



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

(21) **PI0619737-0 A2**

(22) Data de Depósito: 12/12/2006  
(43) Data da Publicação: 11/10/2011  
(RPI 2127)



\* B R P I 0 6 1 9 7 3 7 A 2 \*

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

(54) **Título:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS

(30) **Prioridade Unionista:** 12/12/2005 EP 05 028780.4,  
13/12/2005 US 60/749,581

(73) **Titular(es):** Neste Oil Oyj

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

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT FI2006050551 de 12/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/068798de  
21/06/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS. A presente invenção refere-se a uma carga de  
alimentação proveniente de fontes renováveis que é convertida em  
hidrocarbonetos ramificados e saturados sem heteroátomos no âmbito  
de destilação de combustível diesel por isomerização esquelética e  
desoxigenação realizadas por hidrodessoxigenação ou alternativamente  
por reações de descarboxilação e descarbonilação combinadas, com o  
que o consumo de hidrogênio é reduzido.



PI0619737-0

## Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS".

### Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de hidrocarbonetos, particularmente hidrocarbonetos ramificados provenientes de fontes renováveis e a um processo para a produção de hidrocarbonetos, adequados para combinação de combustível diesel. O processo compreende uma etapa de isomerização esquelética e uma etapa de desoxigenação realizadas por descarboxilação/descarbonilação ou hidrodessoxigenação.

### 10 Antecedentes da Invenção

Ácidos graxos vêm sendo usados como matérias-primas em várias aplicações na indústria química, tipicamente na fabricação de produtos que variam de lubrificantes, polímeros, combustíveis e solventes a cosméticos. Ácidos graxos geralmente são obtidos de processos de polpação de madeira ou por hidrólise de triglicerídeos de origem vegetal ou animal. Triglicerídeos naturais geralmente são ésteres de glicerol e ácidos carboxílicos de cadeia reta de número par tendo 10 - 26 átomos de carbono. Os ácidos graxos mais comuns contêm 16, 18, 20 ou 22 átomos de carbono. Os ácidos graxos podem ser saturados ou podem conter uma ou mais ligações insaturadas. Os ácidos graxos insaturados freqüentemente são olefínicos tendo ligações duplas carbono-carbono com configuração *cis*. Os centros insaturados aparecem em posições preferidas na cadeia de carbono. A posição mais comum é  $\omega_9$ , como no ácido oléico (C18:1) e no ácido erúcico (C22:1). Os ácidos poliinsaturados geralmente têm um arranjo interrompido por metileno das ligações duplas *cis*-olefínicas.

Ácidos graxos de cadeia reta longa e saturada (C10:0 e maiores) são sólidos à temperatura ambiente, o que deixa seu processamento e uso difíceis em inúmeras aplicações. Ácidos graxos de cadeia longa e insaturada como por exemplo ácido oléico são líquidos facilmente processáveis à temperatura ambiente, mas eles são instáveis por causa das ligações duplas.

Ácidos graxos ramificados imitam as propriedades dos ácidos graxos insaturados de cadeia reta em muitos aspectos, mas eles são mais

estáveis. Por exemplo o ácido graxo C18:0 ramificado, conhecido como ácido isoesteárico, é líquido à temperatura ambiente, mas não é instável como o ácido C18:1, uma vez que as ligações insaturadas estão ausentes no C18:0 ramificado. Por conseguinte, ácidos graxos ramificados para muitas aplicações são mais desejáveis que os ácidos graxos de cadeia reta.

Combustíveis diesel à base de material biológico geralmente são chamados de biodiesel. Uma definição para "biodiesel" pode ser encontrada no manual de Original Equipment Manufacturer (OEM) e é a seguinte: Biodiesel é ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, que estão de acordo com as especificações ASTM D6751 ou EN 14214 para uso em motores a diesel como descrito na Tabela 1 a seguir. Biodiesel refere-se a combustível puro antes de ser misturado com o combustível diesel (B100).

TABELA 1. Especificação para Biodiesel (B100, 100%)

Propriedade	ASTM D6751	EN 14214	Unidades.
Densidade a 15°C		860-900	kg/m <sup>3</sup>
Ponto de fulgor (copo fechado)	130	≥120	°C
Água e sedimento	≤0,050	≤0,050	%
Viscosidade cinemática 40°C	1,9-6,0	3,5-5,0	mm <sup>2</sup> /s
Cinza sulfatada	≤0,020	≤0,020	% massa
Enxofre	≤0,05	≤0,001	% massa
Número de cetano	≥47	≥51	
Resíduo carbono	≤0,050		% massa
Resíduo carbono 10% dest fundo		≤0,3	% massa
Índice de acidez	≤0,80	≤0,5	mg OH/g
Glicerol livre	≤0,020	≤0,02	% massa
Glicerol total	≤0,240	≤0,25	% massa
Teor de fósforo	≤0,001	≤0,001	% massa

Alto número de cetano, faixa de viscosidade apropriada e boas

propriedades à baixa temperatura são necessárias para um bom combustível diesel. O número de cetano (CN) foi estabelecido para descrever a qualidade de ignição do combustível diesel ou de seus componentes. A ramificação e o comprimento de cadeia influenciam o CN, o CN diminuindo com  
5 comprimento de cadeia decrescente e ramificação crescente. O hexadecano  $C_{16}H_{34}$  tem um CN de 100, e o 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano  $C_{16}H_{34}$  tem um CN de 15. Do ponto de vista dos aspectos estruturais as ligações duplas também diminuem o CN. Além disso, compostos com insaturação podem causar entupimento nos motores.

10 Além do CN, o calor de combustão (HG) bruto de um composto é essencial para proporcionar a adequabilidade do composto para ser usado como combustível diesel. A título de comparação os HGs dos biodieseis parafínicos e à base de éster são os seguintes: o HG do hexadecano é 2559 kg cal/mol a 20°C e do palmitato de metil ( $C_{16}:0$ ) 2550 kg cal/mol.

15 O ponto de névoa representa a temperatura à qual um produto de petróleo mostra uma nuvem ou névoa de cristais de cera quando ele é resfriado em condições de teste convencionais, como descrito no padrão ASTM D2500. O ponto de névoa mede a capacidade do combustível para ser usado em clima frio sem obstruir os filtros e as linhas de abastecimento.

