



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

(11) PI 0808913-2 B1



(22) Data do Depósito: 05/03/2008

(45) Data de Concessão: 01/06/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETO, E, USO DE UM COMPONENTE DE UMA ORIGEM BIOLÓGICA

(51) Int.Cl.: C10G 65/04; C10L 1/08.

(30) Prioridade Unionista: 16/03/2007 IT MI2007A000522.

(73) Titular(es): ENI S.P.A..

(72) Inventor(es): SILVIA GUANZIROLI; GIOVANNI FARACI; LUIGINA MARIA FLORA SABATINO; TERRY LOUISE MARKER; JOHN ANTHONY PETRI; FRANCO BALDIRAGHI.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008001918 de 05/03/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/113492 de 25/09/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/09/2009

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETO, E, USO DE UM COMPONENTE DE UMA ORIGEM BIOLÓGICA. O A invenção refere-se a uma composição de hidrocarboneto que O pode ser usada como um óleo combustível de e/ou combustível, contendo um componente de petróleo (A) e um componente de uma origem biológica (B), em que o componente de uma origem biológica está presente em uma quantidade de até 75% em volume com relação à composição total. Dito componente de uma origem biológica (B) está preparado a partir de uma mistura de uma origem biológica (C) contendo ésteres de ácidos graxo, com possíveis aliquotas de ácidos graxos livres, por meio de um processo que compreende as seguintes etapas: 1) hidrodesoxigenação da mistura de uma . origem biológica; 2) hidroisomerização da mistura que é o resultado da etapa (1), depois de possível separação do fluxo gasoso e água, em que dita hidroisomerização é realizada preferivelmente na presença de um sistema catalítico que compreende: a) carreador de uma natureza ácida, compreendendo uma sílica-alumina micro-mesoporosa completamente amorfa, com uma razão molar SiO₂/Al₂O₃ que varia de 30 a 500, uma área de superfície maior que 500 m²/g, um volume de poro que varia de 0,3 a 1,3 ml/g, um diâmetro de poro médio (...).

“COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETO, E, USO DE UM COMPONENTE DE ORIGEM BIOLÓGICA”

[0001] A presente invenção diz respeito a uma composição de diesel, sua preparação, seu uso e o uso de um componente particular para uma nova finalidade.

[0002] A adição de ésteres alquílicos de ácidos graxos a composições de combustível a diesel, com o objetivo de reduzir o impacto ambiental que se origina do uso dos combustíveis convencionais de uma origem de óleo, é conhecida. A adição destes produtos de uma origem biológica pode, por outro lado, causar uma perda de qualidade da mistura resultante, por causa do fato de que estes produtos têm piores propriedades do ponto de vista de funcionamento a frio com respeito ao combustível a diesel de uma origem de óleo, e também ao fato de que estes compostos causam problemas de instabilidade por causa da presença de insaturações.

[0003] Uma composição de diesel é descrita na EP 1674552, contendo uma base diesel e um éster alquílico de óleo de palma (POAE) em que a adição de éster alquílico, em uma concentração final de 25 % v/v em relação à mistura final, confere melhores características à composição resultante em relação à base diesel de partida do ponto de vista de funcionamento a frio, com referência, em particular, ao parâmetro de CFPP (ponto de ligação de filtro a frio) que é reduzido pela presença do POAE.

[0004] Foi agora inesperadamente observado que, pela mistura, em particular proporções, combustíveis diesel de uma origem de óleo com componentes de uma origem biológica preparados submetendo-se as misturas de origem biológica, contendo ésteres de ácidos graxos, a um tratamento de hidroxigenação e hidroisomerização, uma composição de hidrocarboneto é obtida, caracterizada por melhoramentos inesperados do ponto de vista de funcionamento frio, em relação a seus componentes considerados individualmente. Estes melhoramentos não apenas dizem respeito ao valor de CFPP, mas, ainda mais inesperadamente, eles dizem respeito ao Ponto de Turvação e ao Ponto de Derramamento e são acompanhados pelos melhoramentos no número de cetano e nas reduções da densidade.

[0005] No pedido de patente italiana MI 2006A002193, depositado em 15 de novembro de 2006, o Requerente descreveu um processo para a produção de frações

de hidrocarboneto úteis como combustível a diesel, iniciando de uma mistura de ésteres de ácidos graxos de uma origem biológica, possivelmente com alíquotas de ácidos graxos livres, por meio de um processo compreendendo as seguintes etapas:

- 1) hidroxigenação da mistura de uma origem biológica;
- 2) hidroisomerização da mistura resultante da etapa (1), após a possível separação do fluxo de água e de gás, em que a referida hidroisomerização é preferivelmente realizada na presença de um sistema catalítico compreendendo:
 - a. um carreador de uma natureza ácida, compreendendo uma sílica-alumina micro-mesoporosa completamente amorfa, com uma relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície maior do que $500 \text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poros que varia de 0,3 a 1,3 ml/g, um diâmetro de poro médio menor do que $40 \text{ \AA}$,
 - b. um componente de metal que contém um ou mais metais do grupo VIII, possivelmente misturado com um ou mais metais do grupo VIB.

[0006] Um aspecto particularmente preferido da presente invenção diz respeito ao uso de frações de hidrocarboneto assim preparadas como componente de uma origem biológica das composições de hidrocarboneto da presente invenção: referidas frações possibilitam os melhores melhoramentos a serem obtidos na medida em que o comportamento a frio da composição resultante sejam tratados, com respeito aos seus componentes considerados individualmente, tanto com referência ao valor de CFPP quanto aos valores do Ponto de Turvação e do Ponto de Derramamento. Ao mesmo tempo, melhoramentos são obtidos com relação ao número cetânico e redução na densidade.

[0007] Um objeto da presente invenção, portanto, diz respeito a uma composição de hidrocarbonetos contendo um componente de petróleo (A) e um componente de uma origem biológica (B), em que o dito componente (B) se acha presente em uma quantidade que pode alcançar os 75 % em peso em relação à composição total, e em que o referido componente (B) é preparado a partir de uma mistura de uma origem biológica (C) contendo ésteres de ácidos graxos, com possíveis alíquotas de ácidos

graxos livres, por meio de um processo que inclui as etapas seguintes:

- 1) hidrodesoxigenação da mistura de uma origem biológica;
- 2) hidroisomerização da mistura resultante da etapa (1), após a possível separação do fluxo de água e de gás, em que a referida hidroisomerização é preferivelmente realizada na presença de um sistema catalítico compreendendo:
 - a) um carreador de uma natureza ácida, incluindo uma sílica-alumina micro-mesoporosa completamente amorfa, com uma relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície maior do que $500 \text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poros que varia de 0,3 a 1,3 ml/g, um diâmetro de poro médio menor do que 40 Å,
 - b) um componente de metal que contém um ou mais metais do grupo VIII, possivelmente misturado com um ou mais metais do grupo VIB.

[0008] As composições assim obtidas podem ser adequadamente usadas como combustível a diesel para motores e gasóleo para sistemas de aquecimento.

[0009] As composições podem conter até 75 % em volume do componente de uma origem biológica (B) com respeito ao volume total da composição, ainda mais preferível até 40 % em volume. Mesmo umas poucas unidades percentuais do componente de uma origem biológica (B) podem intensificar as propriedades a frio da mistura resultante em relação aos componentes únicos. Falando-se em geral, a quantidade de componente biológico (B) será regulada de acordo com a quantidade do componente de petróleo (A), em termos de densidade e propriedades a frio, de acordo com as restrições qualitativas de um combustível.

[0010] O componente de uma origem biológica (B) usado na composição de hidrocarboneto da presente invenção, é preferivelmente caracterizado por uma densidade que varia de 750 a 800 kg/m^3 ; uma viscosidade que varia de 2,00 a 4,00 cSt; um ponto de turvação que varia de -20 a +5 °C; um conteúdo de enxofre mais baixo do que 3 mg/kg; um conteúdo de nitrogênio mais baixo do que 3 mg/kg; um conteúdo de água mais baixo do que 50 mg/kg; uma acidez mais baixa do que 0,1 mg de KOH/g; uma faixa de ebulição de 240 a 300 °C expressa como um ponto de

ebulição de 10 % em volume e 90 % em volume na ASTM D86. O CFPP do componente de uma origem biológica preferivelmente varia de -25 a +5 °C. Os componentes de uma origem biológica (B) são preparados por meio do processo compreendendo uma etapa de hidroxidação e uma etapa de hidroisomerização, das misturas de origens biológicas (C) que contêm ésteres de ácidos graxos, com possíveis alíquotas de ácidos graxos livres, em que referidas misturas (C) podem ser de uma origem vegetal ou animal. A quantidade de ácidos graxos nas misturas (C) pode variar, por exemplo de 2 a 20 % em peso em relação à mistura total de uma origem biológica. Tipicamente, os ésteres de ácidos graxos contidos nas referidas misturas (C) são triglicerídeos de ácidos graxos, em que a cadeia de hidrocarbonetos do ácido graxo podem conter de 12 a 24 átomos de carbono e podem ser mono- ou poli-insaturados. As misturas de uma origem biológica (C) podem ser selecionadas de óleos vegetais, gorduras vegetais, óleos de peixe, ou misturas destes. Os óleos ou gorduras vegetais podem ser o óleo de girassol, o óleo de colza, o óleo de canola, o óleo de palma, de feijão-soja, cânhamo, azeite, óleo de linhaça, mostardeira-dos-campos, amendoins, óleo de rícino, óleo de coco ou óleos graxos contidos na madeira pínica ("talóleo") ou misturas destes. Os óleos ou gorduras de animais podem ser selecionados de banha, sebo, gorduras de leite e misturas destas. Os óleos e gorduras reciclados da indústria de alimentos podem também ser usados, tanto de uma origem animal quanto vegetal. Os óleos e gorduras vegetais podem também originar-se de plantas selecionadas por engenharia genética.

[0011] Na medida em que os componentes de petróleo (A) sejam de interesse, todos os cortes de diesel conhecidos podem ser usados nas composições de hidrocarbonetos da presente invenção; os componentes de petróleo que se originam da mistura dos cortes de diesel de diferentes origens e composições são também adequados. O conteúdo de enxofre destes cortes de diesel preferivelmente variam de 2.000 a 50 mg/kg, ainda mais preferível de 50 a 3 mg/kg.

[0012] Cortes de diesel típicos são os produtos destilados médios definidos como cortes de petróleo, preferivelmente tendo um ponto de ebulição que varia de 180 a 380 °C. Exemplos destas cortes podem ser os gasóleos da destilação primária, os

gasóleos da destilação a vácuo, o craqueamento térmico ou catalítico, tal como, por exemplo, o corte de gasóleo dessulfurizado do craqueamento catalítico de leito fluido [óleo de ciclo leve (LCO)], combustíveis provenientes de um processo de Fischer-Tropsch ou de uma origem sintética.

[0013] As formas obtidas do tratamento de hidrogenação acima podem também ser usadas. Pela seleção do componente adequado de uma origem biológica (B), a presente invenção geralmente também possibilita cortes de diesel tendo cp, cfpp, número cetânico e características de densidade muito fracas a serem exploradas para a preparação das novas composições de hidrocarboneto.

[0014] De acordo com outro aspecto da presente invenção, as misturas contendo um ou mais cortes de diesel misturadas com um gasóleo dessulfurizado procedente do craqueamento catalítico de leito fluido (LCO), podem ser usadas como componentes de uma origem de petróleo (A). As composições de hidrocarboneto da presente invenção permitem que um componente de baixo valor seja melhorado como gasóleo.

