



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

(11) BR 102015032511-8 B1



(22) Data do Depósito: 23/12/2015

(45) Data de Concessão: 21/06/2022

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DE MATERIAIS GRAXOS, PRODUTOS E USOS

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

(52) CPC: C10G 3/44; C10G 2300/70.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.

(72) Inventor(es): VÂNIA MÁRCIA DUARTE PASA; LARISSA NOEMÍ SILVA; GUSTAVO PEREIRA DOS REIS.

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DE MATERIAIS GRAXOS, PRODUTOS E USOS A presente invenção trata do processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos puros ou em misturas de diferentes origens, utilizando pó e/ou granulado de telha de amianto, bem como de concreto, de crisotila ou de cimento calcinados como catalisadores, ou ainda suas misturas, à pressão atmosférica ou pressões relativamente baixas. A invenção trata também dos produtos obtidos e seus usos. Os produtos obtidos podem ter diversas aplicações, especialmente após refino similar ao do petróleo, dentre as quais podem ser citadas a utilização como combustível, por exemplo, diesel verde ou "green diesel", e/ou como precursor de materiais poliméricos e/ou produtos da química fina, não se restringindo a estas aplicações.

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DE MATERIAIS GRAXOS, PRODUTOS E USOS

[001] A presente invenção trata do processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos puros ou em misturas de diferentes origens, utilizando pó e/ou granulado de telha de amianto, bem como de concreto, de crisotila ou de cimento calcinados como catalisadores, ou ainda suas misturas, à pressão atmosférica ou pressões relativamente baixas. A invenção trata também dos produtos obtidos e seus usos. Os produtos obtidos podem ter diversas aplicações, especialmente após refino similar ao do petróleo, dentre as quais podem ser citadas a utilização como combustível, por exemplo, diesel verde ou “green diesel”, e/ou como precursor de materiais poliméricos e/ou produtos da química fina, não se restringindo a estas aplicações.

[002] O diesel verde ou “green diesel” pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos obtidos de um material de origem renovável, cuja faixa de destilação equivale à da fração do óleo diesel de petróleo (aproximadamente entre 100 e 400°C), podendo ser utilizado em substituição total ou parcial (formação de blendas) a este combustível mineral. Ressalta-se a diferença do diesel verde em relação ao biodiesel, o qual já é utilizado comercialmente, há muitos anos, na forma pura ou em blenda com diesel de petróleo. O biodiesel consiste em uma mistura de monoésteres alquílicos de ácidos graxos, em geral obtido pela transesterificação metílica via catálise homogênea alcalina ou por esterificação de ácidos graxos livres via catálise homogênea ácida. O diesel verde é uma mistura de biohidrocarbonetos, normalmente lineares, sendo, portanto, um biocombustível não oxigenado, ao contrário do biodiesel. Quando estes biohidrocarbonetos sofrem ainda um tratamento de isomerização, como reações de ramificação ou ciclização, pode-se obter o

bioquerosene. As principais rotas utilizadas na obtenção do diesel verde são termoquímicas, que por sua vez podem ser divididas em dois tipos principais: Processo *Fischer-Tropsch* e Hidroprocessamento.

[003] No Processo *Fischer-Tropsch* realiza-se a gaseificação de uma biomassa, formando CO e H₂, o chamado gás de síntese, e então se converte a mistura em hidrocarbonetos líquidos sob temperaturas elevadas e na presença de um catalisador.

[004] O Hidroprocessamento inclui o hidrotratamento, a exemplo da hidrodessoxigenação (HDO), para remoção de oxigênio da matéria-prima, e o hidrocrackeamento (HCC), para cisão de moléculas longas em moléculas menores. Ambos os processos utilizam altas temperaturas e atmosfera de H₂.

[005] O processo descrito neste documento enquadra-se melhor nas rotas de desoxigenação e/ou pirólise catalítica, tendo a vantagem de poder ser realizado sob atmosfera de gases não oxidantes como o N₂, que é um gás não inflamável e de menor custo quando comparado ao H₂, muito utilizado nas reações de desoxigenação.

[006] Usualmente, catalisadores suportados contendo metais do grupo VI-B, como molibdênio e tungstênio, e do grupo VIII, como cobalto, níquel, paládio e platina, são empregados no hidroprocessamento. Já no hidrocrackeamento, os catalisadores caracterizam-se pela presença de uma função hidrogenante e outra ácida. A função hidrogenante é comumente associada a sulfetos de metais de transição, como níquel, molibdênio ou tungstênio, ou ainda a metais nobres, sendo responsáveis pela conversão de olefinas a parafinas e de aromáticos a cicloalcanos. A função ácida, por sua vez, é responsável pelo craqueamento propriamente dito e está associada a um suporte, normalmente sólido ácido, como sílica-alumina, aluminas modificadas ou zeólitas, cujo desempenho depende de sua natureza (as zeólitas do tipo Y são usualmente empregadas) e

estrutura (razão sílica-alumina, cátions de compensação, teor de alumina extra-rede, entre outros). A atuação satisfatória de catalisadores de HCC depende do adequado equilíbrio entre essas duas funções.

[007] Em ambos os casos, após conversão o produto é normalmente submetido a uma destilação para separação da(s) fração(ões) de interesse, podendo a parte mais pesada ser novamente submetida ao processo até que se obtenha uma conversão total ao produto desejado.

[008] Os catalisadores da presente invenção são obtidos da moagem e posterior calcinação do pó e/ou grânulos de telha de amianto (TA), concreto (CO) e/ou crisotila (CR), bem como da calcinação do pó de cimento (CI). Todos estes materiais também podem ser usados como granulados. A telha de amianto é um material usado na construção civil e é formada basicamente por cimento (cerca de 85 a 90%) e amianto (cerca de 10 a 15%), sendo a crisotila, conhecida como asbesto branco e de fórmula $(\text{Mg,Fe,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o mineral mais utilizado pela indústria brasileira para este fim. Devido à composição do cimento, predominam na matriz cálcio e magnésio, gerando seus respectivos óxidos mediante calcinação, em proporções específicas.

[009] A literatura reporta excelentes resultados para obtenção de biodiesel via transesterificação utilizando cimento termicamente tratado como catalisador ou crisotila dopada com KOH termicamente tratada. No entanto, registros de seu uso para obtenção de hidrocarbonetos, a exemplo do diesel verde ou bioquerosene, não foram encontrados.

[0010] O pedido de patente 191404573, intitulado "Improvements in or relating to the Treatment of Hydrocarbons", publicado em 01 de julho de 1915, reporta o amianto como um dos suportes possíveis para os catalisadores propostos no processo de conversão de hidrocarbonetos de cadeia longa em hidrocarbonetos menores. Entretanto, este mineral não é citado como espécie catalítica propriamente dita.

[0011] O pedido de patente US20060016723, intitulado “Process to upgrade oil using metal oxides”, publicado em 26 de janeiro de 2006, relacionado ao processo de descarboxilação/craqueamento de ácidos carboxílicos e óleos em geral menciona a possibilidade de uso de vários óxidos metálicos puros ou em mistura como catalisadores, podendo compreender, inclusive, materiais inertes na matriz catalítica. No entanto, entre os exemplos reportados, apenas em um momento observou-se a utilização de material inerte, e esse não compreende um componente do catalisador. Tratava-se de esferas de vidro inseridas no meio de reação com a finalidade de inibir o movimento do catalisador, no caso MgO. Além disso, verificou-se que não foi utilizado óleo vegetal como matéria-prima e os testes foram realizados sem detalhamento quanto ao uso de pressão, sendo este um parâmetro diferencial da presente invenção, já que se pôde evidenciar melhoria nas conversões a hidrocarbonetos mediante aumento relativamente brando da pressão do sistema (1 MPa) utilizando $N_{2(g)}$, um gás de baixo custo e cujo uso é seguro, ao contrário do que ocorre com o $H_{2(g)}$. Além das características desfavoráveis ao uso de gás hidrogênio já mencionadas, ressalta-se que muitos estudos de desoxigenação de materiais graxos são conduzidos a elevadas pressões desse gás, onerando o processo, a exemplo dos estudos citados a seguir: FILHO, G. N. R.; BRODZKI, D.; DJEGA-MARIADASSOU, G. Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. *Fuel*, v. 72, n. 4, 1993; KIM, S. K. et al. Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons. *Applied Energy*, v. 116, p. 199–205, 2014; GONG, S. et al. Hydrotreating of jatropha oil over alumina based catalysts. *Energy Fuels*, v. 26, p. 2394-2399, 2012; PENG, B. et al. Towards Quantitative Conversion of Microalgae Oil to Diesel-Range Alkanes with Bifunctional Catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.*, v. 51, p. 2072-2075, 2012.

[0012] Registros específicos do uso de cimento, de concreto, de crisotila ou de telha de amianto como catalisadores para conversão de materiais graxos a hidrocarbonetos não foram encontrados. Este aspecto é relevante porque estes precursores levam a misturas catalíticas de composições específicas, além de permitirem o uso de resíduos abundantes da construção civil, de baixo custo e de grande disponibilidade, evitando o uso de catalisadores constituídos de metais nobres com preços elevados e tratamentos complexos e/ou demorados para a sua obtenção. Estes aspectos contribuem ainda mais para a sustentabilidade dos produtos gerados.

