IP-391.

El aceite de base o componente de aceite de base fabricado a partir de fuentes renovables contienen isótopo ^{14}C , que puede usarse como evidencia del origen biológico del aceite de base. El contenido en ^{14}C típico del producto de hidrocarburo ramificado, saturado es del 100%, basándose en el contenido en radiocarbono en comparación con el contenido en radiocarbono del aire en el año 1950.

15 Mediante la selección cuidadosa del material de partida, las condiciones de reacción y los catalizadores, pueden controlarse las propiedades de los oligómeros resultantes. También es preferible ajustar el tamaño molecular de las olefinas intermedias de un modo que los dímeros más ligeros tengan más de 26 átomos de carbono en el producto final. El tamaño de las olefinas intermedias también tiene influencia en la viscosidad cinemática de los dímeros, trímeros y etc. oligomerizados. Los monómeros de número de carbonos superior tienden a oligomerizarse para dar
20 productos de viscosidad superior y los monómeros de número de carbonos bajo para dar productos de baja viscosidad.

El producto resultante comprende hidrocarburos en la gama de material de base de lubricación, que de manera opcional pueden procesarse adicionalmente. El producto puede combinarse con diversos aditivos conocidos en la técnica para proporcionar una composición de aceite lubricante terminada. Los oligómeros hidrogenados pueden
25 usarse como el único material de base o combinados con otros materiales de base. Los oligómeros hidrogenados resultantes pueden usarse en fluidos funcionales de alto rendimiento tales como lubricantes de cárter de automóviles, diversos lubricantes de motor y como lubricantes industriales.

Ventajas

30 El procedimiento según la invención tiene varias ventajas. Con el procedimiento, se obtiene un producto de hidrocarburo ramificado, saturado adecuado para aceite de base a partir de fuentes renovables, que puede determinarse a partir de su contenido en isótopo ^{14}C . Tales aceites de base que se originan a partir de material biológico tienen beneficios medioambientales significativos en cuanto a disminución del impacto de calentamiento global, reducción de emisiones y un impacto positivo sobre la agricultura.

35 Una tendencia importante en el uso de aceite de motor para turismos es la prolongación de los intervalos de cambio de aceite. Por tanto, existe una necesidad de PAO de baja viscosidad que presenten una baja volatilidad Noack con el fin de disminuir la pérdida de aceite de motor durante el uso. En los procedimientos según el estado de la técnica, se oligomerizan 1-deceno o 1-dodeceno o sus mezclas, seguido por destilación de la mezcla de reacción para retirar especies monoméricas y diméricas sin reaccionar. El producto resultante se hidrogena entonces para saturar los oligómeros y se obtiene un producto hidrogenado que tiene una viscosidad de $5\text{ mm}^2/\text{s}$. El producto se destila para
40 proporcionar PAO de grados de viscosidad variables. La PAO de $4\text{ mm}^2/\text{s}$ está compuesta principalmente por trímeros y tetrámeros, mientras que el producto de $6\text{ mm}^2/\text{s}$ está compuesto por trímeros, tetrámeros y pentámeros.

Las propiedades de un grado particular de PAO dependen en gran medida de la alfaolefina usada para preparar ese producto. Los productos típicos consisten en PAO 2, PAO 4, PAO 6 y PAO 8 basadas en alfaolefinas C_{10} , y PAO 2,5, PAO 5, PAO 7 y PAO 9 basadas en alfaolefinas C_{12} . En general, un número de carbonos superior de la alfaolefina
45 da como resultado una volatilidad Noack inferior y un punto de fluidez superior del producto. Las PAO que tienen una viscosidad de $4\text{ mm}^2/\text{s}$ se preparan normalmente a partir de 1-deceno y tienen una volatilidad Noack del 13-14% y punto de fluidez de $<-60^\circ\text{C}$. Las PAO que tienen una viscosidad de $6\text{ mm}^2/\text{s}$ se preparan normalmente a partir de 1-deceno o una mezcla de α -olefinas y tienen una volatilidad Noack del 7,0% y un punto de fluidez de -60°C .

50 Tal como se muestra en la tabla 2 a continuación, las PAO obtenidas tienen volatilidades Noack inferiores o iguales en comparación con las PAO producidas según las técnicas conocidas. Además, pueden lograrse aceites de base con una baja viscosidad cinemática de $4\text{ mm}^2/\text{s}$ mediante el procedimiento de la invención, mientras que mediante los procedimientos conocidos pueden producirse oligómeros de PAO de $5\text{ mm}^2/\text{s}$ a partir de alfaolefinas C_{16} y pueden producirse oligómeros de PIO de $4\text{ mm}^2/\text{s}$ a partir de olefinas internas C_{16} .

