



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0920155-6 B1



(22) Data do Depósito: 13/10/2009

(45) Data de Concessão: 11/02/2020

(54) Título: DESOXIGENAÇÃO DE MATERIAIS DE ORIGEM BIOLÓGICA

(51) Int.Cl.: C10G 3/00; C10G 45/02; C10G 45/58; C10G 65/04.

(30) Prioridade Unionista: 16/10/2008 EP 08166739.6.

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

(72) Inventor(es): ELINA HARLIN; JOHAN-FREDRIK SELIN; MARJA TIITTA; HELKA TURUNEN; MOHAMED LASHDAF.

(86) Pedido PCT: PCT FI2009050823 de 13/10/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/043765 de 22/04/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/04/2011

(57) Resumo: DESOXIGENAÇÃO DE MATERIAIS DE ORIGEM BIOLÓGICA A presente invenção se refere a um método para a desoxigenação de materiais de origem biológica e particularmente à remoção de oxigênio a partir de compostos orgânicos derivados de biomassa com monóxido de carbono, para fornecer hidrocarbonetos lineares e ramificados apropriados como biocombustíveis ou como componentes ou materiais de mistura para biocombustíveis, como gás, gasolina, combustível diesel e combustível de aviação, bem como solventes. O método compreende contatar um insumo com monóxido de carbono na presença de um catalisador compreendendo um metal selecionado de um grupo que consiste em rutênio, manganês, ródio, rênio, ósmio, irídio, molibdênio, cobre, zinco, paládio, platina e cobalto, na presença de água, sob condições alcalinas em uma temperatura de 150 a 350°C e sob uma pressão de 0,1 a 150 par, para produzir hidrocarbonetos.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para:

"DESOXIGENAÇÃO DE MATERIAIS DE ORIGEM BIOLÓGICA"

Campo da Invenção

A presente invenção se refere a um método para a
5 desoxigenação de materiais de origem biológica e
particularmente à remoção de oxigênio a partir de compostos
orgânicos derivados de biomassa com monóxido de carbono,
para fornecer hidrocarbonetos lineares e ramificados
apropriados como biocombustíveis ou como materiais de
10 mistura ou componentes para biocombustíveis, como gás,
gasolina, combustível diesel e combustível de aviação, bem
como solventes. A presente invenção também se refere a um
método para a fabricação de hidrocarbonetos parafínicos a
partir da matéria-prima de origem biológica. A invenção
15 provê ainda um método alternativo para a fabricação de
biocombustíveis de qualidade elevada ou materiais de
mistura ou componentes para biocombustíveis baseados em
matérias-primas biológicos.

Antecedentes da Invenção

20 Interesses ambientais e uma demanda crescente para
biocombustíveis encorajam produtores de combustível a
empregar fontes mais intensamente renováveis disponíveis
para substituir alimentações à base de petróleo. Na
fabricação de combustíveis diesel, o principal interesse se

concentrou em óleos vegetais e gorduras animais compreendendo triglicerídeos de ácidos graxos. Cadeias de hidrocarbonetos longos, retos e na maior parte saturadas de ácidos graxos correspondem quimicamente aos hidrocarbonetos presentes em combustíveis diesel. Entretanto, óleos vegetais puros apresentam propriedades inferiores, particularmente viscosidade elevada e estabilidade ruim, e, portanto seu uso em combustíveis de transporte é limitado.

Abordagens convencionais para converter óleos vegetais ou outros materiais naturais contendo ácidos graxos e derivados de ácido graxo em combustíveis líquidos compreendem processos como transesterificação, hidrotratamento catalítico, hidrocrackeamento, crackeamento catalítico sem hidrogênio e crackeamento térmico. Tipicamente triglicerídeos, formando o componente principal em óleos vegetais, são convertidos nos ésteres correspondentes pela reação de transesterificação com um álcool na presença de catalisadores. O produto obtido é éster de alquila de ácido graxo, mais comumente éster de metila de ácido graxo (FAME). Entretanto, propriedades de temperatura baixa ruins de FAME, resultando da natureza de cadeia reta da molécula, limitam seu uso mais amplo em regiões com condições climáticas mais frias. Desse modo, ligações duplas são necessárias para criar propriedades de

fluxo frio mesmo suportáveis. Ligações duplas de carbono-carbono e grupos de éster diminuem a estabilidade de ésteres de ácido graxo, que é uma desvantagem principal de tecnologia de transesterificação. Além disso, também é
5 genericamente sabido que a presença de oxigênio em ésteres resulta em emissões indesejáveis e mais elevadas de NO_x quando comparado com combustíveis diesel convencionais.

Muitos compostos orgânicos derivados de biomassa poderiam ser apropriados como combustíveis ou seus
10 componentes, desde que seu teor de oxigênio seja reduzido. Isso é especialmente verdadeiro com ácidos graxos derivados de triglicerídeos de origem animal e planta. Oxigênio pode ser removido por reações hidrodessoxigenação, porém a necessidade de hidrogênio é freqüentemente excessiva. A
15 hidrodessoxigenação de óleos e gorduras derivadas de material biológico em hidrocarbonetos apropriados como componentes de combustível diesel é tipicamente realizada na presença de hidrogênio e um catalisador sob condições de hidroprocessamento controlado.

20 Durante hidrodessoxigenação oxogrupos são reagidos com hidrogênio e removidos através da formação de água. A razão de hidrodessoxigenação requer quantidades relativamente elevadas de hidrogênio. Devido a reações altamente exotérmicas o controle de calor de reação é extremamente

importante. temperatura de reação desnecessariamente elevada, controle insuficiente de temperatura de reação e disponibilidade de hidrogênio desnecessariamente baixa na corrente de alimentação causam formação de produtos de reação secundários indesejáveis e coqueificação de catalisador. Reações secundárias, como craqueamento, polimerização, cetonização, ciclização e aromatização diminuem o rendimento e têm impacto negativo sobre as propriedades do produto, como a fração diesel. Alimentações insaturadas e ácidos graxos livres em óleos triglicerídicos e gorduras derivadas de materiais biológicos também podem promover a formação de compostos de peso molecular pesado.

A patente norte-americana US 5,705,722 descreve um processo para a produção de aditivos de combustível diesel por conversão de óleos e gorduras derivadas de material biológico em hidrocarbonetos saturados sob condições de hidroprocessamento. O processo opera em temperaturas elevadas e produz n-parafinas e outros hidrocarbonetos. O produto tem elevado número de cetano, porém propriedades de fluxo frio ruins, que limitam a quantidade de produto que pode ser misturado em combustível diesel convencional na época do verão e evitam seu uso durante a época do inverno.