[0013] A presente invenção viabiliza a produção de hidrocarbonetos de origem renovável e não fóssil, utilizando catalisadores de origem alternativa, cujos precursores são rejeitos da construção civil e afins. A rota proposta soluciona o problema da necessidade de utilização de hidrogênio, um gás de alto custo e inflamável. O hidrogênio pode ser substituído por outros gases mais baratos, puros ou em mistura, a exemplo do N_2 , sem a necessidade de temperaturas e pressões muito elevadas, tendo como referência estudos similares relatados na literatura. Outro fator importante da presente invenção é o fato de não se utilizar metais nobres de elevado custo e baixa disponibilidade como catalisadores, eliminando, por conseguinte, a necessidade de ativação do catalisador por redução do(s) metal(is) em atmosfera de hidrogênio sob aquecimento, tendo em vista que a atividade catalítica desses metais se restringe a sua forma não oxidada. Comumente, a etapa de redução ocorre na presença de um solvente, como o dodecano, cuja função é evitar a exposição e consequente reoxidação dos sítios catalíticos, o que eleva ainda mais os custos do processo.

[0014] O processo proposto permite a conversão de materiais graxos, mesmo os de alta acidez e, portanto, menor qualidade, em hidrocarbonetos utilizando condições brandas de síntese, catalisador de baixo custo e

grande disponibilidade, conferindo ganhos ambientais e elevada sustentabilidade aos produtos gerados.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0015] A Figura 1 mostra um fluxograma das etapas do processo para obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos puros ou em misturas.

[0016] A Figura 2 mostra os difratogramas dos catalisadores obtidos a partir do tratamento térmico da telha de amianto (TA), cimento (CI), crisotila (CR) e concreto (CO).

[0017] A Figura 3 mostra as porcentagens de conversão a hidrocarbonetos de óleos brutos da polpa da macaúba (OBP); da amêndoa da macaúba (OBA); de ácido graxo da polpa da macaúba (AGP); de ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA); óleo de soja (OSJ); óleo de pinhão-manso (OPM); biodiesel metílico proveniente de 80% de soja e 20% de sebo (BioM), usando pó de telha de amianto calcinado como catalisador e condições reacionais de: temperatura = 350 °C, pressão = 1 MPa com N_{2(g)}, agitação = 700 RPM, tempo = 7 h e 20:1 m/m de matéria-prima:catalisador (resultados referentes ao Exemplo 2).

[0018] A Figura 4 mostra os resultados referentes aos materiais graxos de partida e aos produtos gerados em reações, conforme condições experimentais descritas no Exemplo 2, obtidos por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio - RMN de ¹H a 200 MHz e com solvente CDCl₃.

[0019] A Figura 5 mostra as porcentagens de hidrocarbonetos obtidos a partir da reação de ácidos graxos livres da amêndoa da macaúba (AGA) em presença do pó de telha de amianto calcinado como catalisador em condições reacionais de: temperatura = 350 °C, pressão = 1 MPa com N_{2(g)}, agitação = 700 RPM, tempo de reação de 3 ou 5 ou 6 ou 7 horas e 20:1 m/m de matéria-prima:catalisador (resultados referentes ao Exemplo 3).

[0020] A Figura 6 mostra os resultados referentes aos produtos gerados em diferentes tempos de reação, conforme condições experimentais descritas no Exemplo 3, obtidos por RMN de ^1H (200 MHz; solvente CDCl_3).

[0021] A Figura 7 mostra as porcentagens de hidrocarbonetos obtidos de ácidos graxos livres da amêndoa da macaúba (AGA) em presença do pó de telha de amianto calcinado como catalisador em condições reacionais de: temperatura = 350 °C, pressão = 1MPa com $\text{N}_{2(g)}$ (b) ou pressão = 1MPa com $\text{H}_{2(g)}$ (a), agitação = 700 RPM, tempo de reação de 7 horas e 20:1 m/m de matéria-prima:catalisador (resultados referentes ao Exemplo 4).

[0022] A Figura 8 mostra os resultados referentes aos materiais graxos de partida e aos produtos gerados em diferentes atmosferas, conforme condições experimentais descritas no Exemplo 4, obtidos por RMN de ^1H (200 MHz; solvente CDCl_3).

[0023] A Figura 9 mostra as porcentagens de hidrocarbonetos obtidos a partir de ácidos graxos livres da amêndoa da macaúba (AGA) em presença do pó de telha de amianto calcinado como catalisador em condições reacionais de: temperatura = 350 °C, pressão = 1MPa com $\text{N}_{2(g)}$ (b) ou pressão atmosférica com $\text{N}_{2(g)}$ (a), agitação = 700 RPM, tempo de reação de 7 horas e 20:1 m/m de matéria-prima:catalisador (resultados referentes ao Exemplo 5).

[0024] A Figura 10 mostra os resultados referentes aos materiais graxos de partida e aos produtos gerados em diferentes pressões, conforme condições experimentais descritas no Exemplo 5 obtidos por RMN de ^1H (200 MHz; solvente CDCl_3).

[0025] A Figura 11 mostra as porcentagens de hidrocarbonetos obtidos a partir de ácidos graxos livres da amêndoa da macaúba (AGA) com ou sem a utilização de pó de telha de amianto calcinado como catalisador em condições reacionais de: temperatura = 350 °C, pressão = 1 MPA com $\text{N}_{2(g)}$, agitação = 700 RPM, tempo de reação de 7 horas e 20:1 m/m de matéria-

prima: catalisador (b) ou sem utilização de catalisador (a) (resultados referentes ao Exemplo 6).

[026] A Figura 12 mostra o teor de hidrocarbonetos nos produtos gerados, usando-se condições experimentais descritas no Exemplo 7, obtidos por IVm.

[027] A Figura 13 mostra o teor de hidrocarbonetos líquidos saturados e insaturados bem como os teores de aromáticos, cíclicos, lineares e ramificados referentes aos produtos gerados conforme condições experimentais descritas no Exemplo 8, obtidas por GC-MS.

[028] A Figura 14 mostra os teores das frações de biogasolina automotiva, bioquerosene de aviação e diesel verde, passíveis de serem produzidos conforme reações descritas no Exemplo 8, considerando dados obtidos por GC-MS.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0029] A presente invenção trata do processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, puros ou em misturas, de origem renovável, sintética ou fóssil, a exemplo de ésteres e/ou ácidos carboxílicos, utilizando pó e/ou granulado de telha de amianto, de concreto, de crisotila e/ou de cimento calcinados como catalisadores à pressão atmosférica ou sob pressões relativamente baixas, preferencialmente entre 0,05 e 20 MPa. A invenção também trata dos produtos obtidos e seus usos.

[0030] O processo proposto permite a conversão de materiais graxos, mesmo os de alta acidez e, portanto, de menor qualidade, em hidrocarbonetos utilizando condições de síntese mais brandas que as usuais, catalisador de baixo custo e grande disponibilidade, conferindo ganhos ambientais e elevada sustentabilidade aos produtos gerados.

[0031] Os produtos obtidos podem ter diversas aplicações, especialmente após refino similar ao do petróleo, dentre as quais podem ser citadas: a

utilização como combustível, como precursor de materiais poliméricos e/ou de produtos de química fina.

[0032] Assim, a presente invenção propõe um processo de obtenção de hidrocarbonetos (esquematizado na Figura 1), a partir de reações de materiais graxos puros ou em misturas em presença de catalisadores feitos a partir de pó e/ou de granulado de telha de amianto, de concreto, de crisotila ou de cimento calcinado, puros ou em mistura, com as seguintes características:

- Utilização de catalisador oriundo de fonte alternativa, cujos precursores são rejeitos da construção civil e afins; mas podendo ser produtos novos, sem nunca terem sido usados;
- Ausência de metais nobres e não necessidade de prévia redução do catalisador para ativação, mas podendo ser estes dopados com metais;
- Uso preferencial de gás nitrogênio, mas podendo usar hidrogênio e misturas de N_2/H_2 ;
- Uso de temperaturas e pressões relativamente baixas;
- Possibilidade de uso de matérias-primas graxas renováveis e/ou sintéticas, de elevada e/ou de baixa qualidade.

[0033] A matéria-prima utilizada compreende, preferencialmente, materiais graxos diversos, de origem renovável, sintética e/ou fóssil, na forma de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres, monoésteres e/ou suas misturas em diferentes proporções. Pode-se, também, incluir óleos e graxas degradados de elevada acidez, com tratamento preliminar ou não, a exemplo dos óleos e/ou gorduras brutos, refinados, esterificados/transesterificados ou hidrolisados das seguintes matérias-primas, mas não se restringindo somente a esses casos: soja, girassol, pinhão-manso, macaúba, palma, crambe, mamona, colza, coco,

buriti, pequi, milho, camelina, canola, algodão, amendoim, algas, microalgas, sebo bovino ou gorduras de suíno, frango, óleo de peixe, óleos residuais, preferencialmente óleos de macaúba, de soja e de pinhão-manso.

[0034] O processo de hidrólise da matéria-prima, que é um pré-tratamento que pode ser feito em maior ou menor extensão, dependendo da acidez do material graxo de partida, foi realizado de acordo com as seguintes etapas, o que não restringe o uso de outros processos alternativos de pré-tratamento ou ausência de pré-tratamento:

- a) Reação de hidrólise, entre 5 minutos a 5 horas, preferencialmente sob temperatura de refluxo, na presença ou ausência de agitação, utilizando preferencialmente solução alcoólica entre 0,1 e 2 mol.L⁻¹ de um hidróxido metálico ou outro catalisador na proporção 1:0,5 a 1:8 m/v de óleo em relação à solução;
- b) Evaporação completa do álcool do produto obtido, a vácuo ou à pressão atmosférica;
- c) Resfriamento do produto, acidificação e agitação;
- d) Adição de água ao sistema para separação de fases e remoção do excesso de ácido na fase orgânica, até neutralidade da água de lavagem;
- e) Separação da fase orgânica e secagem com agente dessecante, preferencialmente sulfato de sódio anidro, e posterior separação deste.

