



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

**(11) PI 0606320-9 B1**

**(22) Data do Depósito:** 16/01/2006

**(45) Data de Concessão:** 29/03/2016

**(RPI 2360)**



---

**(54) Título:** MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

**(51) Int.Cl.:** C10G 3/00

**(30) Prioridade Unionista:** 14/01/2005 US 60/643,581, 14/01/2005 EP 05 0750686

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

**(72) Inventor(es):** DMITRY YU. MURZIN, IVA KUBICKOVA, MATHIAS SNARE, PÄIVI MÄKI-ARVELA, JUKKA MYLLYOJA

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS**".

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um método para a fabricação de  
5 hidrocarbonetos a partir de fontes renováveis e particularmente a um método seletivo para fabricação de hidrocarbonetos adequados para a combinação de combustível diesel. A invenção também refere-se a um método para a fabricação de hidrocarbonetos com consumo diminuído de hidrogênio.

Antecedentes da Invenção

10 Interesses ambientais e uma demanda crescente para combustível diesel anima os produtores de combustível a empregar mais intensamente fontes renováveis disponíveis. No entanto, os processos conhecidos, que utilizam tais fontes, tendem a resultar em um aumento nas emissões de dióxido de carbono com efeitos negativos geralmente conhecidos. Na fabricação de combustível diesel o principal interesse está focalizado em óleos  
15 vegetais e gorduras animais compreendendo triglicerídeos de ácidos graxos. As cadeias de hidrocarboneto longas, retas e na maior parte saturadas de ácidos graxos correspondem quimicamente aos hidrocarbonetos presentes nos combustíveis diesel. No entanto, os óleos vegetais puros apresentam  
20 propriedades inferiores, particularmente viscosidade extrema, e assim seu uso em combustíveis é limitado.

Abordagens convencionais para converter óleos vegetais em combustíveis compreendem a transesterificação, hidrogenação e craqueamento, entre outros. Os triglicerídeos, que formam o componente principal  
25 nos óleos vegetais, são convertidos nos ésteres correspondentes pela reação de transesterificação com um álcool na presença de catalisadores. No entanto, as propriedades fracas em temperatura baixa dos produtos obtidos limitam seu uso mais amplo nas regiões com condições climáticas mais frias. Schmidt, K., Gerpen J. V.: *SAE paper* 961086 ensina que a presença de oxigênio nos ésteres resulta em emissões mais elevadas indesejáveis de NO<sub>x</sub>,  
30 em comparação com os combustíveis diesel convencionais.

O craqueamento térmico e catalítico de biomateriais como os

óleos vegetais e gorduras de animal levam a um amplo espectro de produtos. A US 5.233.109 descreve um exemplo de tal processo usando catalisadores contendo alumina e um outro componente, tal como sílica ou aluminossilicato. As reações são geralmente não seletivas e produtos menos valiosos são formados igualmente. Os hidrocarbonetos insaturados e aromáticos presentes na fração líquida tornam estes produtos sem atrativo para a combinação de diesel.

As patentes US 4.992.605 e US 5.705.722 descrevem processos para a produção de aditivos de combustível diesel mediante a conversão de bioóleos em hidrocarbonetos saturados sob condições de hidroprocessamento. A conversão do grupo carboxílico em um grupo de metila requer pressão parcial de hidrogênio relativamente elevada de acima de 4,5 MPa. O consumo de hidrogênio é ainda aumentado devido às eventuais reações laterais tais como metanação e reação de mudança água-gás reversa. O consumo de hidrogênio elevado limita o uso de tais processos, especialmente nas refinarias onde o equilíbrio de hidrogênio já é quase negativo por causa da complicação com as exigências legislativas.

O oxigênio indesejado pode ser removido dos ácidos ou ésteres graxos pela deoxigenação. A deoxigenação de bioóleos e gorduras em hidrocarbonetos, adequados como produtos de combustível diesel, pode ser executada na presença de catalisadores sob condições de hidroprocessamento. Durante as condições de hidroxigenação os grupos de oxo são hidrogenados e portanto, esta reação requer quantidades um tanto elevadas de hidrogênio. Adicionalmente, o hidrogênio também é consumido nas reações colaterais.

A descarboxilação de ácidos graxos resulta em hidrocarbonetos com um átomo de carbono menor do que as moléculas originais. A possibilidade de descarboxilação varia grandemente com o tipo de ácido carboxílico usado como o material de partida. Os ácidos carboxílicos ativados contendo substituintes atrativos de elétrons na posição alfa ou beta com respeito ao grupo carboxílico perdem dióxido de carbono espontaneamente em temperaturas ligeiramente elevadas. Neste caso, a ligação de RC-COOH é enfra-

quecida pela mudança de elétron ao longo da cadeia de carbono.

