

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) BR 10 2013 001899-6 A2



(22) Data de Depósito: 25/01/2013

(43) Data da Publicação: 09/06/2015  
(RPI 2318)

**(54) Título:** MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS POLIMÉRICOS

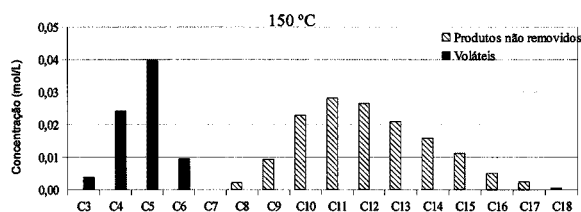
**(51) Int.Cl.:** C07C67/347; C07C6/04; C07C5/22; C07C5/23; C07C5/27

**(52) CPC:** C07C67/347; C07C6/04; C07C5/22; C07C5/2206; C07C5/23; C07C5/2702; C07C2531/18

**(73) Titular(es):** Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**(72) Inventor(es):** Henri Stephan Schrekker, Leonildo Alves Ferreira

**(57) Resumo:** MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS POLIMÉRICOS. O presente invento refere-se a um método para produção de olefinas leves em um processo contínuo, envolvendo reações de isomerização e metátese em tandem de olefinas de maior peso molecular, incluindo óleos vegetais e poliolefinas. A aplicação de reações de isomerização e metátese em um sistema em tandem possibilita a produção de olefinas de baixo peso molecular a partir de olefinas de maior peso molecular, incluindo áquelas provenientes de fontes renováveis (óleos vegetais) e resíduos de hidrocarbonetos poliméricos (poliolefinas/termoplásticos).



## **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS POLIMÉRICOS

### **Campo da invenção**

5 O presente invento refere-se a um método para produção de olefinas leves em um processo contínuo, envolvendo reações de isomerização e metátese em tandem de olefinas de maior peso molecular, incluindo óleos vegetais e poliolefinas. A aplicação de reações de isomerização e metátese em um sistema em tandem possibilita a produção de olefinas de baixo peso  
10 molecular a partir de olefinas de maior peso molecular, incluindo àquelas provenientes de fontes renováveis (óleos vegetais) e resíduos de hidrocarbonetos poliméricos (poliolefinas/termoplásticos).

### **Estado da técnica**

Olefinas são principalmente obtidas a partir de componentes do petróleo  
15 via craqueamento ou desidrogenação de alcanos. Devido a escassez no futuro e aos prejuízos ambientais relacionados ao petróleo é crescente a busca pela substituição de produtos derivados de origem fóssil por matérias-primas provenientes de fontes renováveis ou resíduos. A utilização destes materiais contribui para o desenvolvimento das biorrefinarias. Este invento apresenta  
20 uma tecnologia para a produção de olefinas leves em um processo contínuo, envolvendo reações de isomerização e metátese em tandem de olefinas de maior peso molecular, incluindo óleos vegetais e poliolefinas. Olefinas de maior peso molecular sofrem reações de isomerização e metátese em tandem, diminuindo gradativamente o peso molecular dos produtos formados. A  
25 remoção dos produtos mais voláteis desloca o equilíbrio da reação, favorecendo a obtenção de olefinas de baixo peso molecular.

O diferencial do presente invento é a remoção contínua dos produtos voláteis, proporcionando a obtenção das olefinas em alto rendimento num processo contínuo de isomerização e metátese em tandem, utilizando  
30 preferencialmente líquidos iônicos como solventes. Além disto, o processo

permite a utilização de óleos vegetais (fonte renovável) e poliolefinas (resíduos), contribuindo para o desenvolvimento das biorrefinarias.

A aplicação de reações de isomerização e metátese em um sistema em tandem possibilita a produção de olefinas de baixo peso molecular a partir de olefinas de maior peso molecular, conforme demonstrado no esquema 1, incluindo aquelas provenientes de fontes renováveis (óleos vegetais) e resíduos (poliolefinas/termoplásticos).

