



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

**(11) BR 112017008283-7 B1**



**(22) Data do Depósito:** 23/10/2015

**(45) Data de Concessão:** 10/09/2019

**(54) Título:** MÉTODO PARA CETONIZAÇÃO DE MATERIAL BIOLÓGICO

**(51) Int.Cl.:** C10G 3/00; C07C 45/48; B01J 23/04; C10G 65/04.

**(30) Prioridade Unionista:** 24/10/2014 EP 14190302.1.

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

**(72) Inventor(es):** JUKKA MYLLYOJA; RAMI PIILOLA; MIKA KETTUNEN.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2015074622 de 23/10/2015

**(87) Publicação PCT:** WO 2016/062868 de 28/04/2016

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 20/04/2017

**(57) Resumo:** A presente invenção se refere a um método para a produção de cetonas cujo método compreende as etapas de: a) fornecer uma matéria-prima de origem biológica compreendendo ácidos graxos e / ou derivados de ácidos graxos tendo um comprimento de cadeia médio de 24 átomos de C ou menos, b) submeter a referida matéria-prima a uma reação de cetonização catalítica na presença de um catalisador de  $K_2O$  /  $TiO_2$ , c) obter da referida reação de cetonização uma corrente de produto compreendendo cetonas, tendo estas cetonas um comprimento de cadeia de hidrocarboneto médio mais longa do que o comprimento médio da cadeia de hidrocarboneto na referida matéria-prima, em que a etapa b) é realizada diretamente sobre a referida matéria prima e na presença do referido catalisador  $K_2O$  /  $TiO_2$  como o único catalisador aplicado na referida reação de cetonização.

**“MÉTODO PARA CETONIZAÇÃO DE MATERIAL BIOLÓGICO”.**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a um método de produção de cetonas em um novo método catalítico e o uso de tais cetonas.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] A produção de hidrocarbonetos utilizados como combustível, óleos pesados, componentes a base de óleo e produtos químicos a partir de biomassa são de interesse crescente, uma vez que são produzidos a partir de uma fonte sustentável de compostos orgânicos.

[003] Os óleos de base encontram o uso de tecnologias de lubrificação do motor modernos. Um óleo de base de alta qualidade deve permitir que os motores proporcionem um desempenho de alto nível e de energia sem comprometer a economia de combustível ou padrões ambientais, e há uma necessidade de fontes renováveis na produção de óleos de base e lubrificantes. Óleos de biomassa contêm ácidos graxos livres e triglicerídeos, no entanto, os comprimentos de cadeia de hidrocarbonetos nos ácidos graxos são demasiados curtos para óleos de base com as qualidades desejadas. Cetonização, através da combinação de dois ácidos graxos para formar uma cetona de cadeia longa é um precursor de reação apropriado para a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa adequadamente aplicáveis como componentes de óleos de base. As cetonas de cadeia longa podem ser facilmente hidrogenadas para produzir hidrocarbonetos de cadeia reta. Os hidrocarbonetos, por sua vez, podem ainda serem isomerizados para produzir vários componentes de óleos de base.

[004] O documento WO 2013/113976 descreve um método

para a produção simultânea de componentes de combustível e componentes de óleos de base a partir de matéria-prima renovável por reação de um material de alimentação compreendendo ácidos graxos livres e / ou ésteres de ácidos graxos em uma zona de reação na presença de um sistema de catalisador duplo. O sistema de catalisador duplo descrito no documento é configurado para realizar uma reação de cetonação e uma reação de hidrotratamento. O objetivo do método descrito é para produzir uma mistura de componentes de óleo de base (> correntes de hidrocarbonetos C24) e os componentes do óleo combustível (cadeias de hidrocarbonetos de C11 - C23).

[005] O documento WO 2007/068795 descreve tanto um componente de base de óleo produzido a partir de material biológico, e um método para a produção de componentes de óleo de base a partir de material biológico. O método descrito compreende uma etapa de cetonação, seguido por uma etapa de hidroxidação e uma etapa de isomerização. Por este processo todo o material biológico, ácidos graxos e triglicerídeos são hidrolisados e saturado antes de se submeter a matéria-prima para a etapa cetonação. Além disso, a etapa de cetonação deve ser realizada em fase gasosa. Por conseguinte, este método requer várias etapas adicionais e condições adversas.

[006] A Publicação WO 2013/113977 descreve um método para aumentar o comprimento da cadeia de hidrocarboneto em ácidos graxos sujeitando ácidos graxos e / ou ésteres de ácidos graxos com um comprimento de cadeia de hidrocarboneto abaixo de C23 a uma etapa cetonação na presença de um catalisador de hidrotratamento sob pressão de hidrogênio. O catalisador utilizado na publicação é um catalisador de

dessulfuração típico, nomeadamente, um catalisador de NiMo suportado.