20 Ponto de fluidez é a temperatura mais baixa à qual um combustível vai escoar quando testado nas condições descritas no padrão ASTM D97. Os fabricantes de motores recomendam que o ponto de névoa seja mais baixo que a temperatura de uso e não mais que 6°C acima do ponto de fluidez. A ramificação, a saturação e o comprimento de cadeia também influenciam os pontos  
25 de névoa e de fluidez e eles diminuem com o comprimento de cadeia decrescente, a insaturação crescente e a ramificação crescente.

A viscosidade de óleos vegetais é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que aquela dos combustíveis diesel convencionais. Viscosidade alta resulta em pobre atomização na câmara de combustão, causando assim coqueificação dos bicos e depósitos.  
30

O biodiesel é um combustível alternativo, produzido a partir de fontes renováveis e não contém petróleo. Ele pode ser misturado em quan-

tidades pequenas com diesel de petróleo para criar uma mistura de biodiesel, e ainda ele não é tóxico e é essencialmente livre de enxofre e aromáticos. Ele pode ser usado em motores de ignição por compressão (diesel) com poucas modificações ou com nenhuma modificação.

5 Já foi demonstrado que combustíveis diesel à base de material biológico apresentam benefícios ambientais significativos em termos de impactos de aquecimento global reduzidos, emissões reduzidas, maior independência de energia e um impacto positivo sobre a agricultura.

Já foi demonstrado que o uso de combustíveis diesel à base de material biológico vai resultar em uma significativa redução nas emissões de dióxido de carbono. Um estudo do ciclo de vida do biodiesel datado de 10 1998, subsidiado pelo Departamento de Energia dos EUA e pelo Departamento de Agricultura dos EUA, concluiu que o biodiesel reduz as emissões de CO<sub>2</sub> puro em 78 por cento comparado com o diesel de petróleo. Isto se 15 deve ao ciclo de carbono fechado do biodiesel. O CO<sub>2</sub>, liberado na atmosfera quando se queima biodiesel, é reciclado pelas plantas em desenvolvimento, que mais tarde são processadas para dar combustível. Dessa forma, o uso aumentado dos combustíveis diesel à base de material biológico representa uma etapa importante para atingir a meta de redução de emissões 20 pactuada no acordo de Kyoto. Também se acredita que as emissões de particulados e outras emissões nocivas, tais como óxidos de nitrogênio, minorando os problemas de saúde dos seres humanos, são reduzidas.

Ésteres metílicos de ácidos de cadeia longa têm pontos de névoa e de fluidez mais altos que os triglicerídeos correspondentes e os combustíveis diesel convencionais. Os pontos de névoa e de fluidez são aspectos importantes quando se opera motores em um ambiente mais frio. 25

Várias abordagens, tais como transesterificação, diluição, microemulsificação e mistura com co-solvente, assim como pirólise já foram sugeridas para obter combustível diesel a partir de óleos vegetais e outras cargas de alimentação à base de triacilglicerol. O objetivo das referidas abordagens é 30 reduzir a alta viscosidade cinemática dos óleos vegetais puros, que pode causar problemas operacionais graves e atomização inadequada do combustível.

Na transesterificação, os triglicerídeos que formam o componente principal dos óleos vegetais são convertidos nos ésteres correspondentes com um álcool na presença de catalisadores. Metanol é o álcool mais comumente usado devido ao seu baixo custo e facilidade de separação das fases éster metílico e glicerol resultantes.

Diluição de 0 a 34% de óleos vegetais com combustível diesel convencional leva à atomização apropriada mas causa problemas no motor similares àqueles com óleos vegetais puros.

Combustíveis na forma de microemulsão são compostos de combustível diesel convencional e/ou óleo vegetal, um álcool simples, um composto anfílico tal como um tensoativo e um melhorador de cetano. Quantidades de traço de água geralmente são requeridas para a formação da microemulsão.

Métodos pirolíticos, eletrólise de Kolbe e craqueamento térmico e catalítico de biomateriais como óleos vegetais, seus ésteres metílicos e gorduras animais resultam em um amplo espectro de produtos, tais como alcanos, alquenos, aromáticos e ácidos carboxílicos. As reações geralmente não são seletivas e também são formados subprodutos menos valiosos.

Os hidrocarbonetos insaturados e aromáticos presentes na fração líquida com que os produtos obtidos pelos métodos acima não sejam atraentes para a combinação de diesel. Propriedades pobres à baixa temperatura dos produtos limitam seu uso mais amplo como biodiesel em regiões com condições climáticas mais frias. Além disso, a presença de oxigênio nos ésteres resulta em emissões de óxido nítrico ( $\text{NO}_x$ ) indesejavelmente mais altas comparadas com os combustíveis diesel convencionais.

São necessários combustíveis livres de enxofre para obter o pleno efeito das novas e eficientes tecnologias antipoluição nos veículos modernos e cortar as emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e partículas voláteis, assim como atingir a redução direta de dióxido de enxofre nos gases de exaustão. A União Européia decretou que esses produtos devem estar disponíveis no mercado a partir de 2005 e devem constituir a única forma à venda a partir de 2009. Esta nova exigência vai reduzir as emissões anuais de enxofre dos combustíveis automotivos.

Ácidos graxos ramificados e ésteres de ácidos graxos, principalmente ésteres metílicos e etílicos, são obtidos por isomerização de ácidos graxos insaturados de cadeia reta e de ésteres de ácidos graxos tendo um comprimento de cadeia correspondente, como descrito na patente US 5.856.539. Por exemplo, ácidos C18:0 ramificados são preparados a partir de ácidos C18:1 de cadeia reta ou também de ácidos C18:2.

A descarboxilação de ácidos carboxílicos em hidrocarbonetos por contato de ácidos carboxílicos com catalisadores heterogêneos foi sugerida por Maier, W. F. et al.: *Chemische Berichte* (1982), 115(2), 808-12. Catalisadores à base de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/SiO<sub>2</sub> foram testados na descarboxilação de diversos ácidos carboxílicos. Durante a reação os vapores do reagente atravessaram um leito catalítico junto com hidrogênio a 180°C e 0,1 MPa. Hexano representou o principal produto da descarboxilação do ácido heptanóico. Quando nitrogênio foi usado no lugar do hidrogênio não foi observada descarboxilação.