[0035] Já a preparação do catalisador, foi realizada de acordo com as seguintes etapas:

- a) Moagem da telha de amianto, e/ou do concreto e/ou da crisotila até obtenção de pó utilizando moinho. No caso do cimento este, já é comercializado na forma de pó logo, esta etapa foi dispensável. Estes

precursores dos catalisadores também podem ser usados na forma granulada;

- b) Calcinação do pó da telha de amianto, e/ou do concreto e/ou da crisotila e/ou do cimento entre 10 minutos a 20 horas, preferencialmente entre 20 minutos e 5 horas, à temperatura de 300 a 1200°C, preferencialmente entre 600 e 1000°C, sob atmosfera não redutora.

[0036] Após o processo de preparação do(s) catalisador(es) e da necessidade ou não da reação de hidrólise e/ou outro pré-tratamento da matéria-prima, foi realizado o processo de obtenção dos hidrocarbonetos, via reação de desoxigenação, de acordo com as etapas a seguir:

- a) Adição ao reator batelada da massa desejada de matéria-prima graxa, pura ou em mistura, e catalisador na proporção de 2:1 a 60:1 m/m, preferencialmente de 5:1 a 40:1 m/m, de matéria-prima em relação ao catalisador;

- b) Purga do sistema com o gás ou mistura de gases não oxidantes a ser usado na reação com nitrogênio (N_2), mas podendo usar hidrogênio e misturas de N_2/H_2 , preferencialmente com nitrogênio (N_2);

- c) Pressurização do sistema à pressão entre 0,05 a 20 MPa, preferencialmente entre 0,09 e 9 MPa;

- d) Aquecimento do sistema entre 150 e 750°C, preferencialmente entre 200 e 550°C, entre 10 minutos e 24 horas, preferencialmente entre 1 e 15 horas, na presença ou ausência de agitação;

- e) Filtração e/ou centrifugação do produto obtido.

[0037] O processo pode ocorrer em regime contínuo ou em batelada, com catalisador em leito fixo, em leito fluidizado ou em suspensão. A Figura 1 apresenta o esquema de síntese descrito acima.

[0038] Portanto, o processo geral de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos proposto na presente invenção compreende as seguintes etapas:

- a) Moagem da telha de amianto, e/ou do concreto e/ou da crisotila até obtenção de pó ou granulado; calcinação do pó da telha de amianto entre 10 minutos a 20 horas, à temperatura de 300 a 1200°C, sob atmosfera não redutora;
- b) Adição ao reator da massa desejada de matéria-prima graxa, pura ou em mistura, e catalisador telha de amianto, e/ou concreto e/ou crisotila calcinada na proporção de 2:1 a 60:1 m/m, preferencialmente de 5:1 a 40:1 m/m, de matéria-prima em relação ao catalisador calcinado;
- c) Purga do sistema com um gás ou mistura de gases não oxidantes;
- d) Pressurização ou não do sistema à pressão entre 0,05 a 20 MPa;
- e) Aquecimento do sistema entre 150 e 750°C; e tempo reacional entre 10 minutos e 24 horas, na presença ou ausência de agitação;
- f) Filtração e/ou centrifugação do produto obtido;
- g) Refino ou não para separação das diferentes frações dos biohidrocarbonetos.

[0039] Na etapa “a” a moagem deve ser feita, preferencialmente, através de moinho. A calcinação deve ocorrer, preferencialmente, entre 20 minutos e 5 horas, à temperatura, preferencialmente, entre 600 e 1000°C.

[0040] Na etapa “b” a matéria-prima graxa, pura ou em mistura pode ser selecionada do grupo compreendendo materiais graxos diversos, de origem renovável, sintética e/ou fóssil, na forma de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres, monoésteres e/ou suas misturas em diferentes proporções; incluindo óleos e graxas degradados de elevada acidez, com tratamento preliminar ou não, como óleos brutos, refinados,

esterificados/transesterificados e/ou hidrolisados de matérias-primas que incluem, soja, girassol, pinhão-manso, macaúba, palma, crambe, mamona, colza, coco, buriti, pequi, milho, camelina, canola, algodão, amendoim, algas, microalgas, sebo bovino ou suíno, peixe, gordura de frango, óleos residuais.

[0041] Na etapa “c” o gás ou a mistura de gases não oxidantes compreende nitrogênio, hidrogênio ou mistura de N_2/H_2 , preferencialmente o nitrogênio (N_2).

[0042] Na etapa “d” a pressurização deve ocorrer, preferencialmente, entre 0,09 e 9 MPa.

[0043] O aquecimento da etapa “e” deve ser feito, preferencialmente, à temperatura entre 200 a 550°C, e o tempo reacional deve ser, preferencialmente, entre 1 e 15 horas.

[0044] A presente invenção também trata dos produtos obtidos pelo processo supracitado (hidrocarbonetos) e do uso desses hidrocarbonetos como combustíveis e/ou como precursores de materiais poliméricos e/ou da química fina.

[0045] A invenção será mais claramente descrita em termos dos exemplos, não limitantes, mostrados a seguir:

Exemplo 1: Condições gerais.

[0046] Os experimentos foram realizados utilizando os óleos da amêndoa ou polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) brutos ou hidrolisados, bem como de outros materiais graxos como óleo de soja refinado Liza® – OSJ, óleo de pinhão-manso – OPM, cedido pela Embrapa e biodiesel metílico proveniente de 80% de soja e 20% de sebo – BioM, fornecido pela Usina Darcy Ribeiro. As reações foram conduzidas em batelada usando como catalisador o pó calcinado de telha de amianto – TA e outros precursores catalíticos residuais da construção civil (crisotila – CR, cimento – CI, ambos

componentes da telha de amianto, e concreto – CO, o qual também foi avaliado devido ao alto teor de cimento), preparados conforme descrito anteriormente (parágrafo 0036, item a). Para avaliação da conversão da matéria-prima a hidrocarbonetos, utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho médio (IVm), com prévia construção de curva analítica usando misturas volumétricas de óleo diesel (isento de biodiesel) com a respectiva matéria-prima e avaliação de redução da intensidade da banda carbonílica, aproximadamente entre 1740 e 1745 cm^{-1} no caso de óleos (ésteres - triglicerídeos) ou entre 1710 e 1715 cm^{-1} no caso de ácidos graxos livres (ácidos carboxílicos) nos produtos. Esta metodologia foi baseada na norma europeia para quantificação de biodiesel em óleo diesel - EN 14078. Amostras teste foram analisadas pela metodologia citada e indicaram elevada confiabilidade nos resultados.

[0047] As técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN) e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS) foram utilizadas como técnicas auxiliares para monitoramento da redução de carbonilas via diminuição da intensidade da banda associada ao H α -carbonílico (aproximadamente em 2,30 ppm), no primeiro caso, e caracterização e quantificação dos compostos formados no produto, no segundo caso.

Exemplo 2: Caracterização dos catalisadores por difração de raios X.

[0048] Os difratogramas de raios X para os catalisadores obtidos são apresentados na Figura 2. Observou-se que, após calcinação a 900 °C, as principais fases cristalinas identificadas na amostra de crisotila foram de Mg_2SiO_4 . Devido à complexidade deste mineral, outros membros da família podem estar presentes em quantidades menores, como o diópsido - $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$.

[0049] Já, silicatos de cálcio, sulfato, carbonato e óxido de magnésio, uma vez misturados, representam a composição-base de cimentos. Após

calcinação, as fases cristalinas majoritárias observadas no difratograma do cimento foram Ca_2SiO_4 , $\text{Al}_{0,99}\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,46}\text{Si}_{1,52}\text{O}_7$, MgCO_3 , CaSO_4 e CaO . O perfil complexo de difração pode ser explicado por algumas fases cristalinas menores adicionais que não puderam ser determinadas com precisão.

[0050] O concreto, por sua vez, apresentou uma quantidade significativa de SiO_2 , bem como de MgO e MgSiO_3 . A elevada cristalinidade da sílica conduz o aspecto final do difratograma, reduzindo, em alguns casos, a difração de fases menores ao nível da linha de base.

[0051] A telha de amianto mostrou um comportamento diverso mediante calcinação. Basicamente silicatos e alguns óxidos são esperados como seus produtos de decomposição final, sendo que vários membros da família dos silicatos podem ocorrer, dependendo do tratamento térmico realizado. As principais fases cristalinas identificadas na amostra analisada foram silicato de fosfato de cálcio e óxido de cálcio. Fases minoritárias de baixa cristalinidade também estão presentes, porém com baixa probabilidade de serem identificadas com precisão.

Exemplo 3: Processo de obtenção de hidrocarbonetos utilizando óleos brutos da polpa da macaúba (OBP) e da amêndoa da macaúba (OBA) e seus respectivos ácidos graxos; óleo de soja (OSJ); óleo de pinhão-manso (OPM); biodiesel metílico proveniente de 80% de soja e 20% de sebo (BioM), com pó da telha de amianto (TA) calcinado como catalisador.

[0052] Os resultados dos procedimentos descritos a seguir são utilizados para comparar a porcentagem de conversão a hidrocarbonetos de: óleos brutos da polpa da macaúba (OBP); da amêndoa da macaúba (OBA); de ácido graxo da polpa da macaúba (AGP); de ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA); óleo de soja (OSJ); óleo de pinhão-manso (OPM); biodiesel metílico proveniente de 80% de soja e 20% de sebo (BioM) e

telha de amianto calcinada como catalisador em todos os casos. Os processos podem ser descritos de acordo com as seguintes etapas:

a) Adição de 10g de matéria-prima (óleos brutos da polpa da macaúba (OBP) ou óleos brutos da amêndoa da macaúba (OBA) ou ácido graxo da polpa da macaúba (AGP) ou ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA) ou óleo de soja (OSJ) ou óleo de pinhão-manso (OPM) ou biodiesel metílico proveniente de 80% de soja e 20% de sebo (BioM) e 0,5g do pó calcinado da telha de amianto ao reator;

b) Purga do sistema com $N_{2(g)}$;

c) Pressurização do sistema a 1 MPa com $N_{2(g)}$;

d) Reação de desoxigenação para obtenção dos hidrocarbonetos por um período de 7 horas a 350°C, com agitação mecânica (700 RPM).