A maioria dos ácidos graxos é, no entanto, não ativada. O efeito de indução positiva da cadeia de carbono evoca uma densidade de elétron elevada na posição alfa com respeito ao grupo carboxílico que efetua, assim, a liberação de CO<sub>2</sub> dificultosa. Embora a descarboxilação de ácidos carboxílicos ativados e não ativados é termodinamicamente comparável, a energia de ativação é significativamente mais elevada no caso dos últimos mencionados. Portanto, condições drásticas ou a presença de um catalisador são requeridas para superar a barreira energética.

10 A fusão de sais alcalinos de ácidos graxos com os hidróxidos correspondentes aos hidrocarbonetos já é conhecida a partir do século 19. A reação é altamente não seletiva e as cetonas e os produtos de craqueamento, assim como o resíduo indesejado altamente alcalino, são formados com baixa conversão.

15 Além disso, existem várias reações de descarboxilação usadas principalmente na síntese orgânica. A maioria delas procede através do mecanismo de radical livre.

A US 4.262.157 descreve um processo de descarboxilação utilizando diazacicloalquenos e sais de Cu, em que o ácido láurico reage para formar n-undecano com 51% de rendimento em 320 °C. Também a descarboxilação de ácidos insaturados para formar hidrocarbonetos com um carbono menor é descrita.

25 As rotas de descarboxilação indireta são também conhecidas, envolvendo a transformação de ácidos carboxílicos nos haletos correspondentes, seguido por sua desalogenação. As reações de Hunsdiecker e de Kochi são exemplos de tais reações e ambas as reações procedem através do mecanismo de radical livre.

30 As rotas alternativas disponíveis envolvem decomposições eletroquímicas e fotocatalíticas. Um exemplo de decomposição eletroquímica é a eletrólise de Kolbe, em que a reação é iniciada por oxidação monoelétrica anódica que leva à formação de radicais de carboxilato. Sua subsequente descarboxilação resulta na provável formação de radicais de hidrocarboneto.

Sua dimerização ou menos freqüentemente desproporção leva ao término da reação de radical livre. Os sistemas eletrolíticos para a síntese de hidrocarboneto geralmente compreendem solventes aquosos, co-solventes orgânicos, sais adicionados e eletrodos de platina. Sob tais condições, a reação produz de 50 a 90% de acoplamento dos produtos de hidrocarboneto. Os principais produtos colaterais compreendem hidrocarbonetos 1-insaturados formados através da desproporção. Um mecanismo radical similar se aplica da mesma forma para as reações fotocataliticamente iniciadas.

A desoxigenação de duas etapas de compostos de bioóleo contendo oxigênio é descrita por Parmon et al: *Catalysis Today* 35 (1997) 153-162. O composto modelo, fenol, é na primeira etapa tratado com monóxido de carbono sobre liga bimetálica RhCu. O produto, ácido benzóico, conseqüentemente se descarboxila na presença de ligas de PtPd ou RuPd na segunda etapa.

A complexidade das reações de descarboxilação listadas acima e/ou a produção baixa e muito freqüentemente, também os materiais perigosos aplicados nas reações, são os principais inconvenientes destas abordagens.

Descarboxilação de ácidos carboxílicos em hidrocarbonetos mediante o contato de ácidos carboxílicos com catalisadores heterogêneos foi sugerida por Maier, W. F. et al: *Chemische Berichte* (1982), 115(2), 808-12. Eles testaram os catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/SiO<sub>2</sub> para a descarboxilação de diversos ácidos carboxílicos. Durante a reação os vapores do reagente passaram através de um leito catalítico juntamente com o hidrogênio. Hexano representou o produto principal da descarboxilação do composto testado, ácido heptanóico. Quando o nitrogênio foi usado em lugar de hidrogênio nenhuma descarboxilação foi observada.

A US 4.554.397 descreve um processo para a fabricação de olefinas lineares de ácidos ou ésteres graxos saturados. O sistema catalítico consiste em níquel e pelo menos um metal selecionado do grupo consistindo em chumbo, estanho e germânio. De acordo com os exemplos, quando outros catalisadores, tais como Pd/C, foram usados, atividade catalítica baixa,

craqueamento dos hidrocarbonetos saturados ou formação de cetonas quando Raney-Ni foi usado, foram observados.