O documento US 4.554.397 apresenta um processo para a produção de olefinas lineares a partir de ácidos ou ésteres graxos saturados por descarboxilação usando um sistema catalítico, que consiste em níquel e pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em chumbo, estanho e germânio. Aditivos também podem ser incluídos nos catalisadores acima mencionados e por exemplo derivados de enxofre podem ser adicionados para diminuir o poder de hidrogenação do níquel e tornar a reação mais seletiva para reação de formação de olefinas. A presença de hidrogênio era necessária para manter a atividade do catalisador. A reação foi realizada a uma temperatura de 300 a 380°C e a pressão foi a pressão atmosférica ou uma pressão mais alta.

Descarboxilação acompanhada de hidrogenação de oxocomposto está descrita em Laurent, E., Delmon, B.: *Applied Catalysis, A: General* (1994), 109(1), 77-96 e 97-115, onde foi estudada a hidrodesoxigenação de óleos de pirólise derivados da biomassa sobre catalisadores à base Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfetados. As condições de hidrotratamento foram 260 a 300°C e 7 MPa em hidrogênio. A presença de sulfeto de hidrogênio promoveu a descarboxilação, particularmente quando foi usado um catalisa-

dor à base de NiMo.

Os hidrocarbonetos insaturados e aromáticos produzidos nas reações secundárias nos processos acima mencionados tornam os produtos obtidos não atraentes para a combinação de diesel. Além disso, as estruturas não ramificadas e altamente saturadas levam a propriedades pobres à baixa temperatura.

O documento FI 100248 descreve um processo de duas etapas para produzir um destilado médio a partir de óleo vegetal por hidrogenação de ácidos graxos ou triglicerídeos de óleo vegetal usando catalisadores de remoção de enxofre comerciais (NiMo e CoMo) para dar n-parafinas e em seguida por isomerização das n-parafinas usando peneiras moleculares contendo metal ou zeólitos para obter parafinas de cadeia ramificada. O hidrotreamento foi efetuado a temperaturas de reação de 330 a 450°C.

Com base no acima exposto pode-se ver que há a necessidade de um processo novo e alternativo para a preparação de hidrocarbonetos saturados e ramificados a partir de fontes renováveis, adequados como biodiesel de alta qualidade.

#### Objetivo da Invenção

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

Um outro objetivo da invenção é um processo para a produção de hidrocarbonetos ramificados saturados adequados para a combinação de combustível diesel.

Os aspectos característicos do processo de acordo com a invenção estão dados nas reivindicações.

#### Definições

Entende-se por isomerização esquelética a formação de ramificações de cadeia de carbono principal embora o número de carbonos no composto não seja alterado.

Entende-se por desoxigenação a remoção do oxigênio de carboxila, tal como oxigênio do ácido graxo ou do éster de ácido graxo. A desoxigenação pode ser efetuada por hidrodessoxigenação (HDO) ou descarboxi-

lação/descarbonilação.

Entende-se por descarboxilação/descarbonilação a remoção do oxigênio de carboxila através de CO<sub>2</sub> (descarboxilação) e/ou através de CO (descarbonilação).

5 Hidrodesoxigenação (HDO) significa a remoção de oxigênio como água usando hidrogênio.

O termo "ácidos graxos ramificados" nesta invenção compreende ácidos graxos contendo um ou mais grupos laterais alquila, que podem estar presos à cadeia de carbono em qualquer posição. Os referidos grupos alquila geralmente são cadeias C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> alquila.

Pressões nesta invenção significam sobrepressões acima da pressão atmosférica.

#### Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo catalítico para a produção de hidrocarbonetos ramificados saturados, que são adequados para combinação de combustível diesel, a partir de fontes renováveis, tais como gorduras e óleos e ácidos graxos de plantas, vegetais, animais e peixes. A presente invenção refere-se à transformação de uma carga de alimentação compreendendo ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos com álcoois inferiores em ácidos graxos ramificados ou ésteres de ácidos graxos com um catalisador ácido, seguida da conversão dos ácidos graxos ramificados ou ésteres de ácidos graxos obtidos em hidrocarbonetos ramificados seja por contato com um catalisador de descarboxilação/descarbonilação heterogêneo ou com um catalisador de hidrodesoxigenação.

25 O produto hidrocarboneto ramificado formado por meio da reação de descarboxilação/descarbonilação tem um átomo de carbono menos que o ácido graxo original, e o produto hidrocarboneto ramificado formado por meio da reação de hidrodesoxigenação tem o mesmo número de átomos de carbono que o ácido graxo original.

30 Um produto hidrocarboneto de alta qualidade com boas propriedades à baixa temperatura e alto número de cetano é obtido empregando-se uma quantidade mínima de hidrogênio no processo.

### Descrição Detalhada da Invenção

Foi agora surpreendentemente descoberto que hidrocarboneto saturado e ramificado, adequado para combustível diesel, pode ser obtido de cargas de alimentação contendo oxigênio provenientes de fontes renováveis por isomerização esquelética seguida de remoção do oxigênio utilizando desoxigenação realizada por descarboxilação/descarbonilação ou hidrodessoxigenação.

Na primeira etapa do processo uma carga de alimentação compreendendo ácidos graxos insaturados ou ésteres de ácidos graxos com álcoois inferiores, ou misturas dos mesmos são submetidas à isomerização esquelética onde elas são isomerizadas em ácidos graxos ou ésteres alquílicos de ácidos graxos contendo ramificações alquílicas curtas em sua cadeia de carbonos. Na etapa subsequente do processo os produtos ramificados são desoxigenados. A desoxigenação é efetuada por descarboxilação/descarbonilação onde o oxigênio é removido na forma de CO e CO<sub>2</sub>, ou alternativamente por hidrodessoxigenação onde o oxigênio é removido na forma de H<sub>2</sub>O dos ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos isomerizados. O processo também pode compreender uma etapa de pré-hidrogenação opcional antes da etapa de desoxigenação para remover a insaturação depois da isomerização esquelética e para liberar o álcool inferior na hidrodessoxigenação.