Alguns documentos relatam a produção de olefinas através de reações de isomerização ou metátese e utilizando recursos renováveis e/ou algum tipo de resíduo, conforme destacamos a seguir:

Documento PI0700207-6 A2 – 24/01/2007 – “Processo para a coprodução de olefinas e diésteres ou diácidos partindo de gorduras insaturadas”. Este invento relata sobre a utilização de reações de metátese para a produção de olefinas e diésteres ou diácidos partindo de gorduras insaturadas, sem o envolvimento de isomerização.

Documento PI0700205-0 A2 – 24/01/2007 – “Processo para coprodução de olefinas e diésteres ou diácidos pela homometátese de gorduras insaturadas em líquidos iônicos não aquosos”. Este invento relata sobre a utilização de reações de metátese para a produção de uma mistura de olefinas, diésteres e diácidos partindo de gorduras insaturadas, sem o envolvimento de isomerização.

Documento PI0615267-8 A2 – 21/08/2006 – “Remoção de butano em processos de aumento de nível de C4”. O presente invento não utiliza um processo simultâneo de metátese e de isomerização.

Documento PI0613242-1 A2 – 02/06/2006 – “Processo para preparar uma olefina com funcionalidade em  $\alpha,\omega$  e uma  $\alpha$ -olefina co-produto”. Trata-se de um processo de metátese, sem o envolvimento de uma isomerização.

Documento PI0505181-9 A2 – 23/11/2005 – “Processo para coprodução de olefinas e ésteres por etenólise de gorduras insaturadas em líquidos iônicos não-aquosos”. Este invento relata sobre a utilização de reações de metátese

para a produção de olefinas e diésteres ou diácidos partindo de gorduras insaturadas, sem o envolvimento de isomerização.

Documento PI0406756-8 A – 13/01/2004 – “Método para fabricação de agentes químicos industriais”. Nesta patente é descrito um processo enzimático para a isomerização de ácido linolêico (e ésteres derivados) 18:2  $\Delta$ 9,12 no análogo conjugado 18:2  $\Delta$ 9,11 e um processo de metátese em sequência. Não ao mesmo tempo como no nosso invento e sem a remoção dos voláteis.

Documento US2011294971 (A1) – 01/12/2011 – “Telechelic Olefin Metathesis Polymers from Renewable Feedstocks”. Este invento relata sobre a preparação de polímeros, utilizando a reação de metátese.

Documento DE102009017498 (A1) – 28/10/2010 – “Use of a catalyst composition for olefin metathesis in the gas phase, comprising a porous inorganic carrier coated with an ionic liquid, where a homogeneous catalyst system for the olefin metathesis is present dissolved in the ionic liquid”. Preparação de um catalisador de metátese para reações na fase gasosa, sem o envolvimento de isomerização.

Documento US2010069589 (A1) — 18/03/2010 – “Production of polypropylene from renewable resources” Este invento relata o processo de Fischer-Tropsch para a obtenção de propileno renovável e a sua respectiva polimerização.

Documento US2009264672 (A1) – 22/10/2009 – “Methods of making organic compounds by metathesis”. Este invento relata sobre a utilização de reações de metátese para a produção de olefinas e compostos orgânicos bifuncionalizados partindo de gorduras/óleos insaturados, sem o envolvimento de isomerização.

Documento WO2008132962 (A1) – 06/11/2008 – “Olefin metathesis catalyst and process for producing olefin reaction product through metathesis reaction with the same”. Preparação de um catalisador de metátese para a transformação de olefinas, sem o envolvimento de isomerização.

Documento US2008229654 (A1) – 25/09/2008 – “Fuel Composition”. Trata-se de um processo de degradação térmica de ácidos graxos e de uma reação dos seus produtos com olefinas para a preparação de combustíveis.

Documento WO2008041992 (A1) – 10/04/2008 – “Production of olefins from biorenewable feedstocks”. Este invento relata sobre um processo de craqueamento para a obtenção de olefinas.

Documento US2006252951 (A1) – 09/11/2006 – “Process for Continuous Ringclosing Metathesis in Compressed Carbondioxide”. O presente invento relata sobre um processo de fechamento de ciclo por metátese.

O diferencial do presente pedido é a utilização da reação de isomerização contínua em combinação com o processo de metátese para a obtenção de olefinas renováveis com diferentes pesos moleculares, realizando a remoção das olefinas mais leves. A isomerização é utilizada para mudar a posição da ligação dupla. Não foi encontrada, até o presente momento, no estado da arte e da técnica, nenhuma descrição de processo com estas características.