Tabla 2. Propiedades típicas de aceites de base del grupo IV y el grupo VI

Aceite de base	% de alimentación* y número de C**	KV100 mm ² /s	VI	volatilidad Noack, % en peso	Punto de fluidez, °C
Referencia 1	100 C10	3,9	124	13,0	-73
Referencia 2	100 C10	4,10	122	13,5	<-60
Referencia 3	100 C10	4,0	123	13,5	-69
Referencia 4	50C10:50C12	4,15	134	9,9	-60
Referencia 5	PIO	4,3	121	13,4	-48
Invencción 1	100 C16	4,3	121	9,3	-39
Referencia 5	100 C10	5,05	135	8,9	<-56
Referencia 6	50C10:50C12	5,00	140	6,4	-
Referencia 7	100 C12	5,25	148	4,8	-45
Referencia 8	100 C12	5,20	145	5,5	-50
Referencia 9	100 C16	4,47	123	7,5	-35
Referencia 10	100 C16	5,33	130	8,3	-37
Referencia 11	100 C16	5,57	129	6,9	-36
Referencia 12	100 C10	5,9	138	6,8	-59
Referencia 13	100 C10	5,8	135	6,5	-61
Referencia 14	100 C10	5,8	138	6,5	-63
Referencia 15	50C10:50C12	5,86	143	4,3	-
Referencia 16	100 C12	6,20	146	4,0	-42
Referencia 17	100 C12	7,0	145	2,3	-43
Referencia 18	PIO	5,8	132	9,2	-45
Invencción 2	100 C16	6,7	139	3,7	-30
Referencia 19	100:0	7,9	137	3,2	-60
Referencia 20	100:0	7,8	138	3,0	-60
*=% de alimentación significa el porcentaje de la olefina de alimentación en el procedimiento, **=número de C significa el número de carbonos de la olefina de alimentación.					

Invencción 1 y 2 son productos obtenidos a partir del procedimiento descrito en el ejemplo 4. Los productos de referencia 1 - 20 en diferentes intervalos de viscosidad son productos de aceite de base de PAO y PIO disponibles comercialmente.

- 5 El aceite de base o componente de aceite de base obtenido tiene un alto índice de viscosidad, que conduce a una necesidad significativamente disminuida del agente de mejora del índice de viscosidad (VII) de alto precio o en otros términos modificador de la viscosidad (VM). Se sabe comúnmente que el VII es un aditivo que provoca la cantidad más alta de depósitos en los motores de vehículos.

- 10 El producto de hidrocarburo ramificado, saturado no contiene azufre. Por tanto, en el pretratamiento de gases de escape, los catalizadores y filtros de partículas pueden ajustarse fácilmente al combustible libre de azufre junto con aceite lubricante fabricado usando el compuesto de hidrocarburo según la invención. Se reduce el envenenamiento de catalizador y se prolonga significativamente la vida útil del catalizador. Además, debido a que el aceite de base o componente de aceite de base no es tóxico, no contiene azufre, nitrógeno ni compuestos aromáticos normalmente presentes en los productos a base de aceite mineral convencionales, puede usarse de manera más segura en aplicaciones en las que el usuario final se expone al aceite o a la pulverización de aceite.

El aceite de base o componente de aceite de base obtenido no contiene petróleo. Debido a la naturaleza no polar del aceite de base, puede combinarse con otros aceites de base de hidrocarburo. Además, es compatible con elastómeros, y por tanto puede usarse en motores de vehículos modernos sin modificaciones.

- 20 La respuesta del aceite de base o componente de aceite de base según la invención es extremadamente alta para antioxidantes y depresores del punto de fluidez, y por tanto la vida útil de los aceites lubricantes es más prolongada y pueden usarse en un entorno más frío que los lubricantes basados en los aceites de base convencionales.

- 25 La ramificación en la cadena de carbono parafínica potencia las propiedades a baja temperatura, tales como el punto de fluidez, el punto de taponamiento del filtro en frío y las propiedades viscométricas a baja temperatura y alta cizalladura, o en otras palabras la viscosidad en arranque a baja temperatura. Las propiedades a baja temperatura extremadamente buenas hacen posible usar el producto de hidrocarburo ramificado, saturado como aceite de base o componente de aceite de base también en el entorno ártico.