[0053] Na Figura 3 observa-se que a porcentagem de conversão de hidrocarbonetos foi maior quando foram utilizados ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA) e óleo de pinhão-manso (OPM). Já na Figura 4 observa-se os resultados de RMN de 1H dos produtos de desoxigenação e materiais graxos precursores derivados da macaúba, em que houve redução máxima da banda referente à hidrogênio α -carbonílico (aproximadamente em 2,3 ppm) no produto de AGA quando comparado à respectiva matéria-prima, confirmando mais uma vez, a maior conversão desse produto.

Exemplo 4: Processo de obtenção de hidrocarbonetos utilizando ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA) e pó de telha de amianto calcinado como catalisador com reação processada em diferentes tempos de duração.

[0054] Os resultados dos procedimentos descritos a seguir são utilizados para comparar a obtenção de hidrocarbonetos em diferentes tempos de reação, usando ácido graxo da amêndoa da macaúba e pó de telha de

amianto calcinado. Os processos foram realizados de acordo com as seguintes etapas:

- a) Adição ao reator de 10 g da mistura de ácidos graxos derivada do óleo da amêndoa da macaúba (AGA) e 0,5 g de pó de TA calcinado;
- b) Purga do sistema com $N_{2(g)}$;
- c) Pressurização do sistema a 1 MPa com $N_{2(g)}$;
- d) Reação para obtenção dos hidrocarbonetos por um período de 3 ou 5 ou 6 ou 7 horas, a 350°C e com 700 RPM de agitação.

[0055] Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 5 e 6. Observa-se que a porcentagem de conversão em hidrocarbonetos foi maior quando a reação foi processada em um período de 7 horas.

Exemplo 5: Processo de obtenção de hidrocarbonetos utilizando ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA) e pó de telha de amianto calcinado como catalisador utilizando atmosfera de $N_{2(g)}$ ou $H_{2(g)}$.

[0056] Os resultados dos procedimentos descritos a seguir são utilizados para comparar a obtenção de hidrocarbonetos em atmosferas de $N_{2(g)}$ e $H_{2(g)}$, usando ácido graxo de amêndoa de macaúba (AGA) e pó de telha de amianto calcinado. Os procedimentos foram realizados de acordo com as seguintes etapas:

- a) Adição ao reator de 10 g da mistura de ácidos graxos derivados do óleo da amêndoa da macaúba (AGA) e 0,5 g de pó de TA calcinado;
- b) Purga do sistema com $N_{2(g)}$ ou $H_{2(g)}$;
- c) Pressurização do sistema a 1 MPa com $N_{2(g)}$ ou $H_{2(g)}$;
- d) Reação para obtenção dos hidrocarbonetos por um período de 7 horas a 350°C e com 700 RPM de agitação.

[0057] Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 7 e 8. Observa-se que o uso de $H_{2(g)}$ é também viável na reação proposta com pó de TA como catalisador. Os dados da Figura 7 mostram que não há diferenças

significativas na quantidade de hidrocarbonetos gerados sob as mesmas condições de reação ao se utilizar $H_{2(g)}$ ou $N_{2(g)}$.

Exemplo 6: Processo de obtenção de hidrocarbonetos utilizando ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA) e pó de telha de amianto calcinado como catalisador à pressão atmosférica e à pressão de 1 MPa, ambas utilizando atmosfera de $N_{2(g)}$.

[0058] Os resultados dos procedimentos realizados a seguir são utilizados para comparar a obtenção de hidrocarbonetos utilizando ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA) e pó de telha de amianto calcinado como catalisador, à pressão atmosférica ou à pressão de 1 MPa, ambas utilizando atmosfera de $N_{2(g)}$. Os processos foram realizados de acordo com as seguintes etapas:

- a) Adição ao reator de 10 g da mistura de ácidos graxos derivados do óleo da amêndoa da macaúba (AGA) e 0,5 g de pó de TA calcinado;
- b) Purga do sistema com $N_{2(g)}$;
- c) Pressurização do sistema a 1 MPa com $N_{2(g)}$ ou reação à pressão atmosférica;
- d) Reação para obtenção dos hidrocarbonetos por um período de 7 horas a $350^{\circ}C$ e com 700 RPM de agitação.

[0059] Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 9 e 10. Observa-se que a reação pode ser conduzida em diferentes pressões, apresentando conversões significativas em ambos os casos, conforme indica a redução do sinal referente a hidrogênio alfa-carbonílico nos espectros de RMN de 1H dos produtos de desoxigenação com AGA quando comparado a esta matéria-prima. Entretanto, os resultados obtidos por IVm, conforme Figura 8, mostram melhor conversão a hidrocarbonetos com o aumento da pressão, indicando favorecimento cinético da reação sob maiores pressões.

Exemplo 7: Processo de obtenção de hidrocarbonetos utilizando ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA) com ou sem catalisador.

[0060] Os resultados dos procedimentos realizados a seguir são utilizados para comparar a obtenção de hidrocarbonetos utilizando ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA) com catalisador (pó de telha de amianto calcinado) ou sem catalisador. Os processos foram realizados de acordo com as seguintes etapas:

a) Adição ao reator de 10 g da mistura de ácidos graxos derivados do óleo da amêndoa da macaúba (AGA) e 0,5 g de pó de TA calcinado ou sem adição do catalisador;

b) Purga do sistema com $N_{2(g)}$;

c) Pressurização do sistema a 1 MPa com $N_{2(g)}$;

d) Reação para obtenção dos hidrocarbonetos por um período de 7 horas a 350°C e com 700 RPM de agitação.

[0061] Os resultados podem ser visualizados na Figura 11. Observa-se a eficiência do catalisador TA para produção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, tendo em vista o aumento significativo na conversão quando a reação foi conduzida em sua presença em detrimento da reação conduzida sob as mesmas condições, porém na ausência de catalisador.

Exemplo 8: Comparação dos hidrocarbonetos utilizando ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA) com diferentes catalisadores residuais da construção civil (pó de telha de amianto, de cimento, de concreto e de crisotila calcinados).

[0062] Os resultados dos procedimentos realizados a seguir são utilizados para comparar a obtenção de hidrocarbonetos utilizando ácido graxo da amêndoa da macaúba (AGA) com diferentes catalisadores residuais da construção civil (pó de telha de amianto, de cimento, de concreto e de

crisotila calcinados). Os processos foram realizados de acordo com as seguintes etapas:

a) Adição ao reator de 10 g da mistura de ácidos graxos derivados do óleo da amêndoa da macaúba (AGA) e 0,5 g de pó de TA ou CI ou CO ou CR calcinados, ou não acrescentando catalisador (caso do Branco);

b) Purga do sistema com $N_{2(g)}$;

c) Pressurização do sistema a 1 MPa com $N_{2(g)}$;

d) Reação para obtenção dos hidrocarbonetos por um período de 7 horas a 350°C e com 700 RPM de agitação.

[0063] Os resultados podem ser visualizados na Figura 12, em que também se reportou o grau de desoxigenação na reação sem catalisador (branco). Pode-se observar que os graus de desoxigenação de AGA utilizando TA e CI foram similares (97% e 93%). Nas reações com AGA catalisado por CR e na ausência de catalisador os resultados também foram próximos (71% e 67%). Estes resultados indicam que a crisotila não apresenta ou apresenta mínima atividade catalítica para desoxigenação de materiais graxos, sendo os hidrocarbonetos formados na reação com este material provavelmente decorrentes de craqueamento térmico, assim como ocorreu no Branco (produto de reação na ausência de catalisador). Os resultados obtidos com TA e CI sugerem que o componente com atividade catalítica significativa na telha de amianto é derivado do cimento, isto é, são os óxidos alcalinos, já que estes compõem o cimento e, por conseguinte, maior parte da telha de amianto, justificando os resultados. Assim, a presença de crisotila em TA não prejudicou a conversão dos ácidos graxos da amêndoa da macaúba em hidrocarbonetos, sendo dispensável a etapa de separação do mesmo, o que acarretaria em aumento de custos para o processo.

[0064] O resultado da desoxigenação com CO (87%) corrobora com a atividade catalítica obtida com cimento, seu componente majoritário, e

indica potencial de uso também deste rejeito comum da construção civil como precursor catalítico para remoção de oxigênio de matérias-primas graxas, mesmo sem qualquer etapa prévia de tratamento do material para remoção de possíveis interferentes.

Exemplo 9: Caracterização por GC-MS dos produtos obtidos das reações com óleo de soja (OSJ) utilizando catalisador telha de amianto (TA) calcinado e óleo hidrolisado da amêndoa da macaúba (AGA) utilizando catalisadores cimento (CI) ou crisotila (CR) ou concreto (CO) ou telha de amianto (TA) ou na ausência de catalisador (branco).

[0065] As condições apresentadas abaixo são usadas para caracterizar as espécies resultantes de reações de 7 horas, tendo em vista as melhores conversões neste tempo, em diferentes condições particulares de síntese.