Um processo em duas etapas é revelado na patente finlandesa FI 100248 para produzir destilados médios de

óleos vegetais por hidrodessoxigenar ácidos graxos ou triglicerídeos de origem de óleo vegetal utilizando catalisadores de remoção de enxofre comerciais para fornecer n-parafinas, seguido por isomerização das n-parafinas utilizando peneiras de molécula contendo metal ou zeólitos para obter parafinas de cadeia ramificada. O hidrotratamento é realizado em temperaturas de reação bem elevadas de 330-450°C. a hidrodessoxigenação de ácidos graxos naquelas temperaturas leva a vida encurtada do catalisador resultando de coqueificação e formação de produtos secundários.

O documento EP 1 396 531 descreve um processo alternativo contendo pelo menos duas etapas, a primeira sendo uma etapa de hidrodessoxigenação e a segunda sendo uma etapa de hidroisomerização utilizando princípio de fluxo de contracorrente. Matéria prima biológica contendo ácidos graxos e/ou ésteres de ácido graxo serve como o insumo. O processo também pode compreender etapas de pré-hidrogenação e extração opcional.

A descarboxilação de ácidos carboxílicos a hidrocarbonetos por contatar ácidos carboxílicos com catalisadores heterogêneos foi sugerida por Maier, W.F. e outros: Chemische Berichte (1982), 115(2), 808-12. Maier e outros testaram catalisadores Ni/Al₂O₃ e Pd/SiO₂ para

descarboxilação de vários ácidos carboxílicos. Durante a reação os vapores do reagente foram passados através de um leito catalítico juntamente com hidrogênio. Hexano representou o produto principal da descarboxilação do
5 composto testado ácido heptanóico.

Matérias primas biológicas contêm freqüentemente várias impurezas, como compostos de metal, compostos contendo enxofre, fósforo ou nitrogênio orgânico os compostos sendo inibidores de catalisador conhecidos e
10 venenos de catalisador inevitavelmente reduzindo a vida em serviço de catalisadores e necessitando regeneração ou substituição de catalisador mais freqüente. Metais em óleos e gorduras derivadas de material biológico tendem a acumular em superfícies de catalisador e mudam a atividade
15 do catalisador. O bloqueio de sítios ativos de catalisadores por metais diminui tipicamente a atividade de catalisadores. Os metais podem promover algumas reações secundárias também.

A hidrólise de triglicerídeos produz também
20 diglicerídeos e monoglicerídeos, que são produto parcialmente hidrolisados. Diglicerídeos e monoglicerídeos são compostos ativos superficiais, que podem formar emulsões e tornar mais difíceis as separações de líquido/líquido de água e óleo. Óleos e gorduras derivadas

de material biológico podem conter também outras impurezas ativas superficiais semelhantes a glicerídeo como fosfolipídios contendo fósforo em suas estruturas, como lecitina. Fosfolipídios são materiais semelhantes à goma, 5 que podem ser prejudiciais a catalisadores. Óleos naturais e gorduras também contêm componentes não glicerídeo. Esses estão entre outras ceras, esteróis, tocoferóis e carotenóides, alguns metais e compostos de enxofre orgânico bem como compostos de nitrogênio orgânico. Esses compostos 10 podem ser prejudiciais a catalisadores ou apresentar outros problemas em processamento.

Óleos e gorduras derivadas de material biológico podem conter ácidos graxos livres, que são formados durante processamento de óleos e gorduras através de hidrólise de 15 triglicerídeos. Ácidos graxos livres são uma classe de componentes problemáticos em bio óleos e gorduras, seu teor típico sendo entre 0 e 30% em peso. Ácidos graxos livres são de natureza corrosiva, podem atacar os materiais de unidades de processo e catalisadores e, na presença de 20 impurezas de metal podem promover reações secundárias como a formação de carboxilatos de metal. Devido aos ácidos graxos livres contidos em óleos e gorduras derivados de material biológico, a formação de compostos de peso molecular pesado durante processamento é significativamente

aumentada quando comparada com insumo triglicerídico tendo somente baixas quantidades de ácidos graxos livres, tipicamente abaixo de 1% em peso.

A composição de ácido graxo e o tamanho e grau de saturação de ácidos graxos podem variar consideravelmente em alimentações de origem diferente. O ponto de fusão de óleos e gorduras derivados de material biológico é principalmente uma consequência de grau de saturação. Gorduras são mais saturadas do que óleos líquidos e nesse aspecto necessitam de menos hidrogênio para a hidrogenação de ligações duplas. Ligações duplas em cadeias de ácido graxo contribuem também para tipos diferentes de reações secundárias, como reações de oligomerização, polimerização, ciclização, aromatização e craqueamento, que desativam o catalisador, aumentam o consumo de hidrogênio e reduzem o rendimento de diesel.

A desoxigenação de óleos e gorduras de planta e óleos e gorduras de animais com hidrogênio requer bastante hidrogênio e ao mesmo tempo libera quantidades significativas de calor. Calor é produzido a partir de reações de desoxigenação e de hidrogenação de ligação dupla. Insumos diferentes produzem quantidades significativamente diferentes de calor de reação. A variação em calor de reação produzida é principalmente

dependente de hidrogenação de ligação dupla. A quantidade média de ligações duplas em uma molécula de triglicerídeo pode variar de aproximadamente 1,5 a mais de 5 dependendo da fonte de óleo ou gordura.

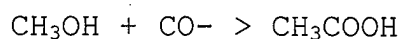
5 Produtos Fischer-Tropsch predominantemente parafínicos ou olefínicos obtidos de gás de síntese derivado de biomassa contêm também quantidades variáveis de oxigenados, como álcoois, éteres, ácidos carboxílicos e ésteres de ácidos carboxílicos. A quantidade e natureza dos oxigenados
10 dependem da faixa de número de carbono da fração de Fischer-Tropsch selecionada e do processo de Fischer-Tropsch utilizado no processamento. Particularmente para aplicações de combustível é desejável reduzir as quantidades de oxigenados.

15 Monóxido de carbono foi utilizado para a redução de ferro e outros minérios por um longo tempo, e também no campo de reações de redução química orgânica com monóxido de carbono são conhecidas.

Na referência: Thomson, W.J. e Laine, R.M.,
20 *"Homogeneous catalytic reduction of benzaldehyde with carbon monoxide and water. Applications of the water gas shift reaction"*. ACS Symposium Series (1981) 152 (Catal. Act. Carbon Monoxide), 133-45, o uso de $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ e $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ como catalisadores para estudar a cinética de

reduções de benzaldeído com CO - H₂O foi revelado.