Las cicloparafinas en el aceite de base o componente de aceite de base obtenido mediante el procedimiento de la invención son monocicloparafinas, es decir mononaftenos. Se sabe comúnmente que los mononaftenos son compuestos de aceite de base relativamente buenos debido a su bajo punto de fluidez y buen índice de viscosidad. Además, las estructuras monocicloparafínicas en el aceite de base potencian la solubilidad de aditivos. Esto es ventajoso puesto que en los lubricantes terminados, pueden añadirse varios aditivos, tales como modificadores de la viscosidad, detergentes, dispersantes, inhibidores de la herrumbre, aditivos antidesgaste, antioxidantes, aditivos de presión extrema, modificadores de la fricción, depresores del punto de fluidez o punto de turbidez, desemulsionantes, inhibidores de la corrosión e inhibidores de espuma para mejorar adicionalmente el rendimiento del producto.

Aun cuando el producto de hidrocarburo ramificado, saturado se produce a partir de ácidos grasos naturales saturados e insaturados, no contiene oxígeno, y por tanto su estabilidad hidrolítica es mucho más alta que la de aceites de base de éster sintético. Debido a la falta de enlaces éster, también se minimiza la formación de productos de degradación ácidos. Además, la estabilidad a la oxidación del aceite de base o componente de aceite de base saturado es más alta que la del aceite de base de éster que contiene unidades estructurales de ácido graso insaturado.

Una ventaja adicional del aceite de base o componente de aceite de base obtenido es que cumple las especificaciones de aceite de base del grupo IV de API. Por tanto puede usarse en formulaciones de aceite de motor como otros aceites de base del grupo IV según las mismas reglas de intercambio sin la necesidad de realizar nuevas pruebas de motores.

Las plantas de fabricación de aceite de base lubricante están integradas normalmente en refinerías de petróleo o en plantas de síntesis de Fischer-Tropsch, que producen cera parafínica para alimentación. En su lugar, ahora no hay la necesidad de integrar las plantas de fabricación de esta invención en refinerías de la manera tradicional, aliviando de ese modo la demanda de 1-deceno y otras olefinas a base de petróleo como materia prima y permitiendo el uso de olefinas superiores de origen biológico como nuevos materiales de partida para la fabricación de poliolefinas. Además, los precios de las alimentaciones biológicas son notablemente más bajos que los de las alimentaciones sintéticas.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento según la invención con algunas realizaciones preferibles y proporcionan propiedades físicas de productos típicos. Además, los ejemplos demuestran las ventajas de usar el procedimiento de la invención para producir material de base con un alto VI, un bajo punto de fluidez y una baja volatilidad a partir de alfaolefinas de origen biológico.

Ejemplos

Ejemplo 1

Fabricación de alfaolefinas a partir de ácidos grasos

Se produjeron alfaolefinas a partir de una alimentación de ácido graso C16 destilado. Se prepararon las alfaolefinas alimentando 200 g de ácidos grasos junto con un exceso molar de 1,5 de alcohol graso C16 a un autoclave con agitación para formar un éster de cera a través de reacción de esterificación. La esterificación tuvo lugar a presión atmosférica a una temperatura de 250°C. El tiempo de reacción fue de 3 horas. No se usó catalizador. Se purgó el agua liberada en la reacción con un flujo de nitrógeno de 6 l/h.

Después de eso, se cargaron el éster de cera e hidrógeno obtenidos en el reactor de hidrogenación de lecho fijo, en donde se pusieron en contacto con un catalizador de cobre-cromita a 230°C y una presión de 30 MPa, formando alcoholes grasos C16. Se enfrió el producto y se separó el alcohol graso en bruto líquido. Se usó una parte de este alcohol graso preparado en la esterificación.

Se deshidrató el alcohol graso obtenido anteriormente en un reactor de flujo con catalizador de circonia/gamma-alúmina, en el que se preparó circonia a partir de tetracloruro de circonio y agua sobre alúmina con el método de epitaxia de capas atómicas. Se alimentó alcohol graso a un reactor mantenido a 300°C con una velocidad espacial de peso de aproximadamente 6 l/h produciendo 1-hexadeceno.

La alfaolefina preparada anteriormente era adecuada como alimentación en oligomerización.