[0015] Os cortes de diesel usados nas composições da presente invenção podem ter uma densidade que varie de 830 a 910 kg/m³ e um número cetânico mais elevado do que 25. Os cortes que podem ser usados normalmente têm um CFPP que varia de +8 a -15 °C. Tipicamente, estes cortes de diesel são aqueles normalmente usados como combustíveis nos motores diesel ou como gasóleo para aquecimento.

[0016] A composição objeto da presente invenção pode também conter aditivos para melhorar o funcionamento a frio, detergentes, aditivos para melhorar a lubricidade, agentes antiespumas, melhoradores do cetano, agentes anti-ferrugem, antioxidantes, agentes antidesgaste, produtos antiestáticos. A concentração de cada um destes aditivos é preferivelmente não mais elevada do que 1 % em peso.

[0017] A composição de hidrocarboneto da presente invenção é caracterizada pelas propriedades a frio melhoradas em relação às mesmas propriedades dos componentes correspondentes individualmente selecionados. Em particular, a presença do componente biológico (B), mesmo em baixas concentrações na ordem de apenas umas poucas unidades percentuais, é inesperadamente capaz de melhorar

não apenas o CFPP, mas também o ponto de turvação e o ponto de derramamento do combustível a diesel como tal. Pela adição desta componente biológico (B) e em relação à sua qualidade, um melhoramento do CFPP pode ser obtido, em relação àquele dos componentes isolados, variando de 1 a 8 °C em comparação com o valor do componente de uma origem de petróleo como tal. O CFPP é medido pelo uso do método de EN 116 e corresponde à temperatura na qual, e abaixo da qual, as ceras contidas no combustível se separam, causando problemas de fluxo através de um filtro particular. O ponto de turvação das composições de hidrocarbonetos da presente invenção pode variar em relação àquele dos componentes isolados, com uma melhora de 1 a 6 °C.

[0018] O ponto de turvação é medido de acordo com o método ASTM D2500.

[0019] A possibilidade de também usar elevadas quantidades do componente biológico (B) na composição, é desejável de um ponto de vista ambiental e, ao mesmo tempo, pode possibilitar outras vantagens a serem obtidas além daquelas já descritas, tais como, por exemplo, a necessidade de usar quantidades mais baixas de aditivos: por exemplo, um melhoramento pode ser obtido nas propriedades a frio e do cetano sem o uso, ou com o uso em quantidades mais baixas, dos aditivos relativos.

[0020] As composições da presente invenção podem ser preparadas pela mistura direta dos componentes, preferivelmente por meio de mistura ou incorporação do componente de origem biológica (B) no componente de uma origem de petróleo (A), em particular pela mistura ou incorporação do componente (B) no corte de diesel ou misturas selecionadas dos cortes de diesel. Outros aditivos possíveis presentes na composição final podem ser introduzidos ou na composição final ou no corte de diesel, ou no componente de uma origem biológica, antes de sua mistura.

[0021] Na medida em que a preparação do componente biológico (B) usado na composição da presente invenção seja referida, esta inclui submeter uma mistura de uma origem biológica (C), contendo ésteres de ácidos graxos, e possivelmente também ácidos graxos livres, a uma etapa de hidrodesoxigenação e a uma etapa de isomerização, em que as condições para a hidrodesoxigenação e a hidroisomerização que podem ser usadas e os catalisadores relativos podem todos ser produtos

conhecidos dos experimentados na área. De acordo com um aspecto preferido, a etapa de hidrodessoxigenação é realizada como descrito no pedido de patente italiana copendente MI 2006A002193, cujos parágrafos são fornecidos abaixo e representam uma parte integrante do relatório descritivo da invenção de acordo com o presente pedido de patente.

[0022] Na medida em que a etapa de hidroisomerização esteja envolvida, esta pode ser adequadamente efetuada na presença de hidrogênio em uma pressão variando de 25 a 70 atmosferas, e uma temperatura variando de 250 a 450 °C. Catalisadores que podem ser adequadamente usados são aqueles que contêm um ou mais metais do grupo VIII, possivelmente em uma mistura com um ou mais metais do grupo VI, apropriadamente suportados.

[0023] Carreadores adequados para a finalidade consistem em um ou mais óxidos de metais, preferivelmente de alumina, sílica, titânia, zircônia, e misturas destes. Estes catalisadores são tipicamente preparados por impregnação do carreador de óxido com uma solução de sal adequada do(s) metal(is). A impregnação é seguida por um tratamento térmico em uma atmosfera adequada para decompor o sal precursor e obter o metal suportado. É possível prosseguir com as subseqüentes impregnações de modo a que se alcance o nível de carga de metal desejado e também diferenciar, no evento dos vários metais, os carreadores destes. Processos são também conhecidos para a preparação dos referidos catalisadores, ao invés de o ser através de impregnação, por precipitação do precursor de metal de uma solução salina do mesmo metal sobre seu carreador, ou por coprecipitação dos vários componentes do catalisador, isto é, metal e carreador.

[0024] De acordo com um aspecto particularmente preferido da presente invenção, componentes de uma origem biológica (B) são usados obtidos submetendo-se uma mistura de uma origem biológica (C) contendo ésteres de ácidos graxos e, possivelmente, ácidos graxos livres, a um processo que compreenda uma etapa de hidrodessoxigenação e uma etapa de isomerização, em que um sistema catalítico seja usado na etapa de hidroisomerização, compreendendo:

a) um carreador de uma natureza acídica, compreendendo uma sílica-

alumina micromesoporosa completamente amorfa, tendo uma relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variando de 30 a 500, uma área superficial maior do que $500 \text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poros variando de 0,3 a 1,3 ml/g, um diâmetro de poro médio menor do que $40 \text{ \AA}$.

b) um componente de metal que contenha um ou mais metais do grupo VIII, possivelmente misturado com um ou mais metais do grupo VIB.

[0025] Estes componentes (B) particulares e o processo para a sua preparação, são descritos no pedido de patente italiana copendente MI 2006A002193, depositado em 15 de novembro de 2006 no nome do Requerente, cujos parágrafos acham-se aqui abaixo incluídos para formar uma parte integrante do relatório descrito da invenção, de acordo com o presente pedido de patente. O processo descrito no pedido de patente italiana MI 2006A002193 possibilitam que misturas de hidrocarbonetos sejam preparadas, denominadas, no presente pedido, componentes de uma origem biológica (B), por meio da hidrodessoxigenação de uma mistura de uma origem biológica (C) contendo ésteres de ácidos graxos, possivelmente com alíquotas de ácidos graxos livres, que podem ser óleos vegetais tais como o óleo de girassol, o óleo de colza, o óleo de canola, o óleo de palma, ou óleos graxos contidos na madeira pínea ("talóleo"), seguida por hidroisomerização, que possibilita que misturas de hidrocarboneto sejam obtidas, em que o conteúdo de isoparafina pode ser mais elevado do que 80 %, a parte remanescente sendo n-parafinas. De acordo com o acima, o dito processo produz uma fração de hidrocarboneto que pode ser usada como combustível a diesel, partindo-se de uma mistura de origem biológica, contendo ésteres de ácidos graxos, possivelmente também contendo ácidos graxos livres, e compreende as seguintes etapas:

- 1) hidrodessoxigenação da mistura de uma origem biológica;
- 2) hidroisomerização da mistura resultante da etapa (1), após a possível separação de água e do fluxo de gás, em que referida hidroisomerização é preferivelmente realizada na presença de um sistema catalítico contendo:
 - a) um carreador de uma natureza ácida, compreendendo uma sílica

alumina micro-mesoporosa completamente amorfa, com uma relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área superficial maior do que $500 \text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poros que varia de 0,3 a 1,3 ml/g, um diâmetro de poro médio menor do que $40 \text{ \AA}$,

b) um componente de metal que contém um ou mais metais do grupo VIII, preferivelmente misturados com um ou mais metais do grupo VIB.

[0026] Como já mencionado, as misturas de uma origem biológica (C) usadas neste processo de preparação, contêm ésteres de ácidos graxos, possivelmente com alíquotas de ácidos graxos livres, e podem ser misturas de uma origem animal ou vegetal. A alíquota de ácidos graxos pode variar, por exemplo, de 2 a 20 % em peso, em relação à mistura total de uma origem biológica. Os ésteres de ácidos graxos contidos nas ditas misturas são tipicamente triglicerídeos de ácidos graxos, em que a cadeia de hidrocarbonetos do ácido graxo pode conter de 12 a 24 átomos de carbono e pode ser mono- ou poliinsaturada. As misturas de uma origem biológica podem ser selecionadas de óleos vegetais, gorduras vegetais, gorduras de animais, óleos de peixe, ou misturas destes. Os óleos ou as gorduras vegetais podem ser o óleo de girassol, o óleo de colza, o óleo de canola, o óleo de palma, de feijão-soja, cânhamo, azeite, óleo de linhaça, amendoins, óleo de rícino, óleo de mostardeira-do-campo, óleo de coco ou óleos graxos contidos na madeira pínea (“talóleo”), ou misturas destes. Os óleos ou gorduras de animais podem ser selecionados de banha, sebo, gorduras de leite e misturas destas. Os óleos e gorduras reciclados da indústria de alimentos podem também ser usados, tanto de uma origem animal quanto vegetal. Os óleos e gorduras vegetais podem também originar-se de plantas selecionadas por engenharia genética.

[0027] As misturas de uma origem biológica (C), usadas neste processo de preparação, podem também ser misturadas com outros componentes antes de serem alimentadas ao processo, por exemplo misturadas com um ou mais hidrocarbonetos.

[0028] Na primeira etapa (etapa de HDO) a mistura de uma origem biológica (C) é hidroxigenada com hidrogênio na presença de um catalisador de hidroxigenação.

[0029] Nesta etapa, a hidrogenação das ligações duplas presentes nas cadeias de éster dos triglicerídeos têm lugar, junto com o craqueamento da estrutura de triglicerídeos e a desoxigenação tanto através da descarboxilação quanto da hidrogenação com a formação de água.

[0030] Todos os catalisadores de hidrogenação conhecidos na técnica, que contenham um ou mais metais selecionados dos metais do grupo VII e do grupo VIB, adequadamente suportados, podem ser usados. Carreadores adequados para a finalidade consistem em um ou mais óxidos de metal, preferivelmente de alumina, sílica, titânia, zircônia, ou misturas destes.

[0031] O metal ou metais são preferivelmente selecionados de Pd, Pt, Ni ou dos pares Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo e Co-W, os Ni-Mo e Co-Mo sendo preferidos. Estes catalisadores são tipicamente preparados por meio de impregnação do carreador oxidico com uma solução de sal adequado do metal ou metais. A impregnação é então seguida por um tratamento térmico, em uma atmosfera adequada, para decompor o sal precursor e obter o metal suportado. É possível prosseguir com as impregnações subsequentes, de modo a chegar ao nível desejado de carga de metal e também a diferenciar seu sustentador, no caso da presença de vários metais. Processos são também conhecidos para a produção destes catalisadores, ao invés de através da impregnação, mediante precipitação do precursor de metal de uma solução salina do próprio metal sobre o carreador, ou por coprecipitação dos vários componentes do catalisador, isto é, do metal e do carreador.

