



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

**(11) PI 1008744-3 B1**

**(22) Data do Depósito: 03/08/2010**

**(45) Data de Concessão: 12/06/2018**



---

**(54) Título: HIDROTRATAMENTO DE CARBOIDRATOS**

**(51) Int.Cl.: C10G 45/00**

**(30) Prioridade Unionista: 03/08/2010 US 12/849,109, 24/08/2009 US 61/236,347**

**(73) Titular(es): PHILLIPS 66 COMPANY**

**(72) Inventor(es): EDWARD L. SUGHRUE; JIANHUA YAO**

**HIDROTRATAMENTO DE CARBOIDRATOS**CAMPO DA INVENÇÃO

A presente divulgação refere-se, de maneira geral, a métodos e aparelhos para o processamento de poliol e estoques de alimentação de combustível para produtos de combustível. Os polióis aquosos da liquefação da biomassa, incluindo sorbitol, xilitol, trealose, sacarose, óleos, lipídios e outros subprodutos de liquefação são hidrotratados com estoques de alimentação de combustíveis, incluindo dieseis, querosene, óleo combustível, e outros, a fim de gerar produtos de combustível de gasolina de alta octanagem. Através do co-processamento de estoques de alimentação de poliol com combustíveis de diesel, os catalisadores menos dispendiosos da classe comercial podem ser utilizados em escala comercial, a temperatura e pressões aumentadas, enquanto permanecem ativos e sem incrustação ("fouling").

**ANTECEDENTES DA DIVULGAÇÃO**

Os processos para a conversão dos recursos renováveis em combustíveis de transporte geralmente envolvem várias etapas. Por exemplo, uma abordagem é a utilização de ácidos para a conversão de carboidratos, ligninas, e outras biomassas em açúcares tais como glicose, lactose, frutose, sacarose, dextrose. A hidrogenação catalítica dos grupos carbonila de um açúcar como a glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) pode, então, produzir um poliálcool que inclui sorbitol ( $C_6H_{12}O_6$ ).

Tem havido um esforço significativo para a produção de polióis inferiores através do hidrotratamento catalítico de sorbitol aquoso. Vários catalisadores de hidrotratamento de metal do Grupo VIII têm sido discutidos, incluindo níquel

(US4338472), rutênio (US4496780, US6291725), e rênio (US6479713, US6841085). Os alditóis incluindo 15-40%, em peso, de uma solução de sorbitol na água são cataliticamente hidrocraqueados entre 400° e 500° F (204,4 e 260°C) (204,4 e 260°C) e pressão parcial de hidrogênio de 1200-2000 psig (8,27-13,78MPa), em um reator catalítico de leito fixo que utiliza um catalisador de níquel para a produção de ao menos 30%, em peso, da conversão para glicerol e produtos de glicol (US4338472). Um promotor alcalino, tal como o hidróxido de cálcio ou o hidróxido de sódio, foi adicionado à solução da corrente de alimentação, a fim de controlar o pH, prevenir a lixiviação de níquel e melhorar a conversão. O sorbitol foi hidrocraqueado em um catalisador de metal nobre do Grupo VIII suportado com um óxido de metal alcalino-terrosos; o rutênio estando em um suporte de alumina titânio com óxido de bário entre 300° e 480°F (148,8 e 248,8°C), entre 500 e 5000 psig (3,44-34,47MPa), a fim de produzir polióis inferiores, tais como glicerol, etilenoglicol, 1,2-propanodiol (US4496780). Os polióis de alto peso molecular, incluindo álcoois de açúcar, tais como sorbitol ou xilitol em água, com um promotor de base, sofreram hidrogenólise em um catalisador de metal de rutênio depositado sobre um suporte de alumina, titânia, carbono entre 350° a 480°F (176,6 a 248,8°C), a 500-2000 psig (3,44-13,78MPa) de hidrogênio, para a produção de polióis de baixo peso molecular, incluindo glicerol, propilenoglicol, e etileno glicol (US6291725). Cinco açúcares de carbono e álcoois de açúcar, incluindo 15-40%, em peso, de sorbitol e ácido lático foram hidrocraqueados com hidrogênio em um catalisador de rênio

em água, a fim de atingir ao menos 30%, em peso, de conversão para glicerol e produtos de glicol entre 400° e 500° F (204,4 e 260°C), entre 1200 e 2000 psig (8,27-13,78MPa) de hidrogênio, e uma velocidade espacial líquida por hora de 1,5 a 3,0 (US6479713). Battelle (2005) reage uma solução aquosa de sorbitol com hidrogênio em um catalisador de rênio multi-metálico, incluindo Re e Ni, a 250° - 375° F (121,1 a 190,5°C) para a produção de propileno glicol através da hidrogenólise das ligações C-O C-C (US6841085). Esses métodos são limitados pela temperatura, tamanho, produtos e taxas de conversão. Infelizmente, a temperaturas mais elevadas e maior atividade catalítica, essas reações se tornam rapidamente incrustradas. O catalisador deve ser removido e substituído antes do processamento de volumes suficientes de combustível. Assim, essas reações devem ser melhoradas a fim de atender a uma escala de produção comercial e a uma rentabilidade.

Alguns avanços foram feitos a respeito da conversão catalítica do sorbitol para alcanos. Huber, et al., (2004) utilizaram catalisadores de paládio, sílica, e alumina para a conversão de sorbitol a uma corrente de alcanos, incluindo butano, pentano e hexano. A incorporação da hidrogenação dos intermediários de reação com o hidrogênio produzido aumentou o rendimento. David, et al. (2004) analisou as condições para a produção de hidrogênio e/ou alcanos de estoques de alimentação renováveis, incluindo as soluções aquosas de sorbitol. Em um estudo, Metzger (2006) observa que a produção de alcano a partir da reforma de fase aquosa do sorbitol é melhorada com um catalisador

bifuncional, incluindo um metal (Pt, Pd, ou similar) e ácido incluindo alumina sílica com a coprodução de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Embora o rendimento de alcanos possa ter aumentado em até 98% quando o hidrogênio foi co-alimentado com a corrente aquosa de sorbitol, eles foram capazes de reduzir a produção de CO<sub>2</sub>, aumentando a produção e a eficiência da via de H<sub>2</sub>O.

Muitos dos processos acima não retiram o oxigênio, requerem catalisadores dispendiosos, estão sujeitos a incrustações, e não são escaláveis para os níveis de produção necessários. Além disso, o processamento de biomassa como um estoque de alimentação comum é dificultado pelo curto tempo de vida do catalisador, temperaturas e pressões aumentadas, aumento da produção de subprodutos de coque, e corrosividade aumentada. Esses efeitos colaterais indesejáveis dificultam a produção em massa de combustíveis renováveis a partir da biomassa. Apesar do uso de metais nobres para o hidrotreamento em temperaturas mais baixas, estes catalisadores caros não aliviam o problema de incrustações, e as reações são de difícil execução em uma escala comercial. Um método de conversão de grandes quantidades de biomassa é necessário, sem que haja danos aos catalisadores e aos equipamentos durante o processo de refinamento.