[007] Há ainda uma necessidade de um método mais simples e mais robusto de produção de componentes de óleo de base a partir de material biológico. O método deve exigir apenas algumas etapas e condições relativamente suaves, ser fácil de controlar e produzir um rendimento elevado, a fim de ser economicamente e tecnologicamente viável.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[008] A presente invenção foi feita tendo em vista o estado da técnica descrito acima, e o objetivo principal da presente invenção consiste em proporcionar um método que é simples, de baixo custo e direta para aumentar o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos de origem biológica, através da cetonização de ocorrência natural de ácidos graxos, de modo a que as cetonas sejam adequadas para uso como componentes de óleo de base ou como material intermediário para os componentes de óleos de base. Os comprimentos da cadeia de carbono dos ácidos graxos que ocorrem naturalmente estão na faixa de C12 a C24, o qual é adequado, por exemplo em combustível para motores a diesel. No entanto, os componentes de óleos de base tipicamente têm um comprimento de cadeia de carbono de C24 a C48.

[009] Um outro objetivo consiste em proporcionar um método que possa ser realizado em uma matéria-prima de triglicerídeos ou uma mistura de triglicerídeos e ácidos graxos livres, bem como de derivados de ácidos graxos, tais como ésteres de ácidos graxos, incluindo o mono, di e tri - glicerídeos.

[0010] Ainda um outro objetivo é proporcionar um método de cetonização que também possa ser realizado

diretamente em ácidos graxos insaturados, sem a necessidade de se hidrogenar as ligações duplas dos ácidos graxos que ocorrem naturalmente.

[0011] Além disso, um objetivo da presente invenção é proporcionar um método de cetonização que possa ser realizado em uma matéria prima líquida, sem a necessidade de gaseificação da matéria-prima, e que seja fácil de controlar.

[0012] Estes objetivos são alcançados através da utilização de um catalisador de cetonização  $K_2O$  /  $TiO_2$ .

[0013] Por conseguinte, a presente invenção proporciona num primeiro aspecto um método para a produção de corpos cetônicos, o método compreendendo as etapas de:

a) fornecer uma matéria-prima de origem biológica, que compreende os ácidos graxos e / ou derivados de ácidos graxos com um comprimento médio de cadeia de 24 átomos de C ou menos,

b) submeter a referida matéria prima a uma reação de cetonização catalítica na presença de um catalisador  $K_2O$  /  $TiO_2$ ,

c) obter a partir da referida reação de cetonização uma corrente de produto que compreende cetonas, as quais as cetonas têm um maior comprimento médio da cadeia de hidrocarboneto em relação ao comprimento médio da cadeia de hidrocarboneto da dita matéria-prima, em que a etapa b) é realizada diretamente sobre a referida matéria prima e na presença do referido catalisador  $K_2O$  /  $TiO_2$  como o único catalisador aplicado na referida reação de cetonização.

[0014] Surpreendentemente, os presentes inventores verificaram que a reação de cetonização pode ser efetuada simplesmente utilizando o catalisador  $K_2O$  /  $TiO_2$  e pode ser

realizada diretamente sobre a matéria-prima de origem biológica que compreende os triglicerídeos ou uma mistura de triglicerídeos e ácidos graxos livres, incluindo ácidos graxos insaturado, bem como derivados de ácidos graxos, tais como ésteres, incluindo mono-, di- e triglicerídeos, e sem hidrogenação das ligações duplas que estão presentes em produtos de ocorrência natural de ácidos graxos em várias quantidades.

[0015] É também surpreendente que o presente método de cetonização pode ser realizado, através da introdução da matéria-prima na fase líquida, sem a necessidade de introdução de fase gasosa na matéria-prima. Os ácidos graxos e, especialmente, os ésteres de ácidos graxos, tais como triglicerídeos, têm pontos de ebulição e gaseificação dos ácidos graxos elevados, se necessário, iria exigir muita energia. No entanto, o presente método não requer cetonização e gaseificação, por conseguinte, pode ser realizado num reator menor, em comparação com cetonização de fase gasosa. O método também pode ser utilizado em uma variedade mais ampla de matéria-prima que compreende principalmente ácidos graxos insaturados nos triglicerídeos, porque o cetonização pode ser realizada diretamente, sem pré-hidrogenação.

[0016] De acordo com a presente invenção, a reação de cetonização tem lugar diretamente na matéria-prima. O grau de cetonização é muito alto e pode tipicamente ser de 50% ou mais, por vezes, 65% ou mais, ou 75% ou mais, ou mesmo 90% ou mais. O produto da reação de cetonização é levado a um primeiro separador líquido / gás, o qual separa o produto de cetonização na corrente de produto líquido compreendendo as cetonas a partir do gás.

[0017] Todos esses fatores contribuem para o presente

método ser mais simples e de custo eficaz.

#### Definições

[0018] Por "óleo de base" significa-se derivados de petróleo que podem ser utilizados como componentes de lubrificantes.

[0019] Por "reação de cetonização" entende-se a formação de uma cetona através de uma reação química de dois compostos, em particular, por reação entre os grupos acil em dois ácidos graxos.

[0020] Por "matéria-prima" entende-se matéria-prima de origem biológica, este é ainda explicado na descrição detalhada da invenção.