O processo de acordo com a invenção oferece uma maneira conveniente para a produção de hidrocarbonetos ramificados a partir de ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos com álcoois inferiores. Os ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos são provenientes de uma carga de alimentação biológica tal como óleos e gorduras de plantas, vegetais, animais e peixes.

#### 25 Carga de alimentação

A carga de alimentação compreende ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos com C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>, de preferência C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> álcoois, ou misturas dos mesmos. A carga de alimentação é de preferência proveniente de matérias-primas biológicas tais como óleos e gorduras de plantas, vegetais, animais e peixes. As matérias-primas biológicas podem ser tratadas usando qualquer método de pré-tratamento ou purificação conhecido na técnica para obter os ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos úteis como a carga de

alimentação, tais como hidrólise etc. A carga de alimentação compreende pelo menos 20% em peso, de preferência pelo menos 50% em peso e particularmente de preferência 80% em peso de ácidos graxos insaturados ou ésteres de ácidos graxos. A carga de alimentação pode compreender misturas de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, mas é preferível usar ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos.

O ácido graxo insaturado usado como a carga de alimentação é um ácido graxo tendo ligações insaturadas e um número de carbonos totais de 8 a 26, de preferência de 12 a 20 e particularmente de preferência de 12 a 18. Quanto ao grau de insaturação, isto é, o número de ligações insaturadas carbono-carbono, quaisquer ácidos graxos insaturados podem ser usados contanto que um ou mais ligações insaturadas carbono-carbono estejam presentes na molécula.

A carga de alimentação pode compreender  $C_1 - C_5$ , de preferência  $C_1 - C_3$  alquil ésteres de ácidos graxos insaturados tendo um número de carbonos totais de 8 a 26, de preferência 12 a 20 e particularmente de preferência 12 a 18, correspondendo aos ácidos graxos insaturados acima mencionados. Exemplos de ésteres alquílicos adequados incluem ésteres metílicos, ésteres etílicos e ésteres propílicos dos referidos ácidos graxos insaturados, dando-se preferência a ésteres metílicos.

Tipicamente, o número de ligações insaturadas na carga de alimentação é de 1 a 3. De preferência a carga de alimentação compreende pelo menos 40% em peso de ácidos graxos monoinsaturados ou ésteres de ácidos graxos, mais preferivelmente pelo menos 70% em peso. A carga de alimentação também pode compreender ácidos graxos poliinsaturados ou ésteres de ácidos graxos. A presença de uma ligação insaturada na molécula provoca a formação de um cátion como intermediário, dessa forma facilitando a reação de isomerização esquelética.

#### Isomerização esquelética

Na primeira etapa do processo de acordo com a presente invenção são preparados ácidos graxos de cadeia ramificada ou ésteres alquílicos de ácidos graxos. A carga de alimentação descrita acima é submetida a

uma etapa de isomerização esquelética. A isomerização esquelética é efetuada a uma temperatura de 150 a 400°C, a uma pressão de 0 a 5 MPa, de preferência a 200 a 350°C e 0,11 a 5 MPa e particularmente de preferência a 220 a 300°C e 0,1 a 2 MPa usando um catalisador ácido. Catalisadores ácidos adequados são sílico alumino fosfatos e zeólitos, de preferência faujasita, oferetita, montmorilonita e mordenita. Particularmente de preferência o catalisador é mordenita.

Água ou um álcool inferior pode ser adicionado à carga de alimentação para suprimir a formação de anidrido de ácido devido à desidratação ou desalcoholização. É preferível adicionar água quando a carga de alimentação compreende ácidos graxos insaturados e álcool quando a carga de alimentação compreende ésteres de ácidos graxos insaturados. Tipicamente a quantidade de água ou álcool inferior adicionado é 0 a 8%, e de preferência 1 a 3% em peso com base na mistura reacional total. O álcool inferior é C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> álcool, e álcoois preferíveis são metanol, etanol e propanol, dando-se maior preferência àqueles que têm o mesmo grupo alquil que o éster de ácido graxo de partida a ser isomerizado. Excesso de água (mais de 10%) deve ser evitado para prevenir a formação de estolida ("estolide"). A etapa de isomerização esquelética também pode ser efetuada na ausência de água ou álcool inferior.

A etapa de isomerização esquelética pode ser realizada em um reator de batelada fechado à pressão de reação. Isto é para prevenir a vaporização da água, dos álcoois e de outras substâncias de baixo ponto de ebulição no sistema, inclusive das substâncias contidas em um catalisador. O tempo de reação é de preferência de menos de 24 horas, mais preferivelmente menos de 12 horas e ainda mais preferivelmente menos de 30 minutos.

Em geral, a quantidade de catalisador empregada no processo é 0,01 a 30% em peso com base na mistura reacional total, de preferência a quantidade de catalisador usada é 1 a 10% em peso.

Quando se usa um reator de fluxo contínuo a velocidade espacial WHSV é 0,1 a 100 l/h, mais preferivelmente 0,1 a 50 l/h e ainda mais preferivelmente 1 a 10 l/h.

O produto da etapa de isomerização esquelética contém ácidos graxos de cadeia ramificada e insaturados assim como ésteres de ácidos graxos. Subprodutos possíveis são ácidos cíclicos e ácidos graxos poliméricos, tais como ácidos diméricos e ésteres de ácidos graxos poliméricos, quando a carga de alimentação compreende ésteres de ácidos graxos insaturados. Os compostos de cadeia ramificada obtidos normalmente têm cadeias laterais alquílicas curtas, cujo comprimento é de 1 a 4 átomos de carbono e eles são obtidos como misturas de muitos isômeros com posições de ramificação diferentes.

De preferência, os ácidos graxos de cadeia ramificada ou ésteres de ácidos graxos obtidos são separados de ácidos diméricos por exemplo por destilação, suas ligações insaturadas são pré-hidrogenadas e em seguida separadas dos ácidos graxos alquílicos saturados e lineares ou seus ésteres por fracionamento com solvente. A ordem da destilação, pré-hidrogenação e fracionamento pode ser alterada. As etapas de destilação e fracionamento com solvente também podem ocorrer no final do processo depois da desoxigenação.