A descarboxilação, acompanhada com hidrogenação de composto de oxo, é descrita em Laurent, E., Delmon, B.: *Applied Catalysis, A: General* (1994), 109(1), 77-96 e 97-115, em que a hidrodeoxigenação de óleos de pirólise derivados da biomassa sobre catalisadores de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submetidos a sulfeto foi estudada. O dietildecandioato (DES) foi usado entre outros, como um composto modelo e foi observado que as taxas de formação do produto de descarboxilação (nonano) e o produto de hidrogenação (decano) eram comparáveis sob condições de hidrotreatamento (260 a 300°C, 7 MPa, em hidrogênio). O NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou seletividade ligeiramente mais elevada com respeito aos produtos de descarboxilação em comparação ao catalisador de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A presença de sulfeto de hidrogênio, ao contrário da amônia, também promoveram a descarboxilação, particularmente quando os catalisadores de NiMo foram usados.

Um processo para converter um óleo de vegetal contendo éster em hidrocarbonetos é descrito na GB 1.524.781. A conversão em hidrocarbonetos é executada sobre um catalisador contendo uma mistura de sílica-alumina com um óxido de um metal em estado de transição de grupos IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA ou VIIIA da tabela periódica nas temperaturas de reação de 300 a 700 °C. Os produtos formados são relatados de serem livres de compostos oxigenados (dióxido de carbono diferente e água). De acordo com os exemplos, o craqueamento extensivo é, entretanto, observado.

Baseado no acima, pode ser observado que existe uma necessidade evidente para um método catalítico industrialmente aplicável para a fabricação seletiva de hidrocarbonetos de fontes renováveis, utilizando a reação de descarboxilação.

#### Objetivo da Invenção

Um objetivo da invenção é um método para a fabricação seletiva de hidrocarbonetos adequados para a combinação de combustível diesel.

Um outro objetivo da invenção é fornecer um método para a fa-

bricação seletiva de hidrocarbonetos com consumo diminuído de hidrogênio.

Ainda um outro objetivo da invenção é fornecer um método catalítico industrialmente aplicável para a fabricação seletiva de hidrocarbonetos adequados para a combinação de combustível diesel a partir de fontes renováveis, utilizando a reação de descarboxilação/descarbonilação.

Os aspectos característicos do método de acordo com a invenção são fornecidos nas reivindicações.

Aqui, descarboxilação/descarbonilação é compreendida por significar a remoção de oxigênio de carboxila, tal como oxigênio de triglicerídeo, através de  $\text{CO}_2$  (descarboxilação) ou através de  $\text{CO}$  (descarbonilação).

A hidrodeoxigenação (HDO) de triglicerídeos significa a remoção de água usando hidrogênio.

Aqui, desoxigenação é compreendida por significar a remoção de oxigênio de carboxila, tal como oxigênio de triglicerídeo, por qualquer meio anteriormente descrito.

Aqui, combinação de combustível diesel é compreendida por significar hidrocarbonetos que entram em ebulição na faixa de 180 a 350 °C.

#### Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a um método catalítico para a fabricação seletiva de hidrocarbonetos, que são adequados para a combinação de combustível diesel, a partir de fontes renováveis, tais como óleos e gorduras de planta e vegetais e óleos e gorduras de animal e peixe. A invenção refere-se à transformação dos materiais de partida compreendendo ácidos graxos, derivados de ácidos graxos, tais como ésteres de ácidos graxos assim como triglicerídeos de ácidos graxos, ou sais de metal de ácidos graxos, ou combinações destes, em hidrocarbonetos com consumo mínimo de hidrogênio, mediante o contato do material de partida com um catalisador heterogêneo que compreende pelo menos um metal selecionado dos metais que pertencem ao grupo VIII da Tabela Periódica. O produto de hidrocarboneto formado através da reação de descarboxilação/descarbonilação possui um átomo de carbono menor do que o ácido graxo original ou porção de ácido graxo de seu derivado. Opcionalmente, o produto de hidrocarboneto é

isomerizado.

#### Descrição Detalhada da Invenção

Foi agora surpreendentemente observado que a desoxigenação de materiais de partida que se originam de fontes renováveis pode ser alcançada mediante o uso de uma rota de reação alternativa – descarboxilação/descarbonilação, onde o oxigênio é removido na forma de CO e CO<sub>2</sub> dos compostos originais no material de partida/carga de alimentação. Desta maneira os hidrocarbonetos podem ser seletivamente fabricados a partir de óleos e gorduras de planta e vegetais assim como óleos e gorduras de animal e peixe sem o consumo elevado de hidrogênio.

A presente invenção é particularmente direcionada a um método para a fabricação seletiva de hidrocarbonetos na faixa de destilação de combustível diesel a partir de fontes renováveis. As condições de reação e o catalisador empregado no processo de descarboxilação/descarbonilação de bioóleos são essenciais para a invenção. Sob condições adequadas, o hidrogênio é requerido apenas para a redução do catalisador. Conseqüentemente, o consumo de hidrogênio pode ser diminuído significativamente. O método pode também compreender uma etapa de pré-tratamento de catalisador opcional. Adicionalmente, o método pode compreender uma etapa de isomerização opcional.