[0032] Composições catalíticas podem também ser usadas, tais como Ni-Mo-P no zeólito, Pd/zeólito, Pt/MAS, em que MAS é uma sílica-alumina tendo característica particular descrita nas EP 340868, EP 659478, EP 812804, e usada como carreador também quanto às composições catalíticas usadas na etapa de hidroisomerização subsequente. Catalisadores que podem ser adequadamente usados na etapa de HDO são descritos, por exemplo, em J. T. Richardson, "Principal of catalyst development", Plenum Press, New York, 1989, Capítulo 6.

[0033] Os catalisadores do tipo Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo e Co-W de preferência são submetidos previamente à sulfetação. O procedimento de pré-sulfetação é efetuado

de acordo com as técnicas conhecidas.

[0034] De modo a manter o catalisador na forma sulfetada, o agente de sulfetação, por exemplo o dissulfeto de dimetila, é alimentado junto com a carga de alimentação de uma origem biológica, após uma possível etapa de purificação da referida carga de alimentação, em uma quantidade que varia de 0,02 a 0,5 % em peso (140-3400 ppm S).

[0035] Alternativamente, a coalimentação pode ser efetuada de um gasóleo de “primeira destilação” com um alto conteúdo de S ($S > 1\%$), em uma concentração tal de modo a alcançar a mesma quantidade total de S na carga de alimentação.

[0036] A reação de HDO é realizada em uma zona de reação que compreende um ou mais leitos catalíticos, em um ou mais reatores. De acordo com um aspecto preferido, ela é efetuada em um reator de hidrotreatamento de leito fixo típico. A corrente de hidrogênio e a carga de alimentação de uma origem biológica podem ser enviadas em equicorrente ou contracorrente. O reator pode ter leitos catalíticos adiabáticos em um número maior ou igual a 2. Como esta é uma reação exotérmica, com a produção de calor, haverá uma elevação de temperatura em cada leito catalítico. Pela alimentação, entre um leito catalítico e outro, de uma corrente de hidrogênio e/ou carga de alimentação líquida em uma temperatura definida, é possível obter um perfil de temperatura constante ou crescente. Este procedimento de operação é normalmente indicado como “alimentação fragmentada”.

[0037] Como uma alternativa para um reator de camada adiabática, o recurso pode ser feito a um reator de tubo-feixe. O catalisador é carregado adequadamente dentro dos tubos, enquanto um líquido diatérmico é enviado no lado de manto com o auxílio da remoção do calor de reação.

[0038] Para uma melhor regulação do perfil térmico no reator, se este for com camadas adiabáticas ou de tubo-feixe, o próprio reator pode ser desenvolvido com a recirculação de uma parte dos efluentes, de acordo com a tipologia conhecida como reator de reciclagem. A função da reciclagem é diluir a carga de estoque fresca no reator, assim limitando os picos térmicos devidos à exotermicidade da reação. A relação de reciclagem, isto é, a quantidade da fração recirculada em relação à carga

de alimentação fresca, pode variar de 0,5 a 5 em peso.

[0039] Uma outra configuração do reator, que pode ser usada para esta aplicação, é um reator de lama em que o catalisador de hidrodessoxigenação é adequadamente formado em microesferas e disperso no ambiente da reação. A mistura de gás-líquido-sólido neste caso pode ser favorecida por agitação mecânica ou por recirculação forçada dos fluidos de reação.

[0040] A etapa de HDO é preferivelmente realizada em uma pressão que varia de 25 a 70 bar, preferivelmente de 30 a 50 bar, e em uma temperatura que varia de 240 a 450 °C, preferivelmente de 270 a 430 °C. É preferível operar com um LHSV que varie de 0,5 a 2 horas⁻¹, ainda mais preferível de 0,5 a 1 hora⁻¹. A relação de H₂/mistura de uma origem biológica preferivelmente varia de 400 a 2.000 Nl/1.

[0041] Antes da etapa do HDO, a carga de uma origem biológica (C) pode ser adequadamente tratada de modo a remover o conteúdo de metais alcalinos (por exemplo Na, K) e metais alcalino-terrosos (por exemplo Ca), possivelmente contidos na carga de alimentação. Este pré-tratamento pode ser realizado por adsorção em um material adequado: por exemplo, as técnicas de percolação conhecidas podem ser usadas em uma coluna enchida com terra ácida ou argilas tais como por exemplo montmorilonitas, bentonitas, esmectitas, sepiolitas ácidas. Com esta finalidade, os produtos disponíveis no mercado, tais como o Filtrol, Tonsil, Bentolites H e L, SAT-1, podem ser usados.

[0042] Alternativamente, as resinas de troca de íons podem ser usadas, ou lavagens levemente ácidas obtidas, por exemplo, pelo contato com ácido sulfúrico, ácido nítrico ou ácido clorídrico, preferivelmente na temperatura ambiente e na pressão atmosférica.

[0043] Os efluentes da etapa de HDO (1) são preferivelmente submetidos ao tratamento de purificação antes de serem enviados à etapa subsequente de hidroisomerização. O tratamento de purificação pode compreender uma etapa de separação e uma etapa de lavagem. De acordo com este aspecto preferido, os efluentes da etapa (1) são enviados a um separador de gás-líquido de alta pressão. Uma fase gasosa, essencialmente consistindo em hidrogênio, água, CO e CO₂ e

parafinas leves (C_4^-), é recuperada. NH_3 , PH_3 e H_2S podem também estar presentes em pequenas quantidades. Após a separação, a fase gasosa é esfriada e a água (possivelmente contendo traços de álcoois e ácidos carboxílicos) e os hidrocarbonetos condensáveis são separados por condensação. A fase gasosa remanescente é purificada para possibilitar a reciclagem do hidrogênio para a etapa de reação (1). Métodos da técnica conhecida são adotados para a purificação, por meio de lavagens cáusticas, por exemplo com soluções aquosas de $NaOH$ ou $Ca(OH)_2$, ou por meio da técnica de purificação bem conhecida com aminas (por exemplo, MEA, monoetanolamina, ou DEA, dietanolamina). No término da purificação, o CO_2 , o H_2S , o PH_3 e o NH_3 são removidos e a fração gasosa assim obtida essencialmente consiste em H_2 com possíveis traços de CO . De modo a limitar o acúmulo de CO nos gases reciclados, ele pode ser removido por lavagem de cuproamônia ou por metanação, de acordo com tecnologias conhecidas dos versados na área.

[0044] A fase líquida separada no separador de alta pressão consiste em uma fração de hidrocarboneto, essencialmente consistindo em parafinas lineares com vários átomos de carbono variando de 14 a 21, predominantemente de 15 a 19. Dependendo das condições de operação do separador, a fração líquida pode conter pequenas quantidades de H_2O e compostos oxigenados, tais como, por exemplo, álcoois e compostos de carbonila. O S residual pode ser mais baixo do que 10 ppm. A fração líquida pode, então, ser lavada com um hidrocarboneto gasoso, por exemplo CH_4 , ou nitrogênio ou hidrogênio, em um extrator, de modo a reduzir ainda o conteúdo de água.

[0045] A mistura de hidrocarboneto resultante é alimentada à etapa de hidroisomerização (2) subsequente. A etapa de hidroisomerização é realizada na presença de hidrogênio e uma composição catalítica que compreende:

- a) um carreador de uma natureza ácida compreendendo uma sílica-alumina micro-mesoporosa completamente amorfa tendo uma relação molar de SiO_2/Al_2O_3 que varia de 30 a 500, uma área superficial maior do que $500\text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poros que varia de 0,3 a 1,3 ml/g , um diâmetro de poro médio menor do que 40 Å,

b) um componente de metal contendo um ou mais metais do grupo VIII, possivelmente misturados com um ou mais metais do grupo VIB.

[0046] O carreador de uma natureza ácida (a) da composição catalítica usada na presente invenção compreende uma sílica-alumina preferivelmente tendo uma relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 50 a 300.

[0047] De acordo com um aspecto preferido, o carreador de uma natureza ácida (a) compreende uma sílica-alumina com uma porosidade que varia de 0,3 a 0,6 ml/g.

[0048] Sílica-aluminas micro-mesoporosas completamente amorfas, que podem ser usadas como o carreador (a) das composições catalíticas da etapa de hidroisomerização da presente invenção, são descritas nas U.S. 5.049.536, EP 659478, EP 812804, e denominadas MAS. Seu padrão de pó XRD não tem uma estrutura cristalina e não apresenta qualquer pico. As U.S. 5.049.536, EP 659478, EP 812804 também descrevem vários métodos para preparar sílica-aluminas adequadas como carreador (a). As sílica-aluminas que podem ser usadas por exemplo para o processo da presente invenção podem ser preparadas, de acordo com a EP 659478, iniciando-se do hidróxido de tetra-alquilamônio, um composto de alumínio que pode ser hidrolisado em Al_2O_3 , e um composto de silício que pode ser hidrolisado em SiO_2 , em que dito hidróxido de tetra-alquilamônio é um hidróxido de tetra-alquil ($\text{C}_2\text{-C}_5$)alquilamônio, dito composto de alumínio hidrolisável é um trialcóxido ($\text{C}_2\text{-C}_4$) de alumínio, e referido composto de silício hidrolisável é um tetra-alquil ($\text{C}_1\text{-C}_5$)ortossilicato: estes reagentes são submetidos a operações de hidrólise e gelificação em uma temperatura igual ou maior do que o ponto de ebulição, na pressão atmosférica, de qualquer álcool que seja desenvolvido como subproduto da referida reação de hidrólise, sem a eliminação ou substancial eliminação dos ditos álcoois do ambiente da reação. O gel assim produzido é secado e calcinado, preferivelmente em uma atmosfera de oxidação em uma temperatura variando de 500 a 700 °C, por um período de 6 a 10 horas. É preferível operar pelo preparo de uma solução aquosa do hidróxido de tetra-alquilamônio e do trialcóxido de alumínio, e o tetra-alquilortossilicato é adicionado à dita solução aquosa, operando-se em uma temperatura menor do que a temperatura de hidrólise, com uma quantidade dos reagentes que seja tal como com

respeito à relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30/1 a 500/1, à relação molar de hidróxido de tetra-alquilamônio/ SiO_2 de 0,05/1 a 0,2/1, e à relação molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 5/1 a 40/1, a hidrólise e a gelificação é causada pelo aquecimento a uma temperatura mais elevada do que aproximadamente 65 °C até cerca de 110 °C, operando em uma autoclave na pressão autogênea do sistema, ou na pressão atmosférica em um reator equipado com um condensador.

[0049] De acordo com a EP 812804, as sílica-aluminas que podem ser usadas como componente (a) da composição catalítica para a etapa de hidroisomerização, podem ser preparadas por meio de um processo que compreende:

- preparar uma mistura iniciando-se de um tetra-alquilortossilicato, um álcool de alquila $\text{C}_3\text{-C}_6$ ou diálcool, um hidróxido de tetra-alquilamônio tendo a fórmula $\text{R}_1(\text{R}_2)_3\text{NOH}$ em que R_1 é uma alquila $\text{C}_3\text{-C}_7$ e R_2 é uma alquila C_1 ou $\text{C}_3\text{-C}_7$, na presença de um composto de alumínio hidrolisável, em que as relações molares de situam dentro das seguintes faixas:

$$\text{álcool}/\text{SiO}_2 \leq 20$$

$$\text{R}_1(\text{R}_2)_3\text{NOH}/\text{SiO}_2 = 0,05\text{-}0,4$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1\text{-}40$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \text{ maior do que } 0 \text{ e menor do que } 0,02;$$

- submeter referida mistura à hidrólise e subsequente gelificação em uma temperatura próxima ao ponto de ebulição do álcool ou mistura de álcoois presentes;
- submeter o gel obtido à secagem e calcinação.