O produto da isomerização esquelética pode ser opcionalmente pré-hidrogenado para remover a insaturação, que pode causar formação de coque na superfície do catalisador nas etapas catalíticas subseqüentes. A pré-hidrogenação é efetuada na presença de um catalisador de hidrogenação a uma temperatura de 50 a 400°C a uma pressão de hidrogênio de 0,1 a 20 MPa, de preferência a 150 a 250°C e 1 a 10 MPa. O catalisador de hidrogenação heterogêneo contém um ou mais metais do grupo VIII e/ou VIA. De preferência o catalisador de hidrogenação é um catalisador à base de Pd, Pt, Ni, NiMo or CoMo sobre um suporte de alumínio e/ou óxido de silício.

No caso em que são usados ésteres de ácidos graxos como a carga de alimentação na etapa de isomerização, o produto ramificado resultante da isomerização esquelética pode ser opcionalmente pré-hidrogenado antes da etapa final de desoxigenação para saturar as ligações duplas e liberar o álcool inferior usado na esterificação. Ésteres alquílicos de ácidos graxos são convertidos em álcoois graxos para hidredesoxigenação. O álcool inferior

liberado pode ser reciclado depois da destilação. Os ésteres alquílicos de ácidos graxos são pré-hidrogenados com catalisadores metálicos a uma pressão de hidrogênio de 25 a 30 MPa e a uma temperatura de 200 a 230°C. O catalisador metálico é de preferência catalisador à base de cromito de cobre ou cromo, um catalisador à base de níquel ativado com ferro ou ródio.

#### Desoxigenação

O produto ramificado obtido da etapa de isomerização esquelética é então submetido à desoxigenação efetuada por descarboxilação/descarbonilação ou hidrodessoxigenação.

Na primeira modalidade, os ácidos graxos saturados e ramificados ou ésteres de ácidos graxos e opcionalmente um solvente ou uma mistura de solventes são colocados em contato com um catalisador de descarboxilação/descarbonilação heterogêneo selecionado de catalisadores suportados contendo um ou mais metais do grupo VIII e/ou VIA do Sistema Periódico. De preferência, os catalisadores de descarboxilação/descarbonilação são catalisadores à base de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo suportados, o suporte sendo alumina e/ou sílica e/ou carbono. Particularmente de preferência são usados Pd sobre carvão e NiMo sulfetado sobre alumina. Hidrogênio pode ser opcionalmente usado. As condições da reação de descarboxilação/descarbonilação podem variar com a carga de alimentação usada. A reação é realizada em fase líquida. A reação de descarboxilação/descarbonilação é realizada a uma temperatura de 100 a 400°C, de preferência 250 a 350°C. A reação pode ser conduzida à pressão atmosférica. No entanto, para manter os reagentes na fase líquida é preferível usar uma pressão mais que a pressão de vapor de saturação da carga de alimentação a uma dada temperatura de reação e assim a pressão de reação varia da pressão atmosférica a 20 MPa e de preferência de 0,1 a 5 MPa da mistura gás inerte/hidrogênio. O produto obtido desta modalidade é uma mistura de hidrocarbonetos, de preferência parafinas ramificadas entrando em ebulição na faixa de 180 a 350°C, a faixa do combustível diesel, e tendo um átomo de carbono menos que a cadeia de ácido graxo original.

Na segunda modalidade, na etapa de hidrodessoxigenação os

ácidos graxos ramificados ou ésteres dos mesmos obtidos da etapa de isomerização esquelética, ou dos álcoois graxos obtidos na etapa de pré-hidrogenação opcional, e opcionalmente um solvente ou uma mistura de solventes são colocados em contato com um catalisador de hidrogenação heterogêneo opcionalmente pré-tratado contendo metais do grupo VIII e/ou VIA do Sistema Periódico, conhecidos na técnica para hidrodessoxigenação. De preferência, os catalisadores de hidrodessoxigenação são catalisadores à base de Pd, Pt, Ni, NiMo ou CoMo suportados, o suporte sendo alumina e/ou sílica. Particularmente de preferência são usados catalisadores à base de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na etapa de hidrodessoxigenação, a pressão pode variar na faixa entre 1 e 20 MPa, de preferência 2 a 10 MPa, e a temperatura na faixa de 200 a 500°C, de preferência 250 a 350°C.

O solvente opcional em cada modalidade de desoxigenação pode ser selecionado do grupo que consiste em hidrocarbonetos, tais como parafinas, isoparafinas, naftenos e hidrocarbonetos aromáticos na faixa de ebulição de 150 a 350°C, e as correntes do processo recicladas contendo hidrocarbonetos, e misturas dos mesmos, de preferência são usadas as correntes de produto recicladas obtidas no processo de acordo com a invenção.

### Produto

O processo de acordo com a invenção produz um produto hidrocarboneto parafínico e ramificado adequado para a combinação de combustível diesel. O produto tipicamente contém algumas ramificações laterais curtas carbono-carbono, resultando em um ponto de névoa e um ponto de obstrução de filtro frio excepcionalmente baixos porém ainda com um número de cetano bom comparado aos produtos obtidos pelos métodos conhecidos. Na Tabela 2 as propriedades do produto produzido no processo de acordo com a invenção (1) são comparadas com aquelas obtidas por processos de acordo com o estado da técnica (2-6). Todos os produtos são 100% (B100) componentes de diesel.