#### BREVE DESCRIÇÃO DA DIVULGAÇÃO

O hidrotreamento de uma mistura de sorbitol e diesel em um catalisador comercial de hidrotreamento produz alcanos e hexanos mais leves, desejáveis para os combustíveis de gasolina. Além disso, esses métodos podem ser modificados para o aumento da produção de metil-

ciclopentano (MCP) de alta octanagem em vez de n-hexano (HEX). A produção de MCP aumenta drasticamente o valor de octanagem do produto; assim, as quantidades comerciais de sorbitol são convertidas em hidrocarbonetos que possam ser misturados diretamente em uma corrente de gasolina suscetível de avaliação.

"Catalisadores", conforme aqui descrito, são catalisadores de hidrotratamento de grau comercial utilizados por indústrias petrolíferas em processos de refinamento. A maioria dos metais catalisa o hidrotratamento, incluindo os metais de transição, tais como cobalto, níquel, molibdênio, titânio, tungstênio, zinco, antimônio, bismuto, cério, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, manganês, rênio, ferro, cobalto, e os metais nobres, incluindo platina, irídio, o paládio, ósmio, ródio e rutênio (Chianelli, 2002), juntamente com compostos de outros metais. As combinações binárias de cobalto e molibdênio, níquel e molibdênio, e níquel e tungstênio também são altamente ativas. Os catalisadores de grau comercial incluem Cobalto-Molibdênio (Co/Mo), Níquel-Molibdênio (Ni/Mo), Titânio-Molibdênio (Ti/Mo), Níquel-Tungstênio (Ni/W), Cobalto (Co), Molibdênio (Mo), Cobre (Cu), Ferro (Fe), combinações desses, e outros catalisadores de hidrotratamento comercialmente disponíveis. Os catalisadores de metal nobre, incluindo os catalisadores de platina (Pt), paládio (Pd), e rutênio (Ru) também podem ser utilizados. Um técnico no assunto pode selecionar um catalisador com base na composição, na estrutura e na carga, a fim de alcançar a atividade específica do catalisador. Embora a seleção de um

catalisador e da atividade seja altamente previsível pelo fato de a reação ser baseada na estrutura de superfície do catalisador, a taxa de reação e da produtividade global pode variar a depender dos reagentes, das condições de  
5 reação e da taxa de fluxo.

Os catalisadores comerciais de refino encontram-se prontamente disponibilizados por uma variedade de fontes incluindo ALBEMARLE, ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES (ART), PGM CATALYSTS & CHEMICALS, AMERICAN ELEMENTS, EURECAT,  
10 FISCHER, HALDOR TOPSOE, HEADWATER, SIGMA, e outros fornecedores de produtos químicos. Os catalisadores são suportados em alumina, sílica, titânia, zeólita, carbono ou outros materiais de suporte. Os catalisadores podem ser micrométricos, nanométricos, fluidizados, ou outras formas  
15 de catalisadores, a depender do tamanho e da forma do reator, e das condições em que a reação é operada. Os catalisadores também podem ser um catalisador altamente ativo, incluindo Co /Mo, Co/W, Ni/Mo, Ni/W, Ti/Mo, Ti/W, Co/Mo/W, Ni/Mo/W, Ti/Mo/W não suportados, e similares, que  
20 são utilizados para o hidrotreatamento de polióis para o rendimento de hexanos, pentanos, ciclopentanos aumentados e outros produtos de maior octanagem. Em uma modalidade, um catalisador de Co/Mo em um suporte de alumina é utilizado em reatores de leito misto. Em outra modalidade, um  
25 catalisador Ni/Mo em um suporte sólido de alumina é utilizado para o fluxo contínuo através de reações. Além disso, um catalisador de Co/Mo em um suporte de zeólita é passível de utilização. Altamente ativo, os catalisadores Ni/Mo, Co/Mo não suportados, ou combinações de  
30 catalisadores Ni/Mo e Co/Mo também podem ser utilizados em

uma refinaria comercial para o processamento de polióis mistos.

Os estoques de alimentação de óleo de combustível incluem uma variedade de combustíveis, incluindo os 5 combustíveis na faixa de ebulição do diesel. Adicionalmente, outros estoques de alimentação de combustível podem ser utilizados para o processamento, incluindo o combustível de jato (*jet fuel*), querosene, combustível de diesel, óleo de aquecimento, e óleos de 10 combustível. Os combustíveis de diesel incluem petrodiesel, biodiesel, diesel sintético, diesel misturado, e similares. O preço de mercado e a disponibilidade são utilizados para a determinação do estoque de alimentação do combustível de escolha. Tipicamente, o combustível com o menor custo total 15 inclui o custo direto, o transporte, a modificação do processo, o processamento e quaisquer outros custos que podem estar associados ao estoque de alimentação do óleo de combustível.

Tais estoques de alimentação de açúcar consistem em um 20 ou mais polióis em uma solução aquosa. Os polióis incluem o glicerol, o sorbitol, o xilitol, e similares. A liquefação de biomassa geralmente produz estoques de alimentação de monoglicerídeos que contêm sorbitol e xilitol. Os estoques de alimentação podem conter cerca de 50 a cerca de 98% v/v 25 de poliol. Em uma modalidade, um estoque de alimentação de poliol contém aproximadamente 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, até 98% de sorbitol, xilitol e misturas de sorbitol e xilitol. Apesar de o estoque de alimentação de sorbitol compreender 30 sorbitol e solução aquosa, polióis, óleos e açúcares

adicionais estão presentes após a liquefação. Muitos isômeros, polímeros e açúcares solúveis estão presentes na fração aquosa da liquefação. O hidrotreatamento converterá muitos desses aos produtos úteis de combustível (Tabela 1).

**TABELA 1:** Polióis e seus produtos.

Poliol	Carbonos	Oxigênios	Produto
Glicol	2	2	Etano
Glicerol	3	3	Propano
Eritritol	4	4	Butano
Treitol	4	4	Butano
Arabitol	5	5	Pentano
Ribitol	5	5	Pentano
Xilitol	5	5	Pentano
Alitol	6	6	Hexano
Dulcitol	6	6	Hexano
Galactitol	6	6	Hexano
Iditol	6	6	Hexano
Manitol	6	6	Hexano
Sorbitol	6	6	Hexano
Isomalte	12	11	Hexano
Lactitol	12	11	Hexano
Maltitol	12	11	Hexano
Trealose	12	11	Hexano

5 Os gases leves incluem metano, etano, butano, isobutano, propano, pentano e misturas desses. Os gases leves produzidos durante o hidrotreatamento podem ser transformados em produtos individuais ou mistos, tais como o metano, etano, propano, butano, gás natural comprimido  
 10 (CNG), líquidos de gás natural (NGL), gás liquefeito de petróleo (GLP), gás natural liquefeito (GNL), ou

transferidos para a reforma da geração de hidrogênio com sólidos de biomassa (FIG. 1).