[0066] Os produtos caracterizados foram obtidos nas seguintes condições:

Produto A- Pressão de 1 MPa de $N_{2(g)}$; ausência de catalisador;

Produto B- Pressão de 1 MPa de $N_{2(g)}$; proporção 20:1 m/m de AGA e pó de CO calcinado;

Produto C- Pressão de 1 MPa de $N_{2(g)}$; proporção 20:1 m/m de AGA e pó de CR calcinado;

Produto D- Pressão de 1 MPa de $N_{2(g)}$; proporção 20:1 m/m de AGA e pó de CI calcinado;

Produto E- Pressão de 1 MPa de $H_{2(g)}$; proporção 20:1 m/m de AGA e pó de TA calcinado;

Produto F- Pressão de 1 MPa de $N_{2(g)}$; proporção 20:1 m/m de AGA e pó de TA calcinado;

Produto G- Pressão de 1 MPa de $N_{2(g)}$; proporção 20:1 m/m de OSJ e pó de TA calcinado.

Produto H- Pressão atmosférica de $N_{2(g)}$; proporção 20:1 m/m de AGA e pó de TA calcinado.

[0067] Os teores de hidrocarbonetos obtidos por quantificação utilizando IVm foram normalizados para comparação e agrupados por diferentes critérios: teor de saturados *versus* insaturados; teor de cíclicos *versus* lineares *versus* acíclicos ramificados; teor de biogasolina automotiva (C5 a C10) *versus* bioquerosene de aviação (C9 a C15) *versus* diesel verde (C10 a C25).

[0068] Os resultados obtidos podem ser visualizados através das Figuras 13 e 14.

[0069] Com base na Figura 13, observa-se que em todos os casos predominaram hidrocarbonetos de cadeia linear e saturada. Já os hidrocarbonetos cíclicos, que podem conter cadeias laterais ou não, ocorreram de forma mais significativa nos produtos de reação com TA, especialmente em atmosfera de N₂. Verificou-se que o aumento da pressão favoreceu a formação de hidrocarbonetos saturados.

[0070] Comparando os produtos de AGA obtidos em diferentes atmosferas, observou-se que o teor de cíclicos da reação com N₂ foi duas vezes superior (6%) ao observado na reação em H₂, enquanto apenas nesta atmosfera verificou-se formação de ramificados, embora em baixo teor (1%). Aromáticos também não foram detectados nestes dois produtos, tendo ocorrido apenas nos casos em que se partiu OSJ e na catálise com crisotila (CR), ambos com 4%.

[0071] Comparando os resultados de OSJ e AGA catalisados por TA, casos em que somente a matéria-prima foi alterada, observou-se que menor teor de saturação favoreceu a obtenção de hidrocarbonetos aromáticos. Houve maior formação de produtos de isomerização utilizando óleo de soja comercial (OSJ), que tem 83% de ácidos graxos insaturados.

[0072] A Figura 13 mostra ainda que os insaturados ocorreram de forma mais expressiva na reação de AGA com TA em atmosfera de N₂, seguido pela reação em condição análoga com H₂.

[0073] Comparando os componentes do branco com a reação análoga catalisada por TA, verificou-se que o uso de telha de amianto como precursor catalítico aumentou o teor de hidrocarbonetos cíclicos e de insaturados. Houve maior teor de hidrocarbonetos saturados de baixa massa molecular no produto de OSJ, com destaque à biogasolina (Figura 14), quando comparado à reação com AGA.

[0074] Ainda na Figura 14, pode-se verificar que em todos os casos houve predominância da fração correspondente a diesel verde seguido por BioQAv, à exceção do produto da reação com AGA e cimento, no qual houve formação majoritária de hidrocarbonetos mais leves, componentes do BioQAv. O maior percentual deste combustível, entretanto, foi obtido mediante desoxigenação de AGA catalisada por concreto (88% dos hidrocarbonetos líquidos totais). A comparação dos resultados referentes aos produtos obtidos em diferentes atmosferas indicou favorecimento na formação de leves com uso de pressão de N₂, já que em H₂ o teor de biogasolina foi significativamente inferior. Os produtos líquidos da reação com AGA em atmosfera de H₂ e de AGA catalisado por pó de CR calcinado podem ser quase integralmente aproveitados para composição de diesel verde (97% e 93%, respectivamente).

[0075] Ressalta-se que a soma de percentuais das frações de combustíveis em cada produto não será 100% devido à ocorrência de cadeias com mesmo número de carbonos em repetidas frações, sendo, portanto, contabilizadas mais de uma vez. Exemplo: Hidrocarbonetos com 10 átomos de carbono podem estar nas frações gasolina automotiva, querosene de aviação e diesel, assim como um C15 pode estar presente tanto na fração correspondente ao querosene de aviação quanto no diesel verde.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, caracterizado por compreender as etapas a seguir:

- a. Moer telha de amianto, e/ou do concreto e/ou da crisotila até obtenção de pó ou granulado;
- b. Calcinar o pó da telha de amianto obtido em “a” entre 10 minutos a 20 horas, à temperatura de 300 a 1200°C, sob atmosfera não redutora;
- c. Adicionar a um reator a massa desejada de matéria-prima graxa, pura ou em mistura, e catalisador de telha de amianto, e/ou concreto e/ou crisotila calcinada, obtido em “b”, na proporção entre 2:1 a 60:1 m/m, de matéria-prima em relação ao catalisador calcinado;
- d. Purgar o sistema obtido em “c” com um gás ou mistura de gases não oxidantes;
- e. Pressurização ou não do sistema à pressão entre 0,05 a 20 MPa;
- f. Aquecer o sistema obtido em “d” entre 150 e 750°C, durante o tempo reacional entre 10 minutos e 24 horas, na presença ou ausência de agitação;
- g. Filtrar e/ou centrifugar o produto obtido em “e”;
- h. Refinar ou não os produtos obtidos em “g”.

2. Processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, de acordo com a reivindicação 1, etapa a, caracterizado pela moagem ser através de moinho.

3. Processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, de acordo com a reivindicação 1, etapa b, caracterizado pela calcinação ser entre 20 minutos e 5 horas.

4. Processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, de acordo com a reivindicação 1, etapa b, caracterizado pela temperatura de calcinação ser entre 600 e 1000°C.

5. Processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, de acordo com a reivindicação 1, etapa c, caracterizado pela matéria-prima graxa, pura ou em mistura ser selecionada do grupo compreendendo materiais graxos diversos, de origem renovável, sintética e/ou fóssil, na forma de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres, monoésteres e/ou suas misturas em diferentes proporções; incluindo óleos e graxas degradados de elevada acidez, com tratamento preliminar ou não, como óleos brutos, refinados, esterificados/transesterificados e/ou hidrolisados de matérias-primas que incluem soja, girassol, pinhão-manso, macaúba, palma, crambe, mamona, colza, coco, buriti, pequi, milho, camelina, canola, algodão, amendoim, algas, microalgas, sebo bovino ou suíno, peixe, gordura de frango, óleos residuais.

6. Processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, de acordo com a reivindicação 1, etapa d, caracterizado pelo gás ou mistura de gases não oxidantes compreender nitrogênio, hidrogênio ou mistura de N₂/H₂, preferencialmente, nitrogênio (N₂).

7. Processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, de acordo com a reivindicação 1, etapa e, caracterizado pelo sistema ser pressurizado entre 0,09 e 9 MPa.

8. Processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, de acordo com a reivindicação 1, etapa f, caracterizado pelo aquecimento ser entre 200 a 550°C.

9. Processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos, de acordo com a reivindicação 1, etapa e, caracterizado pelo tempo reacional ser entre 1 e 15 horas.