[0021] Por "hidrotratamento" significa tipicamente um método catalítico que remove o oxigênio a partir de compostos oxigenados orgânicos (hidrodesoxigenação, HDO); de enxofre a partir de compostos orgânicos de enxofre (hidrogenodessulfurização, HDS); compostos de nitrogênio de nitrogênio orgânico (hidrodesnitração, HDN); e halogêneos, tais como o cloro a partir de compostos orgânicos de cloro (desidrocloração, HDCI), bem como a saturação de ligações duplas carbono-carbono sob uma pressão de hidrogênio.

[0022] Por "hidrotratamento parcial" entende-se uma reação de hidro-tratamento que remove o oxigênio, enxofre, nitrogênio ou halogêneos apenas parcialmente, parte dos compostos orgânicos permanecerão.

[0023] Por "desoxigenação" entende-se a remoção do oxigênio ligado covalentemente a partir de moléculas orgânicas.

[0024] Por "hidrocraqueamento" entende-se a decomposição catalítica de materiais de hidrocarbonetos orgânicos sob pressão de hidrogênio.

[0025] Por "hidrogenação" entende-se a saturação de ligações duplas carbono-carbono, por meio de hidrogênio molecular, sob a influência de um catalisador.

[0026] Por "isoparafina" pretende-se significar um alcano possuindo uma ou mais cadeias laterais.

[0027] Por "purificação da matéria-prima" é entendida a remoção de impurezas, tais como metais e fósforo.

[0028] O índice de viscosidade é uma medida de óleo de base que diz quanto a viscosidade de mudanças de óleo de base com a temperatura. O valor mais elevado significa melhor óleo de base, a qual pode manter a sua viscosidade melhor em uma gama de temperaturas mais ampla. Boa qualidade de óleo de base possui uma viscosidade suficientemente baixa para a execução de uma temperatura baixa e ainda é suficientemente viscoso a uma temperatura elevada.

[0029] A invenção também proporciona a utilização das cetonas que podem ser obtidas pelo processo da presente invenção como componentes de óleo de base ou como intermediários para a produção de componentes de óleo de base.

#### BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0030] A Figura 1 mostra um esquema que ilustra o método da invenção. Na figura 1, a zona de reação de cetonização é chamada ceto. As seguintes zonas são zonas opcionais para pós-tratamento chamado HDO e ISOM, respectivamente.

[0031] A Figura 2 mostra um esquema que ilustra o grau de conversão após cetonização de matérias-primas com um catalisador a 100% de  $K_2O$  /  $TiO_2$ .

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0032] Ao descrever as concretizações da invenção a

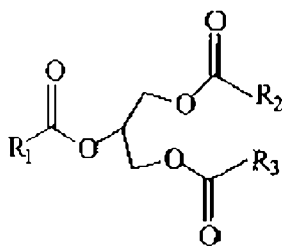
terminologia específica será utilizada por uma questão de clareza. No entanto, a invenção não se destina a ser limitada aos termos específicos assim selecionados, e que é entendido que cada termo específico inclui todos os equivalentes técnicos que operam de um modo semelhante para realizar um propósito semelhante. Além disso, as concretizações descritas a seguir podem ser combinadas e misturadas para outras concretizações adequadas.

[0033] Em uma primeira concretização do método da invenção, a referida reação de cetonização é realizada através da introdução da matéria-prima em fase líquida. Uma vantagem deste método é que requer um tamanho do reator de cetonização menor em comparação com cetonização de fase gasosa.

[0034] Em uma segunda concretização da matéria-prima de origem biológica, incluindo os triglicerídeos, compreendem os ácidos graxos insaturados e / ou derivados de ácidos graxos, tais como os ésteres.

#### Matéria-prima

[0035] A unidade estrutural básica típica de óleos vegetais e de peixe e de gorduras animais, é o triglicerídeo. Triglicerídeo é um éster de glicerol com três moléculas de ácido graxo com a estrutura geral de fórmula 1 abaixo:



(1)

[0036] em que R1, R2 e R3 representam cadeias de hidrocarboneto C4-C26. O comprimento da cadeia de

hidrocarboneto é normalmente de 18 carbonos (C18). Os ácidos graxos C18 (FA) são tipicamente ligados ao grupo meio hidroxila de glicerol. Os números de carbono típicos dos ácidos graxos ligados aos dois outros grupos hidroxila são ainda, geralmente entre os números de carbono C14 e C22. Os ácidos graxos livres (FFA's) pode ser produzido industrialmente por meio de separação de gordura ou hidrólise dos triglicerídeos (TC's), com a remoção de glicerol. Os óleos vegetais compreendem igualmente os ácidos graxos livres.

[0037] A matéria-prima utilizada na presente invenção pode compreender ácidos graxos e / ou ésteres de ácidos graxos provenientes de fontes renováveis, tais como óleos vegetais, óleos de plantas, óleos de peixe, gorduras animais, algas e óleos obtidos a partir de microorganismos nativos ou geneticamente modificados, tais como levedura e fungo. Em particular, os ésteres de ácidos graxos podem compreender triglicerídeos, tais como aqueles de fórmula 1, e, em particular, o ácido graxo e ésteres de ácidos graxos podem ter um elevado grau de insaturação. Por exemplo, a matéria-prima pode compreender cerca de 70% de triglicerídeos e de cerca de 30% de ácidos graxos livres, mas a quantidade de ácidos graxos livres pode ser de até 100% em algumas concretizações.