#### MATERIAIS E MÉTODOS

O estoque de alimentação de sorbitol foi processado na presença do estoque de alimentação de diesel, entre 400 - 1000 °F (204,4 a 537,7°C) e entre cerca de 150 e cerca de 3000 psi (1,03 a 20,68MPa). O estoque de alimentação de sorbitol contém, aproximadamente, 70% v/v de sorbitol em solução aquosa. O estoque de alimentação de sorbitol pode variar de cerca de 50 a cerca de 100% v/v de sorbitol. Uma solução típica de sorbitol frequentemente contém entre 30 e 80% v/v de sorbitol, e muitas solução de sorbitol são de, aproximadamente, 30% v/v, 35% v/v, 40% v/v, 45% v/v, 50% v/v, 55% v/v, 60% v/v, 65% v/v, 70% v/v, 75% v/v, 80% v/v, 85% v/v, 90% v/v, ou 95% v/v de sorbitol. O sorbitol puro podem também ser processado; entretanto, devido à natureza higroscópica, ele é geralmente encontrado em menos de 98% v/v de sorbitol, a não ser seco. Pelo fato de o estoque de alimentação de sorbitol ser o produto de uma variedade de reações, muitas vezes derivadas da biomassa, as concentrações finais de sorbitol são bastante variáveis.

O estoque de alimentação de diesel é, normalmente, uma mistura de produtos de hidrocarbonetos da faixa do diesel a partir de um hidrotratador. O diesel também pode ser fornecido através de uma variedade de fontes, seja dentro ou entregue a uma refinaria. Em um aspecto, os produtos de diesel remanescentes após o processamento de biodiesel são reciclados para a produção de combustível de gasolina. O enxofre presente em alguns alimentos de diesel é utilizado como um doador catalisador renovável para as alimentações

de diesel com um teor de enxofre moderado a alto. Os estoques de alimentação de diesel geralmente contêm, aproximadamente, entre 15 e 1500 ppm de compostos de enxofre. O teor de enxofre pode se tornar tão alto quanto 1% p/v para altos dieseis de enxofre. Para os dieseis de baixo enxofre, a alimentação de diesel é enriquecida com uma quantidade muito pequena de mercaptano ou outros doadores renováveis. Em uma modalidade, a alimentação de diesel é enriquecida com cerca de 0,1 a cerca de 1,0% p/v de composto contendo enxofre. Em uma modalidade, a alimentação de diesel é enriquecida com cerca de 0,25 a cerca de 0,5% p/v de composto contendo enxofre. Em uma modalidade, o teor de enxofre é aumentado para mais de 1000 ppm.

Uma variedade de composições de enxofre pode ser utilizada para o aumento do teor de enxofre do estoque de alimentação de diesel. Os exemplos de compostos de enxofre incluem, entre outros, sulfeto de hidrogênio, sulfeto de carbonila (COS), dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>), mercaptanos (RSH), sulfetos orgânicos (R--S--R), dissulfetos orgânicos (R--S--S--R), tiofeno, tiofenos substituídos, trissulfetos orgânicos, tetrasulfetos orgânicos, polissulfetos orgânicos, benzotiofeno, alquiltiofenos, dibenzotiofeno, alquil benzotiofenos, alquil dibenzotiofenos, e similares, e misturas desses, bem como os pesos moleculares mais pesados dos mesmos, em que cada R pode ser um grupo alquila, cicloalquila, ou arila contendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono. Esses incluem mercaptano, sulfeto de dimetila, sulfeto de hidrogênio, polissulfetos de dimetila, mercaptoetanol, mercaptobutanol, 2-mercaptoetil sulfeto,

mercaptopropanol, 3-mercapto-2-metil propanol, mercaptopentanol, tioglicerina, ditiotreitól, e outras composições de enxofre são passíveis de utilização. Tipicamente, uma composição de enxofre é selecionada com base no custo, na quantidade, na disponibilidade, e nas propriedades químicas. Na maioria dos casos, um composto de enxofre mais solúvel é selecionado, o que torna o enxofre disponível para a atividade catalítica. Em alguns casos, um composto menos solúvel é utilizado para a manutenção dos compostos de enxofre ativos durante um longo período de tempo, para os volumes maiores, ou sob diferentes condições de reação.

O hidrotratamento de poliol biológico é descrito, onde

a) Um estoque de alimentação de poliol é misturado a um estoque de alimentação de óleo de combustível para a formação de uma mistura de reação,

b) a mistura de reação (a) reage na presença de um catalisador de hidrotratamento, e

c) produz uma mistura de gases leves, gasolinas, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

A biomassa é convertida em gasolina por:

a) liquefação da biomassa a fim de gerar um estoque de alimentação de poliol,

b) mistura do estoque de alimentação de poliol a um estoque de alimentação de óleo de combustível para a formação de uma mistura de reação,

c) a mistura de reação (a) reage na presença de um catalisador de hidrotratamento, e

d) produz uma mistura de gases leves, gasolinas, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

A biomassa também pode ser convertida em gasolina por:

a) liquefação da biomassa a fim de gerar um estoque de alimentação de poliol e sólidos de biomassa

b) mistura do estoque de alimentação de poliol a um  
5 estoque de alimentação de óleo de combustível para a formação de uma mistura de reação,

c) hidrotreamento da mistura de reação (b) na presença de um catalisador de hidrotreamento,

d) produz uma mistura de gases leves, gasolinas,  
10 monóxido de carbono e dióxido de carbono, e

e) reforma de sólidos de biomassa (a) e gases leves (d) a fim de gerar  $H_2$  e  $CO_x$ . O  $H_2$  gerado pela reforma de biomassa e gases leves fornece uma alimentação de hidrogênio para a reação de hidrotreamento.

15 Os estoques de alimentação de poliol para as reações de hidrotreamento são soluções aquosas contendo uma variedade de compostos biológicos, incluindo glicol, glicerol, eritritol, treitol, arabitól, ribitol, xilitol, alitol, dulcitol, galactitol, iditol, manitol, sorbitol,  
20 isomalte, lactitol, maltitol, trealose, e suas combinações.