Tabela 2

Propriedade	Produto 1	Produto 2	Produto 3	Produto 4	Produto 5	Produto 6
kV40 mm <sup>2</sup> /s	2,4 - 4,4	2,9 - 3,5	4,5	3,2 - 4,5	2,0 - 4,5	1,2 - 4,0
ponto de névoa °C	-29 - - 42	-5 - -30	-5	0 - -25		-10 - -34
ponto de fulgor PMcc, °C	67 - 141	52 - 65			≥ 55	
ponto de obstrução de filtro frio, °C	-31 - - 45	-15 - -19			≤ +5 - -20	≤ -20 - -44
IQT número de cetano	60 - 93	84 - 99	51	73 - 81	≥ 51	≥ 51
Enxofre ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Densidade 15°C kg/m <sup>3</sup>	799 - 811	775 - 785	885	770 - 785	820 - 845	800 - 840
Dist. 10%	195 - 286	260 - 270	340	260		180
90%	301 - 337	295 - 300	355	325 - 330		
95%	312- 443				360	340

Os produtos da Tabela 2 são preparados da seguinte maneira:

- (1) é preparado pelo método de acordo com a invenção, por isomerização esquelética e desoxigenação de ácidos graxos
- (2) é preparado por hidredesoxigenação e hidroisomerização de triglicérides
- (3) é éster metílico de ácido graxo preparado por transesterificação de óleo de semente de colza
- (4) é combustível diesel à base de gás natural preparado por processos de gás para líquido e de hidroisomerização
- (5) e (6) são combustíveis diesel à base de óleo mineral com diferentes especificações para uso nas condições árticas.

A estrutura do produto hidrocarboneto ramificado e saturado obtido usando o processo de acordo com a invenção é diferente daquela obtido por exemplo quando se hidroisomeriza C16-C22 parafinas normais. No presente caso as ramificações estão principalmente no meio da cadeia de carbono longa, devido às posições de insaturação olefínica ω9 comuns

responsáveis pelas ramificações. Nas isoparafinas hidroisomerizadas, as ramificações estão principalmente perto da extremidade da cadeia de carbono principal. O número de carbonos do produto hidrocarboneto da invenção é C13-C22, tipicamente C15-C18 e o número de carbonos no produto  
5 pode ser ajustado alterando-se as condições da reação de hidodesoxigenação e/ou descarboxilação/descarbonilação.

O produto hidrocarboneto ramificado e saturado contém mais de 80% em volume de parafinas, tipicamente mais de 99% em volume.

O produto hidrocarboneto ramificado e saturado contém menos  
10 de 30% em peso de n-parafinas, tipicamente menos de 15% em peso.

O produto hidrocarboneto ramificado e saturado contém menos  
14 de 20% em volume de aromáticos, tipicamente menos de 10% em volume de acordo com o método IP-391.

Os componentes de biodiesel também contêm o isótopo  $^{14}\text{C}$ ,  
15 que pode ser usado como evidência da bioorigem do combustível. O teor típico de  $^{14}\text{C}$  do produto hidrocarboneto ramificado e saturado é de pelo menos 100% com base no teor de radiocarbono comparado ao teor de radiocarbono do ar no ano de 1950.

O processo de acordo com a invenção apresenta diversas van-  
20 tagens. Com o processo, um produto hidrocarboneto ramificado e saturado compreendendo cadeias ramificadas e adequadas para a combinação de combustível diesel é obtida a partir de fontes renováveis. Devido à ausência de insaturação no produto hidrocarboneto, a estabilidade de oxidação é boa e a tendência para polimerização baixa comparada com os compostos de  
25 biodiesel à base de ésteres metílicos de ácidos graxos convencionais.

Ramificação na cadeia de carbono parafínica melhora as propriedades à baixa temperatura, tais como ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro frio. As propriedades extremamente boas à baixa temperatura torna possível o uso do produto hidrocarboneto ramifica-  
30 do e saturado como combustível diesel ou como componente de combustível diesel também em combustíveis árticos.

Os produtos hidrocarbonetos ramificados e saturados produzi-

dos de acordo com a invenção são destinados para uso em motores de ignição por compressão, onde o ar é comprimido até ser aquecido acima da temperatura de auto-ignição do combustível diesel e em seguida é injetado como um spray de alta pressão, mantendo a mistura combustível-ar dentro dos limites inflamáveis do diesel. Como não existe nenhuma fonte de ignição, é necessário que o combustível diesel tenha um número de cetano alto e uma temperatura de auto-ignição baixa.

Devido à saturação e ao grande comprimento da cadeia parafínica, o número de cetano do produto hidrocarboneto ramificado e saturado é alta, dessa forma tornando o produto adequado como aumentador do número de cetano. O número de cetano calibra a facilidade com que o combustível diesel vai auto-inflamar quando comprimido. Números de cetano mais altos indicam auto-ignição mais fácil e melhor operação do motor.

O alto ponto de fulgor do produto hidrocarboneto ramificado e saturado é importante principalmente do ponto de vista de manipulação do combustível. Nas microemulsões de diesel de etanol/óleo mineral ou de diesel de etanol/óleo vegetal, o ponto de fulgor é acentuadamente mais baixo. Um ponto de fulgor baixo demais vai fazer com que o combustível seja um risco de incêndio, sujeito a lampejos, e possível ignição contínua e explosão. Além disso, um ponto de fulgor baixo pode indicar contaminação por combustíveis mais voláteis e explosivos, tais como gasolina.

Por causa das matérias-primas à base de ácidos graxos naturais, o produto hidrocarboneto ramificado e saturado não contém enxofre. Por conseguinte, no pré-tratamento do gás de exaustão os catalisadores e os filtros de particulados podem ser facilmente ajustados para o composto de hidrocarboneto livre de enxofre de acordo com a invenção. O envenenamento do catalisador é reduzido e a vida útil do catalisador é significativamente prolongada.

Ainda que o produto hidrocarboneto ramificado e saturado seja produzido a partir de matérias-primas à base de ácidos graxos naturais ele não contém oxigênio, por conseguinte as emissões de óxido de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) são muito mais baixas do que aqueles dos combustíveis diesel convencionais.

A composição do produto hidrocarboneto ramificado e saturado

produzido de acordo com a invenção se parece bastante com aquelas dos combustíveis diesel convencionais, por conseguinte ele pode ser usado em motores de ignição por compressão (diesel) sem modificações, o que não é o caso com compostos de biodiesel à base de éster metílico de ácidos graxos.

5 Além disso, devido à composição parafínica pura sem quaisquer compostos contendo oxigênio, nenhuma resina é formada nos sistemas de distribuição de combustível. As peças do motor não são contaminadas por depósitos de carbono como com compostos de biodiesel à base de éster metílico de ácidos graxos.