### **Sumário da invenção**

Atualmente olefinas são principalmente obtidas a partir de componentes do petróleo via craqueamento ou desidrogenação de hidrocarbonetos. Neste contexto, é crescente a busca pela substituição de produtos derivados de origem fóssil por matérias-primas provenientes de fontes renováveis ou resíduos. A utilização destes materiais pode constituir uma alternativa para a substituição de produtos petroquímicos, contribuindo para o desenvolvimento das biorrefinarias.

O presente invento proporciona uma alternativa para a obtenção de insumos químicos (olefinas), utilizando fontes renováveis, como óleos vegetais e resíduos, como poliolefinas.

Olefinas são matérias-primas básicas da indústria petroquímica, sendo os precursores para a produção de uma ampla gama de materiais de grande importância social e econômica. A possibilidade de se obter de forma eficiente olefinas derivadas de matérias-primas provenientes de fontes renováveis ou resíduos apresenta um potencial de impacto nas economias locais e até mesmo globais, sendo uma estratégia para o desenvolvimento de biorrefinarias.

### **Descrição detalhada da invenção**

A invenção ora proposta compreende um processo de obtenção de olefinas através de reações em Tandem de isomerização e metátese, utilizando como substrato olefinas de origem sintética ou fontes renováveis e resíduos de hidrocarbonetos poliméricos. O processo ora descrito pode ser realizado tanto em sistemas abertos ou fechados. A utilização de um sistema fechado permite a captura dos produtos voláteis ou que são volatilizados nas condições experimentais. No sistema aberto tais produtos são liberados para fora do sistema. A utilização do sistema aberto ou fechado fica a critério do usuário.

10 Ambos os sistemas, aberto e fechado, compreendem o uso de:

- a) uma olefina na concentração de  $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- b) solvente orgânico, a saber, tolueno, xilenos, clorobenzeno ou quaisquer outros solventes com ponto de ebulição alto e que dissolvam o catalisador e o substrato;
- 15 c) faixa de temperatura de 50 a 150 °C da reação;
- d) tempo de reação de 3 a 24 h
- e) catalisadores de Grubbs de primeira **G1** e segunda geração **G2**, Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG2** utilizados na concentração de  $0,00032 \text{ mol.L}^{-1}$  (catalisadores de metátese) e catalisador de isomerização carbonilcloroidretotris-(trifenilfosfina)rutênio(II) **[RuH]** utilizado na concentração de 20  $0,00064 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Os componentes do processo pleiteado na presente patente descritos acima, entre as letras (a) e (e), constituem o meio de reação. As concentrações das substâncias utilizadas, tempos de reação e temperaturas de trabalho 25 podem ser modificadas de acordo com a necessidade do usuário, não sendo, portanto, considerados como fatores limitantes à execução do presente invento.

A invenção pode ser mais bem compreendida pelos exemplos não 30 limitativos abaixo descritos. Embora a invenção seja descrita com base em

exemplos, fica entendido que modificações poderão ser introduzidas por técnicos no assunto, permanecendo dentro dos limites do conceito inventivo.

### **Exemplos**

5           **Considerações Gerais:** Todas as manipulações envolvendo solventes e compostos sensíveis a oxigênio e/ou umidade foram realizadas utilizando técnicas padrão em atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio. Seringas, cânulas, frascos tipo Schlenk e demais vidrarias usadas para conter ou transferir os reagentes foram secos em estufa a 120 °C e posteriormente  
10 armazenados em dessecador contendo pérolas de sílica-gel. Reações em sistema fechado foram realizadas em um reator Parr, modelo 4843 com capacidade para 300 ml. Antes de ser usado, o reator foi evacuado com três ciclos de vácuo/argônio.

**Materiais:** Tolueno e 1-octeno foram destilados com sódio/benzofenona  
15 em atmosfera de nitrogênio e armazenados em frascos contendo peneira molecular. Mesitileno (1,3,5-trimetilbenzeno) (pureza  $\geq 99,9\%$ ) foi degaseificado com ciclos de congelamento/descongelamento sob vácuo. Os catalisadores de Grubbs de primeira **G1** e segunda **G2** geração, catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG2** e o catalisador de isomerização  
20 carbonilcloroidretotris-(trifenilfosfina)rutênio(II) **[RuH]** foram usados como recebidos.

**Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas:** As análises de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu QP2010-GCMS equipado  
25 com detector do tipo FID. Foi utilizada uma coluna RTX-5MS de 30 metros com fase estacionária contendo 5% de fenilmetilpolissiloxano.

          O aperfeiçoamento das reações de isomerização/metátese em tandem de 1-octeno resultou na captura de olefinas  $C_3-C_6$  conforme demonstrado na Figura 1.

30    **EXEMPLO 1: Isomerização/Metátese de 1-Octeno em Tandem – Sistema Aberto:** Em um frasco tipo Schlenk conectado a um condensador de refluxo e

um borbulhador foram adicionados 1-octeno (1,0 ml; 6,4 mmol; 1000 equiv.) e mesitileno (50  $\mu$ L; 0,34 mmol) em 10,0 ml de tolueno. O sistema foi pré-aquecido até 50° C. Em seguida, adicionou-se **[RuH]** (12,1 mg; 12,8  $\mu$ mol; 2 equiv.) dissolvido em 5,0 ml de tolueno e depois o catalisador de Hoveyda-  
5 Grubbs de segunda geração **HG2** (5,4 mg; 6,4  $\mu$ mol; 1 equiv.) dissolvido em 5,0 ml de tolueno. A temperatura do banho foi então elevada até a temperatura de interesse e iniciou-se a contagem de tempo. Durante todo período de reação, o sistema foi mantido com um fluxo de argônio. Alíquotas de aproximadamente 1 ml foram retiradas periodicamente, passadas através de  
10 pequenas colunas de pipeta Pasteur de sílica (aproximadamente 3 cm) e em seguida analisadas por GC-MS. Antes de retirar as alíquotas, resfriou-se o sistema até 10° C e imediatamente após a remoção da alíquota continuou-se com o aquecimento do sistema.

Pode-se observar que, embora o perfil de distribuição se mantenha a 50  
15 e 100° C, a concentração dos produtos com número de carbonos menor ou igual a 14 diminui com o aumento da temperatura (Figura 2). Essa observação sugere que devido ao aumento da temperatura os produtos voláteis são removidos, favorecendo que o equilíbrio se desloque para a formação destes. Esta hipótese se baseia devido à manutenção das concentrações relativas  
20 independentemente da temperatura (Figura 3a). Além disso, o aumento do tempo de reação acarreta na diminuição da concentração dos produtos (Figura 3b), porém o efeito da temperatura é mais pronunciado.

**EXEMPLO 2: Isomerização/Metátese de 1-Octeno em Tandem – Sistema Fechado:** Ao reator Parr foram adicionados, em fluxo de argônio e via seringa,  
25 1-octeno (1,0 ml; 6,4 mmol; 1000 equiv.) e mesitileno (50  $\mu$ L; 0,34 mmol) em 10,0 mL de tolueno. O reator foi pré- aquecido até 50° C e em seguida adicionou-se **[RuH]** (12,1 mg; 12,8  $\mu$ mol; 2 equiv.) dissolvido em 5,0 ml de tolueno e em seguida o catalisador de Grubbs de segunda geração **G2** (5,7 mg; 6,4  $\mu$ mol; 1 equiv.) dissolvido em 5,0 ml de tolueno. A temperatura do reator foi  
30 então elevada até a temperatura de interesse e iniciou-se a contagem de tempo. Alíquotas de aproximadamente 1 ml foram retiradas periodicamente, via



cânula, passadas através de pequenas colunas de pipeta Pasteur de sílica (aproximadamente 3 cm) e em seguida analisadas por GC-MS. Antes de retirar as alíquotas, resfriou-se o reator até 10° C e imediatamente após a remoção das alíquotas continuou-se com o aquecimento do sistema. Em reações em  
5 que apenas um catalisador foi utilizado (isomerização ou metátese), o 1-octeno e o mesitileno foram adicionados em 15 ml de tolueno (o volume total de tolueno foi sempre de 20 ml). A agitação foi mantida em 500 rpm.