[0050] O carreador de uma natureza ácida (a) do catalisador que é usado o processo da presente invenção pode estar na forma de um produto extrusado contendo aglutinantes tradicionais, tais como, por exemplo, o óxido de alumínio, boemita ou pseudo-boemita. O produto extrusado pode ser preparado de acordo com técnicas bem conhecidas dos experientes na área. A sílica-alumina e o aglutinante podem ser pré-misturados nas relações em peso variando de 30:70 a 90:10, preferivelmente de 50:50 a 70:30. No final da mistura, o produto obtido é consolidado

na forma final desejada, por exemplo pelotas ou tabletes extrusados. De acordo com uma forma de realização preferida, os métodos e aglutinantes descritos nas EP 550922 e EP 665055 podem ser usados, esta última sendo preferida, cujos conteúdos são aqui incorporados como referência.

[0051] Um método de preparação típico do componente de uma natureza ácida (a) na forma de um produto extrusado (EP 665055) compreende as seguintes etapas:

(A) preparar uma solução aquosa de um hidróxido de tetra-alkilamônio (TAA-OH), um composto de alumínio solúvel capaz de hidrolisar em Al_2O_3 e um composto de sílica capaz de hidrolisar para SiO_2 , nas seguintes relações molares:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30/1 a 500/1

TAA-OH/ SiO_2 de 0,05/1 a 0,2/1

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 5/1 a 40/1

(B) aquecer a solução assim obtida para causar sua hidrólise e gelificação e obter uma mistura A com uma viscosidade que varia de 0,01 a 100 Pa s;

(C) acrescentar à mistura A, primeiro um aglutinante que pertence ao grupo de boemitas ou de pseudo-boemitas, em uma relação em peso com a mistura A variando de 0,05 a 0,5 e, subsequentemente, um ácido mineral ou orgânico em uma quantidade que varia de 0,5 a 0,8 g por 100 g de aglutinante;

(D) aquecer a mistura obtida sob ponto (C), sob agitação, a uma temperatura que varia de 40 a 90 °C, até que uma pasta homogênea seja obtida, que está sujeita à extrusão e à granulação;

(E) secar e calcinar o produto extrusado em uma atmosfera de oxidação.

[0052] Agentes plastificantes, tais como a metilcelulose, são preferivelmente também acrescentados na etapa (C) para facilitar a formação de uma pasta homogênea e facilmente processável.

[0053] Desta maneira, um carreador ácido granular é obtido, preferivelmente contendo uma quantidade variando de 30 a 70 % em peso de aglutinante inorgânico

inerte, a quantidade remanescente consistindo em sílica-alumina amorfa essencialmente tendo as mesmas características com respeito à porosidade, à extensão superficial e à estrutura descritas acima para a mesma sílica-alumina sem um aglutinante.

[0054] Com respeito aos metais contidos no componente metálico (b) das composições catalíticas usadas na etapa de hidroisomerização do processo da presente invenção, estes são selecionados dos metais do grupo VIII, opcionalmente misturados com um ou mais metais do grupo VIB. As composições que contêm apenas metais do grupo VIII são preferidas. O metal ou metais do grupo VIII são preferivelmente selecionados de Pt, Pd, Ni e Co. Em particular, quando o componente metálico contiver apenas metais do grupo VIII, o metal ou metais são preferivelmente selecionados de Pt, Pd e Ni. Quando o componente metálico contiver tanto um quanto mais metais do grupo VIII e um ou mais metais do grupo VIB, o metal do grupo VIII é preferivelmente selecionado de Ni e Co. O metal do grupo VIB é preferivelmente selecionado de Mo e W.

[0055] O metal do grupo VIII é preferivelmente em uma quantidade que varia de 0,1 a 5 % em peso, em relação ao peso total da composição catalítica. O metal do grupo VIB, quando presente, acha-se em uma quantidade que varia de 1 a 50, ainda mais preferível em uma quantidade que varia de 5 a 35 % em peso, em relação ao peso total da composição catalítica. O percentual em peso do metal, ou metais, refere-se ao conteúdo de metal expresso como um elemento de metal; no catalisador final, após a calcinação, referido metal acha-se na forma de um óxido.

[0056] Os metais do grupo VIII, e opcionalmente do grupo VI, contidos na composição catalítica usada na etapa de hidroisomerização (2) podem ser depositados no carreador (a) com todas as técnicas conhecidas dos versados na área. As composições catalíticas que podem ser bem usadas na etapa de hidroisomerização da presente invenção contendo um ou mais metais do grupo VIII, e suas preparações, são descritas nas EP 582347, EP 1101813 e WO 2005/103207.

[0057] Em particular, a EP 582347 descreve composições catalíticas, que podem ser usadas na hidroisomerização de n-parafinas, contendo um ou mais metais do

grupo VIII e um carreador de gel de sílica e alumina amorfo a raios-X, com uma relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área superficial dentro da faixa de 500 a 1000 m^2/g , um volume de poro que varia de 0,3 a 0,6 ml/g , e um diâmetro de poro principalmente dentro da faixa de 10 a 30 Å. A EP 1101813 descreve composições catalíticas que podem ser usadas para a preparação de destilados médios, contendo um ou mais metais do grupo VIII e um carreador de gel de sílica e alumina calcinada, amorfo a raios-X, com uma relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície na faixa de 500 a 1000 m^2/g , um volume de poro que varia de 0,2 a 0,8 ml/g , e um diâmetro de poro médio dentro da faixa de 10 a 40 Å.

[0058] A WO 2005/103207 descreve composições catalíticas que podem ser usadas para a melhora dos destilados, contendo um ou mais metais selecionados dentre Pt, Pd, Ir, Ru, Rh e Re e um carreador de sílica-alumina, amorfo a raios-X, com uma relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície maior do que 500 m^2/g , um volume de poro que varia de 0,3 a 1,3 ml/g , e um diâmetro de poro médio menor do que 40 Å.

[0059] Em geral, nas composições usadas na etapa de hidroisomerização (2), contendo apenas o metal do grupo VIII, o metal, de acordo com as preparações descritas nas patentes indicadas acima, pode ser introduzido por meio de impregnação ou de troca de íons. De acordo com a primeira técnica, o componente de uma natureza ácida (a), também na forma extrusada, e preferivelmente na forma extrusada preparada de acordo com o processo descrito na EP 665055, é umedecido com uma solução aquosa de um composto do metal do grupo VIII, operando, por exemplo, na temperatura ambiente, e em um pH variando de 1 a 4. A solução aquosa de preferência tem uma concentração de metal expressa como g/litro variando de 0,2 a 2,0. O produto resultante é secado, preferivelmente ao ar, na temperatura ambiente, e é calcinado em uma atmosfera de oxidação em uma temperatura variando de 200 a 600°C.

[0060] No caso da impregnação de álcool, o componente ácido (a), também na forma extrusada, e preferivelmente na forma extrusada preparada de acordo com o processo descrito na EP 665055, é colocado em suspensão em uma solução de álcool

contendo o metal. Após a impregnação o sólido é secado e calcinado.

[0061] De acordo com a técnica de troca de íons, o componente ácido (a), também na forma extrusada, e preferivelmente na forma extrusada preparada de acordo com o processo descrito na EP 665055, é colocado em suspensão em uma solução aquosa de um complexo ou sal do metal, operando na temperatura ambiente e em um pH variando de 6 a 10. Após a troca de íons, o sólido é separado, lavado com água, secado e, finalmente, termicamente tratado em uma atmosfera inerte e oxidante. As temperaturas que podem ser usadas para esta finalidade são aquelas que variam de 200 a 600 °C.

[0062] Os compostos de metais que podem ser bem usados nas preparações descritas acima são: H_2PtCl_6 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, PdCl_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$. Quando a composição catalítica compreende mais do que um metal do grupo VIII, a impregnação é realizada como segue: o componente ácido (a), também na forma extrusada, e preferivelmente na forma extrusada preparada de acordo com o processo descrito na EP 665055, é umedecido com uma solução de um composto de um primeiro metal, o produto resultante é secado, ele é opcionalmente calcinado, e é impregnado com uma solução de um composto de um segundo metal. O produto é secado e é então calcinado em uma atmosfera oxidante em uma temperatura que varia de 200 a 600 °C. Alternativamente, uma única solução aquosa, contendo dois ou mais compostos de diferentes metais, pode ser usada para introduzir ao mesmo tempo referidos metais.

[0063] Antes de ser usado, o catalisador é ativado pelas técnicas conhecidas, por exemplo por meio de um tratamento de redução, e de preferência por meio de secagem e subsequente redução. A secagem é efetuada em uma atmosfera inerte em temperaturas que variam de 25 a 100 °C, ao passo que a redução é obtida mediante tratamento térmico do catalisador em uma atmosfera de redução (H_2) em uma temperatura que varia de 300 a 450 °C, e uma pressão que varia preferivelmente de 1 a 50 bar. As composições catalíticas que podem ser bem usadas na etapa de hidroisomerização da presente invenção contendo um ou mais metais do grupo VIII e, adicionalmente, um ou mais metais do grupo VIB, e suas preparações, são descritas

nas EP 908231 e EP 1050571. Em particular, a EP 908231 descreve composições catalíticas contendo uma mistura de metais pertencentes aos grupos VIB e VIII e um carreador de gel de sílica e alumina amorfa aos raios-X, com uma relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície dentro da faixa de 500 a 1000 m^2/g , um volume de poro que varia de 0,3 a 0,6 ml/g , e um diâmetro de poro médio dentro da faixa de 10 a 40 Å. Quando o catalisador de hidroisomerização também contiver um metal do grupo VIB na fase de metal (b), o catalisador pode ser preparado por meio de impregnação aquosa ou alcoólica. Mais especificamente, de acordo com uma primeira técnica, a sílica-alumina, também na forma extrusada e, preferivelmente, na forma extrusada preparada de acordo com o processo descrito na EP 665055, é umedecido com uma solução aquosa de um composto do metal desejado do grupo VIB, operando na temperatura ambiente ou em uma temperatura próxima à temperatura ambiente. Após a impregnação aquosa, o sólido é secado e depois uma nova impregnação é efetuada com uma solução aquosa de um composto do metal desejado do grupo VIII. Após a impregnação aquosa, o sólido é secado novamente e termicamente tratado em uma atmosfera de oxidação. Temperaturas adequadas para este tratamento térmico variam de 200 a 600 °C. A impregnação aquosa da fase metálica pode também ser efetuada em uma etapa única, em que o carreador ácido à base de sílica-alumina é umedecido com uma solução aquosa única contendo tanto os compostos de metais do grupo VIB quanto os do grupo VIII, subsequentemente prosseguindo-se com os mesmos procedimentos de operação descritos acima. Na técnica de impregnação a álcool, a sílica-alumina, também na forma extrusada, e preferivelmente na forma extrusada preparada de acordo com o processo descrito na EP 665055, é colocada em suspensão em uma solução de álcool de um composto de um metal do grupo VIB e um composto de um metal do grupo VIII, operando-se na temperatura ambiente ou em um valor próximo à temperatura ambiente. Após a impregnação, o sólido é secado, preferivelmente ao ar, em uma temperatura de cerca de 100 °C e termicamente tratado em uma atmosfera oxidante, preferivelmente ao ar.