De acordo com a literatura, monóxido de carbono reage com alcoóis, éteres e ésteres para fornecer ácidos carboxílicos. Catalisadores apropriados são catalisadores de ródio e cobalto na presença de iodo. Essa reação é, por exemplo, a base para a produção comercial de ácido acético, como apresentado na seguinte fórmula:



Com base no acima pode ser visto que existe uma necessidade evidente para um método alternativo para a desoxigenação de materiais de origem biológica e também para um método para diminuir o consumo de hidrogênio ao converter insumo derivado de biomassa em hidrocarbonetos, apropriados como biocombustível.

15 Objetivo da Invenção

Um objetivo da invenção é um método para a desoxigenação de materiais de origem biológica utilizando monóxido de carbono.

Um objetivo adicional da invenção é um método para a remoção de oxigênio a partir de materiais de origem biológica com monóxido de carbono, para fornecer hidrocarbonetos apropriados como biocombustíveis ou como materiais ou componentes de mistura para biocombustíveis ou como solventes.

Um objetivo adicional da invenção é um método para a fabricação de hidrocarbonetos parafínicos a partir de materiais de origem biológica.

Um objetivo adicional da invenção é um método
5 alternativo para a fabricação de biocombustíveis de alta qualidade ou materiais ou componentes de mistura para biocombustíveis, ou solventes.

Um objetivo adicional da invenção é um método alternativo para a fabricação de hidrocarbonetos de faixa
10 diesel de alta qualidade a partir de óleos e gorduras de origem biológica com consumo diminuído de hidrogênio e elevado rendimento de diesel.

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

15 Definições

Biocombustível significa combustível derivado de materiais de origem biológica, como qualquer biomassa.

Aqui hidroprocessamento é entendido como processamento catalítico de material orgânico por todos os meios de
20 hidrogênio molecular.

Aqui hidrotratamento é entendido como um processo catalítico por todos os meios de hidrogênio molecular, que remove oxigênio dos compostos de oxigênio orgânico como água (hidrodesoxigenação, HDO), enxofre de compostos de

enxofre orgânico como sulfeto de diidrogênio (H_2S) (Hidrodessulfurização, HDS), nitrogênio de compostos de nitrogênio orgânico como amônia (NH_3) (hidrodenitrogenação, HDN) e halogênios, como cloreto de compostos de cloreto orgânico como ácido clorídrico (HCl) (hidrodescloração, HDCl), tipicamente sob a influência de um catalisador.

Aqui a desoxigenação com monóxido de carbono é entendida como significando remoção de oxigênio com o auxílio de monóxido de carbono (CO) a partir de moléculas orgânicas, como derivados de ácido graxo, alcoóis, cetonas, aldeídos ou éteres sem hidrogênio adicionado.

Aqui hidrodesoxigenação de triglicerídeos ou outros derivados de ácido graxo ou ácidos graxos é entendida como significando a remoção de oxigênio de carboxila como água por intermédio de hidrogênio molecular sob a influência de um catalisador.

Aqui hidrocraqueamento é entendido como decomposição catalítica de materiais de hidrocarboneto orgânico utilizando hidrogênio molecular em pressões elevadas.

Aqui hidrogenação significa saturação de ligações duplas de carbono - carbono por intermédio de hidrogênio molecular sob a influência de um catalisador.

O processo Fischer-Tropsch se refere aqui à síntese e processamento para fornecer hidrocarbonetos a partir de gás

de síntese compreendendo uma mistura de monóxido de carbono contendo gás e hidrogênio gerado pela gaseificação de material biológico contendo carbono.

Aqui n-parafinas significam alcanos normais ou alcanos lineares não contendo cadeias secundárias.

Aqui isoparafinas significam alcanos tendo uma ou mais cadeias secundárias de alquila $C_1 - C_9$, tipicamente cadeias secundárias de alquila $C_1 - C_2$, tipicamente mono-, di-, tri- ou tetrametil alcanos.

10 A alimentação (alimentação total) deve ser entendida como compreendendo alimentação nova e opcionalmente pelo menos um agente de diluição.

A faixa típica de ebulição de gás é de -162°C a 40°C e tipicamente gás compreende hidrocarbonetos C_1-C_5 .

15 A faixa típica de ebulição de gasolina é de 40°C a 210°C e tipicamente gasolina compreende hidrocarbonetos C_5-C_{10} .

Tipicamente combustível de aviação compreende hidrocarbonetos C_8-C_{16} , e tipicamente o ponto de ebulição inicial está na faixa de 130°C a 160°C e ponto de ebulição final na faixa de 220°C a 300°C .

20 A faixa típica de ebulição de combustível diesel é de 160°C a 360°C e tipicamente combustível diesel compreende hidrocarbonetos $C_{10} - C_{28}$.

Tipicamente solventes compreende hidrocarbonetos C₆-C₁₂.

Temperaturas de ebulição se referem a temperaturas sob pressões atmosféricas normais a menos que de outro modo
5 fornecido.

Sumário da invenção

A presente invenção é dirigida a um método para a desoxigenação de insumo compreendendo materiais de origem biológica, o método compreendendo contatar o insumo com
10 monóxido de carbono na presença de um catalisador que compreende um metal, na presença de água sob condições alcalinas em uma temperatura de 150°C a 350°C e sob uma pressão de 0,1 a 150 bar, para produzir hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos resultantes são úteis como biocombustíveis
15 de qualidade elevada e como materiais de mistura ou componentes para combustíveis de alta qualidade, bem como solventes. Particularmente componentes de hidrocarboneto úteis como combustível diesel são obtidos bem como componentes apropriados como gás, gasolina e combustível de
20 aviação e como materiais de mistura para os combustíveis.

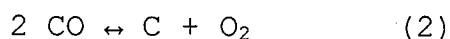
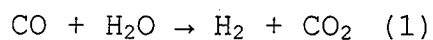
Opcionalmente, os hidrocarbonetos obtidos são isomerizados em condições suficientes para efetuar isomerização ou os hidrocarbonetos obtidos são opcionalmente hidroacabados em condições suficientes para

efetuar hidroacabamento.