FIGURAS

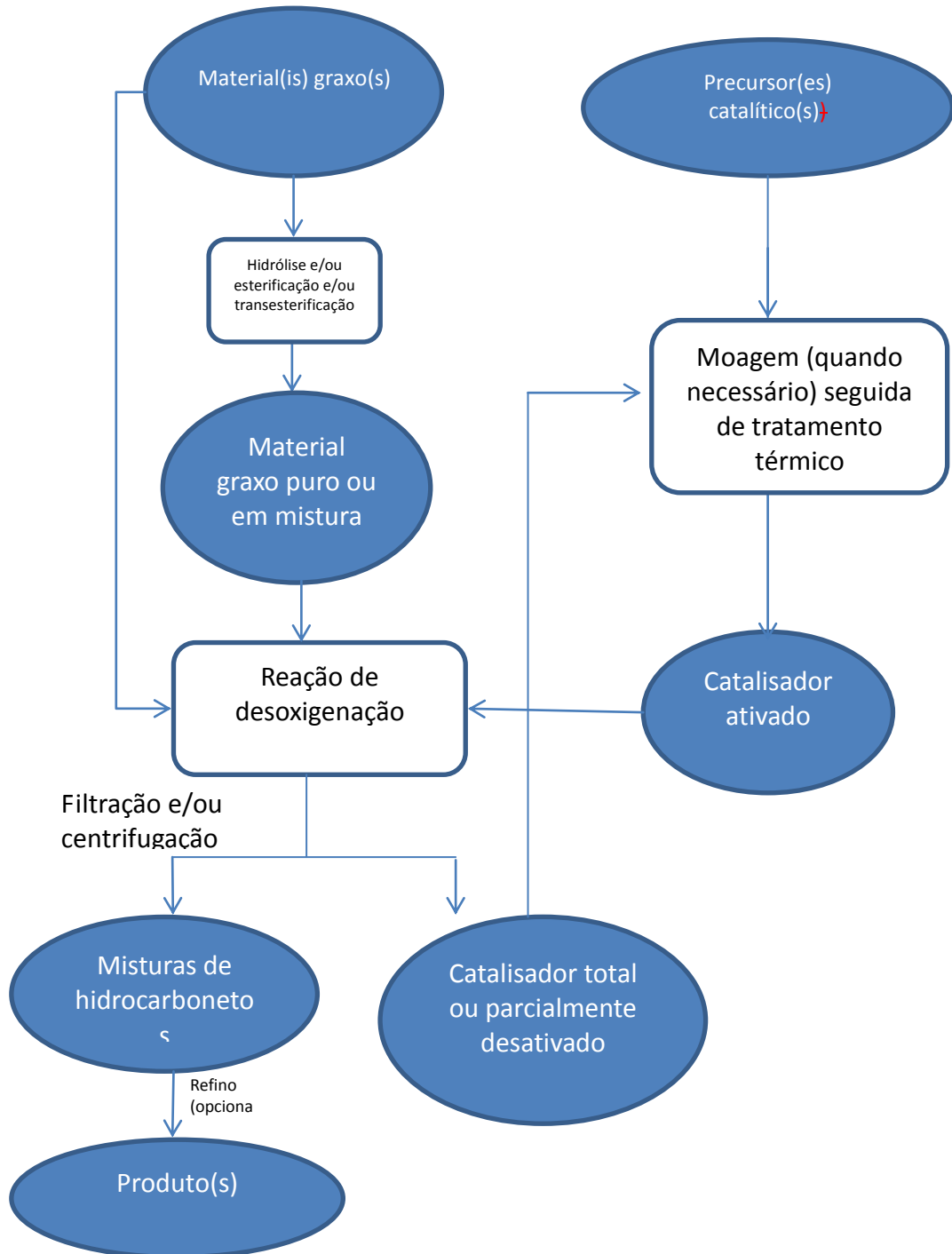


Figura 1

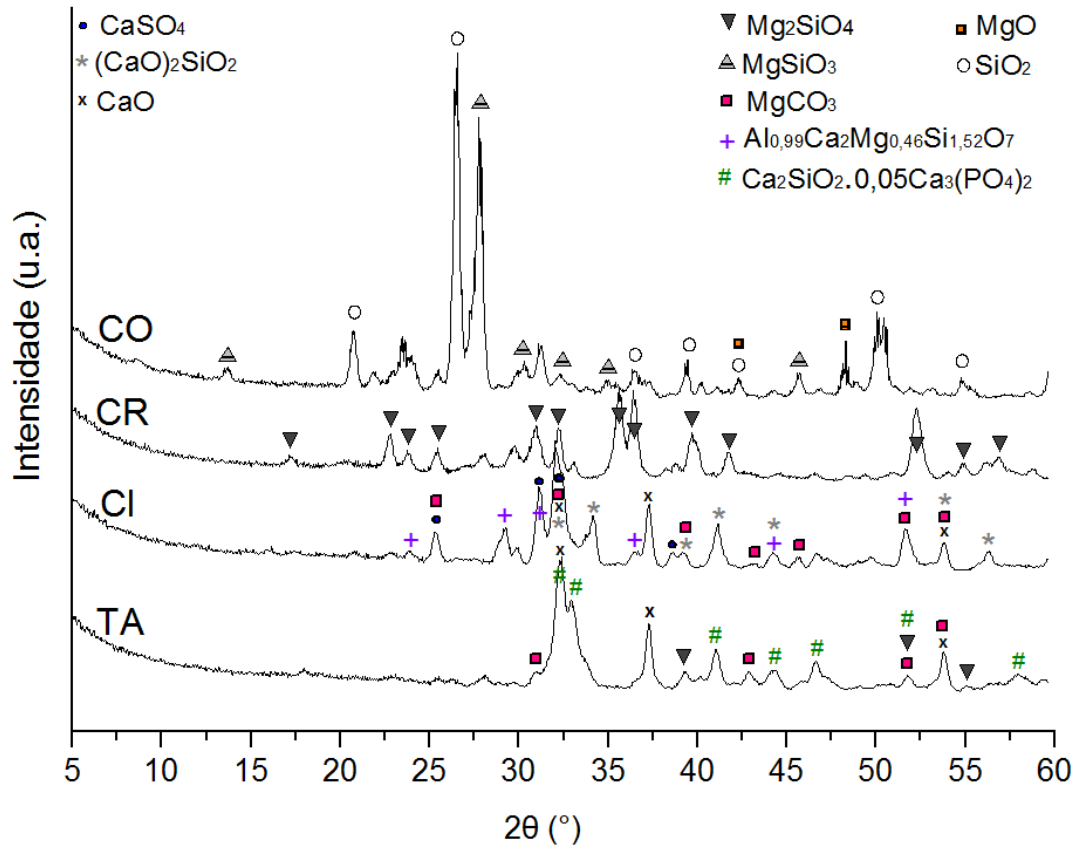


Figura 2

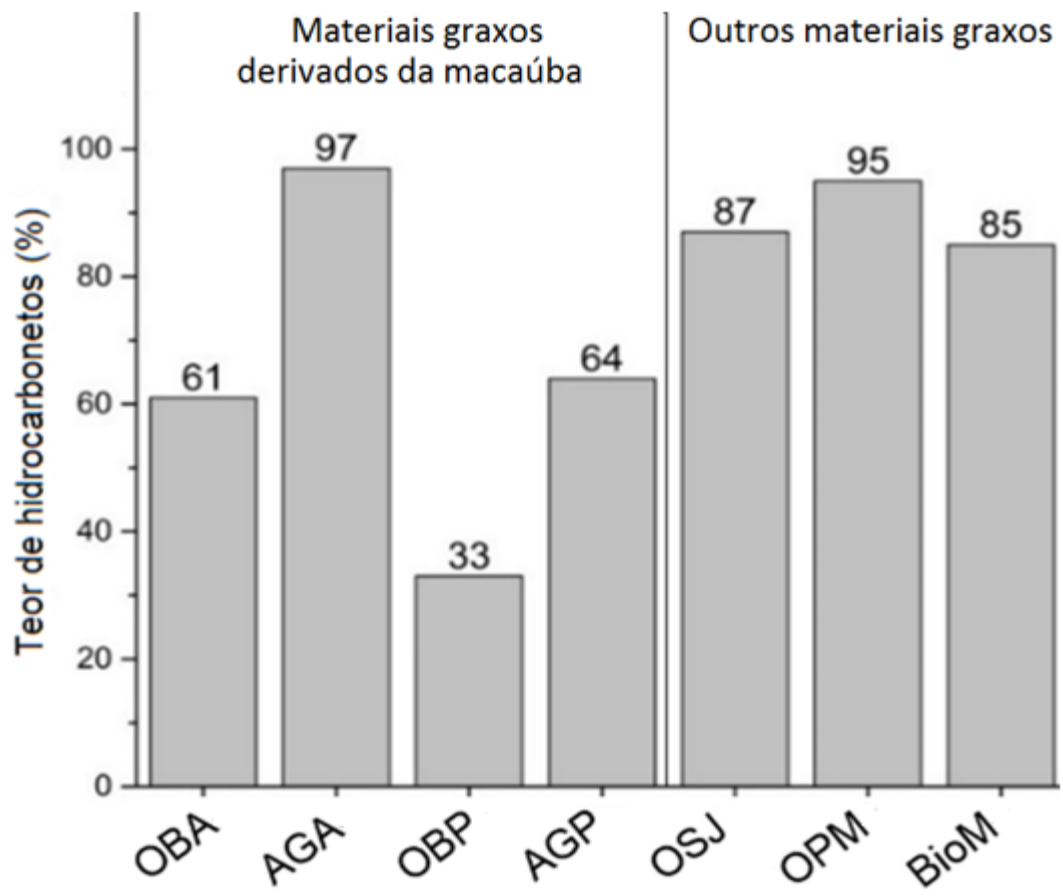


Figura 3

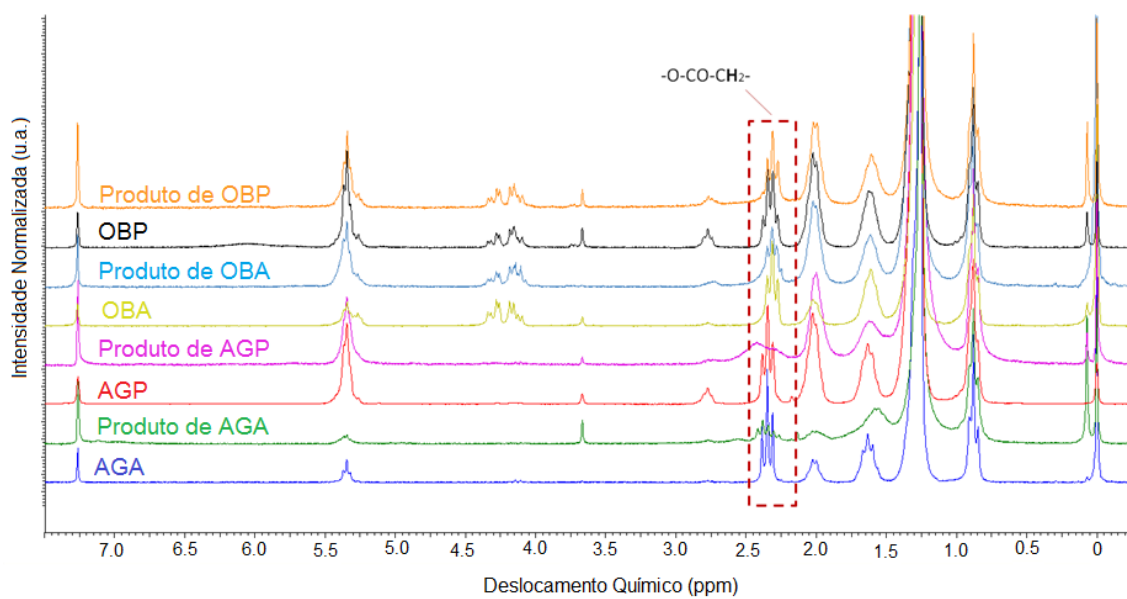


Figura 4

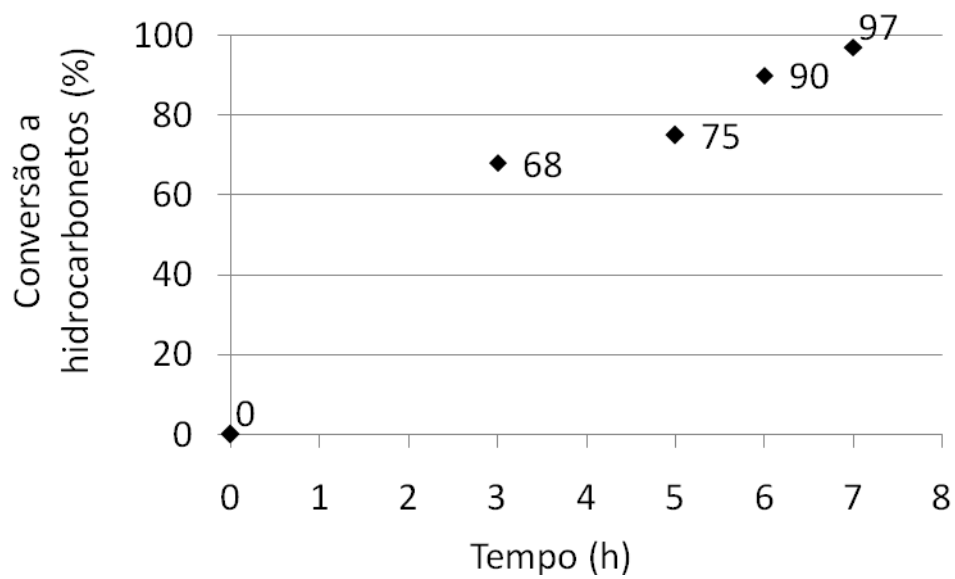