[0064] O catalisador de hidroisomerização final pode ser formulado e formado em

produtos extrusados tendo diferentes formas (por exemplo, cilíndrica, trilobulada etc.) como descrito por exemplo na EP 1101813.

[0065] As composições catalíticas usadas na etapa de hidroisomerização da presente invenção têm a característica de serem resistentes à água: um efeito de inibição da água pode ser observado sobre a atividade catalítica, a qual pode ser recuperada, entretanto, pelo aumento da temperatura, enquanto nenhuma desativação irreversível tenha sido detectada. Um aumento de uns poucos graus centígrados, de 3 a 5, é tipicamente suficiente para recuperar a queda na atividade causada por 1000 a 2000 ppm de H₂O na carga de hidrocarboneto. É preferível operar com um conteúdo de água ao redor de 1000 ppm, ainda mais preferível em um nível menor do que 300 ppm. A configuração do reator para a etapa de hidroisomerização é um reator de leito fixo. O controle térmico neste caso não é crítico quando a reação seja levemente exotérmica. Por esta razão, um reator de camada adiabática é adequado. Em qualquer caso, o reator de tubo-feixe pode também ser usado.

[0066] A carga líquida que se origina da etapa de hidroxigenação pode ser enviada para o reator em equicorrente ou contracorrente com respeito ao hidrogênio. O procedimento de contracorrente é preferido quando a carga líquida contenha um nível significativo de água e/ou compostos oxigenados não convertidos na primeira etapa do processo (>300 ppm de oxigênio).

[0067] A água presente, ou formada pelos compostos oxigenados durante a hidroisomerização, é portanto removida na fase gasosa na primeira parte do leito catalítico, assim reduzindo o tempo de contato com o restante do catalisador. Uma disposição particularmente preferida para esta etapa catalítica é um reator com várias camadas maiores ou iguais a 2, em que a primeira camada coberta pela corrente líquida de hidrocarboneto que se origina da etapa de hidroxigenação, portanto correspondente à última camada coberta pela corrente de hidrogênio gasoso, consiste não do catalisador, mas de um enchedor de estruturas do material inerte, por exemplo cerâmica ou aço inoxidável, ou pelotas ou esferas de material inerte, tais como pedrapomes, alfa-alumina, vidro. A função do filtro é favorecer o contato de gás-líquido, quando a carga de hidrocarboneto a ser isomerizada encontra a corrente de

hidrogênio gasoso antes de fluir para o leito catalítico, sendo deste modo ainda desidratada.

[0068] A hidroisomerização pode ser efetuada em uma temperatura que varia de 250 a 450 °C, preferivelmente de 280 a 380 °C, e em uma pressão que varia de 25 a 70 bar, preferivelmente de 30 a 50 bar. É preferível operar em uma LHSV variando de 0,5 a 2 horas⁻¹. A relação H₂/HC preferivelmente varia de 200 a 1000 NI/I.

[0069] As condições de reação podem ser adequadamente selecionadas para se obter um produto cujas características sejam equilibradas em relação às propriedades a frio do corte de diesel, com as quais o produto de hidroisomerização é subsequentemente misturado para preparar as composições de hidrocarbonetos da presente invenção.

[0070] A mistura resultante da etapa de hidroisomerização é submetida à destilação para se obter uma mistura purificada de hidrocarboneto, que pode ser usada como combustível a diesel, a qual é usada como componente de uma origem biológica (B) nas novas composições de hidrocarbonetos da presente invenção tendo propriedades a frio melhoradas.

[0071] A Figura 1 ilustra um esquema de usina que pode ser usado no processo da presente invenção para produzir frações de hidrocarboneto que podem ser usadas como combustível a diesel, iniciando-se de uma mistura de origem biológica (C) (mistura biológica) contendo ésteres de ácidos graxos e, opcionalmente, quantidades de ácidos graxos livres. O esquema da Figura 1 está de acordo com o que foi descrito acima em relação às etapas de hidroxigenação (reator DEOX), purificação por meio de um separador de alta pressão, e lavagem (SEP) e hidroisomerização (reator ISOM). No esquema, depois do reator de hidroisomerização, existem também as etapas subsequentes de separação, por meio de um separador e destilador, para isolar o gasóleo obtido. A linha tracejada representa uma reciclagem possível do efluente que se origina da primeira etapa.

[0072] Alguns exemplos de formas de realização práticas do processo objeto da presente invenção são fornecidos para uma descrição mais detalhada para puramente fins ilustrativos dos aspectos particulares da invenção, os quais, entretanto, não

podem, sob qualquer hipótese, ser considerados como limitativos do escopo total da própria invenção.

EXEMPLO 1 - Preparação do Catalisador Pt/MAS

Reagentes e Materiais

[0073] Os seguintes reagentes comerciais foram usados na preparação aqui descrita mais abaixo:

hidróxido de tetrapropilamônio (TPA-OH)	SACHEM
tri-isopropóxido de alumínio	FLUKA
tetra-etilsilicato	DYNAMIT NOBEL
alumina (VERSAL 250, Pseudo-Boemita)	LAROCHE
metilcelulose (METHOCEL)	FLUKA

[0074] Os reagentes e/ou solventes usados e não indicados acima são aqueles mais amplamente usados e podem ser facilmente encontrados nos operadores comerciais normais especializados na área.

EXEMPLOS PREPARATIVOS

(i) Preparação do Gel de Sílica-Alumina

[0075] Um reator de 100 litros foi preliminarmente lavado com 75 litros de uma solução em 1 % em peso de hidróxido de tetrapropilamônio (TPA-OH) em água desmineralizada, mantendo-se o líquido sob agitação por 6 horas em 120 °C. A solução de lavagem foi descarregada e 23,5 litros de água desmineralizada, 19,6 kg de uma solução aquosa em 14,4 % em peso de TPA-OH (13,8 moles) e 600 g de tri-isopropóxido de alumínio (2,94 moles) foram introduzidos. A mistura foi aquecida a 60 °C e mantida sob agitação nesta temperatura por 1 hora, de modo a obter-se uma solução límpida. A temperatura da solução foi então levada a 90 °C e 31,1 kg de tetra-etilsilicato (149 moles) foram rapidamente acrescentados. O reator foi fechado e a velocidade da agitação foi regulada em cerca de 1,2 m/s, mantendo-se a mistura sob agitação por três horas em uma temperatura variando de 80 a 90 °C, com controle regulado por termostato para remover o calor produzido pela reação de hidrólise. A pressão no reator se elevou a cerca de 0,2 MPag. No final, a mistura de reação foi descarregada e esfriada até temperatura ambiente, obtendo-se um gel homogêneo e

relativamente fluido (viscosidade de 0,011 Pa•s) tendo as seguintes relações molares de composição:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 101$$

$$\text{TPA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,093$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 21$$

(ii) Preparação do Produto Extrusado

[0076] 1150 g de alumina (VERSAL 150), previamente secada por 3 horas ao ar em 150 °C, e 190 g de metilcelulose, são carregados em um misturador de arado de 10 litros, mantido em uma velocidade de agitação de 70 a 80 revs por minuto. 5 kg do gel de sílica-alumina preparados como descrito acima e deixados repousar por cerca de 20 horas, são então acrescentados durante um período de tempo de cerca de 15 minutos, e a mistura é deixada sob agitação por cerca de 1 hora. 6 g de ácido acético glacial são acrescentadas e a temperatura do misturador é levada a cerca de 60 °C, subsequentemente prosseguindo-se com a agitação até que uma pasta homogênea fosse obtida, tendo a consistência desejada para a extrusão subsequente.

[0077] A pasta homogênea obtida como descrito acima foi carregada em uma extrusora HUTT, extrusada e cortada em pelotas tendo o tamanho desejado (cerca de 2 x 4 mm). O produto foi deixado repousar por cerca de 6 a 8 horas e depois secado mantendo-o em uma corrente de ar em 100 °C por 5 horas. Ele foi finalmente calcinado em uma mufla em 550 °C por 3 horas em um fluxo de nitrogênio e por outras 8 horas ao ar.

[0078] Um sólido poroso com características ácidas foi assim obtido, essencialmente consistindo em sílica/alumina (rendimento de 95 % em relação aos reagentes iniciais respectivos), tendo um BET de 608 m²/g.

(iii) Impregnação do Carreador com Platina

[0079] 12,1 ml de uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,6 M contendo 4,5 g/litro de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆, 0,133 mol) são gotejados, sob agitação lenta, em um recipiente de vidro contendo 10 g do sólido poroso preparado como descrito acima. A mistura assim obtida foi deixada sob agitação por 16 horas na temperatura ambiente. A água é então evaporada em 60 °C em uma corrente de ar,

durante um período de cerca de 1 hora. O sólido obtido foi então secado mantendo-o em 150 °C por duas horas, e calcinado pelo aquecimento em uma mufla, em uma corrente de ar, da temperatura ambiente até 500 °C durante um período de três horas. No final, um catalisador suportado é obtido, o qual é usado na etapa de hidroisomerização descrita no Exemplo 3 abaixo, tendo as características a seguir:

59,8 % em peso de sílica-alumina amorfa (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$)

39,9 % em peso de alumina (pseudo-boemita)

0,3 % em peso de platina

Volume de poros: 0,6 ml/g

BET: 600 m²/g

Força de esmagamento: 10 kg/cm (radial); 90 kg/cm² (axial)

EXEMPLO 2 - Etapa de Hidrodesoxigenação (HDO)

[0080] A experiência é realizada em um reator contínuo alimentado com óleo de soja tendo as características indicadas na Tabela 1 (óleo de soja refinado Sipral) ou óleo de palma tendo as características mostradas na Tabela 1.

[0081] O óleo vegetal é alimentado à primeira etapa com hidrogênio em equicorrente na presença do catalisador de hidrogenação comercial UOP UF 210 com base em $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na forma de sulfeto. A sulfetação do catalisador é efetuada in situ com o uso de gasóleo contendo dimetildissulfeto (DMDS) em uma concentração que progressivamente variava de 3 a 9 % em peso, em uma temperatura progressivamente variável dentro da faixa de 230 a 370, e uma pressão de 70 bar, com uma relação de $\text{H}_2/\text{gasóleo}$ de 1300 N1/1 e LHSV de 0,8 hora⁻¹. O óleo vegetal foi alimentado ao reator na presença de uma pequena quantidade de DMDS (0,025 %) para manter o catalisador na forma de sulfeto.

[0082] A carga de alimentação e o hidrogênio fluíam dentro do reator em um modo descendente.

[0083] As condições de operação usadas foram as seguintes:

- Temperatura média: 340 a 350 °C
- LHSV: 1 hora⁻¹

- Pressão: 35 bar
- H₂/óleo: 1500 NI/I

Tabela 1

	Óleo de Soja Refinado	Óleo de Palma Refinado
Ácido palmítico % * (C16-0)	13,06	41,41
Ácido esteárico % * (C18-0)	0,84	2,55
Ácido oléico % * (C18-1)	27,09	42,17
- Ácido linoléico % * (C18-2)	53,63	8,21
Ácido linolênico % * (C18-3)	5,11	3,51
Ácido araquídico % (C20-0)	0,07	0,07
Acidez (mg KOH/g)	0,11	1,2
H ₂ O (ppm)	2200	600
Na (ppm)	0,3	2,6
K (ppm)	0,3	0,6
Ca (ppm)	0,3	0,6
Mg (ppm)	0,1	0,1
Al (ppm)	<0,1	<0,1
P (ppm)	0,65	0,25
Fe (ppm)	<0,1	0,2
Cu (ppm)	<0,1	<0,1

O primeiro número entre parênteses indica os átomos de carbono, o segundo, o de insaturações.