Descrição Detalhada da Invenção

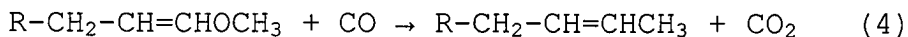
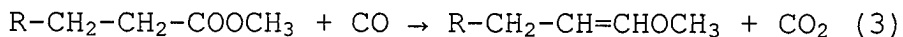
Verificou-se surpreendentemente que monóxido de carbono pode ser utilizado para a desoxigenação de material de origem biológica, como insumo derivado de biomassa para fornecer hidrocarbonetos apropriados como biocombustíveis ou como materiais ou componentes de mistura para combustíveis de qualidade elevada ou como solventes. Monóxido de carbono atua como um agente de redução para remover oxigênio a partir de moléculas, resultando nos hidrocarbonetos desejados, particularmente hidrocarbonetos parafínicos.

A presente invenção se baseia em uma reação de deslocamento de gás-água simultânea (1) e reação de desoxigenação e pode também envolver a reação Boudouart (2). As reações são descritas abaixo:



Reações possíveis referentes à redução com monóxido de carbono são apresentadas abaixo utilizando éster de metila de óleo de semente de colza como exemplo. Éster de metila de óleo de semente de colza é deixado reagir com monóxido de carbono pelo que oxigênio é subtraído do grupo de carbonila (3), seguido por remoção do oxigênio a partir da

ligação de éter (4):



Cálculos termodinâmicos com base nas reações (3) e (4) também confirmaram que quando essas reações são realizadas simultaneamente o equilíbrio está no lado do produto já em temperaturas moderadas sob pressão atmosférica.

A presente invenção provê meio para utilizar monóxido de carbono como um agente de redução em beneficiar material de origem biológica e particularmente insumos derivados de biomassa para biocombustíveis ou para componentes de combustíveis ou para solventes. Adequadamente o insumo é selecionado entre ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, alcoóis, aldeídos e éteres, tendo número de carbono entre C₃ e C₇₀, produtos e frações Fischer Tropsch, e quaisquer misturas dos mesmos, preferivelmente ácidos carboxílicos C₃ - C₄₀, ésteres de ácidos carboxílicos C₃ - C₄₀, alcoóis C₃ - C₄₀, aldeídos C₃ - C₄₀ e éteres C₃ - C₄₀.

Monóxido de carbono é um agente de redução relativamente forte com várias aplicações industriais na indústria química. Em refinarias de petróleo está disponível, por exemplo, de processos de reformar vapor, onde metano e água são utilizados para produzir hidrogênio e CO, que é tipicamente adicionalmente reagido para CO₂.

Monóxido de carbono também pode ser convenientemente obtido, por exemplo, como um produto secundário de processos que utilizam material de refugo de biomassa, de oxidação parcial de hidrocarbonetos e de processos de
5 fabricação de hidrogênio.

O método de acordo com a presente invenção para a desoxigenação de materiais contendo insumo de origem biológica compreende as etapas onde o insumo é contatado com monóxido de carbono na presença de um catalisador que
10 compreende um metal, na presença de água sob condições alcalinas em uma temperatura de 150 a 350°C e sob uma pressão de 0.1 a 150 bar, para produzir hidrocarbonetos. O insumo derivado de biomassa é deixado reagir com monóxido de carbono sob condições suficientes para efetuar a
15 desoxigenação para fornecer hidrocarbonetos, particularmente hidrocarbonetos parafínicos.

Opcionalmente os hidrocarbonetos são isomerizados ou opcionalmente os hidrocarbonetos são submetidos à hidroacabamento.

20 Os hidrocarbonetos resultantes são separados em frações ou componentes úteis como biocombustíveis de alta qualidade e como materiais ou componentes de mistura para combustíveis de alta qualidade, ou como solventes, particularmente como combustível diesel, gás, gasolina e

combustível de aviação.

Matéria-prima

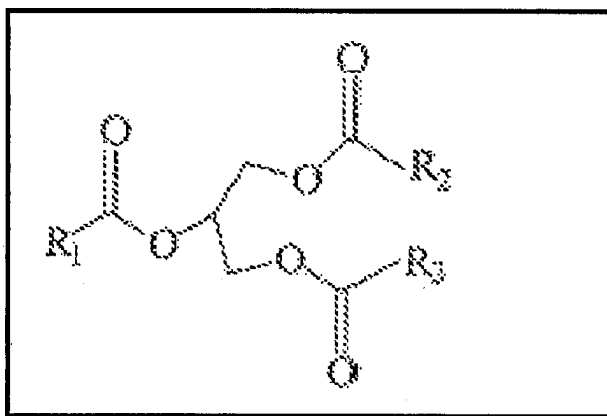
Materiais de origem biológica (materiais derivados de biomassa) como ácidos carboxílicos, ésteres de ácido carboxílico, álcoois, aldeídos e éteres, tendo número de carbono entre C₃ e C₇₀, produtos e frações Fischer Tropsch, e quaisquer misturas dos mesmos, preferivelmente ácidos carboxílicos C₃ - C₄₀, ésteres de ácidos carboxílicos C₃ - C₄₀, alcoóis C₃ - C₄₀, aldeídos C₃ - C₄₀ e éteres C₃ - C₄₀ são adequadamente utilizados como o insumo no método de acordo com a invenção.

A matéria-prima pode compreender produtos ou frações Fischer-Tropsch obtidas do processamento de materiais de partida derivados de biomassa. Os produtos ou frações compreendem oxigenados além de compostos parafínicos e/ou olefínicos.

A matéria-prima pode compreender óleos e/ou gorduras que se originam de fontes biológicas e renováveis, por exemplo, gorduras e óleos que se originam de plantas e/ou animais e/ou peixes e/ou insetos e compostos derivados dos mesmos bem como óleos e gorduras e óleos obtidos de processos microbiológicos. Os óleos e gorduras compreendem tipicamente ácidos graxos C₁₂ - C₂₄, derivados dos mesmos, como ésteres de ácidos graxos bem como triglicerídeos de

ácidos graxos ou combinações dos mesmos. Ácidos graxos ou derivados de ácido graxo, como ésteres podem ser produzidos através de hidrólise dos óleos e gorduras ou por suas reações de fracionalização ou transesterificação de triglicerídeos ou por processos microbiológicos utilizando algas ou micróbios, como leveduras, fungos ou bactérias.