Figura 5

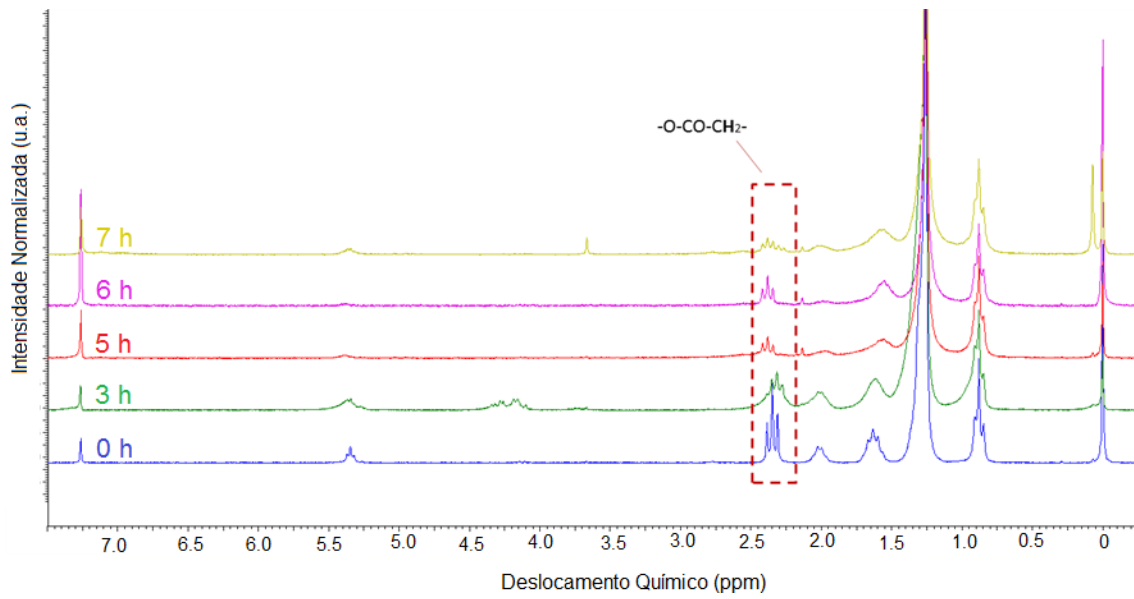


Figura 6

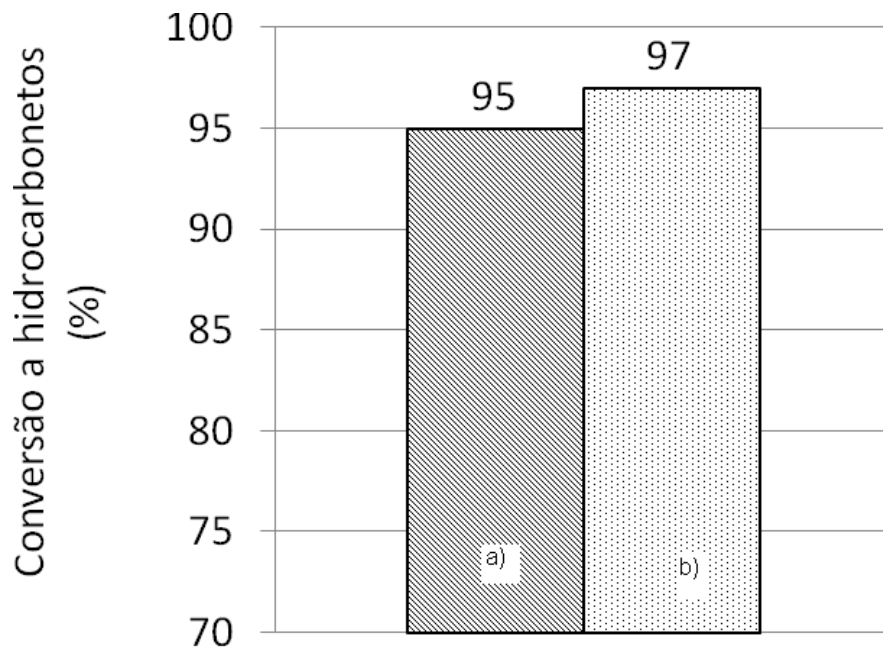


Figura 7

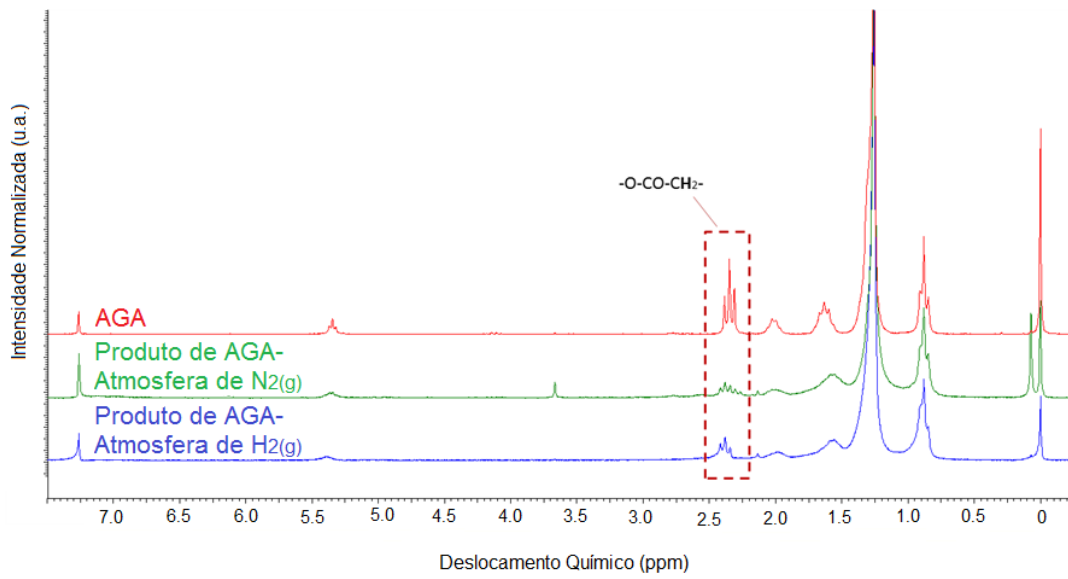


Figura 8

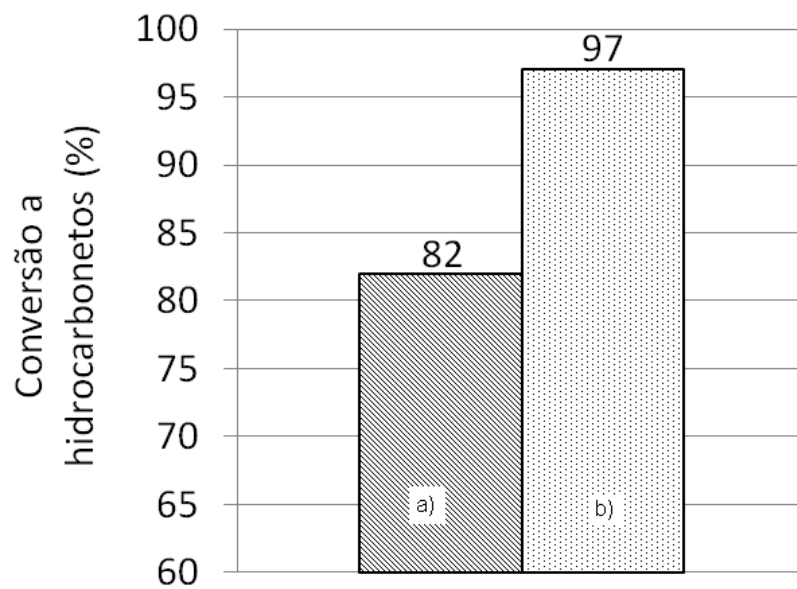


Figura 9