[0084] O produto efluente é separado em um separador de gás/líquido da fração gasosa que consiste em H₂, CO/CO₂ e hidrocarbonetos leves quase totalmente consistindo em C₃H₈.

[0085] O produto líquido, após a separação da água, consiste em n-parafinas, cujas características e distribuição são indicadas na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

5	Hidrodesoxigenação do óleo de soja	Hidrodesoxigenação do óleo de palma
Densidade (g/ml)	0,7916	0,7848
Carbono (% peso/peso)	84,64	84,96
Hidrogênio (% peso/peso)	14,83	14,92

5	Hidrodessoxigenação do óleo de soja	Hidrodessoxigenação do óleo de palma
Nitrogênio (ppm)	<1	<1
Enxofre (ppm)	3	<1
Oxigênio (por diferença, %)	0,5	0,12
H ₂ O (após anidrificação, ppm)	100	20
Compostos mono-aromáticos (%)	2,9	0,2
Compostos di-aromáticos (%)	0,5	<0,1
Compostos tri-aromáticos (%)	0,1	<0,1
Compostos aromáticos totais (%)	3,5	0,2
Ponto de turvação	21	19
Gasolina na carga de alimentação (180°C, %)	0	0
Gasóleo na carga de alimentação (180-380°C, %)	96	99
Produtos pesados na carga de alimentação (340+°C, %)	5	2
Produtos pesados na carga de alimentação (380+°C, %)	4	1
Destilação simulada (ASTM D2887)		
Ponto de ebulição inicial, °C	173	235
2%	269	270
5%	272	271
10%	288	272
50%	309	303
90%	324	320
95%	351	320
98%	412	341
Ponto de ebulição final, °C	462	422
Distribuição de parafina (% em peso)		
n-parafinas totais	90,92	98,93
n-parafinas C11	0,85	0,16
n-parafinas C12-C20	87,7	98,47
n n-parafinas C20+	2,4	0,3
Distribuição de parafina linear (% em peso)		
C14	0,19	0,7
C15	6,99	15,06
C16	4,32	27,19
C17	47,29	20,17
C18	27,8	34,09
C19	0,64	0,32
C20	0,39	0,36

EXEMPLO 3 - Etapa de Hidroisomerização

[0086] O produto obtido na etapa de desoxigenação descrita no Exemplo 2, contendo 100 ppm de H₂O residual, foi tratado em equicorrente com hidrogênio na presença do catalisador de Pt/MAS preparado no Exemplo 1 anterior. As condições de operação usadas são indicadas na Tabela 3.

Tabela 3

	Produto hidrodesoxigenado do óleo de soja	Produto hidrodesoxigenado do óleo de palma
Temperatura	345°C	360°C
LHSV	2 horas ⁻¹	2 horas ⁻¹
Pressão	35 bar	35 bar
H ₂ /HC	1000 NI/I	1000 NI/I
Envelhecimento do catalisador	200-300 horas	1700-2000 horas

[0087] O efluente do reator de hidroisomerização consistiu em uma fase gasosa e uma fase líquida, as duas fases sendo separadas em um separador de gás/líquido, a fase gasosa analisada através de GC consistiu em parafinas leves (LPG) C₃/C₄, enquanto a fase líquida separada, contendo parafinas com vários átomos de carbono variando de 5 a 20, foi analisada por meio de GC para avaliar o grau de isomerização, o qual, sob estas condições de operação, foi de 70 % para o produto que se originou do óleo de soja, e de 80 % para o produto que se originou do óleo de palma, e usado para avaliar a curva de destilação.

[0088] O produto de hidrocarboneto foi então enviado para uma coluna de destilação a fim de separar a fração de gasolina (10 % em peso para o produto que se originou do óleo de soja, 19,8 para o produto que se originou do óleo de palma) da fração de diesel (90 % em peso para o produto do óleo de soja, 81,2 % em peso para o produto que se originou do óleo de palma). Esta última fração, contendo parafinas com vários átomos de carbono variando de 12 a 20, foi caracterizada e as propriedades principais são indicadas na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4

Propriedade	Método	Hidroisomerização do óleo de soja	Hidroisomerização do óleo de palma
Densidade @ 15°C (kg/m ³)	ASTM D4052	783,9	777,7
Enxofre (mg/kg)	EN IS/PaMée 4	<3	<3
Nitrogênio (mg/kg)	ASTM 4629	1	<0,3
Conteúdo de isoparafina (% em peso)	Cromatografia gasosa	70	80
Compostos aromáticos totais	EN 12916	<1	<1
Ponto de turvação (°C)	ASTM D2500	-1,4	-15,2
Ponto de ligação de filtro a frio °C	EN 116	-5	-16
Ponto de derramamento (°C)	ASTM D6892	-3	-15
Viscosidade em 40 °C (cSt)	ASTM D445	3,093	2,627
Acidez (mg de KOH/g)	ASTM 664	<0,1	<0,1
Número de bromo	ISO 3829	<0,1	<0,1
Água (mg/kg)	EN ISO 12937	30	10
Número cetânico	EN ISO 5165	>76	>76
CI4	EN ISO 4264	93	90
IQT	pr EN 15195	84	---
Destilação (°C)	ASTM D86		
lbp		239	221
T5		262	238
T10		267	246
T20		274	255
T30		279	262
T40		283	267
T50		285	271
T60		287	274
T70		289	277
T80		291	280
T90		295	285
T95		300	289
Fbp		314	294

[0089] As frações assim obtidas são usadas nos seguintes exemplos, como componentes de uma origem biológica, para preparar composições de hidrocarboneto de acordo com a presente invenção.

EXEMPLO 4

[0090] Os cortes de diesel usados para preparar composições de acordo com a presente invenção, são listados e descritos nas seguintes Tabelas 5 e 6.

Tabela 5

Marca do corte de diesel	Descrição do corte de diesel
A	gasóleo SR dessulfurizado
B	gasóleo industrial dessulfurizado em alta densidade
C	gasóleo industrial dessulfurizado em baixa densidade
D	gasóleo industrial incluindo componentes de craqueamento
E	LCO dessulfurizado
F	0,89 B + 0,11 E
G	0,89 C + 0,11 E
H	0,89 D + 0,11 E
1	gasóleo industrial, testes comparativos

Tabela 6

Propriedade	Método	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Densidade 15°C (kg/m ³)	ASTM D4052	837,2	827,1	841,4	843,5	909,6	836,2	849,1	850,9	842,7
Enxofre (mg/kg)	EN ISSO 20846	22	3	52	12	8	3	47	12	287
Ponto de turvação (°C)	ASTM D2500	-2,9	-4,4	-0,9	-0,8	-15,0	-6,9	-2,5	-2,1	-2,0
Ponto de ligação de filtro a frio (°C)	EN 116	-4	-5	-2	-2	-15	-8	-4	-4	-3
Ponto de derramamento (°C)	ASTM D6892	-3	-9	-3	-6	-18	-12	-6	-6	
Viscosidade em 40 °C (cSt)	ASTM D445	3,522	3,193	3,746	3,115	3,093				
Número cetânico	EN ISSO 5165	54,6			50,6	27,5				49,5
Índice cetânico	EN ISSO 4264	57,9	61,3	57,5	51,2	30,5				50,7
Destilação (°C)	ASTM D86									

lbp	210	205	189	202	198	180
T5	234	233	237	218	242	200
T10	244	242	247	227	249	212
T20	257	253	261	239	258	
T30	267	261	271	249	264	244
T40	276	270	281	260	269	
T50	284	279	291	270	275	274
T60	293	288	302	282	281	
T70	303	300	314	295	288	305
T80	315	314	329	311	297	
T90	334	333	347	334	312	343
T95	354	348	362	354	324	359
Fbp	367	356	370	370	336	

[0091] As Tabelas 5 e 6 também descrevem o corte E, um corte de LCO dessulfurizado que é usado como tal e misturado com cortes de diesel, como componentes para preparar composições de hidrocarboneto de acordo com a presente invenção: em particular, o corte F consiste em 89 % em volume de gasóleo B e 11 % em volume de corte E, o corte G consiste em 89 % em volume de corte C e 11 % de corte E, o corte H consiste em 89 % em volume de corte D e 11 % em volume de corte E. Os cortes mostrados nestas tabelas são misturados com diferentes percentuais em volume dos componentes de uma origem biológica obtidos do Exemplo 3.

[0092] A Tabela 7 abaixo indica as características do ponto de turvação (cp), do ponto de ligação de filtro a frio (Cfpp), ponto de derramamento (pp) e número cetânico das composições de hidrocarboneto resultantes.

[0093] Em particular, a primeira coluna indica o corte de diesel usado para preparar a composição de hidrocarboneto, a segunda coluna indica sua concentração em volume, com relação ao volume total, a terceira coluna indica a concentração do componente de uma origem biológica, de acordo com o exemplo 3, e a quarta coluna indica a origem do componente de uma origem biológica:

Tabela 7

Corte de diesel	Fração em Volume de diesel	Fração em Volume de óleo de hidroisomerização	Hidroisomerização origem do óleo	cp	CFPP	pp	NC
	0	1	soja	-1,4	-5	-3	>76
	0	1	palma	-15,2	-16	-15	>76
A	1	0		-2,9	-4	-3	55
A	0,87	0,13	soja	-3,9	-6	-6	58
A	0,81	0,19	soja	-4,3	-8	-6	60
B	1	0		-4,4	-5	-9	
B	0,90	0,10	soja	-6,4	-8	-9	
B	0,5	0,5	soja	-7,3	-11	-6	
B	0,25	0,75	soja	-5,3	-8	-3	
C	1	0		-0,9	-2	-3	
C	0,9	0,1	soja	-2,6	-5	-6	
C	0,5	0,5	soja	-6,4	-10	-6	
C	0,25	0,75	soja	-4,9	-8	-3	
D	1	0		-0,8	-2	-6	51
D	0,87	0,13	soja	-2,1	-4	-6	55
D	0,74	0,26	soja	-3,1	-7	-6	56
D	0,50	0,50	soja	-6,0	-10	-6	67
D	0,25	0,75	soja	-5,3	-9	-6	76
E	1	0		-15,0	-15	-18	
E	0,25	0,75	palma	-17,8	-21	-18	
F	1	0		-6,9	-8	-12	
F	0,9	0,1	soja	-7,4	-9	-9	
G	1	0		-2,5	-4	-6	
G	0,9	0,1	soja	-3,7	-6	-6	
H	1	0		-2,1	-4	-6	
H	0,9	0,1	soja	-2,4	-5	-6	

[0094] É evidente que as composições de hidrocarboneto resultantes da combinação dos cortes A, B, C, D e E de diesel, com o componente de uma origem biológica obtido no Exemplo 3, têm melhores características em relação ao ponto de turvação e ao cfpp, em comparação com o componente único da composição; igualmente no caso do ponto de derramamento, existe um fenômeno análogo, principalmente com as misturas A e C. O mesmo melhoramento é também encontrado nas composições combustíveis F, G e H, que são os combustíveis B, C e D, respectivamente, enriquecidos com LCO. No que diz respeito ao cetano, como se pode observar, isto atua como um melhorador.