O método de acordo com a invenção compreende as etapas em que uma carga de alimentação que se origina das fontes renováveis e opcionalmente um solvente ou uma mistura de solventes são levados em contato com um catalisador heterogêneo opcionalmente pré-tratado selecionado de catalisadores sustentados contendo um ou mais metais do Grupo VIII, e uma reação de descarboxilação/descarbonilação é realizada em uma temperatura de 200 a 400°C, preferivelmente de 250 a 350°C sob uma pressão a partir da pressão atmosférica (0,1 MPa) até 15 MPa, preferivelmente de 0,1 a 5 MPa para render como um produto de uma mistura de hidrocarbonetos lineares, preferivelmente parafinas lineares que entram em ebulição na faixa de 180 a 350°C, a faixa de combustível diesel, e tendo um átomo de carbono menor do que a cadeia de ácido graxo original.

O catalisador heterogêneo é opcionalmente pré-tratado com hidrogênio em uma temperatura de 100 a 500°C, preferivelmente de 150 a 250°C. O pré-tratamento do catalisador heterogêneo é preferível quando garante a atividade do catalisador.

5           A reação de descarboxilação/descarbonilação é realizada na fase líquida, desta maneira a pressão de reação é mais elevada do que a pressão de vapor em saturação da carga de alimentação em uma dada temperatura de reação. A pressão de reação varia da pressão atmosférica até 15 MPa, levando em consideração as propriedades da carga de alimenta-  
10       ção.

Opcionalmente, um fluxo de gás que compreende um gás inerte tal como nitrogênio, hélio ou argônio, hidrogênio ou suas combinações podem ser usadas para remover os produtos gasosos formados durante a reação.

15           O produto obtido, mistura de hidrocarboneto, é opcionalmente isomerizado de modo a converter mais adiante os hidrocarbonetos obtidos em hidrocarbonetos isomerizados com propriedades físicas melhoradas, tais como ponto de turvação e ponto de derramamento.

Na etapa de isomerização, a pressão varia na faixa de 2 a 15  
20       MPa, preferivelmente na faixa de 3 a 10 MPa e a temperatura varia entre 200 e 500°C, preferivelmente entre 280 e 400°C. Na etapa de isomerização, os catalisadores de isomerização conhecidos na técnica podem ser usados. Os catalisadores de isomerização adequados contêm uma peneira molecular e/ou um metal selecionado do Grupo VIII da Tabela Periódica e/ou um car-  
25       reador. Preferivelmente, o catalisador de isomerização contém SAPO-11 ou SAPO-41 ou ZSM-22 ou ZSM-23 ou ferrierita e Pt, Pd ou Ni e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub>. Os catalisadores de isomerização típicos são, por exemplo, Pt/SAPO-  
30       11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/SAPO-11/SiO<sub>2</sub>. Um produto isomerizado, que é uma mistura de hidrocarbonetos ramificados e preferi-  
velmente parafinas ramificadas que entram em ebulição na faixa de 180 a 350 °C, a faixa de combustível diesel, e tendo um átomo de carbono menor do que a cadeia de ácido graxo original, é obtido. Adicionalmente um pouco

de gasolina e gás pode ser obtido.

#### Material de Partida

O material de partida ou carga de alimentação se origina de fontes renováveis, tais como gordura e óleos de plantas e/ou animais e/ou peixe e compostos derivados deles, também conhecidos como bioóleos. Exemplos de bioóleos adequados são óleos e gorduras de planta e vegetais, gorduras e óleos de animais, gorduras e óleos de peixe, e misturas destes contendo ácidos graxos e/ou ésteres de ácido graxo. Os materiais particularmente adequados são com base em madeira e outras gorduras e óleos com base em planta e com base em vegetais tais como óleo de semente de colza, óleo de colza, óleo de canola, óleo de tall, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de semente de linho, óleo de oliva, óleo de linhaça, óleo de mostarda, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de mamona, óleo de coco, assim como gorduras contidas nas plantas originadas por meio de manipulação genética, gorduras com base em animal tais como banha de porco, sebo, óleo de baleia, e gorduras contidas no leite, assim como gorduras recicladas da indústria de alimentos e misturas dos acima.

Preferivelmente, a carga de alimentação compreende ácidos graxos C8 – C24, derivados de ditos ácidos graxos, tais como ésteres de ditos ácidos graxos assim como triglicerídeos de ditos ácidos graxos, sais de metal de ditos ácidos graxos, ou combinações destes. Os ácidos graxos ou derivados de ácido graxo, tais como ésteres, podem ser produzidos através da hidrólise de bioóleos ou por sua fracionalização, ou mediante as reações de esterificação de triglicerídeos. Adequadamente, as frações de triglicerídeo de óleo de semente de colza, óleo de linhaça, óleo de girassol, sebo e banha de porco e frações de óleo tall são usadas como a carga de alimentação.