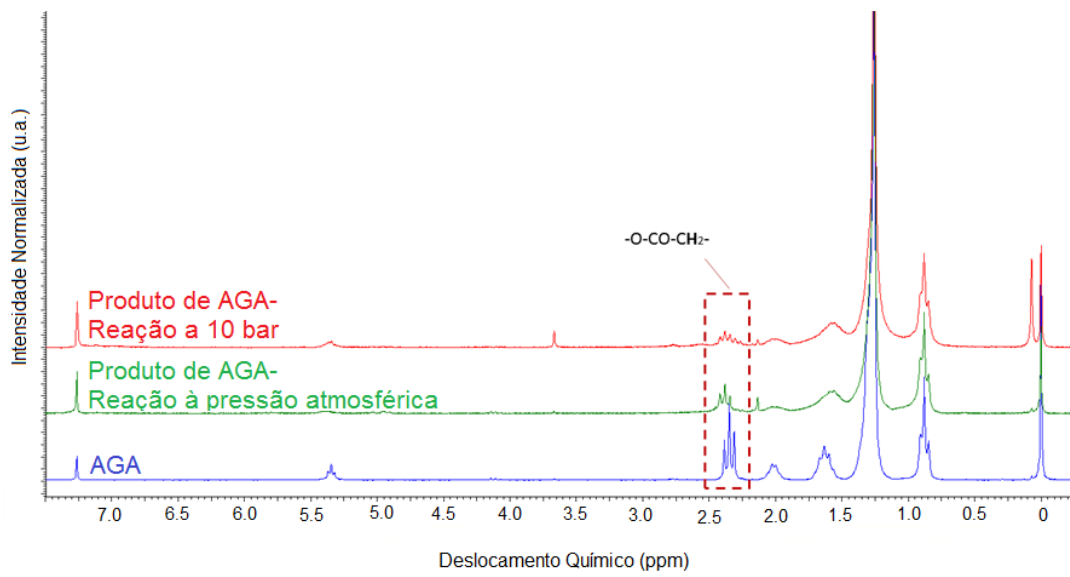


Figura 10

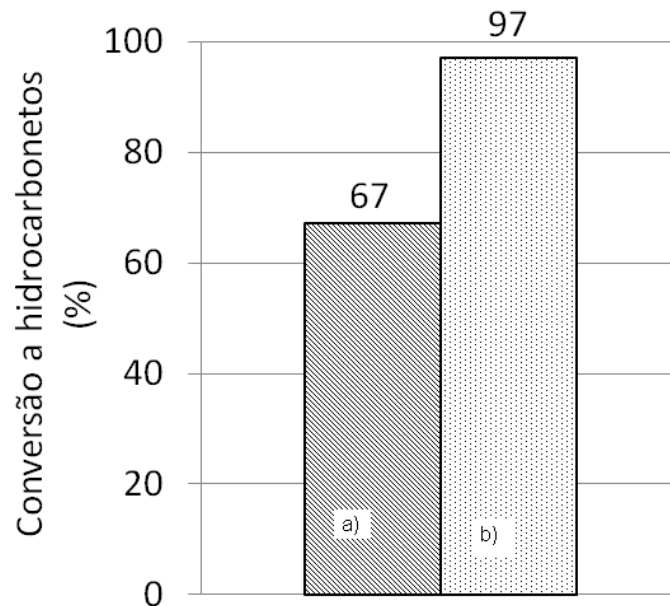


Figura 11

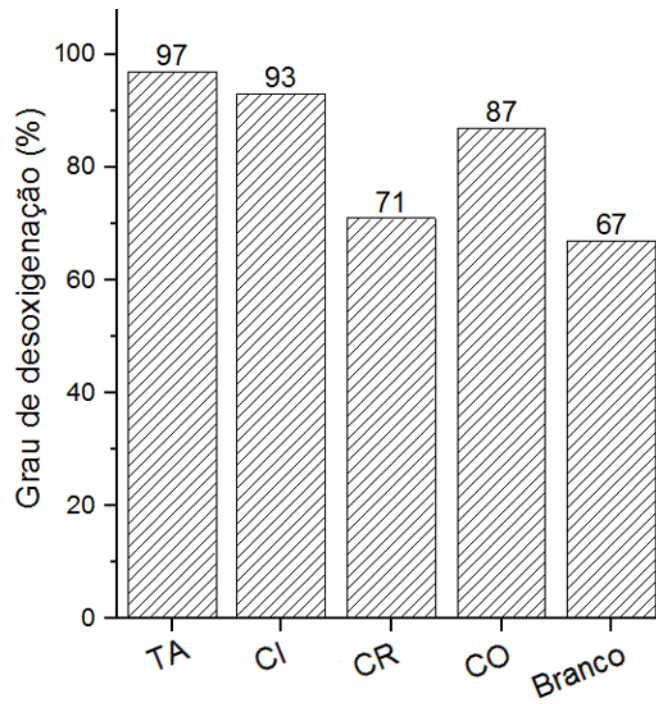


Figura 12

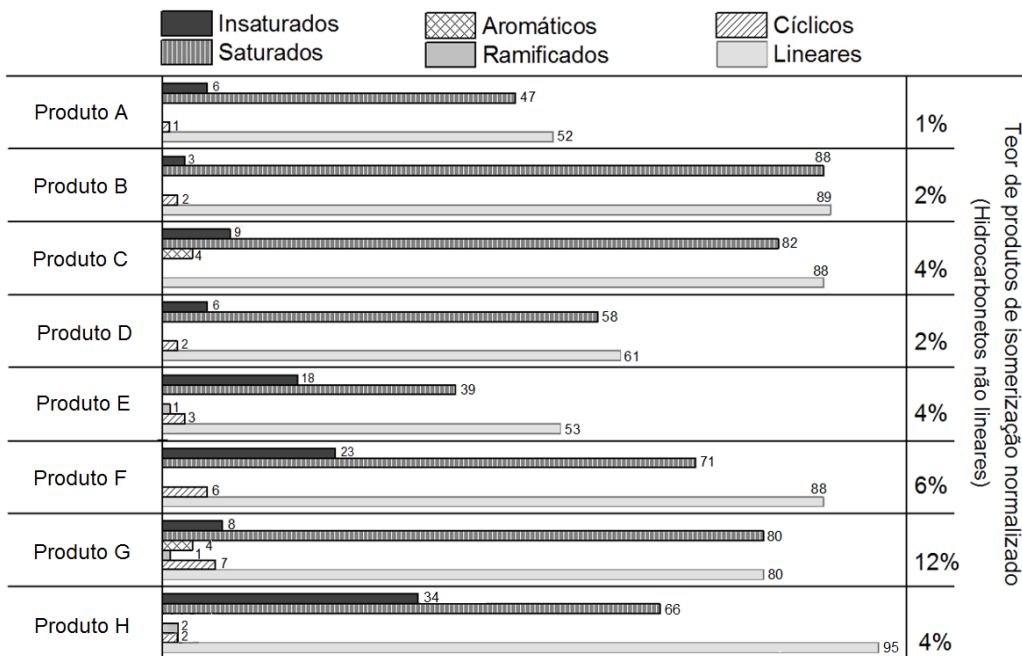


Figura 13

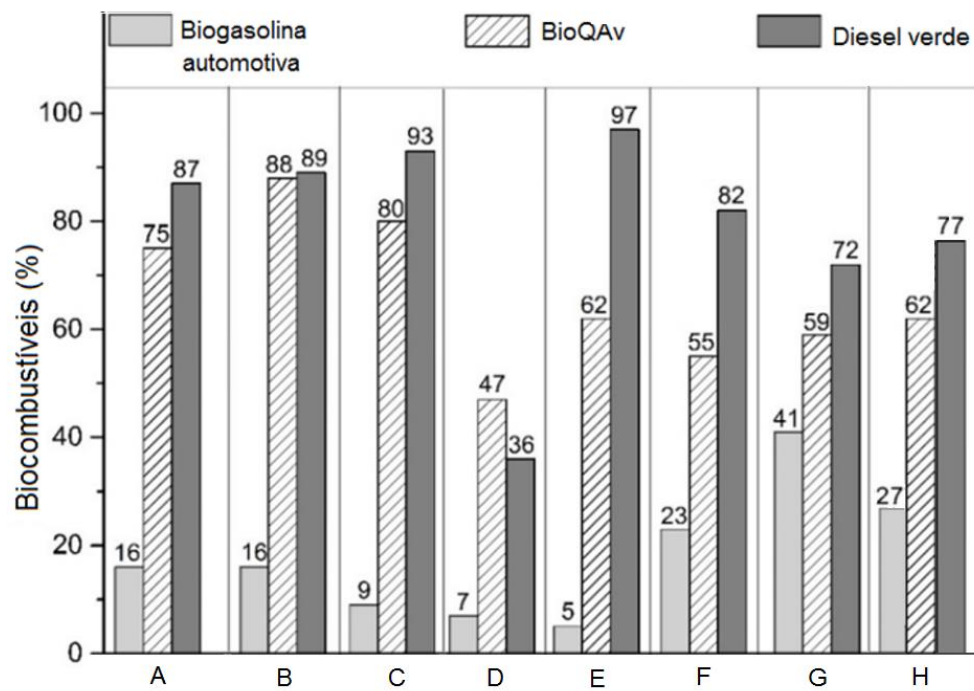


Figura 14