Os estoques de alimentação do óleo de combustível incluem a gasolina, *jet fuel*, querosene, óleo de aquecimento, óleos de combustível, combustível de diesel, petrodiesel, biodiesel, diesel sintético, diesel misturado,  
25 e combinações desses. O catalisador de hidrotreamento inclui cobalto (Co), molibdênio (Mo), níquel (Ni), titânio (Ti), tungstênio (W), zinco (Zn), antimônio (Sb), bismuto (Bi), cério (Ce), vanádio (V), nióbio (Nb), tântalo (Ta), cromo (Cr), manganês (Mn), rênio (Re), ferro (Fe), platina  
30 (Pt), irídio (Ir), paládio (Pd), ósmio (Os), ródio (Rh),

rutênio (Ru), catalisadores bimetálicos (Co/Mo, Ni/Mo, Ni/W, Ti/Mo, Ti/W) e misturas dos catalisadores acima.

O processo de hidrotratamento pode ser conduzido a uma temperatura aproximada de cerca de 400°F, 425°F, 450°F, 5 475°F, 500°F, 525°F, 550°F, 575°F, 600°F, 625°F, 650°F, 675°F, 700°F, 725°F, 750°F, 775°F, 800°F, 825°F, 850°F, 875°F ou 900°F (204,4, 218,3, 232,2, 246,1, 260,0, 273,8, 287,7, 301,6, 315,5, 329,4, 343,3, 357,2, 371,1, 385,0, 398,8, 412,7, 426,6, 440,5, 454,4, 468,3 ou 482,2°C). A 10 temperatura em todo o recipiente de reação pode variar de 10 a 50 °F (5,55 a 27,7°C). As temperaturas Fahrenheit (°F) podem ser convertidas em Celsius (°C) através de uma conversão simples ( $T_c = 0,56 (T_F - 32) = 5/9 (T_F - 32)$ ); assim, 400°F são, aproximadamente, 200°C, e 15 1000°F são, aproximadamente, 540°C. O processo de hidrotratamento pode ser conduzido a uma temperatura aproximada de cerca de 200°C, 225°C, 250°C, 275°C, 300°C, 325°C, 350°C, 375°C, 400°C, 425°C, 450°C, 475°C e 500°C. A temperatura em todo o recipiente pode variar de cerca de 5 20 a 25°C, a depender do volume ou tamanho do recipiente de reação, da condutividade térmica do material do recipiente, da capacidade de calor da reação e de outras condições de reação.

A reação ocorre a uma pressão aproximada de 500, 550, 25 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1500, 1750, 2000, 2250, 2500, 2750, e 3000 psig (3,44, 4,13, 4,48, 4,82, 5,17, 5,51, 5,86, 6,20, 6,55, 6,89, 7,24, 7,58, 7,92, 8,27, 8,61, 10,34, 12,06, 13,78, 15,51, 18,96, e 20,68MPa). A pressão de reação pode 30 ser expressa em termos de 1 atm = 1,01325 bar = 101,3 kPa =

14,696 psi (lbf/in<sup>2</sup>) = 760 mmHg = 10,33 MH<sub>2</sub>O = 760 torr =  
29,92 inHg = 1013 mbar = 1,0332 kgf/cm<sup>2</sup> = 33,90 ftH<sub>2</sub>O.  
Assim, uma pressão manométrica (g) de 500 psig (3,44MPa) é  
equivalente a aproximadamente 25 atm (2,5MPa). As pressões  
5 durante o hidrotreatamento podem variar, a depender da  
viscosidade, taxas de fluxo, a densidade do catalisador,  
temperatura, pressão do ar, e outros fatores. A pressão  
pode variar de 10-50 psig (68,9-344,7kPa), a pressões mais  
baixas, ou 50-250 psig (344,7-1.723,6kPa), a pressões mais  
10 elevadas. Assim, uma reação a 500 psig (3,44MPa) pode ser  
de aproximadamente 500 psig (3,44MPa), mas as pressões  
podem variar entre 450 psig e 550 psig (3,10 e 3,79MPa).  
Uma reação a cerca de 3000 psig (20,68MPa) pode variar  
entre 2750 psig e 3250 psig (18,96 e 22,40 MPa) durante o  
15 curso da reação. Os picos temporários ou quedas de pressão  
não reduzirão drasticamente a atividade global do processo  
de hidrotreatamento.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

FIG. 1: Processo Autocontido para o Hidrotreatamento de  
20 Carboidratos para Combustível

FIG. 2: Reagentes e produtos de hidrotreatamento.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES DA INVENÇÃO

A conversão de hidrocarbonetos renováveis para  
combustíveis de transporte é necessária para a redução das  
25 emissões de carbono, para a limitação do uso de  
combustíveis fósseis, e para o desenvolvimento de fontes de  
energia renováveis. O sorbitol, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, é um poliálcool  
preparado por hidrogenação catalítica dos grupos carbonila  
de glicose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), quando os carboidratos da biomassa  
30 passam por liquefação.

Anteriormente, utilizamos um catalisador de zeólita ZSM-5 para a conversão de uma mistura de água/sorbitol/isopentano para hidrocarbonetos da gasolina (US2007142633, incorporado por referência em sua totalidade), de 400°F a 1100°F (204,4 a 593,3°C), com aproximadamente 1 a 100 psig (6,89 a 689,47kPa). O rendimento típico foi de cerca de 28%, em peso, de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, 16%, em peso, de CO<sub>x</sub>, 51%, em peso, de C<sub>5</sub>+ e 5%, em peso, de parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Cerca de 83% do produto líquido foi aromático, principalmente C<sub>7</sub> ou C<sub>8</sub>. A pressão crescente aumentou a conversão de sorbitol para parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>+, ao passo que diminui a produção de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, coque, e CO<sub>x</sub>. Além disso, a pressão aumentada removeu o oxigênio do sorbitol como água, com o isopentano agindo como o doador de hidrogênio.

Além disso, a ConocoPhillips desenvolveu um processo de conversão de álcool de açúcar de injeção dividida, USSN 61/250,633, depositado em 12 de outubro de 2009, que descreve co-injeção de alcoóis de diesel e açúcar para a redução de coqueificação.

Os catalisadores incluem o catalisador de alumina ou cobalto-molibdênio. Outro catalisador, tal como níquel-molibdênio em alumina ou metais nobres, tais como Pt, Pd, e Ru forma o hexano a partir de sorbitol. Os catalisadores, incluindo o catalisador de Co/Mo KETJEN®, foram obtidos da ALBERMARLE (1030 BE Amsterdam, Países Baixos) salvo indicação em contrário. Uma variedade de catalisadores pode ser obtida da ALBERMARLE™, incluindo os catalisadores altamente ativos, o catalisador suportado, e catalisadores personalizados com uma variedade de atividades e

propriedades.