Os produtos de hidrocarboneto obtidos que utilizam o método de acordo com a invenção possuem um átomo de carbono menor do que o ácido graxo original ou a fração de ácido graxo de seu derivado no material de partida.

#### Condições de Reação

As condições de reação de descarboxilação/descarbonilação

podem variar com a carga de alimentação usada. A reação é realizada na fase líquida. A reação é realizada em uma temperatura de 200 a 400 °C, preferivelmente de 250 a 380 °C. A reação pode ser conduzida sob pressão atmosférica. No entanto, de modo a manter os reagentes na fase líquida é preferível utilizar pressão mais elevada do que a pressão de vapor em saturação da carga de alimentação em uma dada temperatura de reação e assim as faixas de pressão de reação da pressão atmosférica (0,1 MPa) a 15 MPa e preferivelmente de 0,1 a 5 MPa, dependendo das propriedades do material de partida.

#### 10 Solvente

O solvente opcional é selecionado do grupo consistindo em hidrocarbonetos, tais como parafinas, isoparafinas, naftenos e hidrocarbonetos aromáticos na faixa de ebulição de 150 a 350°C, e correntes de processo recicladas contendo hidrocarbonetos e misturas destes, preferivelmente as correntes de produto recicladas obtidas do método são usadas.

#### Fluxo de Gás

Opcionalmente um fluxo de gás, que pode também ser chamado como gás carreador, que compreende um gás inerte tal como nitrogênio, hélio ou argônio, ou hidrogênio ou combinações destes pode ser usado para remover os produtos gasosos formados durante a reação. O fluxo de gás pode ser combinado com a carga de alimentação ou pode ser levado à mistura de reação ou pode ser levado às diferentes partes no reator. A carga de alimentação pode conter de 0,1 a 40% em volume, preferivelmente de 2 a 15% em volume de hidrogênio de modo a manter a atividade de catalisador a longo prazo apropriada e prevenir a formação de produtos insaturados, especialmente no caso quando os ésteres e triglicerídeos forem usados como o material de partida. O hidrogênio é preferivelmente adicionado à carga de alimentação ou à mistura de reação.

#### Catalisador

30 O catalisador na reação de descarboxilação/descarbonilação é um catalisador heterogêneo sustentado que compreende pelo menos um metal elementar ativo selecionados de metais que pertencem ao Grupo VIII

da Tabela Periódica. Os metais adequados são Pt, Pd, Ni, Ir, Ru e Rh e os preferíveis são Pd e Pt, sustentados em óxidos, materiais mesoporosos ou suportes carbonáceos, tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  ou C. Preferivelmente o suporte é carvão ativado ou outro suporte carbonáceo ou suporte de catalisador estruturado. Os suportes de catalisador estruturados, tais como fibras de carbono, nanotubos de carbono designados a monólitos e telas de carbono, são materiais de suporte adequados igualmente. A carga do metal ativo varia na faixa de 0,5 a 20% em peso, preferivelmente de 2 a 8% em peso. No caso do níquel ser usado, a carga varia na faixa de 2 a 55% em peso, preferivelmente de 10 a 30% em peso.

A reação pode ser realizada no modo de batelada, semibatelada ou contínuo de reação, nos reatores tais como reatores de tanque agitado contínuo, tubular contínuo ou leito de fio d'água de modo a separar o  $\text{CO}_2$  gasoso e os hidrocarbonetos leves extraídos de ésteres e triglicerídeos de ácidos graxos. Assim, os produtos de fração diesel desejados, adequados para combustão em motores convencionais, podem ser produzidos.

O produto obtido é uma mistura de hidrocarbonetos lineares, preferivelmente parafinas lineares que entram em ebulição na faixa de 180 a 350 °C, a faixa de combustível diesel, e tendo um átomo de carbono menor do que a cadeia de ácido graxo original.

Após a etapa de isomerização opcional uma mistura de hidrocarbonetos ramificados é obtida, preferivelmente parafinas que entram em ebulição na faixa de 180 a 350 °C, tendo propriedades frias melhoradas, tais como ponto de turvação e ponto de derramamento baixos.