Ejemplo 2

Oligomerización de alfaolefinas en un reactor discontinuo

Se mezclaron 50 g de 1-hexadeceno y 2 g de un catalizador en un reactor de autoclave. En la tabla 3 a continuación

se muestran los catalizadores usados. Se calentó la mezcla hasta 200°C durante 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno. La presión era de 2,0 MPa. Se calculó la conversión de la reacción para todos los productos distintos de C16.

Tabla 3. Oligomerización de 1-hexadeceno

Catalizador	Beta 1	Beta 2	Y	H-MCM-41
Conversión de C16 (%)	62	77	77	74
Distribución de productos (% en peso):				
<C16	11	11	1	3
C16 ramificado=	33	20	9	23
n-C16=	5	3	14	3
C17-C31	17	18	3	6
C32	28	39	61	42
C48	5	8	11	20
>C48	1	2	1	3

- 5 Los catalizadores usados fueron zeolita Y (TOSOH Co.), zeolita beta 1 (TOSOH Co.) y zeolita beta 2 (TOSOH Co.), y se preparó el material mesoporoso MCM-41 según Catalysis Letters 36 (1996) 103.

Tal como puede observarse en la tabla 3, se obtiene un alto rendimiento de dímero C32 y trímero C48. El residuo de monómero C16 es principalmente olefina ramificada y tras la hidrogenación puede usarse adecuadamente como combustible diesel.

10 Ejemplo 3

Oligomerización en un reactor de lecho fijo

- 15 Se alimentó 1-hexadeceno a un reactor tubular de lecho fijo con 5 g de catalizador diluido con carburo de silicio en una razón 1:3. El catalizador usado era material mesoporoso MCM-41, descrito en el ejemplo 2, cuyo contenido en aluminio era del 2,5% en peso, la cantidad de sitios ácidos de 150 $\mu\text{mol/g}$ y el área de superficie de mesoporos $>800 \text{ m}^2$. La temperatura del reactor era de 200°C, la presión era 2,0 MPa y la velocidad de alimentación era de 10 g/h. Se siguió la reacción mediante análisis de CG. En la tabla 4 se presenta la conversión y la composición del producto de oligomerización a diferentes tiempos en la corriente.

Tabla 4. Oligomerización de 1-hexadeceno en reactor de lecho fijo

TOS (h) (tiempo en la corriente)	6	24	30	48	54	72	78	96
Conversión de C16 (%)	78	71	68	64	61	54	52	47
Distribución de productos (% en peso):								
<C16	3	2	2	1	1	1	1	1
C16 ramificado=	20	24	24	24	23	24	23	21
n-C16=	2	5	8	12	16	22	25	32
C17-C31	5	2	1	1	1	1	1	1
C32	43	51	51	50	49	45	44	40
C48	21	15	14	11	10	7	6	5
>C48	6	1	0	1	0	0	0	0

Ejemplo 4

20 Hidrogenación de producto de oligómero y propiedades del componente de aceite de base

- 25 Se destiló el producto de oligómero de la oligomerización en lecho fijo en el ejemplo 3 para aislar la fracción de monómeros, la fracción de dímeros de hexadeceno y la parte de oligómeros superiores. Entonces se hidrogenaron las fracciones de dímeros y las fracciones más pesadas en lotes separados a 200°C y una presión de hidrógeno de 5 MPa usando un catalizador de óxido de níquel heterogéneo. El tiempo de reacción era de 2 h. En la tabla 5 se resumen las propiedades de los productos obtenidos. Se obtuvieron aceites de base con excelentes volatilidad Noack baja, puntos de fluidez y buenos índices de viscosidad.

Tabla 5. Propiedades de los aceites de base según la invención

Análisis	Dímero C16	>Dímero C16	Método
----------	------------	-------------	--------

ES 2 569 427 T3

Análisis	Dímero C16	>Dímero C16	Método
KV100 (mm ² /s)	4,3	6,7	ASTM D445
KV40 (mm ² /s)	20,2	37,2	ASTM D445
VI	121	139	ASTM D2270
Punto de fluidez (°C)	-39	-30	ASTM D97
Volatilidad Noack (% en peso)	9,3	3,7	CECL-40-93-B
Distribución molecular (% en peso)			
Compuestos aromáticos	<0,02	0,18	ASTM D2549
Parafinas	63,6	50,0	FI-MS
Mononaftenos	33,3	36,6	FI-MS
Dinaftenos	3,3	9,5	FI-MS
Otros naftenos	0,4	5,0	FI-MS