As reações foram realizadas pela mistura do poliol e do estoque de alimentação do óleo de combustível antes do contato com os catalisadores. Os estoques de alimentação de poliol continham uma variedade de concentrações de sorbitol e xilitol em solução aquosa. Salvo disposição em contrário, uma solução de 70% de sorbitol em água foi utilizada como estoque de alimentação de poliol. O estoque de alimentação do óleo de combustível era uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de ebulição do diesel obtida a partir do hidrotreatador conforme disponibilidade durante o processamento. A alimentação de diesel foi enriquecida com uma quantidade muito pequena de sulfeto de dimetila.

O hidrotreatamento de vários estoques de alimentação de poliol, como, por exemplo, sorbitol, xilose e trealose, com um estoque de alimentação de óleo de combustível permite a coprodução de gasolina a partir da biomassa e óleos combustíveis simultaneamente. Em uma modalidade, a biomassa é tratada com ácidos para a produção de açúcares, alcoóis de açúcar e outros compostos de carbono, incluindo sorbitol, xilitol e trealose. Através do hidrotreatamento desses compostos oxigenados de carbono, são gerados excelentes combustíveis de transporte utilizando equipamentos de refinaria padrão com pequenos ajustes a fim de garantir produtos de qualidade e durabilidade dos equipamentos.

A presente invenção será melhor compreendida em função dos seguintes exemplos não limitativos.

#### EXEMPLO 1: HIDROTRATAMENTO DE SORBITOL PARA HEXANOS/ALCANOS

Os experimentos indicam que o hidrotreatamento de uma

mistura de uma solução aquosa de sorbitol e diesel em um catalisador de hidrotratamento comercial produz hexanos e hidrocarbonetos mais leves. Os testes foram executados em um catalisador de Co/Mo comercialmente disponível sobre um suporte de alumina com uma alimentação consistindo em 70% de sorbitol em água misturada com diesel, enriquecida com uma pequena concentração de sulfeto de dimetila. Uma operação tinha uma temperatura a 700° F (371,1°C). e a pressão de 900 psig (6,20MPa); a outra apresentava uma temperatura de 600° F (315,5°C). e pressão a 1200 psig (8,27MPa).

**TABELA 2: Hidrotratamento de Sorbitol**

Temperatura (°F)	700 (371,1°C)
Pressão (psig)	900 (6,20 (MPa)
Conversão de sorbitol	99,9
<b>Produtos (% molar C)</b>	
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	28,1
C <sub>5</sub> +	67,1
CO+CO <sub>2</sub>	4,8

**Condições de reação:** 20 ml/h de Diesel + 10 ml/h de solução de sorbitol (70% sorbitol / 30% de água), 700°F(371,1°C), 900psig (6,20MPa), 300 ml/min de H<sub>2</sub>, 25 g de catalisador de Co/Mo.

Os testes laboratoriais em escala de bancada foram realizados em um Co/Mo comercial sobre o catalisador de alumina com um estoque de alimentação de poliol consistindo em 70% de sorbitol em uma solução de água e uma alimentação de óleo de combustível que compreende hidrocarbonetos na faixa do diesel. A alimentação de diesel foi enriquecida com uma pequena concentração de sulfeto de dimetila a fim

de manter o catalisador sulfetado, uma exigência para a manutenção de sua atividade. Os estoques de poliol e de óleo de combustível foram misturados em uma razão de 2:1. A adição de sulfeto de dimetila pode ser eliminada quando 5 diesel contendo enxofre é utilizado. O sorbitol foi convertido em hidrocarbonetos e CO<sub>x</sub>, (CO e CO<sub>2</sub> misturados). Quando a temperatura foi de 700° F (~ 370°C) e a pressão foi de 900 psig (6,20MPa), a conversão de sorbitol foi essencialmente de 100% com produtos consistindo em 28,1% de 10 C molar de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, 67,1% de C molar de C<sub>5</sub>+, e 4,8% de C molar de CO<sub>x</sub>.

**TABELA 3: Efeitos da pressão**

Pressão (psig)	1200	800	600
	(8,27MPa)	(5,51MPa)	(4,13MPa)
% de Conversão	99,9	99,9	99,8
<b>Produtos (% de C molar)</b>			
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	20,4	20,6	24,0
C <sub>5</sub> +	78,0	77,3	73,7
CO + CO <sub>2</sub>	1,5	2,1	2,3

Catalisador: 25 g de catalisador de Co/Mo;  
 Alimentação: 20 ml/h estoque de alimentação de Diesel + 15 10ml/h de solução de sorbitol.

As reações foram testadas em uma variedade de temperaturas a fim de assegurar a conversão máxima e para a confirmação de não ocorrência de falha do catalisador. Ao comparar 600, 800 e 1.200 psig (4,13, 5,51 e 8,27MPa), foi 20 demonstrado que as alimentações de diesel/sorbitol poderiam operar acima de 1000 psig (6,89MPa). Houve um efeito mínimo sobre a distribuição do produto quando a pressão de reação foi superior a 800 psig (5,51MPa). A reação foi ativa em

todas as faixas de pressão com a seletividade aumentada de C5+ acima de 800 psig (5,51MPa). A 1200 psig (8,27MPa), foram produzidos mais produtos de gasolina C5+ e menos de CO<sub>x</sub>. Não houve incrustação ou atividade reduzida entre 600 e 1200 psig (8,27MPa).

**TABELA 4: Seleção do Catalisador**

	Conversão (%)	Seletividade (% para C5+)	Temp (°F)
Catalisador Altamente Ativo 1	99,8	82	522 (272,2°C)
Catalisador Comercial 2 (Co/Mo)	99,7	72	558 (292,2°C)
Catalisador Comercial 3 (Co/Mo)	99,8	61	554 (290,0°C)
Catalisador Comercial 4 (Co/Mo)	99,8	71	600 (315,5°C)

**Condições de reação:** 2:1 de Diesel para 70% de estoque de alimentação de sorbitol, 1200 psig (8,27MPa), 300 ml/min de H<sub>2</sub>, catalisador total.

10 Uma variedade de formatos de catalisadores foi testada a fim de determinar se a atividade do catalisador foi afetada pelo tipo de suporte ou pela fonte do catalisador. Esses catalisadores foram analisados para a geração de gasolina utilizando 2:1 de óleo de combustível para estoque  
15 de alimentação de poliol a 1200 psig (8,27MPa) com 300 ml/min de H<sub>2</sub>. Embora uma variedade de tipos de catalisador de Co/Mo tenha sido testada, inclusive os catalisadores (1) altamente ativos comercialmente disponibilizados, bem como os catalisadores suportados por alumina sólida, a atividade  
20 manteve-se elevada, e uma grande porção do sorbitol foi

convertida para hidrocarbonetos C5+. A fonte de catalisador de Co/Mo não afetou a atividade global com mais de 99% de conversão para cada catalisador. O catalisador altamente ativo produziu a maior quantidade de produtos C5+, superior a 80%.