O método de acordo com a invenção possui várias vantagens. Fornece um novo meio para a fabricação seletiva de hidrocarbonetos, adequados para o uso como combustível diesel ou para a fabricação de combustível diesel, através da descarboxilação/descarbonilação de uma carga de alimentação, particularmente carga de alimentação oxigenada, que se origina de fontes renováveis. O consumo de hidrogênio no método é baixo, a temperatura de reação é suficientemente baixa quando comparada com os processos não catalíticos térmicos e assim nenhuma decomposição indese-

jada da carga de alimentação foi observada. O hidrogênio, que é correntemente quase exclusivamente produzido a partir de combustíveis fósseis, é apenas necessário para o pré-tratamento opcional do catalisador; no entanto, pode estar presente também na corrente de reagente em concentrações  
5 baixas. Ele não é consumido nas reações colaterais ou na redução direta de grupos carboxílicos. As reações colaterais indesejadas, tais como craqueamento, são insignificantes, como pode ser visto nos exemplos.

Além disso, no método de acordo com a invenção, a carga de alimentação oxigenada, tal como ácidos graxos C8 – C24, assim como os  
10 derivados de ditos ácidos graxos, tais como ésteres de ditos ácidos graxos, triglicerídeos de ditos ácidos graxos, ou sais de metal de dito ácido graxo são convertidos nos hidrocarbonetos desejados com alta seletividade. O produto de hidrocarboneto possui um átomo de carbono menor do que o ácido graxo original ou porção de ácido graxo de seu derivado. A estrutura do  
15 produto de hidrocarboneto obtido corresponde à cadeia principal do material de partida.

Nenhum solvente perigoso é usado no método e nenhum resíduo perigoso é formado. O dióxido de carbono liberado durante o processo se origina das fontes renováveis e assim sua produção não contribui sobre o  
20 efeito estufa.

A condução da reação em uma fase líquida é preferencial e apresenta várias vantagens sobre uma reação de fase gasosa. A reação de fase gasosa requer temperatura de reação elevada de modo a vaporizar a carga de alimentação, que causa a decomposição de compostos de ebulição  
25 elevada e sustenta reações colaterais endotérmicas assim como a desativação devido à sinterização e incrustação. A manutenção dos reagentes na fase líquida admite também controle mais praticável do processo.

Um produto de hidrocarboneto adequado para a combinação de combustível diesel com propriedades superiores pode ser obtido.

30 A invenção é ilustrada no que segue com os exemplos que apresentam algumas modalidades preferíveis da invenção. No entanto, é evidente para uma pessoa versada na técnica que o escopo da invenção não

quer ser limitado por estes exemplos.

### Exemplos

#### Exemplo 1

##### Descarboxilação de ácido esteárico

5 As séries de experiências foram realizadas em uma autoclave Parr equipado com um manto de aquecimento, agitador, placas defletoras e unidade de borbulhar. 1 g de um catalisador, apresentado na tabela 1 abaixo, foi colocado na autoclave e pré-tratado sob fluxo de hidrogênio em uma temperatura de 200°C. Após o pré-tratamento, 85 g de dodecano (solvente) 10 e 4,5 g de ácido esteárico foram alimentados dentro do reator. A temperatura de reação foi mantida em 300°C, enquanto se passa gás hélio através do reator. A pressão do reator de 0,8 MPa mantinha os reagentes e os produtos na fase líquida com a exceção de CO<sub>2</sub>, que foi removido com gás hélio que atua como gás carreador, do reator. As conversões de ácido esteárico e as 15 seletividades com respeito aos produtos C17 e o produto desejado, heptadecano (em parênteses), após 90 minutos da reação com respeito ao catalisador usado na reação são listadas na tabela 1. A partir da tabela 1 pode ser observado que os catalisadores particularmente preferíveis eram Pd/C e Pt/C.

catalisador	carga de metal, % em peso	conversão, %	seletividade C17, % em mol	seletividade de craqueamento, % em mol
Rh/C	1	9	86 (21)	<0,5
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	8	35 (14)	4,3
Ni/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	5	38 (22)	6,3
N <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	6	10	57 (16)	5,6
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	12	83 (38)	<0,5
Pd/C	10	100	99 (78)	<0,5
Pd/C	5	100	99 (97)	<0,5

catalisador	carga de metal, % em peso	conversão, %	seletividade C17, % em mol	seletividade de craqueamento, % em mol
Pd/C	1	20	96 (64)	<0,5
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	7	70 (26)	<0,5
Pt/C	5	43	98 (95)	<0,5
Ru/C	5	4	61 (17)	4,4

### Exemplo 2

#### Descarboxilação de ácido esteárico na presença de um catalisador bimetálico

Em um procedimento similar apresentado no Exemplo 1, um catalisador bimetálico, Pd(8% em peso)Pt(2% em peso)/C, foi usado. Após 90 minutos de reação 40% em mol de ácido esteárico foi convertido com a seletividade de 83% em mol com respeito à formação de n-heptadecano.