A unidade estrutural básica do óleo ou gordura é um triglicerídeo, porém também tipicamente diglicerídeos e ácidos graxos livres são compreendidos na mesma. Triglicerídeo é um triéster de glicerol com três moléculas de ácido graxo, tendo a estrutura apresentada na seguinte fórmula I:



Fórmula 1. Estrutura de triglicerídeo

Na fórmula I R_1 , R_2 e R_3 são cadeias de alquila. Ácidos graxos encontrados em triglicerídeos naturais são quase unicamente ácidos graxos de número de carbono par. Portanto R_1 , R_2 e R_3 são tipicamente grupos de alquila $C_5 - C_{23}$,

principalmente grupos de alquila C_{11} - C_{19} e mais tipicamente grupos de alquila C_{15} ou C_{17} . R_1 , R_2 e R_3 podem conter ligações duplas de carbono - carbono. Essas cadeias de alquila podem ser saturadas, insaturadas ou
5 poliinsaturadas.

Óleos e gorduras apropriados são óleos e gorduras de plantas e vegetais, óleos e gorduras de animais, óleos de peixe, e gorduras e óleos obtidos por processos microbiológicos utilizando algas ou micróbios, como
10 leveduras, fungos ou bactérias, e misturas dos mesmos. Os exemplos de gorduras e óleos baseados em madeira e outros baseados em plantas são óleo de semente de nabo silvestre, óleo de colza, óleo de canola, talóleo, óleo de girassol, óleo de semente de *Jatropha*, óleo de soja, óleo de semente
15 de cânhamo, azeite, óleo de linhaça, óleo de mostarda, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de mamona, óleo de coco, bem como gorduras contidas em plantas criadas por intermédio de manipulação de gene. Os exemplos de óleos e gorduras animais são banha, sebo, óleo de baleia, e
20 gorduras contidas em leite. Adicionalmente, óleo de algas bem como gorduras recicladas da indústria alimentícia e misturas dos acima podem ser mencionadas.

Em muitos casos a alimentação de óleo, como óleo de planta crua ou gordura animal crua não é apropriada como

tal no processamento devido ao teor elevado de impureza. Desse modo, a alimentação é preferivelmente pré-tratada utilizando adequadamente um ou mais procedimentos de purificação convencionais antes de introduzir a mesma na
5 etapa de desoxigenação. Os exemplos de alguns procedimentos convencionais são fornecidos abaixo.

A retirada de goma de óleos/gorduras de planta e olés/gordura de animais se refere ao meio para a remoção de compostos de fósforo, como fosfolipídios. Óleos vegetais
10 extraídos por solvente contêm freqüentemente quantidades significativas de gomas, que são na maior parte fosfolipídios.

A retirada de goma é tipicamente realizada por lavagem da alimentação em temperaturas e pressões elevadas com um
15 ácido, base e água sem sais, seguido por separação das gomas formadas. Uma quantidade principal de componentes de metal, tipicamente na forma de complexos de metal-fosfatide, também é removida do insumo durante o procedimento de retirada de goma.

20 Uma alimentação que é opcionalmente sem goma ou refinada em qualquer outro modo convencional, pode ser alvejada. No alveijamento a alimentação é aquecida e misturada com argila de alveijamento ativada por ácido ou natural. O alveijamento remove vários resíduos de impureza

deixados de outras etapas de pré-tratamento, como clorofila, carotenóides, fosfolipídios, metais, sabões e produtos de oxidação.

Opcionalmente as ligações duplas das estruturas de triglicerídeo da alimentação podem ser pré-hidrogenadas em temperatura de reação de hidrogenação reduzida com NiMo ou outro catalisador apropriado, antes da desoxigenação para evitar polimerização de ligação dupla de triglicerídeos insaturados.

A seguir a etapa de desoxigenação e as etapas de isomerização e hidroacabamento opcionais são descritas em mais detalhe.

Desoxigenação

Na etapa de desoxigenação os componentes derivados de biomassa do insumo, como ácidos graxos, triglicerídeos e outros derivados de ácido graxo bem como produtos ou frações Fischer-Tropsch são desoxigenados com monóxido de carbono na presença de um catalisador de metal e água sob condições alcalinas para fornecer hidrocarbonetos, particularmente hidrocarbonetos parafínicos.

As condições de desoxigenação incluem uma temperatura de 150 a 350°C e uma pressão de 0,1 a 150 bar. Preferivelmente a temperatura é de 200 a 300°C. a pressão é preferivelmente de 1 a 100 bar. No caso do catalisador

compreender um complexo de carbonila de metal a pressão varia preferivelmente de 2 a 100 bar. Quando o complexo de carbonila de metal é formado no local a pressão varia preferivelmente de 30 a 100 bar.

5 A quantidade molar de água utilizada é $\pm 25\%$ mol com relação à quantidade molar de monóxido de carbono utilizado. monóxido de carbono é utilizado em uma quantidade que corresponde a pelo menos a quantidade estequiométrica calculada do teor de oxigênio do insumo.

10 A etapa de desoxigenação é realizada sob condições alcalinas e particularmente em um pH de 7 ou mais do que 7 (7-14). O pH da mistura de reação é ajustado na faixa desejada com hidróxido de metal alcalino ou hidróxido de metal alcalino terroso ou uma solução aquosa contendo o
15 mesmo. adequadamente NaOH é utilizado.

Vantajosamente as condições de reação na etapa de desoxigenação são selecionadas para serem apropriadas para manter o insumo e os produtos em fase líquida.

O tempo de reação típico está tipicamente entre 1 e 30
20 horas.

Adequadamente reatores de leito fixo e reatores de tanque de mistura contínua podem, por exemplo, ser utilizados.

A desoxigenação dos compostos derivados de biomassa,

como triglicerídeos facilita a decomposição controlada da molécula de triglicerídeo. Hidrocarbonetos leves e gases formados, como metano, etano, propano, butano e água e CO_2 são separados do produto desoxigenado juntamente com qualquer monóxido de carbono não reagido.

Catalisador de desoxigenação

Catalisadores de desoxigenação apropriados são selecionados entre catalisadores homogêneos e heterogêneos que compreendem um metal selecionado do grupo que consiste em ferro, rutênio, manganês, ródio, rênio, ósmio, irídio, molibdênio, cobre, zinco, paládio, platina e cobalto, preferivelmente o metal é cobalto, molibdênio, rutênio ou manganês. O metal no catalisador tem a forma de um complexo de carbonila ou como metal elementar ou como óxido ou um sal de nitrato ou sal de halogênio e preferivelmente um complexo de carbonila de metal é utilizado. Um exemplo de um complexo de carbonila de metal apropriado é $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. O complexo de carbonila de metal também pode ser fabricado no local no reator.

Preferivelmente o catalisador de desoxigenação é suportado em um veículo selecionado entre carbono, alumina, sílica, alumina sílica mesoporosa, argilas, carbonato de cálcio, hidrocalcita de alumínio e hidrocalcita de magnésio. particularmente preferivelmente um catalisador

compreendendo um complexo de carbonila de metal em veículo de sílica ou alumina ou alumina sílica mesoporosa, ou um metal elementar em catalisador de carbono, que forma o complexo de carbonila no local, são utilizados.