**TABELA 5: Estabilidade do Catalisador**

Dias	4	5	45	47
Conversão (%)	99,8	99,9	99,8	99,7
<b>Produtos (% de C molar)</b>				
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	17,7	20,0	19,4	19,1
C <sub>5</sub> +	81,3	78,8	79,0	80,1
CO+CO <sub>2</sub>	1,0	1,2	1,6	0,8

**Condições de reação:** 2:1 de Diesel para de estoque de alimentação de sorbitol, 560°F (293,3°C), 1200 psig (8,27MPa), 300 ml/min de H<sub>2</sub>, catalisador da Albermarle.

Para a garantia da estabilidade dos catalisadores, o catalisador da Albemarle foi operado com alimentação contínua por vários meses, a fim de garantir a estabilidade. Ao utilizar um catalisador altamente ativo, nenhuma desativação ocorreu em mais de 45 dias de operação, a, aproximadamente, 560°F (293,3°C), com cerca de 1200 psig (8,27MPa). A razão de diesel para estoque de alimentação de sorbitol foi de 2:1, e mais de 99% de sorbitol na reação foi convertido em produtos. De maneira consistente, quase 100% do estoque de alimentação de sorbitol foi convertido para cerca de 80% dos combustíveis de gasolina (C5+), cerca de 20% de gases leves (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), e cerca de 1-2% de dióxido de carbono/monóxido de carbono.

Um suprimento constante de hidrogênio é necessário para o processo de hidrotreatamento de alcoóis de açúcar para hidrocarbonetos da gasolina. Embora o hidrogênio possa ser disponibilizado a partir de outras fontes, ele é frequentemente caro e de alto consumo de energia. A fim de melhorar a eficiência e diminuir o custo de hidrotreatamento de polióis de biomassa, o H<sub>2</sub> é produzido em um reator separado, por reforma a vapor dos gases leves produzidos a partir do hidrotreatamento de sorbitol e diesel.

Apesar de o hidrotreatamento necessitar de H<sub>2</sub> em excesso para uma reação eficiente, houve um efeito mínimo encontrado, desde que a razão molar de H<sub>2</sub>/sorbitol fosse maior do que cerca de 12 mols de H<sub>2</sub> por mol de sorbitol na alimentação (Tabela 6).

TABELA 6: Determinação de Hidrogênio/Sorbitol.

Razão molar de H<sub>2</sub>/Sorbitol

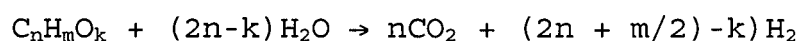
Conversão (%)	25	12,5	6,2
Seletividade (% molar de C)	99,7	99,9	98,8
C <sub>1</sub> C <sub>4</sub>	18,6	20,5	12,9
C <sub>5</sub> +	81,0	78,0	79,6
CO+CO <sub>2</sub>	0,4	1,5	7,5

**Condições de reação:** Catalisador: 25 g de catalisador de Co/Mo; Alimentação: 20 ml/h de estoque de alimentação de Diesel + 10 ml/h de solução de sorbitol.

Os estoques de alimentação de óleo de combustível e álcool foram misturados do contato com os catalisadores. O estoque de alimentação do álcool de açúcar foi de 70% de sorbitol em solução de água. O estoque de alimentação do óleo de combustível foi uma mistura de hidrocarbonetos na

faixa de ebulição do diesel. A alimentação de diesel foi enriquecida com uma concentração muito pequena de sulfeto de dimetila. O hidrotratamento foi realizado em condições normalmente utilizadas para o hidrotratamento de diesel de petróleo, 25 g de catalisador de Co/Mo; Alimentação: 20 ml/h de estoque de alimentação de Diesel + 10 ml/h de solução de sorbitol. Aproximadamente 99% do sorbitol foram convertidos em produtos de carbono quando o H<sub>2</sub> foi fornecido a mais de 6 mols de H<sub>2</sub> por mol de sorbitol. Mais de 99,5 % do sorbitol converteu em produtos de carbono com mais de 12mols de H<sub>2</sub> por mol de sorbitol. Assim, os produtos de gasolina foram produzidos em todas as condições de reação com 6 mols, ou mais, de H<sub>2</sub> por mol de sorbitol.

Uma fonte econômica para o H<sub>2</sub> é disponibilizada a partir da corrente de gases leves e sólidos da biomassa. Os alcanos mais leves são vapor reformado para a produção de hidrogênio necessário para a hidrogenação dos carboidratos durante o processo de refinamento. Com a geração do hidrogênio *in situ* a partir de subprodutos de refinaria, o processo é independente de fontes externas de hidrogênio. A reforma a vapor é realizada em um reator separado da hidrogenação. Os carboidratos, a biomassa e outros estoques de alimentação podem ser reformados a vapor, nesse processo, para o aumento da produção de hidrogênio ou para o uso de estoques de alimentação em excesso. Diferentes parâmetros podem ser controlados, tais como temperatura, pressão, taxas de avanço, razões de vapor para carbono, etc.



Assim, ao utilizar os sólidos da biomassa e os gases



normal. Isso aumenta drasticamente o valor de octanagem do produto. O processo necessita de temperaturas de 700° F (371,1°C) e pressões entre 200 e 2000 psi(13,78MPa). O Sorbitol e o diesel foram co-alimentados ao catalisador de 5 Co/Mo, e os resultados abaixo mostraram que mais metilciclopentano (MCP) foi produzido a uma maior temperatura (700°F (371,1°C)).

TABELA 7: Hidrotratamento de Sorbitol								
Sorbitol	Diesel	Sulfeto de dimetila	Catalisador	F°	PSIG	HEX	MCP	PRON
70%	29%	0,07%	Co/Mo	600 (315,5°C)	1200 (8,17MPa)	89%	11%	~32
70%	29%	0,07%	Co/Mo	700 (371,11°C)	900 (6,10MPa)	62%	38%	~50
<b>Condições de reação:</b> Catalisador: 25 g de catalisador de Co/Mo; Alimentação: 20 ml/h de estoque de alimentação de Diesel + 10ml/h de solução de sorbitol.								

Uma detecção de emissão atômica de oxigênio (AED-O) mensurou um teor de oxigênio inferior a -20 ppm para os produtos finais das reações acima. Isso indica que quase todo o oxigênio foi removido dos reagentes de poliol. Além disso, nenhuma lixiviação do catalisador foi detectada em nenhuma das reações acima. As leituras dos espectrômetros com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP, do inglês *Inductively Coupled Plasma*) indicam que os níveis de metais para os componentes do catalisador, incluindo Ni, Mo, ou Co, foram muito baixos no produto de fase aquosa. Os níveis de Co foram inferiores a 0,123 ppm, os de Ni foram

inferiores a 0,216 ppm, e os de Mo foram inferiores a 0,024 ppm na fase aquosa final. Isso indica que, em condições reação de alta octanagem com uma produção superior a 35% de MCP, menos de 20 ppm permaneceu em polióis, e menos de 1 ppm do catalisador foi lixiviado. Ou, em outras palavras, a reação converteu a maioria dos reagentes em produtos, sem danos ao catalisador.