### Exemplo 3

#### Descarboxilação de ácido esteárico na presença de diferentes gases

No mecanismo de reação descrito no Exemplo 1, uma série de três experiências foi executada. Em todos os casos, 1 g do catalisador (Pd(5% em peso)/C) foi carregado no reator, seguido por sua redução sob fluxo de hidrogênio a 200 °C. 45 g de ácido esteárico e 40 g de dodecano foram subsequentemente alimentados dentro do reator. Durante as reações realizadas em 300 °C, a pressão do reator de 1,9 MPa foi mantida por gás hélio, uma mistura de gás de hidrogênio (5% em volume) e argônio (95% em volume), e gás de hidrogênio, respectivamente, nas experiências individuais. As conversões de ácido esteárico e as seletividades com respeito ao n-heptadecano são listadas na seguinte tabela 2. A partir da tabela 2 pode ser observado que uma mistura de hidrogênio (5% em volume) com um gás inerte produz uma alta seletividade de n-heptadecano (93% em mol).

Tabela 2

Gás	Tempo de reação	Conversão, %	Seletividade C17, % em mol
Hélio	300	41	96 (83)
Hidrogênio	360	49	95 (94)
Hidrogênio (5% em volume) + argônio (95% em volume)	360	62	95 (93)

Exemplo 4Descarboxilação de estearato de etila

No aparelho de reação descrito no Exemplo 1, uma outra série de três experiências foi operada. Em todos os casos, 1 g do catalisador (Pd(5% em peso)/C) foi carregado no reator, seguido por sua redução sob fluxo de hidrogênio a 200°C. 50 g de estearato de etila e 40g de dodecano foram subseqüentemente alimentados dentro do reator. Durante as reações executadas em 300°C, 330°C e 360°C as pressões do reator de 1,9 MPa, 2,3 MPa e 2,9 MPa, respectivamente, foram mantidas por mistura de gás que compreende hidrogênio (5% em volume) e argônio (95% em volume). Favor emendar as unidades de pressão na tabela. As conversões de estearato de etila e seletividades com respeito aos produtos C-17 e n-heptadecano (em parênteses) são listadas na seguinte tabela 3.

15 Tabela 3

temperatura de reação, °C	pressão do reator, bar	conversão,%	seletividade C17,% mola.
300	18	33	98 (74)
330	22	66	96 (71)
360	28	100	95 (76)

Exemplo 5Descarboxilação de ácido beênico e ácido nonanóico

Em um procedimento similar àquele no Exemplo, 3,54 g de ácido beênico (pureza 89%) e 45 g de dodecano foram colocados no reator. A

conversão de 45% e seletividade de 90% molar com respeito à formação de n-heneicosano foram obtidas após seis horas de reação a 300 °C e sob uma pressão de reator de 1,9 MPa de mistura de gás de hidrogênio (5% em volume) – argônio (95% em volume). Similarmente, o ácido nonanóico foi usado como o reagente. A reação prossegue com rendimento comparável do produto de descarboxilação, octadecano.

#### Exemplo 6

##### Descarboxilação de triestearato de glicerol

Em um procedimento similar àquele no Exemplo, 3,47 g de triestearato de glicerol e 45 g de dodecano foram carregados dentro do reator. Durante a reação conduzida em 360 °C, a pressão do reator de 4,2 MPa foi mantida por um fluxo de uma mistura de gás que compreende hidrogênio (5% em volume) – argônio (95% em volume). Apenas traços de triestearato de glicerol (0,08% em peso) foram identificados na fase líquida após seis horas de tempo de reação. De acordo com a análise GPC, a seletividade com respeito à formação de hidrocarbonetos C17 era pelo menos 85% em peso com base na conversão de glicerídeos. O n-heptadecano foi o principal produto na mistura de isômeros de hidrocarboneto C17. A seletividade com respeito aos produtos de craqueamento foi menor.

#### Exemplo 7

##### Isomerização de n-parafinas formadas durante a descarboxilação/descarbonilação

A alimentação parafínica, contendo 94% em peso de n-parafinas C15-C18, foi isomerizada com um catalisador de isomerização a 340°C e 60 bar em um reator de leito fixo. O hidrogênio foi alimentado ao reator 600 l/(l de alimentação de óleo). O catalisador de isomerização foi um catalisador comercial com base em platina. O produto de isomerização continha 67% em peso de isoparafinas C15-C18. O ponto de turvação do produto foi –12°C, comparado com 26°C para a alimentação de n-parafina.