[0038] O método da presente invenção é perfeitamente bem adaptado para uma matéria-prima contendo uma mistura de triglicerídeos e ácidos graxos livres, incluindo ácidos graxos insaturados. Tipicamente, comercialmente disponível matéria prima compreende ácidos graxos livres e / ou triglicerídeos. O método da presente invenção é capaz de utilizar estas matérias-primas disponíveis comercialmente com

um bom rendimento, sem pré-tratamento, sob a forma de pré-hidrogenação para saturar os ácidos graxos e seus ésteres. Isto simplifica a reação cetonização em comparação com métodos da arte anterior.

[0039] Por exemplo, triglicerídeos de óleo de palma compreende cerca de 45% em peso de ácidos graxos saturados, cerca de 42%, em peso, de ácidos graxos mono-insaturados e cerca de 8% em peso de ácidos graxos poli-insaturados. Em uma concretização da matéria-prima utilizada na presente invenção compreende óleo de palma ou ácidos graxos de óleo de palma, em outra concretização a matéria-prima é uma mistura de ácido graxo de óleo de palma de 20 a 40% por peso e de óleo de palma triglicerídeos de 60 a 80% em peso. Em ainda outra concretização da matéria-prima da presente invenção compreende óleo de palma e ácido esteárico, ou seja, uma mistura de ácido esteárico de 20 a 40% por peso de triglicerídeos de óleo de palma e de 60 a 80% em peso.

[0040] Decomposição de triglicerídeos e de ácidos graxos derivados forma mais ácidos graxos livres ou outros produtos oxigenados que pode sofrer uma reação de cetonização e produzir mais componentes de óleo de base e moléculas.

[0041] A matéria prima pode ser purificada antes de entrar na unidade de processamento. Diminuição do teor em metal e fósforo da matéria-prima utilizando os métodos de purificação comumente conhecidos e disponíveis, incluindo mas não se limitando a branqueamento, desodorização e desgomagem, é vantajosa.

[0042] Pré-tratamentos, tais como a saturação de componentes insaturados ou reação ou a remoção de triglicerídeos de óleos biológicos, não é necessário de acordo com o método da presente invenção, mas pode, claro,

ser incluídos.

[0043] Como afirmado acima, a matéria-prima pode ser, pelo menos parcialmente, e, por vezes, completamente, na forma líquida, quando inseridos na etapa de cetonização ou seja, para a zona de reação em que cetonização ocorre. Assim, vaporização separada dos ácidos graxos não é necessário e o uso de grandes quantidades de gás de suporte pode ser evitado.

#### Cetonização catalítica

[0044] A reação de cetonização catalítica é realizada por introdução da matéria-prima que compreende os ácidos graxos e / ou derivados de ácidos graxos e de reciclagem de produto, opcionalmente, para uma zona de reação. As cetonas são nela formadas através de uma reação entre a referida cetonização de ácidos graxos e / ou ésteres de ácidos graxos, ou os seus produtos de reação ou derivados, em particular, entre ésteres. A matéria-prima é introduzida na zona de reação CETO (figura 1) e submetida a cetonização. A pressão de gás pode ser aplicada, mas não é obrigatória.

[0045] Se a pressão de gás é aplicada vai efetuar rompimento dos triglicerídeos e a saturação de ligações duplas nos ácidos graxos insaturados e seus derivados; nesta concretização a pressão do gás pode ser, tal como a partir de 0,5 MPa a 5 MPa, por exemplo, 1 -3 MPa, ou, por exemplo, um 0,5-2 MPa.

[0046] A pressão do gás pode ser conseguida por hidrogênio ou nitrogênio ou qualquer outro gás adequado.

[0047] A reação de cetonização aplicada no método da invenção é realizada usando o catalisador  $K_2O$  /  $TiO_2$ , o qual pode ser suportado, por exemplo, sobre alumina, sílica ou carbono ativo, como o único catalisador.

[0048] De acordo com a presente invenção, uma reação de cetonização tem lugar diretamente na matéria-prima. O grau de cetonização é muito alto e pode tipicamente ser de 50% ou mais, por vezes, 65% ou mais, ou 75% ou mais, ou mesmo 90% ou mais. O produto da reação de cetonização é conduzido a um separador líquido / gás, o qual separa o produto de cetonização na corrente de produto líquido compreendendo as cetonas a partir do gás.

[0049] Durante a cetonização de ácidos graxos, pelo menos,  $H_2O$ , gases de  $CO_2$  e  $CO$  são liberados e removidos a partir dos produtos do óleo.

[0050] Em uma concretização do presente método o catalisador  $K_2O$  /  $TiO_2$  é o único catalisador aplicado. Esta concretização é, em particular, custo-eficaz e, portanto, por vezes preferida.

[0051] Em uma concretização a reação de cetonização é realizada em uma temperatura variando de  $150^\circ C$  a  $400^\circ C$ , tal como  $200^\circ C$  a  $375^\circ C$ , por exemplo,  $250^\circ C$  a  $350^\circ C$  ou  $275^\circ C$  a  $325^\circ C$ ; e / ou a taxa de fluxo de alimentação líquida WHSV está entre  $0,1$  e  $10\ h^{-1}$ , tal como  $0,2$  a  $5\ h^{-1}$ , por exemplo,  $0,5$  a  $1\ h^{-1}$ .