#### EXEMPLO 4: PRODUÇÃO EM ESCALA COMERCIAL

Os estoques de alimentação brutos fornecidos a partir da liquefação da biomassa (estoque de alimentação de poliol descaracterizado) e os estoques de alimentação de óleo de combustível (descaracterizados a partir de um hidrotreatador de diesel ou um dos inúmeros estoques de alimentação de óleo de combustível) são fornecidos a um reator de alimentação contínua contendo um catalisador de Ni/Mo altamente ativo de leito fixo, catalisador de Co/Mo ou mistura do catalisador de Ni/Mo e Co/Mo. A coprodução de polióis com estoques de alimentação do óleo de combustível necessita de que os reagentes misturados sejam utilizados como estoques de alimentação de partida. As reações com catalisadores foram testadas utilizando estoques de alimentação mistos (Tabela 8).

**TABELA 8: Componentes de alimentação**

Poliol	Sorbitol	Xilitol	Xilitol+ Sorbitol
Conversão (%)	99,86	99,85	99,54
<b>Produtos</b> (% de C molar)			
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	20,0	22,8	19,0
C <sub>5</sub> +	78,8	76,1	79,3

CO+CO<sub>2</sub>

1,2

1,2

1,7

**Condições de reação:** 2:1 de Diesel para de estoque de alimentação de sorbitol, 560°F (293,3°C), 1200 psig (8,27MPa), 300 ml/min de H<sub>2</sub>, catalisador total; Catalisador: Catalisador comercial de hidrotratamento.

Os reatores foram testados com polióis C<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub> e uma mistura de polióis C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>. A hidrogenação de polióis com polióis individuais e misturados converteu mais de 99,5% do estoque de alimentação de polioliol inicial para os produtos de combustível. Mais de 75% do polioliol foi convertido em produtos de combustível de gasolina C<sub>5</sub>+. Após a demonstração de que o comprimento do carbono do polioliol não afetou as taxas de reação ou de produtividade, os polióis desidratados foram investigados a fim de determinar o efeito de polióis dos anéis e/ou ramificados (Isossorbida) na reação (Tabela 9).

**TABELA 9: Componentes de alimentação**

Polioliol	Sorbitol	Isossorbida
Conversão (%)	99,86	99,85
<b>Produtos (% de C molar)</b>		
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	20,0	22,8
C <sub>5</sub> +	78,8	76,1
CO+CO <sub>2</sub>	1,2	1,2

**Condições de reação:** 2:1 de Diesel para estoque de alimentação de sorbitol, 610°F (321,1°C), 1200 psig (8,27MPa), 300 ml/min de H<sub>2</sub>, catalisador total; Catalisador: Co/Mo Comercial

O sorbitol e a isossorbida foram quase idênticos nas condições de reação utilizadas. Mais de 99,5% dos polióis

de partida foram convertidos em produtos de combustível. Assim, nem o comprimento, a ramificação ou a estrutura do anel do poliol diminuíram o processo de hidrotratamento.

O hidrotratamento de alcoóis de açúcar para 5 hidrocarbonetos permite a produção de produtos de combustíveis padrão a partir de alimentos da biomassa, especificamente os estoques de alimentação de poliol mistos. Os contaminantes alimentares são removidos, incluindo os açúcares não solúveis, ácidos, outros produtos 10 orgânicos, metais e água, conforme a necessidade. Os volumes e tamanhos reacionais são diretamente escaláveis até reações de refinaria de grau comercial conduzidas a taxas superiores a 5.000, 12.000, 15.000, 50.000 BPSD ou mais. Devido ao uso de catalisadores padrão de Co/Mo, Ni/Mo 15 ou Ni/W de, o volume do reator e a quantidade de catalisadores necessários não serão proibitivos. Os alimentos misturados, incluindo os estoques de alimentação de liquefação da biomassa e os estoques de alimentação de hidrotratadores da faixa do diesel são usados para a 20 geração da gasolina através do hidrotratamento.

Ao utilizar os sólidos de biomassa e o gás leve para a geração do hidrogênio, a maioria da biomassa é convertida diretamente em produtos de combustível utilizáveis. A produção de gasolina a partir de uma mistura de açúcares de 25 biomassa e diesel cria combustíveis de transporte baratos, ao passo que incorpora combustíveis renováveis nos mercados atuais. Embora os sistemas e processos aqui descritos tenham sido descritos em detalhes, deve-se compreender que várias mudanças, substituições e alterações podem ser 30 realizadas sem prejuízo ao espírito e escopo da invenção,

tal como definido pelas reivindicações a seguir.

#### REFERÊNCIAS

Todas as referências citadas neste documento são expressamente incorporadas por referência. As referências incorporadas são aqui listadas por conveniência:

1. US4338472, "Catalytic Hydrogenolysis of Alditols to Produce Polyols" Hydrocarbon Research Inc. (1985).

2. US4496780, "Hydrocracking of Polyols," UOP Inc., Arena (1985).

10 3. US4503278, "Process for converting carbohydrates to hydrocarbons," Mobil Oil Corp., Chen and Koenig (1985).

4. US6291725, "Catalysts and Process for Hydrogenolysis of Sugar Alcohols to Polyols," Battelle, (2001).

15 5. US6479713, "Hydrogenolysis of 5-Carbon Sugars, Sugar Alcohols, and Other Methods and Compositions for Reactions Involving Hydrogen" Battelle, (2002).

20 6. US6787023, "Metal-containing macrostructures of porous inorganic oxide, preparation thereof, and use" ExxonMobil Patents, Mohr, et al. (2004).

7. US6841085, "Hydrogenolysis of 6-Carbon Sugars and Other Organic Compounds" Battelle, (2005).

8. US2007142633, "Process for Converting Carbohydrates to Hydrocarbons" ConocoPhillips, (2007).

25 9. Chianelli, et al., "Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle", Applied Catalysis, A, volume 227, páginas 83-96 (2002).

30 10. David, et al., "A Review of Catalytic Issues and Process Conditions for Renewable Hydrogen and Alkanes by

Aqueous-Phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons Over Supported Metal Catalysts," Appl. Catal. B., 56, 171 (2004).

11. Hamada e Watabe, "More Propylene in FCC Units"  
5 Catalyst Research Center, JGC Catalysts and Chemicals Ltd.  
(2008).

12. Huber, "Renewable Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates'" Angew. Chem. Int. Ed., 43, 1549 (2004).

10 13. Huber, et al.; "Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates", Science, 308, 1446-1450 (2005).