5 O complexo de carbonila de metal pode ser preparado no local no reator a partir do metal elementar, sal de metal ou óxido de metal e monóxido de carbono antes da introdução dos reagentes. O complexo de carbonila de metal pode ser também formado durante a partida da reação.

10 Os complexos de carbonila de metal podem ser preparados em várias modos alternativos conhecidos na técnica e são também comercialmente disponíveis. Vias sintéticas incluem reação direta de monóxido de carbono com metal elementar ou sal de metal ou complexo de metal,
15 carbonilação redutiva, rações de fotólise e termólise. Por exemplo, octacarbonila de dicobalto ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) é obtenível da reação de acetato de cobalto com monóxido de carbono, e decacarbonila de dimanganês ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) a partir de acetato de manganês com monóxido de carbono, utilizando trietil
20 alumínio como agente de redução. Hexacarbonila de molibdênio ($\text{Mo}(\text{CO})_6$), dodecacarbonila de triferro ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) e dodecacarbonila de trirrutênio ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) são obteníveis a partir dos cloretos de metal correspondentes com monóxido de carbono sob pressão.

A quantidade do catalisador de metal utilizada é de 0,1 a 20% em peso calculado da quantidade da alimentação.

Isomerização opcional

A etapa de desoxigenação pode ser opcionalmente
5 seguida por uma etapa de isomerização onde os hidrocarbonetos como n-parafinas obtidas na etapa de desoxigenação são convertidas em produtos isomerizados, como isoparafinas. Simultaneamente ligações duplas possivelmente restantes são hidrogenadas quando hidrogênio
10 é utilizado na isomerização.

Na etapa de isomerização opcional o produto ou uma fração obtida da etapa de desoxigenação é isomerizada, opcionalmente na presença de hidrogênio, na presença de um catalisador de isomerização sob as condições de reação
15 incluindo uma pressão entre 20 e 150 bar, preferivelmente entre 30 e 100 bar e uma temperatura entre 200 e 500°C, preferivelmente entre 280 e 400°C.

O catalisador de isomerização compreende um componente de hidrogenação e um suporte ácido com veículo. O
20 componente de hidrogenação é um metal selecionado do Grupo VIII da Tabela periódica de elementos, preferivelmente níquel, platina ou paládio. O suporte ácido é adequadamente alumina, óxido de zircônio ou uma peneira molecular selecionada de zeólitos e silicoaluminofosfatos.

Alumina, alumina ativada por cloro, sílica e óxido de zircônio são veículos apropriados. Preferivelmente o catalisador de isomerização contém SAPO-5, SAPO-11 ou SAPO-41 ou ZSM-22 ou ZSM-23, mordenita ou ferrierita.

5 Catalisadores de isomerização típicos são, por exemplo, Pt/SAPO-11/Al₂O₃, Pt/ZSM-22/Al₂O₃, Pt/ZSM-23/Al₂O₃ e Pt/SAPO-11/SiO₂. Catalisadores de isomerização apropriados para parafinas no pool de gasolina são Pt/mordenita/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ ativado por Cl, e para parafinas na faixa média de

10 destilado Pt/ZSM-22/Al₂O₃, Pt/ZSM-23/Al₂O₃, Pt/SAPO-11/SiO₂, Pt/SAPO-11/Al₂O₃. A maioria desses catalisadores requer a presença de hidrogênio para reduzir a desativação de catalisador.

A etapa de isomerização fornece produtos com mais

15 ramificação, desse modo tendo propriedades aperfeiçoadas, como propriedades aperfeiçoadas de fluxo frio, ponto de congelamento, número de cetano e número de octana, particularmente relevante para combustível de aviação, gasolina e combustível diesel de qualidade EN590.

20 **Hidroacabamento opcional**

Quando somente hidrocarbonetos parafínicos são desejados, hidroacabamento opcional do produto obtido a partir da etapa de desoxigenação pode ser necessário para a hidrogenação de ligações duplas restantes. O

hidroacabamento pode ser realizado com quaisquer métodos de hidrogenação convencionais. Os catalisadores de hidrogenação utilizados para o hidroacabamento contêm tipicamente metal(is) selecionados de níquel, paládio, platina, ródio, cobalto, molibdênio, ou suas ligas ou misturas, e um veículo selecionado entre alumina, sílica, alumina sílica, argila ou zeólito. Os metais podem estar em forma reduzida ou sulfidizada no catalisador. As temperaturas de hidroacabamento estão na faixa de 50 - 400°C, preferivelmente na faixa de 80 - 360°C, e pressões estão na faixa de 10 - 150 bar.

Verificou-se surpreendentemente que monóxido de carbono pode ser efetivamente utilizado para a desoxigenação de compostos orgânicos derivados de biomassa contendo oxigênio, desse modo substituindo o uso de hidrogênio. A reação é realizada em temperaturas de reação relativamente baixas, onde particularmente catalisadores baseados em complexos de carbonila de metal são apropriados. Os catalisadores são capazes de ativar a ligação de carbono-oxigênio, desse modo facilitando a remoção de oxigênio.

Temperaturas de reação significativamente mais baixas são utilizadas na etapa de desoxigenação realizada de acordo com a presente invenção do que em métodos de

hidrodesoxigenação convencionais, resultando em menos craqueamento indesejado. Desse modo também ácidos graxos livres no insumo podem ser utilizados eficazmente no método.

5 O método de acordo com a presente invenção oferece possibilidades de utilizar os fluxos de monóxido de carbono genericamente disponíveis em refinarias de petróleo. Também resulta em economia significativa em consumo de hidrogênio, bem como economia em investimentos e operações.

10 Adicionalmente, como nenhum hidrogênio adicional é necessário na etapa de desoxigenação as emissões de CO₂ são evitadas porque hidrogênio é tipicamente produzido de gás natural em um modo convencional resultando em emissões significativas de CO₂.

15 Os hidrocarbonetos líquidos resultantes, tipicamente hidrocarbonetos parafínicos, são úteis como biocombustíveis de qualidade elevada e como materiais ou componentes de mistura para combustíveis de qualidade elevada, particularmente como combustível diesel, gás, gasolina e
20 combustíveis de aviação, e também como solventes.

 O processo também fornece hidrocarbonetos isoparafínicos particularmente apropriados como combustíveis de qualidade elevada e componentes para biocombustíveis em um modo eficiente e econômico a partir

de material biológico e renovável e de quaisquer misturas do mesmo.