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados, caracterizado porque
5 en la primera etapa se esterifica materia prima que comprende al menos un ácido graso en exceso molar de 1-2 de alcohol graso que tiene un número total de carbonos de 8 a 26 con al menos un alcohol graso sin ningún catalizador para formar ésteres a una temperatura de 120-320°C y bajo una presión de 0-0,1 MPa,
en la segunda etapa los ésteres obtenidos se hidrogenan para dar alcoholes grasos en presencia de un catalizador seleccionado de catalizadores de cobre y catalizadores de cobre-cromita e hidrógeno a una temperatura de 100-350°C y bajo una presión de 10-40 MPa,
10 en la tercera etapa los alcoholes grasos obtenidos se deshidratan para dar alfaolefinas en presencia de un catalizador seleccionado de alúmina activada, gamma-alúmina, teta-alúmina y catalizadores que comprenden óxido de circonio sobre óxido de aluminio a una temperatura de 250-400°C y bajo una presión de 0-10 MPa,
en la cuarta etapa las alfaolefinas se oligomerizan para dar oligómeros en presencia de un catalizador de oligomerización que comprende un catalizador homogéneo o heterogéneo a una temperatura de 25-300°C y bajo una presión de 0,01-10 MPa, y
15 en la quinta etapa los oligómeros se hidrogenan en un reactor de hidrogenación discontinuo usando métodos de hidrogenación convencionales en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 25-400°C y bajo una presión de 0,01-10 MPa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido graso tiene un número total de carbonos de 12 a 20.
- 20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque la materia prima se origina a partir de materiales de partida biológicos.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque en la primera etapa se esterifica al menos un ácido graso junto con un exceso molar de 1-2 de alcohol graso que tiene un número total de carbonos de 12 a 20.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque parte de los alcoholes grasos obtenidos en la segunda etapa se recirculan a la primera etapa.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador de oligomerización es un catalizador microporoso o mesoporoso ácido.
- 30 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado porque en la quinta etapa los oligómeros se hidrogenan en presencia de un catalizador de hidrogenación seleccionado de catalizadores de paladio sobre carbono, catalizadores de níquel sobre Kieselguhr y catalizadores de hidroacabado.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque se fabrica aceite de base o componente de aceite de base.
- 35 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque se fabrican polialfaolefinas.

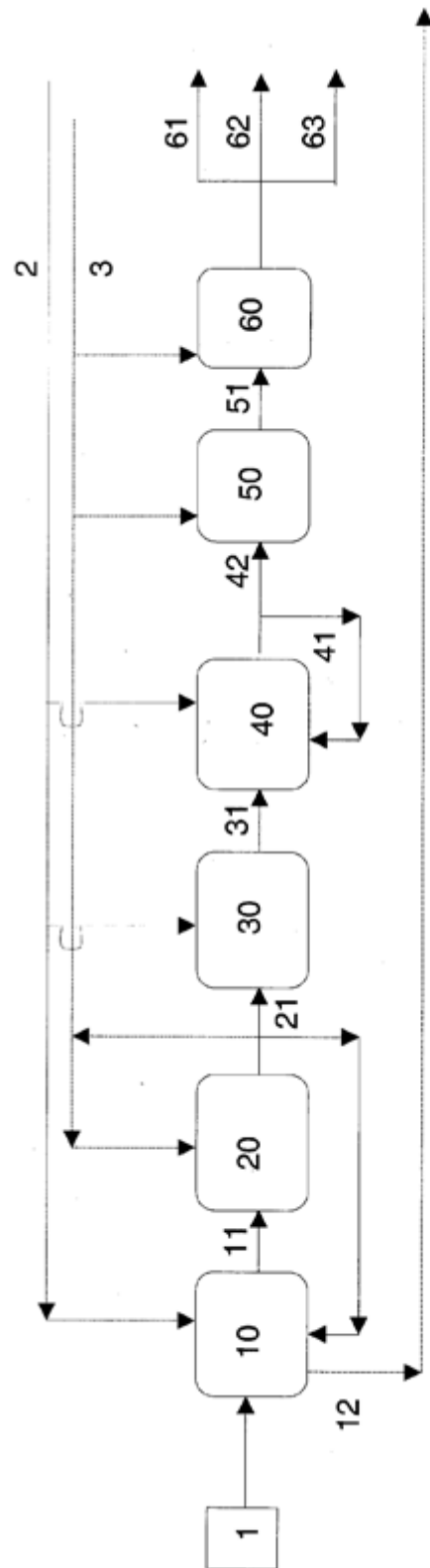


Figura 1