[0052] A presente reação de cetonização fornece cetonas, em que uma concretização do método da invenção pode ser ainda tratada por desoxigenação e / ou isomerização em etapas únicas ou múltiplas.

#### Etapas de hidroxidação

[0053] Em uma concretização da invenção, o método compreender ainda uma etapa de etapa hidroxidação (HDO), em que a corrente de produto obtido compreendendo cetonas são hidroxidadas para obtenção de hidrocarbonetos e para a remoção de quaisquer vestígios de oxigênio. O

produto da etapa de hidrodessoxigenação final é n-parafina na faixa de gasóleo (C11 -C23) e na faixa de óleo de base (C24-C43). A etapa HDO pode ser realizada em conformidade com o método descrito no estado da técnica, por exemplo, o documento WO 2007/068795.

[0054] Esta etapa HDO pode ser efetuada sob uma pressão parcial de gás de hidrogênio que varia de 0,1 a 20 MPa, tal como a partir de 1 e 15 MPa, por exemplo, de 2 a 10 MPa. A temperatura varia, de preferência, de 100 a 500° C, tal como 150-400 ° C, por exemplo, 200-350° C. A taxa de fluxo de alimentação de líquido, WHSV, por exemplo, pode ser variada entre 0,1 e 10 h<sup>-1</sup>, tal como de 1 a 5 h<sup>-1</sup>, por exemplo, de 1 a 3 h<sup>-1</sup>. Nesta etapa HDO, catalisadores contendo um metal de hidrogenação sobre um suporte são normalmente utilizados, o catalisador HDO é, por exemplo, um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo, CoMo ou NiW suportado, o suporte sendo o carvão ativado, alumina e / ou sílica.

[0055] O produto obtido após a etapa de HDO é, por vezes, purificado, por exemplo, por extração com vapor ou com um gás adequado, tal como uma luz hidrocarbonetos, nitrogênio ou hidrogênio. É vantajoso para remover impurezas (por exemplo, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO) de forma tão eficiente quanto possível antes da etapa de isomerização e / ou etapas de acabamento.

#### Etapa de isomerização

[0056] Uma etapa de isomerização pode também ser incluída como pós-tratamento a fim de melhorar as propriedades de fluxo a frio. Por este tratamento os componentes de diesel (C10-C23) e óleo de base (C24-C43) da etapa hidrodessoxigenação é isomerizado em conjunto para dar isoparafinas. A hidroisomerização de parafinas diesel é

conhecida e é geralmente realizado de acordo com o método do estado da técnica, por exemplo, o documento WO 2007/068795, usando catalisadores bifuncionais de metal nobre, tal como Pt ou catalisadores de Pt-SAPO-ZSM, a uma temperatura de reação de 300 - 400° C, a pressão de 2-5 MPa e a taxa de fluxo de alimentação de líquido de 0,5 a 2 h<sup>-1</sup> com hidrogênio. A isomerização de n-parafinas não faz, como tal, necessidade de hidrogênio, mas é importante que as olefinas formadas a partir de craqueamento (reação secundária) sejam rapidamente hidrogenadas. Sem a rápida saturação de olefinas, é observada a produção de coque do catalisador.

[0057] A partir da reação de cetonização de cetonas de cadeia linear são formados que dão origem a parafinas de cadeia linear (alcanos) quando hidrodeoxigenada na etapa adicional. A isomerização em seguida, fornece alguns alcanos ramificados e dá um bom índice de viscosidade e as propriedades de fluxo frio. A reação de oligomerização de ácidos graxos insaturados seguido por hidrodesoxigenação dá origem a parafinas altamente ramificadas, até mesmo moléculas cíclicas são formadas, que não são igualmente boas como componentes de óleos de base.

[0058] Além disso, o processamento pode incluir várias outras etapas, tais como etapas de destilações, por exemplo, sob atmosfera ou em vácuo, antes ou depois da etapa de isomerização.

[0059] A etapa de hidrodesoxigenação e as etapas opcionais de isomerização podem ser realizadas na mesma zona de reação como a reação de cetonização ou na zona de reação separada (s) subsequente para a zona de reação cetonização.

[0060] Por conseguinte, em uma concretização do método da invenção, a corrente de produto líquido da reação

de cetonização separadas num primeiro separador é conduzido para a zona de reação de hidrodesoxigenação, HDO (figura 1), e em seguida a corrente de produto da zona de reação HDO é conduzida para um segundo separador líquido / gás que se separa de novo o produto hidrodeoxigenado em uma corrente de produto líquido que compreende cetonas a partir de uma corrente de produto de gás.

[0061] O produto líquido a partir da zona de reação HDO pode de novo ser levado para a zona de reação de isomerização, ISOM (figura 1) e a corrente de produto a partir dessa zona de reação, conduzido a um terceiro separador gás / líquido que se separa de novo do produto hidrodeoxigenado em um líquido e uma corrente de produto de gás.

#### EXEMPLOS

[0062] Os exemplos demonstram que é possível obter um grau muito elevado de cetonização, tipicamente 50% ou mais.