10 O produto hidrocarboneto ramificado e saturado pode ser misturado em qualquer nível com diesel de petróleo e com compostos de biodiesel à base de éster metílico de ácidos graxos. Estes últimos podem ser vantajosos se a lubricidade do produto precisar ser aumentada.

15 Particularmente, quando o processo é realizado usando a via de descarboxilação/descarbonilação, o consumo de hidrogênio é significativamente reduzido. As reações de descarboxilação/descarbonilação reduzem o consumo de hidrogênio em 20 a 40%.

20 A invenção está ilustrada nos exemplos a seguir apresentando algumas modalidades preferidas da invenção. No entanto, fica evidente para a pessoa versada na técnica que o escopo da invenção não deve ser limitado somente a esses exemplos.

### Exemplos

#### Exemplo 1

##### Isomerização esquelética e desoxigenação de ácido graxo de óleo de sebo

25 Ácidos graxos de óleo de sebo destilados foram isomerizados em um reator de alta pressão Parr com zeólito tipo mordenita. Ácidos graxos de óleo de sebo, 5% em peso do catalisador e 3% em peso de água, calculados da mistura reacional total, foram colocados em um reator e ar foi removido da autoclave com uma purga de nitrogênio. A mistura foi agitada a 30 300 rpm. O reator foi aquecido até 280°C e mantido em uma atmosfera de nitrogênio de 1,8 MPa por 6 horas. Depois de esfriar, a mistura reacional obtida foi retirada da autoclave, e o zeólito foi removido por filtração. O filtra-

do foi destilado à pressão reduzida para dar ácidos monoméricos.

Os ácidos monoméricos obtidos dessa maneira foram colocados em uma autoclave, e as ligações duplas foram hidrogenadas a 150°C com um catalisador contendo 5% em peso de Pd sobre carvão por 3 horas em  
5 uma atmosfera de hidrogênio de 2 MPa até a reação ficar completa. A quantidade de catalisador foi de 2% em peso de ácido monomérico. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada, e o catalisador foi removido por filtração.

Os ácidos graxos de cadeia ramificada brutos obtidos foram submetidos a um procedimento de fracionamento com solvente convencio-  
10 nal para dar ácidos graxos isomerizados. Aos ácidos graxos de cadeia ramificada brutos foi adicionado cerca do dobro da quantidade em peso de hexano. Depois de esta mistura ser resfriada para -15°C, os cristais resultantes foram removidos por filtração. Em seguida, o hexano foi removido por destilação do filtrado para dar ácidos graxos isomerizados purificados.

Na etapa de desoxigenação subsequente realizada por hidroxigenação os ácidos graxos isomerizados foram hidroxigenados em um reator de alta pressão Parr com o catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seco e pré-sulfetado para as parafinas correspondentes a uma pressão de hidrogênio de 3,3 MPa e uma temperatura de 340°C. A quantidade de catalisador foi de  
15 2,5% em peso de ácidos graxos.  
20

O produto foi uma mistura de hidrocarbonetos ramificados, principalmente parafínicos, com as propriedades mostradas na Tabela II. A cor do produto foi ligeiramente amarela e ele continha < 10 ppm de enxofre proveniente do catalisador HDO usando na hidroxigenação da batelada.

## 25 Exemplo 2

### Isomerização esquelética e desoxigenação de ácidos graxos de óleo de sebo a temperaturas mais baixas

Os ácidos graxos de óleo de sebo destilados foram isomerizados, as ligações duplas foram hidrogenadas e os ácidos graxos saturados ramifica-  
30 dos foram hidroxigenados da maneira descrita no exemplo 1 exceto que a temperatura do reator na hidroxigenação foi mais baixa, 325°C.

Foi obtido um produto límpido cristalino com as propriedades

apresentadas na Tabela 3.

### Exemplo 3

#### Isomerização esquelética de ácidos graxos de óleo de sebo sem água, desoxigenação a uma temperatura mais baixa e filtração a frio do produto final

5 Na etapa de isomerização esquelética ácidos graxos de óleo de sebo e 5% em peso do catalisador zeólito tipo mordenita foram misturados e ar foi removido da autoclave de alta pressão Parr com uma purga de nitrogênio. A mistura foi agitada a 300 rpm. O reator foi aquecido até 275°C e mantido em uma atmosfera de nitrogênio de 0,1 MPa por 6 horas. Depois de esfriar, a mistura reacional obtido foi retirada da autoclave, e o zeólito foi removido por filtração. O filtrado foi destilado à pressão reduzida para dar ácidos monoméricos.

10 As ligações duplas dos ácidos monoméricos obtidos dessa maneira foram hidrogenadas da maneira descrita no exemplo 1.

15 Na etapa de desoxigenação os ácidos graxos isomerizados foram hidrodessoxigenados em um reator de alta pressão Parr com o catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seco e pré-sulfetado para parafinas a uma pressão de hidrogênio de 3,3 MPa e uma temperatura de 325°C. A quantidade de catalisador foi de 2,5% em peso de ácidos graxos. A mistura foi resfriada para -15°C e os cristais resultantes foram removidos por filtração.

20 O produto foi uma mistura de hidrocarbonetos ramificados, principalmente parafínicos, com as propriedades mostradas na Tabela 3. A cor do produto foi límpida como cristal.

### Exemplo 4

#### Isomerização esquelética de ácidos graxos de óleo de sebo sem água e desoxigenação por descarboxilação/descarbonilação

25 Ácidos graxos de óleo de sebo foram isomerizados e pré-hidrogenados da maneira descrito no exemplo 3. Na etapa de desoxigenação realizada por descarboxilação/descarbonilação n os ácidos graxos isomerizados foram carregados em um reator de alta pressão Parr e os grupos carboxila foram removidos com o catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seco e pré-sulfetado.

30 Os ácidos graxos isomerizados foram descarboxilados/descarbonilados para parafinas a uma pressão de gás de 0,3 MPa e uma tempera-

tura de 335°C. A quantidade de catalisador foi de 2,5% em peso de ácidos graxos. A gás consistia em 10% de hidrogênio em nitrogênio.