EXEMPLO 6

[0095] O seguinte exemplo mostra a economia que pode ser obtida em termos de quantidade do aditivo melhorador Cfpp, quando uma amostra do corte A de diesel é misturada com um componente de uma origem biológica preparada de acordo com o Exemplo 3. Em particular, a tabela mostra que a adição ao corte A do componente de uma origem biológica da soja, preparado no Exemplo 3, em uma quantidade crescente de 0,13 a 0,19 em volume, permite uma redução correspondente na quantidade do melhorador Cfpp necessária para se obter um Cfpp de -12 °C. O melhorador de Cfpp é um produto comercial com base em polímeros de acetato de vinilileno (EVA).

Tabela 8

Corte de diesel	Fração em volume do corte de diesel	Fração em volume do óleo de hidroisomerização	mg/kg de aditivo			Cfpp (°C)			mg/kg -12 °C
A	1	0	0	100	200	-4	-9	-13	175
A	0,87	0,13	0	75	150	-6	-10	-14	113
A	0,87	0,19	0	75	150	-8	-9	-14	120

[0096] A primeira coluna indica a fração em volume do combustível A, a segunda coluna indica a fração em volume da mistura de hidrocarboneto da soja obtida do Exemplo 3, a terceira coluna indica a quantidade do melhorador usado, a quarta coluna indica a tendência do Cfpp correspondente, e a última coluna, a quantidade do melhorador necessária para se obter um Cfpp de -12 °C em relação à composição de hidrocarboneto testada.

EXEMPLO 7 (COMPARATIVO)

[0097] Uma composição de diesel de acordo com a EP 1674552 foi preparada pela mistura de gasóleo de uma origem industrial I, descrita na Tabela 6, com um biodiesel de óleo de palma, isto é, um éster metílico de óleo de palma (POME) tendo as características mostradas na Tabela 9.

Tabela 9

Propriedade	Método	
Densidade @ 15°C (kg/m³)	ASTM D4052	876.9
Enxofre (mg/kg)	EN ISO 20846	<3

Ponto de turvação (°C)	ASTM D2500	12.0
Ponto de ligação de filtro a frio °C	EN 116	9
Ponto de derramamento (°C)	ASTM D6892	13
Viscosidade em 40 °C (cSt)	ASTM D445	4.510
Água (mg/kg)	EN ISO 12937	290
Número cetânico	EN ISO 5165	62
CI4	EN ISO 4264	57
Destilação (°C)	ASTM D86	
lbp		313
T5		322
T10		324
T30		326
T50		327
T70		330
T90		336
T95		346
Fbp		347

[0098] A Tabela 10 indica as características das misturas do componente I com POME.

Tabela 10

Corte de diesel	Fração em volume de corte de diesel	Fração em volume de POME	Cp (°C)	Cfpp (°C)
	0	1	12,0	9
I	1	0	-2,0	-3
I	0,95	0,05	-1,0	-6
I	0,90	0,1	-0,7	-6
I	0,80	0,2	3,7	-1

[0099] É evidente que a composição resultante não apresentou qualquer melhoramento em termos de ponto de turvação (cp) em relação aos componentes únicos, e o melhoramento obtido no Cfpp foi, em uma menor extensão, com respeito àquele que pode ser obtido com as composições da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de hidrocarboneto, contendo um componente de petróleo (A) e um componente de uma origem biológica (B), em que dito componente (B) está presente em uma quantidade de até 75% em volume com respeito a composição total, e

em que dito componente (B) está preparado a partir de uma mistura de uma origem biológica (C) contendo ésteres de ácidos graxo, com possíveis alíquotas de ácidos graxo livres, por meio de um processo que inclui as etapas seguintes:

- 1) hidroxidação da mistura de uma origem biológica (C);
- 2) hidroisomerização da mistura que é o resultado de etapa (1), depois de possível separação de fluxo de água e gás na presença de um catalisador suportado contendo um ou mais metais do grupo VIII, possivelmente em uma mistura com um ou mais metais do grupo VI, em uma temperatura que varia de 250 a 380°C, e a uma pressão que varia de 25 a 50 bar,

dita composição sendo caracterizada pelo fato de que o componente (A) é um corte de diesel ou misturas de cortes de diesel tendo um CFPP que varia de +8 a -15 °C, e dito componente (B) tem um CFPP que varia de -25 a +5°C, e um ponto de turvação de -20 a +5°C,

em que dita composição de hidrocarboneto possui um CFPP melhorado com relação aquele dos componentes únicos, dito melhoramento que varia de 1 a 8 °C com relação ao CFPP do componente de petróleo (A), e por um ponto de turvação melhorado de 1 a 6°C com relação aquele dos componentes únicos.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, contendo um componente de petróleo (A) e um componente de uma origem biológica (B), em que dito componente (B) está presente em uma quantidade de até 75% em volume com respeito à composição total, caracterizada pelo fato de que dito componente (B) está preparado a partir de uma mistura de uma origem biológica (C) contendo ésteres de ácidos graxo, com possíveis alíquotas de ácidos graxo livres, por meio de um processo incluindo as etapas seguintes:

- 1) hidrodessoxigenação da mistura de uma origem biológica (C);
- 2) hidroisomerização da mistura que é o resultado de etapa (1), depois de possível separação de fluxo de água e gás, dita hidroisomerização sendo efetuada na presença de um sistema catalítico que inclui:
 - a. carreador de uma natureza ácida, incluindo uma sílica-alumina micro-mesoporosa completamente amorfa, com uma relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície maior que $500 \text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poro que varia de 0,3 a 1,3 ml/g, um diâmetro de poro médio menor que $40 \text{ \AA}$,
 - b. um componente de metal que contém um ou mais metais de grupo VIII, possivelmente misturado com um ou mais metais de grupo VIB.
3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que componente (B) está presente em uma quantidade de até 40% em volume com respeito à composição total.
4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o corte de diesel é selecionado de destilados médios.
5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o corte de diesel é selecionado de destilados que têm um ponto de ebulição que varia de 180 a 380°C .
6. Composição de acordo com a reivindicação 1, 4 ou 5, caracterizada pelo fato de que os cortes são selecionados de gasóleos de destilação primária, gasóleos de destilação a vácuo e de craqueamento catalítico ou térmico, combustíveis provenientes de processos de Fischer - Tropsch, combustíveis de uma origem sintética e misturas dos mesmos.
7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o corte de diesel é um gasóleo dessulfurizado proveniente de craqueamento catalítico de leito fluido (LCO).
8. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o componente de petróleo (A) é um corte de diesel hidrogenado ou uma mistura de cortes de diesel hidrogenados.
9. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores,

caracterizada pelo fato de que o componente de petróleo (A) inclui um ou mais cortes de diesel na mistura com um corte de gasóleo dessulfurizado proveniente do craqueamento catalítico de leito fluido (LCO).

10. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que contém aditivos.

11. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que contém aditivos para melhorar o comportamento a frio, desempenho de anti-espuma, melhoradores de número de cetano, agentes anti-ferrugem, detergentes, aditivos para melhorar a lubricidade, agentes antioxidantes, agentes anti-desgastes, agentes antiestáticos.

12. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a mistura de uma origem biológica (C) é uma mistura de uma origem vegetal ou animal.

13. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 12, caracterizada pelo fato de que os ésteres de ácidos graxo, contidos na mistura de uma origem biológica, são triglicerídeos de ácidos graxos, em que a cadeia de hidrocarboneto do ácido graxo contém de 12 a 24 átomos de carbono e é mono - ou poliinsaturada.

14. Composição de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que a mistura de uma origem biológica pode ser selecionada dentre óleos vegetais, gorduras vegetais, gorduras animais, óleos de peixe ou misturas dos mesmos.

15. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que os óleos ou gorduras vegetais, derivando possivelmente de plantas selecionadas por engenharia genética, são selecionados de óleos de girassol, óleo de colza, óleo de canola, óleo de palma, feijão-soja, cânhamo, oliva, óleo de linhaça, mostardeira-dos-campos, amendoins, óleo de rícino, óleo de coco ou óleos graxos contidos em madeira pínea ("talóleo") óleos e gorduras reciclados da indústria de alimento e misturas dos mesmos e gorduras ou óleos animais são selecionados de banha, sebo, gorduras de leite, óleos ou gorduras reciclados da indústria de alimento e misturas dos mesmos.

16. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que as misturas de uma origem biológica (C) são misturadas com um ou mais hidrocarbonetos antes de serem alimentadas à etapa (1).

17. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a etapa (1) é efetuada na presença de hidrogênio e um catalisador de hidrogenação que contém um carreador e um ou mais metais selecionados dos metais de grupos VIII e VIB.

18. Composição de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que o carreador para o catalisador da etapa (1) é selecionado de alumina, sílica, zircônia, titânia ou misturas das mesmas.

19. Composição de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que o metal ou metais contidos no catalisador da etapa (1) são selecionados de Pd, Pt, Ni ou dos pares de metais Ni - Mo, Ni-W, Co-Mo e Co-W.

20. Composição de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que o catalisador da etapa (1) é selecionado das composições catalíticas Ni-Mo-P em zeólita, Pd/zeólita, Pt/MSA.

21. Composição de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 17, caracterizada pelo fato de que a etapa (1) é realizada em uma zona de reação que inclui um ou mais leitos catalíticos, em um ou mais reatores.

22. Composição de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de que a etapa (1) é realizada em um reator de hidrotratamento de leito fixo.

23. Composição de acordo com a reivindicação 17, 21 ou 22, caracterizada pelo fato de que na etapa (1), as correntes de hidrogênio e carga de alimentação de uma origem biológica podem ser enviadas em equicorrente ou contracorrente.

24. Composição de acordo com a reivindicação 17, 21, 22 ou 23, caracterizada pelo fato de que o reator tem camadas adiabáticas em um número mais alto que ou igual a 2.

25. Composição de acordo com a reivindicação 21, 22 ou 24, caracterizada pelo fato de que a corrente de hidrogênio e/ou carga de alimentação líquida, a uma temperatura definida, é enviado entre um leito catalítico e outro para obter um perfil

de temperatura constante ou crescente.

26. Composição de acordo com a reivindicação 17 ou 21, caracterizada pelo fato de que o reator é do tipo de tubo-feixe, o catalisador é carregado dentro dos tubos, e um líquido diatérmico é enviado no lado de manto.

27. Composição de acordo com a reivindicação 24 ou 26, caracterizada pelo fato de que o reator é executado com a recirculação de parte dos efluentes.

28. Composição de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de que a relação de reciclagem, isto é a quantidade de fração recirculada com respeito à carga de alimentação fresca, varia de 0,5 a 5 em peso.

29. Composição de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que um reator de suspensão é usado, no qual o catalisador de hidroxidação é formado como microesferas e dispersado no ambiente de reação, e a mistura é efetuada por agitação mecânica ou por recirculação forçada dos fluidos de reação.

30. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a etapa (1) é efetuada a uma pressão que varia de 25 a 70 bar, a uma temperatura que varia de 240 a 450°C.

31. Composição de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de que a etapa (1) é realizada a uma temperatura que varia de 270 para 430° C.

32. Composição de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de que a etapa (1) é realizada a uma pressão que varia de 30 a 50 bar.

33. Composição de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de que a etapa (1) é realizada a um LHSV que varia de 0,5 a 2 h⁻¹.

34. Composição de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de que a etapa (1) é realizada com um H₂/mistura de uma relação de origem biológica que varia de 400 a 2.000 NI/l.