##### Exemplo 1

[0063] Uma mistura de 70% de óleo de palma (RPO PO) e 30% de destilado de ácido graxo de óleo de palma (PFAD) foi submetida a cetonização na presença de catalisador K2O / TiO<sub>2</sub>. A reação foi realizada utilizando hidrogênio para taxa de hidrocarboneto (H<sub>2</sub> / HC) de 500 Nl / l (litros normalizados por litro) e uma velocidade espacial horária em peso (WHSV) de 1,0 h<sup>-1</sup>. A temperatura na unidade CETO (figura 1) foi de 365° C, e a pressão foi 2 MPa.

[0064] Após cetonização a corrente de produto foi levada a um separador líquido / gás, em que a corrente de gás foi separada da corrente de produto líquido compreendendo as cetonas; 89% era produto de cetona, e 1% foi de produto de gás.

[0065] O teor de cetonas possuindo um comprimento de cadeia de hidrocarboneto de mais do que 24 foi de 58,1%.

[0066] A Tabela 1 mostra as condições de processo e as características das duas correntes de produto.

Tabela 1: As condições de processo e distribuição do produto no teste de cetonização.

<b>CETONIZAÇÃO</b>		Análise de amostra líquida	Balanco de massa total
Teste		120323-120403	120323-120403
Alimentação		PO (70%) PFAD (30%)	PO (70%) PFAD (30%)
Temp.	°C	366	366
Pressão	bar	22	22
WHSV	h <sup>-1</sup>	1,0	1,0
H:HC	l/l	512	512
H <sub>2</sub> O (de separação líquida)	%		2
GAS (rendimento líquido -100)	%		8,8
C <sub>4-10</sub> (GC-AREA)	%	0,3	0,3
C <sub>11-23</sub> (GC-AREA)	%	41,6	37,1
>C <sub>24</sub> (GC-AREA)	%	58,1	51,7
Somatório	%	100	100

[0067] O grau de conversão dos componentes na matéria-prima, viz. os ácidos graxos na PFAD e os glicerídeos em óleo de palma, foi de 90,5% e 95%, respectivamente.

[0068] O experimento foi repetido com bateladas adicionais com a mesma matéria-prima e sob condições reacionais semelhantes resultando em uma corrente de produto de cetona de 88 - 91%.

[0069] O grau de conversão após a cetonização da matéria-prima com um catalisador de 100% de K<sub>2</sub>O / TiO<sub>2</sub> está mostrado na figura 2. Três componentes da matéria-prima são ilustrados:

- A conversão de ácidos, (PFAD) em %, a qual varia de

83,4-93,0% nas experiências;

- Conversão de glicerídeos (óleo de palma) em %, a qual varia de 92,8-96,5% nas experiências; e
- A conversão de ração em%, o que varia de 90,0 - 95,0% nos experimentos.

#### Exemplo 2

[0070] A corrente de produto líquido de cetona obtida no exemplo 1 foi submetida a hidrodessoxigenação na presença de um catalisador de NiMo. A reação foi realizada utilizando hidrogênio para taxa de hidrocarboneto ( $H_2$  / HC) de 1000 Nl / I e uma velocidade espacial horária em peso (WHSV) de  $1,0 \text{ h}^{-1}$ . A temperatura na unidade de HDO (figura 1) foi de  $310^\circ \text{C}$  e a pressão era de 5 mPa.

[0071] Após hidrodessoxigenação a corrente de produto foi levada a um separador líquido / gás, em que a corrente de gás juntamente com água foi separada da corrente de produto líquido compreendendo as parafinas derivadas de cetona (principalmente hidrocarbonetos C31, C33 e C35). O conteúdo de parafinas com um comprimento médio de cadeia de hidrocarboneto de 24 ou mais de 59%, calculado a partir do material de partida e 69%, calculado a partir de hidrocarbonetos líquidos obtidos.

[0072] A Tabela 2 mostra as condições de processo e as características do fluxo do produto.

Tabela 2: Condições de processo e distribuição do produto no teste de hidrodessoxigenação

<b>HIDROGENAÇÃO</b>		Análise de amostra líquida	Balanço de massa total
Teste			
Alimentação		120323-120403	120323-120403
Temp	$^\circ\text{C}$	311	311

Pressão	bar	40	40
WHSV	h <sup>-1</sup>	1,1	1,1
H:HC	l/l	928	928
H <sub>2</sub> O (de separação líquida)	%		3
GAS (rendimento líquido -100)	%		1
C <sub>4</sub> -10 (GC-AREA)	%	1	1
C <sub>11</sub> -23 (GC-AREA)	%	30	29
C <sub>24</sub> -36 (GC-AREA)	%	63	60
>C <sub>37</sub> (GC-AREA)	%	6	6
Somatório	%	100	100

### Exemplo 3

[0073] A corrente de produto de hidrocarbon ceroso líquido obtido no Exemplo 2 foi ainda submetida a isomerização na presença de um catalisador de isomerização de cera. A reação foi realizada utilizando hidrogênio para taxa de hidrocarboneto (H<sub>2</sub> / HC) de 800 Nl / l e uma velocidade espacial horária em peso (WHSV) de 1, 0 h<sup>-1</sup>. A temperatura na unidade de ISOM (figura 1) foi 312° C, e a pressão era de 5 mPa.