14. Metzger, "Production of Liquid Hydrocarbons from Biomass," Angew. Chem. Int. Ed., 45, 696 (2006).

**REIVINDICAÇÕES**

1. Processo de hidrotreatamento, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

a) a mistura de um estoque de alimentação de poliol  
5 com um estoque de alimentação de óleo de combustível para a formação de uma mistura de reação,

b) a reação da mistura de reação (a) na presença de um catalisador de hidrotreatamento, e

c) a obtenção de uma mistura de um ou mais gases  
10 leves, gasolinas, monóxido de carbono, dióxido de carbono,

em que a referida reação ocorre entre 400 e 1000°F (204,4 e 537,7°C), 150 e 3000 psig (1,034 e 20,684 MPa), na presença de hidrogênio e um catalisador de hidrotreatamento bimetalico selecionado do grupo que consiste em Co/Mo,  
15 Co/W, Ni/Mo, Ni/W, Ti/Mo, Ti/W e combinações desses, e

em que o referido estoque de alimentação de poliol compreende glicol, glicerol, eritritol, treitol, arabitól, ribitol, xilitol, alitol, dulcitol, galactitol, iditol, manitol, sorbitol, isomalte, lactitol, maltitol, trealose,  
20 e combinações desses.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que é para a conversão de biomassa em gasolina, o processo compreendendo a liquefação da biomassa para a geração de estoque de alimentação de  
25 poliol.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que compreende a liquefação da biomassa para a geração do estoque de alimentação de poliol e sólidos da biomassa, e a reforma dos referidos sólidos da  
30 biomassa e dos referidos gases leves para a geração de H<sub>2</sub> e

CO<sub>x</sub>, em que o referido H<sub>2</sub> gerado pela reforma é parte do hidrogênio consumido durante o hidrotratamento.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o referido estoque de alimentação do óleo de combustível é selecionado do grupo que consiste em gasolina, combustível de jato (*jet fuel*), querosene, óleo de aquecimento, óleos de combustível, óleo de diesel, petrodiesel, biodiesel, diesel sintético, diesel misturado, e combinações desses.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que a referida reação ocorre a uma temperatura aproximada de 400°F, 425°F, 450°F, 475°F, 500°F, 525°F, 550°F, 575°F, 600°F, 625°F, 650°F, 675°F, 700°F, 725°F, 750°F, 775°F, 800°F, 825°F, 850° F, 875°F ou 900° F (204,4, 218,3, 232,2, 246,1, 260,0, 273,8, 287,7, 301,6, 315,5, 329,4, 343,3, 357,2, 371,1, 385,0, 398,8, 412,7, 426,6, 440,5, 454,4, 468,3 ou 482,2°C).

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que a referida reação ocorre a uma pressão aproximada de 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1500, 1750, 2000, 2250, 2500, 2750, e 3000 psig (3,44, 3,80, 4,13, 4,48, 4,82, 5,17, 5,51, 5,86, 6,20, 6,55, 6,89, 7,24, 7,58, 7,92, 8,27, 8,61, 10,34, 12,06, 13,78, 15,51, 17,2, 18,96, e 20,68 MPa).

FIG. 1

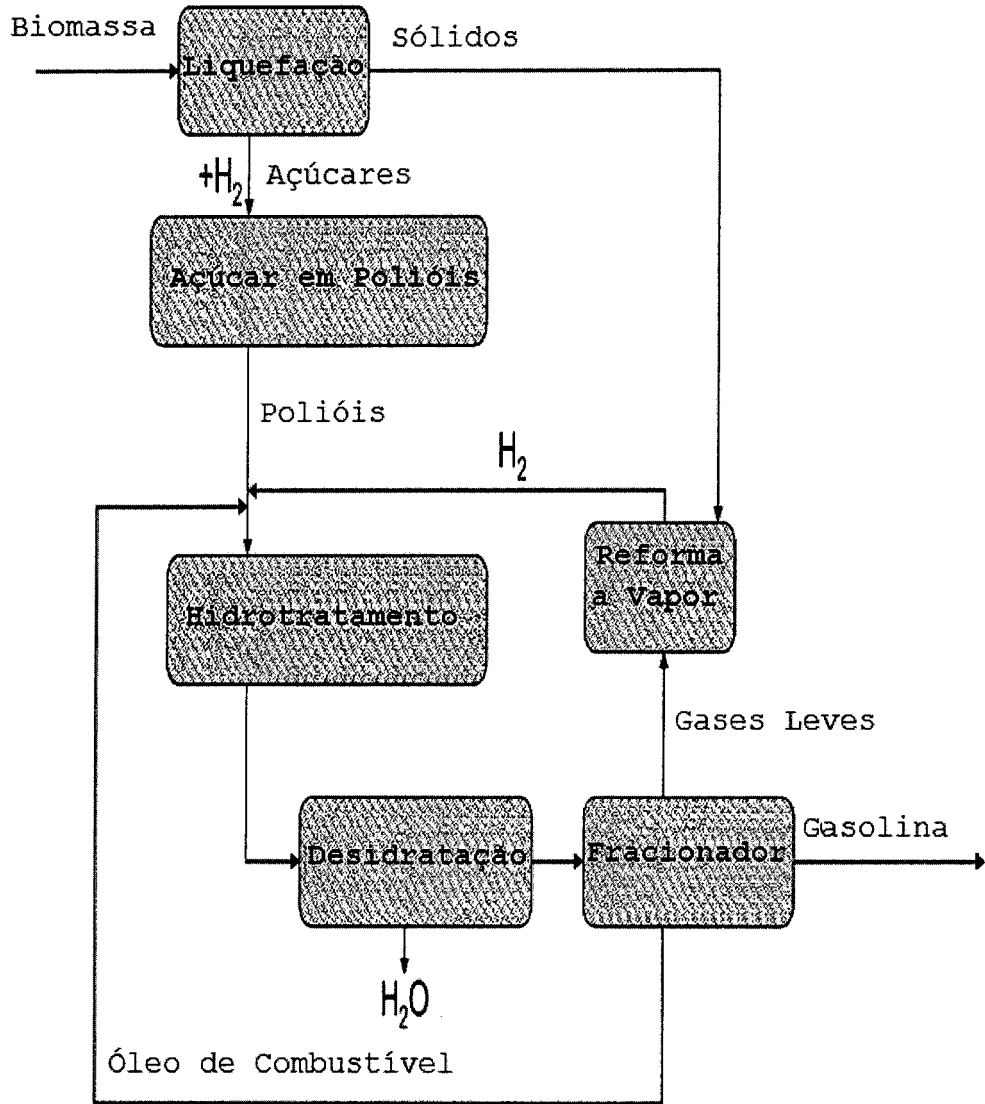


FIG. 2