#### Exemplo 8

##### Descarboxilação de ácido láurico em modo contínuo

A descarboxilação contínua de ácido láurico foi realizada em um

reator tubular de leito fixo a 270°C. 0,4 g de catalisador Pd(5%)/C foi colocado no reator e pré-tratado em um procedimento descrito no exemplo 1. A pressão de reação de 0,8 MPa mantém o reagente, os produtos e o solvente (dodecano) na fase líquida com a exceção de CO<sub>2</sub>. A mistura de reação  
5 contendo 5% molar de ácido láurico em solvente foi continuamente alimentada através do leito de catalisador com o fluxo volumétrico de 0,1 ml/min. O ácido láurico foi completamente convertido com seletividade inicial de 98% em mol com respeito aos produtos C11 (seletividade undecano de 92% em mol).

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para a fabricação seletiva de hidrocarbonetos adequados para combinação de combustível diesel, caracterizado pelo fato de que o método compreende as etapas em que uma reação de descarboxilação/decarbonilação é realizada por levar uma carga de alimentação que se origina de fontes renováveis e que compreende ácidos graxos C8 – C24, derivados de ácidos graxos C8 – C24, ou combinações destes, e opcionalmente um solvente ou uma mistura de solventes, em contato com um catalisador heterogêneo pré-tratado com hidrogênio contendo um ou mais metais do Grupo VIII selecionados de platina, paládio, níquel, irídio, rutênio e ródio em um suporte selecionado de óxidos, materiais mesoporosos, suportes carbonáceos e suportes de catalisador estruturados, em uma temperatura de 200 a 400°C e sob uma pressão de 0,1 MPa a 15 MPa, para produzir como um produto uma mistura de hidrocarbonetos.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura é de 250 a 350°C e a pressão é de 0,1 a 5 MPa.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador heterogêneo é pré-tratado com hidrogênio em uma temperatura de 100 a 500°C antes do contato com a carga de alimentação.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador heterogêneo é pré-tratado com hidrogênio em uma temperatura de 150 a 250°C antes do contanto com a carga de alimentação.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o produto é isomerizado sob uma pressão na faixa de 2 a 15 MPa, preferivelmente 3 a 10 MPa e em uma temperatura entre 200 e 500°C, preferivelmente entre 280 e 400°C na presença de um catalisador de isomerização.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o produto é isomerizado sob uma pressão na faixa de 3 a 10 MPa e em uma temperatura entre 280 e 400°C.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a reação de descarboxilação/descarbonilação é realizada na fase líquida.

5 8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que as fontes renováveis são gorduras e óleos de plantas e/ou animais e/ou peixe e compostos derivados destes.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação é selecionada de gorduras e óleos com base em madeira, com base em planta e com base  
10 vegetal, gorduras contidas em plantas criadas por meio de manipulação genética, gorduras e óleos com base em animal, gorduras e óleos com base em peixe e gorduras recicladas da indústria de alimentos e misturas dos mesmos.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de  
15 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação é selecionada de óleo de semente de colza, óleo de colza, óleo de canola, óleo de tall, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de semente de linho, óleo de oliva, óleo de linhaça, óleo de mostarda, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de mamona, óleo de coco, banha de porco, sebo, óleo de baleia, e gorduras contidas no leite.  
20

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação compreende frações de triglicérido de óleo de semente de colza, óleo de linhaça, óleo de girassol, sebo e banha de porco, ou frações de óleo de tall.

25 12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de que os derivados de ácidos graxos compreendem ésteres de ácido graxo, triglicéridos de ácidos graxos e sais de metal de ácidos graxos.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de  
30 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o metal do Grupo VIII é platina ou pádio.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de

1 a 13, caracterizado pelo fato de que o suporte é selecionado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , carbono ativado, fibras de carbono, nanotubos de carbono ligados a monólitos e telas de carbono.

5 15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o suporte é selecionado de carbono ativado, fibras de carbono, nanotubos de carbono ligados a monólitos e tela de carbono.

10 16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, caracterizado pelo fato de que o solvente é selecionado do grupo consistindo em hidrocarbonetos, preferivelmente parafinas, isoparafinas, nafenos e hidrocarbonetos aromáticos na faixa de ebulição de 150 a 350 °C e correntes de processo recicladas contendo hidrocarbonetos e combinações dos mesmos.

15 17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, caracterizado pelo fato de que de 0,1 a 40% em volume de hidrogênio é adicionado à carga de alimentação.

18. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 17, caracterizado pelo fato de que de 2 a 15% em volume de hidrogênio é adicionado à carga de alimentação.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS"**

5 A presente invenção refere-se a carga de alimentação que se origina de fontes renováveis que é convertida em hidrocarbonetos na faixa de destilação de combustível diesel mediante o contato com um catalisador sustentado que compreende metal/metals do grupo VIII, por meio do qual o consumo de hidrogênio é diminuído.