35. Composição de acordo com a reivindicação 17 ou 19, caracterizada pelo fato de que os catalisadores baseados em Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo e Co-W são sulfatados antes de serem usados.

36. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a mistura de uma origem biológica é sujeitada a um pré- tratamento antes

de ser alimentado à etapa (1), em que dito pré - tratamento é efetuado por meio de adsorção, tratamento com resinas de troca iônica ou lavagens ligeiramente ácidas.

37. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a mistura resultante da etapa (1) é submetida a tratamento de purificação antes de ser hidroisomerizada, em que

o tratamento de purificação inclui uma etapa de separação e uma etapa de lavagem.

38. Composição de acordo com a reivindicação 37, caracterizada pelo fato de que, na etapa de separação, a mistura resultante de etapa (1) é enviada a um separador gás - líquido de alta pressão para recuperar uma fase gasosa e uma fase líquida.

39. Composição de acordo com a reivindicação 38, caracterizada pelo fato de que a fase gasosa, contendo hidrogênio, água, CO, CO₂, parafinas leves (C₄) e quantidades possivelmente pequenas de NH₃, PH₃ e H₂S, é resfriada, água e hidrocarbonetos condensáveis são separados através de condensação, e a fase gasosa restante é purificada para obter hidrogênio que pode ser reciclado à etapa de reação (1).

40. Composição de acordo com a reivindicação 38, caracterizada pelo fato de que a fase líquida separada no separador de alta pressão, formado por uma fração de hidrocarboneto, consistindo essencialmente em parafinas lineares com um número de átomos de carbono que variam de 14 a 21, é lavado com hidrogênio ou nitrogênio ou um hidrocarboneto gasoso, em um removedor, antes de ser alimentado à etapa de hidroisomerização subsequente (2).

41. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a etapa (2) é realizada na presença de hidrogênio e um sistema catalítico que incluem um ou mais metais de Grupo VIII misturada com um ou mais metais de Grupo VI.

42. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a etapa (2) é realizada na presença de hidrogênio e uma composição catalítica que compreende:

a) carreador de uma natureza ácida que inclui uma sílica-alumínio micro-mesoporosa completamente amorfa que tem uma relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície maior que $500 \text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poro que varia de 0,3 a 1,3 ml/g , um diâmetro de poro médio menor do que $40 \text{ \AA}$,

b) um componente de metal que contém um ou mais metais de grupo VIII, possivelmente misturado com um ou mais metais de grupo VIB.

43. Composição de acordo com a reivindicação 2 ou 42, caracterizada pelo fato de que na etapa (2) sílica-alumina contida no carreador de uma natureza ácida (a), tem uma relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 50 a 300.

44. Composição de acordo com a reivindicação 2 ou 42, caracterizada pelo fato de que na etapa (2) sílica-alumina contida no carreador de uma natureza ácida (a), tem uma porosidade que varia de 0,3 a 0,6 ml/g

45. Composição de acordo com a reivindicação 2 ou 42, caracterizada pelo fato de que na etapa (2), o componente de uma natureza ácida (a) do sistema catalítico está na forma de um produto extrusado que contém um aglutinante.

46. Composição de acordo com a reivindicação 45, caracterizada pelo fato de que na etapa (2), o componente de uma natureza ácida (a) do sistema catalítico na forma de um produto extrusado que contém um aglutinante, é preparado por meio de um processo que inclui as etapas seguintes:

(A) preparar uma solução aquosa de um hidróxido de tetra-alquilamônio (TAA-OH), um composto de alumínio solúvel capaz de hidrolisar em Al_2O_3 e um composto de silicone capaz de hidrolisar para SiO_2 , nas relações molares seguintes:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30/1 a 500/1

TAA-OH/ SiO_2 de 0,05/1 a 0,2/1

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 5/1 a 40/1

(B) aquecer a solução assim obtida para causar sua hidrólise e gelificação e obter uma mistura A com uma viscosidade que varia de 0,01 a 100 Pa s ;

(C) acrescentar à mistura A, primeiro um aglutinante que pertence ao grupo de boemitas ou pseudo-boemitas, em uma relação de peso com a mistura A variando de 0,05 a 0,5, e subsequentemente um ácido mineral ou orgânico em uma quantidade

que varia de 0,5 a 8,0 g por 100 g de aglutinante;

(D) aquecer a mistura obtida sob ponto (C), sob agitação, para uma temperatura que varia de 40 a 90°C, até que uma pasta homogênea é obtida, que está sujeita a extrusão e granulação;

(E) secar e calcinar o produto extrusado em uma atmosfera de oxidação.

47. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que na etapa (2), o sistema catalítico contém como componente de metal (b) um ou mais metais de Grupo VIII selecionado de Pt, Pd, Ni, Co.

48. Composição de acordo com a reivindicação 47, caracterizada pelo fato de que o sistema catalítico contém somente metais de Grupo VIII e ditos metais são selecionados preferivelmente de Pt, Pd e Ni.

49. Composição de acordo com a reivindicação 47, caracterizada pelo fato de que o sistema catalítico contém um ou mais metais de Grupo VIII e um ou mais metais de Grupo VIB, ditos metais de grupo VIII são selecionados entre Ni e Co.

50. Composição de acordo com a reivindicação 2, 47 ou 49, caracterizada pelo fato de que na etapa (2), o sistema catalítico contém como componente de metal (b) ambos um ou mais metais de grupo VIII e um ou mais metais de Grupo VIB, e o metal de Grupo VIB é selecionado de Mo e W.

51. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que no sistema catalítico da etapa (2) o metal de Grupo VIII está em uma quantidade que varia de 0,1 a 5% em peso com relação ao peso total do catalisador.

52. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que no sistema catalítico da etapa (2) o metal de Grupo que VIB está em uma quantidade que varia de 1 a 50% em peso com respeito ao peso total do catalisador.

53. Composição de acordo com a reivindicação 52, caracterizada pelo fato de que o metal de Grupo VIB está em uma quantidade que varia de 5 a 35% em peso.

54. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que na etapa (2), o sistema catalítico inclui um ou mais metais de Grupo VIII e um carreador de sílica gel e alumina, amorfo a raios X, tendo uma relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície na faixa de 500 a 1000 m²/g,

um volume de poro que varia principalmente de 0,3 a 0,6 ml/g e um diâmetro de poro principalmente dentro da faixa de 10 a 30 Å.

55. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que na etapa (2), o sistema catalítico inclui um ou mais metais de Grupo VIII e um carreador calcinado de sílica gel e alumina, amorfo a raios X, tendo uma relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície na faixa de 500 a 1000 m^2/g , um volume de poro de até 0,8 ml/g e um diâmetro de poro médio dentro da faixa de 10 a 40 Å.

56. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que na etapa (2), o sistema catalítico contém um ou mais de metais selecionados de Pt, Pd, Ir, Ru, Rh e Re e um carreador de sílica - alumina, amorfo a raios X, tendo uma relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície maior que 500 m^2/g , um volume de poro que varia de 0,3 a 1,3 ml/g e um diâmetro de poro médio menor que 40 Å.

57. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que na etapa (2), o sistema catalítico inclui uma mistura de metais de Grupos VIB e VIII e um carreador de sílica gel e alumínio, amorfo a raios X, tendo uma relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície na faixa de 500 a 1000 m^2/g , um volume de poro que varia de 0,3 a 0,6 ml/g e um diâmetro de poro dentro da faixa de 10 a 40 Å.

58. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a etapa de hidroisomerização (2) é realizada em um reator de leito fixo.

59. Composição de acordo com a reivindicação 58, caracterizada pelo fato de que na etapa (2), o reator é do tipo com camadas adiabáticas.

60. Composição de acordo com a reivindicação 1, 58 ou 59, caracterizada pelo fato de que a mistura sujeita a hidroisomerização é alimentada ao reator em equicorrente ou contracorrente com respeito ao hidrogênio.

61. Composição de acordo com a reivindicação 60, caracterizada pelo fato de que o processo é efetuado em contracorrente, em um reator com um número de camadas maior que ou igual a 2, em que a primeira camada, imersa pela mistura

sujeita a hidroisomerização, consiste em uma carga que consiste em material inerte ou pelotas ou esferas de material inerte.

62. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a etapa de hidroisomerização (2) é realizada na presença de hidrogênio a uma temperatura que varia de 250 para 450°C e uma pressão que varia de 25 a 70 bar.

63. Composição de acordo com reivindicação 2 ou 42, caracterizada pelo fato de que a etapa de hidroisomerização (2) é realizada a uma temperatura que varia de 250 a 450°C e uma pressão que varia de 25 a 70 bar.

64. Composição de acordo com reivindicação 63, caracterizada pelo fato de que a etapa (2) é realizada a uma temperatura que varia de 280 a 380°C.

65. Composição de acordo com reivindicação 63, caracterizada pelo fato de que na etapa (2) a pressão varia de 30 a 50 bar.

66. Composição de acordo com reivindicação 63, caracterizada pelo fato de que a etapa (2) é realizada com um LHSV que varia de 0.5 a 2 h⁻¹ e com uma relação de H₂/HC de entre 200 e 1.000 h⁻¹.

67. Uso de um componente de origem biológica (B) obtido de uma mistura de origem biológica que contém ésteres de ácidos graxos e possivelmente alíquotas de ácidos graxos livres, caracterizado pelo fato de ser em uma composição de diesel, com o propósito de melhorar as propriedades a frio, por meio de um processo incluindo as seguintes etapas:

1) hidrodesoxigenação da mistura de uma origem biológica;

2) hidroisomerização da mistura resultante de etapa (1), depois de possível separação da corrente gasosa e água, e possível tratamento de purificação, dito componente (B) estando presente em uma quantidade de até 75 % em volume com relação à composição total.

68. Uso de um componente de origem biológica (B) obtido de uma mistura de origem biológica que contém ésteres de ácidos graxos e possivelmente alíquotas de ácidos graxos livres, caracterizado pelo fato de ser em uma composição de diesel, com o propósito de diminuir a quantidade de aditivos por melhorar as propriedades a frio, por meio de um processo que inclui as seguintes etapas:

- 1) hidrodessoxigenação da mistura de uma origem biológica;

- 2) hidroisomerização da mistura resultante de etapa (1), depois de possível separação da corrente gasosa e água, e possível tratamento de purificação, dito componente (B) estando presente em uma quantidade de até 75 % em volume com relação à composição total.

69. Uso de um componente de uma origem biológica obtido de uma mistura de uma origem biológica, caracterizado pelo fato de ser em uma composição de diesel como definida na reivindicação 67 ou 68, contendo ésteres de ácidos graxos e possivelmente alíquotas de ácidos graxos livres, por meio de um processo incluindo as seguintes etapas:

- 1) hidrodessoxigenação da mistura de uma origem biológica;

- 2) hidroisomerização da mistura resultante de etapa (1), depois de possível separação da corrente gasosa e água, após possível tratamento de purificação, dita isomerização sendo efetuada na presença de um sistema catalítico compreendendo:

- a) carreador de uma natureza ácida compreendendo uma sílica-alumina micro-mesoporosa completamente amorfa que têm uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varia de 30 a 500, uma área de superfície maior que $500 \text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poro variando de 0,3 a $1,3 \text{ ml/g}$, um diâmetro de poro médio inferior a $40 \text{ \AA}$,

- b) um componente de metal que contém um ou mais metais de Grupo VIII, possivelmente em uma mistura com um ou mais metais de grupo VIB.