[0074] Após a etapa de isomerização a corrente de produto foi levada a um separador líquido / gás, em que o fluxo de gás foi separado da corrente de produto líquido que compreende os componentes de óleos de base. O teor do óleo de base que tem um comprimento médio de cadeia de hidrocarboneto de 24 ou mais foi de 47%, calculado a partir de material e 56% calculado a partir dos hidrocarbonetos líquidos obtidos a partir.

### Exemplo 4

[0075] O produto de hidrocarboneto líquido isomerizado obtido no exemplo 3 foi ainda destilado sob pressão atmosférica e um ponto de corte de 280° C, seguida por destilação sob vácuo e um ponto de corte de 380° C. Na primeira etapa deste querosene de pós-tratamento é removida (18%), e 65% do material de alimentação original a partir da

corrente de produto líquido é conduzido para uma zona de destilação a vácuo. Nesta zona de diesel é removida (19%), e 46% do (material de partida) de matéria-prima original derivada de cetona do produto de óleo de base.

[0076] Os produtos foram analisados como explicado na Tabela 3. O índice de viscosidade do óleo de base era de 158; o que indica que o óleo de base é de excelente qualidade.

Tabela 3: componentes de óleos de base no produto líquido obtido no exemplo 4:

	Cloud point	°C	-12
	Ponto de fluidez	°C	-23
	Viscosidade 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	29.0
	Viscosidade 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	6.0
	Índice de Viscosidade (ASTMD2270)		158
	GC-Noack voláteis	w/w %	7
	SimDist SP	°C	334
	5	°C	379
	10	°C	402
	30	°C	447
	50	°C	463
	70	°C	480
	90	°C	572
	95	°C	615
	EP		

### REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de cetonas **caracterizado pelo** fato de que método compreende as etapas de:

a) fornecer uma matéria-prima de origem biológica, que compreende os ácidos graxos e/ou derivados de ácidos graxos com um comprimento médio de cadeia de 24 átomos de C ou menos,

b) submeter a referida matéria-prima a uma reação de cetonização catalítica sob pressão de gás de 0,5 MPa a 5 Mpa na presença de um catalisador  $K_2O/TiO_2$ ,

c) obter a partir da referida reação de cetonização uma corrente de produto que compreende cetonas, em que as cetonas têm um maior comprimento médio da cadeia de hidrocarboneto do que o comprimento médio de cadeia de hidrocarboneto na referida matéria-prima,

em que a matéria-prima está na forma líquida quando entra na etapa de cetonização, e a taxa de fluxo de alimentação líquida WHSV é de entre 0,1 e 10  $h^{-1}$ , e

em que a reação de cetonização catalítica aplicada é realizada diretamente sobre a referida matéria prima utilizando o referido catalisador  $K_2O/TiO_2$  como o único catalisador aplicado na referida reação de cetonização.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a matéria prima é uma matéria prima de origem biológica compreendendo triglicerídeos ou uma mistura de triglicerídeos e ácidos graxos livres, incluindo ácidos graxos e derivados de ácidos graxos insaturados, e em que a reação de cetonização é realizada sem preceder a hidrogenação de ligações duplas presentes nos ácidos graxos que ocorrem naturalmente.

3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, **caracterizado pelo** fato de que a referida matéria prima de origem biológica compreende os ácidos graxos insaturados e/ou derivados de ácidos graxos, tais como os ésteres.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo** fato de que a referida reação de cetonização é realizada sob pressão de gás de 1 a 3 MPa, tal como, 1,5 a 2 MPa.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo** fato de que a referida pressão de gás é obtida por hidrogênio ou nitrogênio ou qualquer outro gás adequado.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que o referido catalisador  $K_2O/TiO_2$  é suportado em alumina, sílica ou carbono ativo.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de que a referida reação de cetonização é realizada a uma temperatura variando de 150°C a 400°C, tal como 200°C a 375°C, tal como, 250°C a 350°C ou 275°C a 325°C; e/ou a taxa de fluxo de alimentação de líquido WHSV é de 0,2 a 5  $h^{-1}$ , tal como 0,5 a 1  $h^{-1}$ .

8. Método para produção de componentes a base de óleo **caracterizado pelo** fato de que o método compreende as etapas a), b) e c), conforme definidas na reivindicação 1 e compreende ainda