O produto foi uma mistura de hidrocarbonetos ramificados, principalmente parafínicos, com o comprimento da cadeia de carbono tipicamente um átomo de carbono menos que na hidrodessoxigenação e com as propriedades mostradas na Tabela 3. A cor do produto foi límpida como cristal.

Tabela 3. Propriedades dos produtos de hidrocarboneto

Método	Análise	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4
ASTM D4052	Densidade 15°C, kg/m <sup>3</sup>	811	809	799	800
ASTM D2887	Destilação inicia°C	245	219	225	117
	5%,°C	277	281	270	170
	10%,°C	283	286	280	195
	30%,°C	294	293	294	262
	50%,°C	300	296	300	271
	70%,°C	309	310	309	283
	90%,°C	326	337	323	301
	95%,°C	362	443	357	312
	termina, °C	486	507	481	355
ASTM D445	kV40, cSt	4,0	4,4	3,8	2,4
	n-Parafinas GC% em peso	6	15	7	11
	C Parafínico IR% em peso	>70		>70	70
	C Naftênico IR% em peso				24
	C Aromático IR% em peso	14		7	6
ASTM D3120	S, mg/kg	9		<1	
ASTM D4629	N, mg/kg	<1		<1	
EN 22719	ponto de fulgor PMcc,°C	141	138	139	67
	IQT número de cetano	93	78	93	60
EN 116	ponto de plugue do filtro frio °C	-39	-31	-35	-45
ASTM D5773 D5771	ponto de névoa, °C	-32	-29	-29	-42
IP 391	Aromáticos % (principalmente mono)	16,1		7,8	5,8

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de hidrocarbonetos ramificados saturados, caracterizado pelo fato de que uma carga de alimentação compreendendo ácidos graxos insaturados ou ésteres de ácidos graxos com C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> álcoois, ou misturas dos mesmos, é submetida a uma etapa de isomerização esquelética seguida de uma etapa de desoxigenação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação compreende pelo menos 20% e de preferência pelo menos 50% em peso de ácidos graxos insaturados ou ésteres de ácidos graxos com C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> álcoois.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que os ácidos graxos insaturados ou ésteres de ácidos graxos com C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> álcoois usados como a carga de alimentação têm um número de carbonos totais de 8 a 26, de preferência 12 a 20.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação é proveniente de matérias-primas biológicas.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a etapa de isomerização esquelética é realizada a uma temperatura de 150 a 400°C, a uma pressão de 0 a 5 MPa, de preferência a 200 a 350°C e 0,1 a 5 MPa.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a etapa de isomerização esquelética é realizada na presença de um catalisador ácido selecionado de sílico alumino fosfatos e zeólitos, de preferência de faujasita, oferetita, montmorilonita e mordenita.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que 0 a 8%, de preferência de 1 a 3% em peso de água ou C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> álcool, com base na mistura reacional total, são adicionados à carga de alimentação, de preferência água é adicionada quando a carga de alimentação contém ácidos graxos e álcool quando a carga de alimentação contém ésteres de ácidos graxos.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que depois da etapa de isomerização esquelética é realizada uma etapa de pré-hidrogenação.

5 9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a etapa de pré-hidrogenação é realizada na presença de um catalisador de hidrogenação contendo um ou mais metais do grupo VIII e/ou VIA, a uma temperatura de 50 a 400°C a uma pressão de hidrogênio de 0,1 a 20 MPa, de preferência a 150 a 250° C e 1 a 10 MPa.

10 10. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que quando a carga de alimentação compreender ésteres de ácidos graxos a etapa de pré-hidrogenação é realizada na presença de um catalisador metálico, de preferência um catalisador à base cromito de cobre ou cromo, e um catalisador à base níquel ativado com ferro ou ródio a uma pressão de hidrogênio de 25 a 30 MPa e a uma temperatura de 200 a 15 230°C.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o produto obtido das etapas de isomerização esquelética e pré-hidrogenação opcional é submetido à etapa de desoxigenação, que é realizada por descarboxilação/descarbonilação ou 20 hidrodessoxigenação.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que na descarboxilação e/ou descarbonilação o produto e opcionalmente um solvente ou uma mistura de solventes são colocados em contato com um catalisador de descarboxilação/descarbonilação heterogêneo selecionado de catalisadores suportados contendo um ou mais metais 25 do grupo VIII e/ou VIA do Sistema Periódico, a uma temperatura de 100 a 400°C, de preferência 250 a 350°C a uma pressão que varia da pressão atmosférica a 20 MPa e de preferência de 0,1 a 5 MPa de uma mistura de gás inerte/hidrogênio.

30 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador de descarboxilação e/ou descarbonilação heterogêneo é Pd sobre carvão ou NiMo sulfetado sobre alumina.

14. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que na hidrodessoxigenação o produto é opcionalmente um solvente ou uma mistura de solventes são colocados em contato com um catalisador de hidrogenação contendo metais do grupo VIII e/ou VIA do Sistema Periódico, a uma pressão entre 1 e 20 MPa, de preferência entre 2 e 10 MPa, e a uma temperatura entre 200 e 500°C, de preferência entre 250 e 350°C.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrodessoxigenação é um catalisador à base de Pd, Pt, Ni, NiMo suportado ou um catalisador à base de CoMo e o suporte é alumina e/ou sílica, de preferência NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 15, caracterizado pelo fato de que na etapa de descarboxilação/descarbonilação e/ou hidrodessoxigenação o solvente é selecionado do grupo que consiste em hidrocarbonetos, de preferência de parafinas, isoparafinas, naftenos e hidrocarbonetos aromáticos com um ponto de ebulição na faixa de 150 a 350°C, e correntes de processo recicladas contendo hidrocarbonetos, ou misturas dos mesmos.

17. Produto obtenível pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 16.

**RESUMO**

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS**".

A presente invenção refere-se a uma carga de alimentação proveniente de fontes renováveis que é convertida em hidrocarbonetos ramificados e saturados sem heteroátomos no âmbito de destilação de combustível diesel por isomerização esquelética e desoxigenação realizadas por hidrodessoxigenação ou alternativamente por reações de descarboxilação e descarbonilação combinadas, com o que o consumo de hidrogênio é reduzido.