A invenção é adicionalmente ilustrada com os seguintes exemplos, que, entretanto não pretendem limitar o escopo da
5 invenção.

Exemplos

Nos exemplos os produtos líquidos/sólidos foram analisados por cromatografia de gás e espectrometria de massa. A amostra foi dissolvida em tolueno quente
10 (CHROMASOLV Plus para HPLC, >99,9%, Sigma-Aldrich), filtrada e injetada à cromatografia de gás. A coluna de cromatografia de gás foi DB-WAX 30 m, I.D:0,25 mm, filme: 0,5µm.

Os valores em % de volume fornecidos nos exemplos são
15 calculados da análise GC utilizando fatores de resposta calibrada.

A conversão foi calculada para simplificação da soma de ácido esteárico e estearato de metila. Médias de valores de conversão: 100 por cento de área de ácido esteárico (GC)
20 - por cento de área de estearato de metila (GC).

Exemplo 1

Desoxigenação de ácido esteárico

Desoxigenação de ácido esteárico (pureza 95%) (reagente) foi realizado em um reator Parr com catalisador

de carbonila de rutênio. Antes da reação, o reator foi carregado com 5,3 g de catalisador $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 24 g de ácido esteárico, e 4,5 g de água e 0,33 g de hidróxido de sódio, a razão molar de água para NaOH sendo 30. Após a carga do reagentes, o reator foi pressurizado a 80 bar de nitrogênio para estudar a hermeticidade do sistema. Então o reator foi despressurizado e cheio de monóxido de carbono até uma pressão inicial de 30 bar, elevando para 70 bar na temperatura de reação de 250°C, o tempo de reação sendo 24 h. a conversão foi de 72%. Os resultados são apresentados a seguir como % por volume:

Parafinas n-C17 53,6%

Total de parafinas 61,6%

Total de hidrocarbonetos 69,9%

Total de ésteres 2,5%

Ácido esteárico 27,7%

Exemplo 2

Desoxigenação do óleo de palma

A desoxigenação de 5 g de óleo de palma (reagente) foi realizada em um reator Parr com 5,3 g de catalisador $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Antes da reação, o reator foi carregado com o catalisador, reagente, 4,5 g de água e 0,33 g de hidróxido de sódio. Após a carga do reagente, o reator foi pressurizado a 80 bar de nitrogênio para estudar a

hermeticidade do sistema. A seguir o reator foi despressurizado e cheio de monóxido de carbono a uma pressão desejada inicialmente de 30 bar, elevando para 70 bar na temperatura de reação de 250°C, o tempo de reação sendo 24 h. os resultados são apresentados a seguir como % por volume:

	Parafinas n-C15	8,5%
	Parafinas n-C17	16,9%
	Total de parafinas	50,0%
10	Total de hidrocarbonetos	52,3%
	Total de ésteres	1,2%
	Ácido palmítico	19,0%
	Ácido esteárico	18,6%

Exemplo 3

15 Desoxigenação de ácido esteárico

Desoxigenação de ácido esteárico (pureza 95%) (reagente) foi realizada em um reator Parr com catalisador de carbonila de rutênio. Antes da reação, o reator foi carregado com 5,3 g de catalisador $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 4,8 g de ácido esteárico, 4,5 g de água e 0,33 g de hidróxido de sódio, a razão molar de água para NaOH sendo 30. Após a carga do reagente, o reator foi pressurizado a 80 bar de nitrogênio para estudar a hermeticidade do sistema. A seguir o reator foi despressurizado e cheio de monóxido de carbono a uma

pressão inicial de 30 bar, elevando para 68 bar na temperatura de reação de 250°C, o tempo de reação sendo 24 h. os resultados são apresentados a seguir como % por volume:

5	Parafinas n-C17	41,3%
	Total de parafinas	70,5%
	Total de hidrocarbonetos	71,7%
	Total de ésteres	11,7%
	Ácido esteárico	0,3%

10 **Exemplo 4**

Desoxigenação de estearato de metila

Desoxigenação de estearato de metila (pureza 97%) foi executada em um reator Parr com catalisador de carbonila de rutênio. Antes da reação, o reator foi carregado com 5,3 g de catalisador $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 5,0 g de estearato de metila, 4,5 g de água e 0,33 g de hidróxido de sódio, a razão molar de água para NaOH sendo 30. Após a carga do reagente, o reator foi pressurizado a 80 bar de nitrogênio para estudar a hermeticidade do sistema. A seguir o reator foi despressurizado e cheio com monóxido de carbono a uma pressão inicial de 30 bar, elevando para 83 bar na temperatura de reação de 250°C, o tempo de reação sendo 24 h. os resultados são apresentados a seguir como % por volume:

Parafinas n-C17 27,0%

Total de parafinas 49,2%

Total de hidrocarbonetos 50,3%

Estearato de metila 34,0%

5 Exemplo 5

Desoxigenação de estearato de metila

Desoxigenação de estearato de metila (pureza 97%) (reagente) foi realizada em um reator Parr com catalisador de carbonila de rutênio. Antes da reação, o reator foi
 10 carregado com 5,3 g de catalisador $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 25,0 g de estearato de metila, 4,5 g de água e 0,33 g de hidróxido de sódio, a razão molar de água para NaOH sendo 30. Após a carga do reagente, o reator foi pressurizado a 80 bar de nitrogênio para estudar a hermeticidade do sistema. A
 15 seguir o reator foi despressurizado e cheio de monóxido de carbono a uma pressão inicial de 30 bar, elevando para 83 bar em temperatura de reação de 250°C, o tempo de reação sendo 24 h. os resultados são apresentados a seguir como % por volume:

20 Parafinas n-C17 28,4%
 Total de parafinas 35,2%
 Total de hidrocarbonetos 35,8%
 Estearato de metila 1,4%
 Ácido esteárico 58,3%

Exemplo 6**Desoxigenação de estearato de metila**

Desoxigenação de estearato de metila (pureza 97%) (reagente) foi realizada em um reator Parr com catalisador de rutênio. Antes da reação, o reator foi carregado com 5,3g de Ru em carbono, 25,0 g de estearato de metila, 4,5 g de água e 0,33 g de hidróxido de sódio, a razão molar de água para NaOH sendo 30. Após a carga do reagente, o reator foi pressurizado a 80 bar de nitrogênio para estudar a hermeticidade do sistema. A seguir o reator foi despressurizado e cheio de monóxido de carbono a uma pressão inicial de 30 bar, elevando para 74 bar na temperatura de reação de 250°C, o tempo de reação sendo 24 h. a conversão foi 73,1%. Os resultados são apresentados a seguir como % por volume:

Parafinas n-C17 26,4%

Parafinas n-C18 2,1%

Estearato de metila 18,8%

Exemplo 7**Desoxigenação de estearato de metila**

Desoxigenação de estearato de metila (pureza 97%) (reagente) foi realizada em um reator Parr com catalisador de carbonila de rutênio. Antes da reação, o reator foi carregado com 5,3 g de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ em veículo de sílica

(SiO₂), 12,5 de estearato de metila, 4,5 g de água e 0,33 g de hidróxido de sódio, a razão molar de água para NaOH sendo 30. Após a carga do reagente, o reator foi pressurizado a 80 bar de nitrogênio para estudar a hermeticidade do sistema. A seguir o reator foi despressurizado e cheio de monóxido de carbono a uma pressão inicial de 30 bar, elevando para 83 bar em temperatura de reação de 250°C, o tempo de reação sendo 24 h. a conversão foi de 72%. Os resultados são apresentados a seguir como % por volume:

Parafinas n-C17	23,4%
Total de parafinas	26,3%
Ácido esteárico	12,0%

Exemplo 9

15 Desoxigenação de estearato de metila

Desoxigenação de estearato de metila (pureza 97%) (reagente) foi realizada em um reator Parr com catalisador de carbonila de rutênio. Antes da reação, o reator foi carregado com 5,3 g de catalisador Ru₃(CO)₁₂, 25 g de estearato de metila, 4,5 g de água e 0,33 g de hidróxido de sódio, a razão molar de água para NaOH sendo 30. Após a carga do reagente, o reator foi pressurizado a 80 bar de nitrogênio. A seguir o reator foi despressurizado e cheio de monóxido de carbono a uma pressão inicial de 30 bar,

elevando para 70 bar na temperatura de reação de 300°C, o tempo de reação sendo 24 h. os resultados são apresentados a seguir como % por volume:

	Parafinas n-C17	17,3%
5	Parafinas n-C18	0,8%
	Total de parafinas	21,8%
	Olefinas	12,9%
	Total de hidrocarbonetos	37,2%
	Estearato de metila	17,9%

10 **Exemplo 10**

Comparação de atividades de catalisadores

A comparação de atividades de catalisadores de carbonila de metal diferentes foi realizada na reação ao utilizar ácido esteárico como o reagente. A reação foi realizada em um reator Parr. Antes da reação, o reator foi carregado com o catalisador, ácido esteárico, água e hidróxido de sódio. Após a carga do reagente, o reator foi pressurizado a 80 bar de nitrogênio. Então o reator foi despressurizado e cheio de monóxido de carbono a uma pressão inicial de 40 bar, elevando para 70 bar, o tempo de reação sendo 5 h em cada caso. Os resultados são apresentados na seguinte tabela 1.

Tabela 1

Carbonila metal	Ru	Mo	Mo	Fe	Fe	Co	Co	Mn
T reação (°C)	230	230	250	230	250	230	250	230
Ácido esteárico (% área)	30	84	19	50	55	6	35	2
Conversão (%)	70	16	81	50	65	94	45	98

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a desoxigenação de insumo compreendendo materiais de origem biológica, o método sendo **caracterizado pelo** fato de compreender contatar o insumo com monóxido de carbono na presença de um catalisador que compreende um metal selecionado de um grupo que consiste em rutênio e manganês, na presença de água, sob condições alcalinas a uma temperatura de 150 a 350°C e sob uma pressão de 0,1 a 150 bar, para produzir hidrocarbonetos.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a temperatura é de 200 a 300°C e a pressão é de 1 a 100 bar.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador compreende metal elementar ou um complexo de carbonila de metal ou um sal de halogênio de um metal ou um sal de nitrato de um metal.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo** fato de que o complexo de carbonila de metal é fabricado no local de monóxido de carbono e o metal elementar ou um sal do metal ou um óxido do metal.

5. Método, de acordo com as reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelo** fato de que o metal é cobalto ou molibdênio ou rutênio ou manganês.

6. Método, de acordo as reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador é suportado em veículo selecionado de carbono, alumina, sílica, alumina sílica mesoporosa, argilas, carbonato de cálcio, hidrocalcita de alumínio e hidrocalcita de magnésio.

7. Método, de acordo com as reivindicações 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador é um catalisador de carbonila de metal.

8. Método, de acordo com as reivindicações 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de que o insumo é selecionado do grupo que consiste em gorduras e óleos que se originam de plantas ou animais ou peixes ou insetos, gorduras e óleos obtidos de processos microbiológicos utilizando algas ou micróbios, gorduras e óleos contidos em plantas criadas por meio de manipulação de gene, gorduras recicladas de indústria alimentícia, biomassa que se originam de produtos e frações *Fischer-Tropsch* e misturas dos mesmos.

9. Método, de acordo com as reivindicações 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que o insumo é selecionado do grupo que consiste em ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, alcoóis, aldeídos e éteres tendo número de carbono entre C₃ e C₇₀, e misturas dos mesmos, preferivelmente ácidos carboxílicos C₃ - C₄₀, ésteres de ácidos carboxílicos C₃ - C₄₀ ou alcoóis C₃ - C₄₀ ou aldeídos C₃ - C₄₀ e éteres C₃ - C₄₀, ou misturas dos mesmos.

10. Método, de acordo com as reivindicações 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de que o produto ou uma fração obtida da etapa de desoxigenação é submetida à isomerização sob condições de isomerização.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que as condições de isomerização incluem uma pressão entre 20 e 150 bar e uma temperatura entre 200 e 500°C e o catalisador de isomerização compreende um componente de hidrogenação e um suporte ácido

com veículo.

12. Método, de acordo com as reivindicações 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de que o produto ou uma fração obtida da etapa de desoxigenação é submetido à hidroacabamento sob condições de hidroacabamento.

13. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que as condições de hidroacabamento incluem uma temperatura entre 50 e 400°C e uma pressão entre 10 e 150 bar e o catalisador de hidroacabamento compreende um metal em um veículo.

14. Método, de acordo com as reivindicações 1 a 13, **caracterizado pelo** fato de que hidrocarbonetos úteis como combustível diesel, gás, gasolina e combustível de aviação e como solventes são obtidos.

15. Método, de acordo com as reivindicações 1 a 13, **caracterizado pelo** fato de que hidrocarbonetos parafínicos são obtidos.