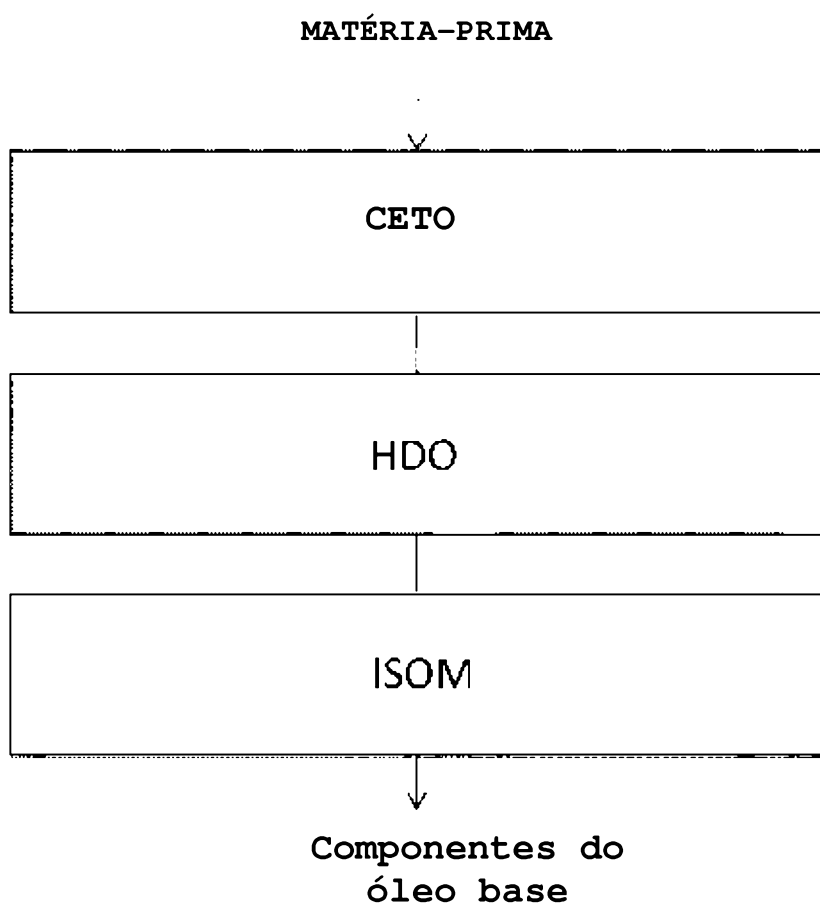
d) uma etapa de hidrodesoxigenação, em que as referidas cetonas obtidas a partir da referida reação de cetonização são hidrodeoxigenadas;

- e) uma etapa opcional de isomerização, e
- f) etapa(s) opcional(is) de pós-tratamento.

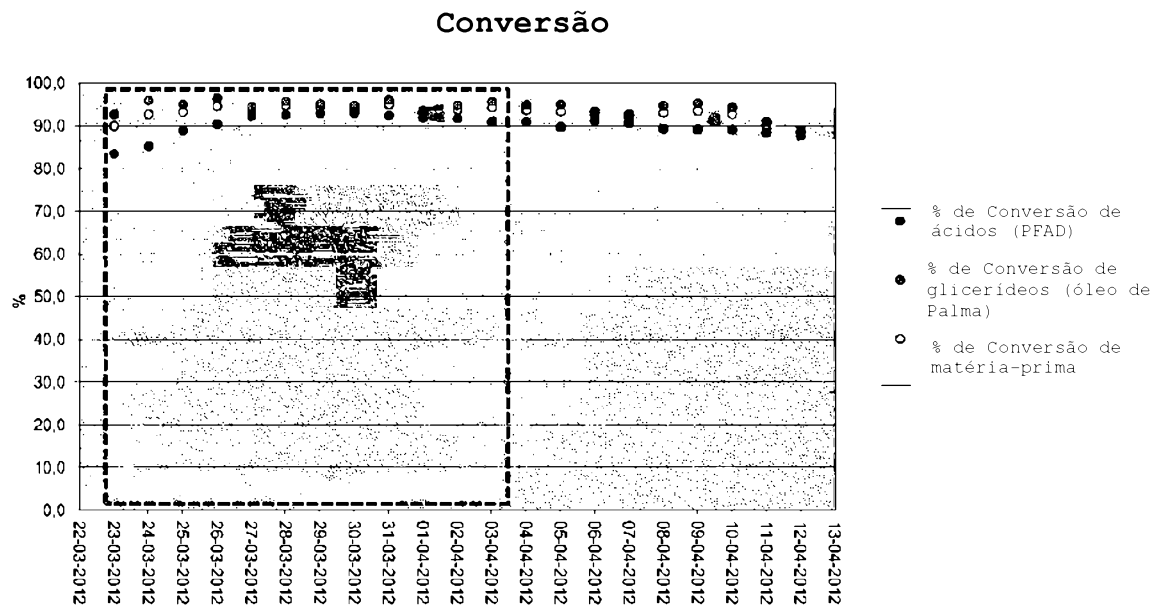
9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo** fato de que a referida etapa de hidrodessoxigenação é realizada na presença de um catalisador de Pd, Pt, Ni, NiMo, NiW ou CoMo opcionalmente sendo suportado, por exemplo, em alumina, sílica ou carbono ativo.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 ou 9, **caracterizado pelo** fato de que a referida etapa de isomerização opcional é realizada na presença de um catalisador de metal Pd, Pt ou Ni, tal como, catalisador Pt-SAPO ou catalisador Pt-ZSM.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, **caracterizado pelo** fato de que a referida etapa de hidrodessoxigenação e a referida etapa de isomerização opcional são realizadas em zona(s) de reação separada(s) subsequente a referida zona de reação de cetonização.



**Figura 1**

**Figura 2**