Para comprovar a teoria de que a remoção dos compostos voláteis desloca a distribuição de produtos para a formação destes, repetiu-se as  
10 reações de isomerização/metátese em tandem em um sistema fechado, impossibilitando a saída dos produtos voláteis. Ao utilizar um sistema fechado conforme demonstrado na Figura 4, obteve-se um comportamento diferente daquele observado com o sistema aberto. Além do perfil de distribuição dos produtos não ter se repetido a 50° C, não houve uma diminuição da  
15 concentração dos produtos formados. Esta observação comprova a teoria de que a remoção dos produtos voláteis desloca o equilíbrio da reação.

Com o intuito de verificar a 150° C o comportamento de ambos catalisadores, testou-se as duas reações em separado. Os resultados são mostrados nas Figuras 5 (isomerização, catalisador [RuH]) e 6 (metátese,  
20 catalisador G2).

Embora o catalisador de isomerização permaneça ativo a 150° C (Figura 5) em um sistema isolado, os resultados da Figura 6 sugerem que a distribuição de produtos observada na Figura 4c pode ser obtida utilizando-se somente o catalisador de Grubbs de segunda geração **G2**, o qual é conhecido  
25 po apresentar atividade catalítica em outras reações, destacando-se a isomerização de olefinas.

**EXEMPLO 3: Isomerização/Metátese de 1-Octeno em Tandem – Sistema com Captura dos Produtos Voláteis:** Em um frasco tipo Schlenk sob fluxo de nitrogênio foram adicionados 1-octeno (1,0 ml; 6,4 mmol; 1000 equiv.) e  
30 mesitileno (50 µL; 0,34 mmol) em 5,0 ml de tolueno, [RuH] (12,1 mg; 12,8 µmol; 2 equiv.) dissolvidos em 10,0 ml de tolueno, quando utilizado, e depois o

catalisador de metátese **G2** ou **HG2** (6,4  $\mu\text{mol}$ ; 1 equiv.) dissolvido em 5,0 ml de tolueno. Conectou-se o Schlenk a outro Schlenk contendo 20 ml de tolueno e imerso em banho de gelo/sal. Após 3 horas de reação, a mistura do Schlenk em aquecimento foi passada através de uma pequena coluna de pipeta  
5 Pasteur de sílica (aproximadamente 3 cm) e em seguida analisadas por GC-MS. Antes, resfriou-se o sistema até 10° C. Os produtos capturados no Schlenk foram analisados por GC-MS.

Realizou-se a isomerização/metátese em tandem de 1-octeno catalisada somente pelo catalisador de Grubbs de segunda geração **G2** a 100° C (Figura  
10 7a) e 150° C (Figura 7b). Apesar de ter sido possível remover uma pequena parte de produtos voláteis em ambas as temperaturas, a quantidade obtida foi muito pequena. Além disso, os resultados obtidos indicam que além da remoção dos produtos voláteis não ter sido eficiente na reação a 100° C, a distribuição de produtos não apresentou o mesmo comportamento das reações  
15 de isomerização e metátese realizadas em sistema aberto (Figura 2b) ou em sistema fechado (Figura 4b). Por outro lado, a 150° C a remoção dos produtos voláteis parece ter sido mais eficiente, porém, a remoção destes resultou na perda do equilíbrio para a contínua formação destes. Entretanto, pode-se observar que os produtos mais pesados (C10-C18) apresentam um perfil de  
20 equilíbrio. Além disso, é importante ressaltar a ausência de produtos na faixa de C6-C9. Estes resultados são um indicativo de que a fração de produtos com menor número de carbonos possui uma maior contribuição para o deslocamento do equilíbrio e que a conversão de produtos mais pesados em produtos mais leves é mais lenta com a remoção dos produtos leves.

25 Utilizou-se os catalisadores de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG2** e o catalisador de isomerização **[RuH]** para realizar as duas transformações (Figura 1). A 100 °C obteve-se uma distribuição de produtos não removidos semelhante àquela obtida com o sistema aberto (Figura 2b). Entretanto, neste sistema a concentração de todos os produtos é maior do que  
30 as observadas no sistema aberto (Figura 2b). Este comportamento pode ser devido à ausência de um fluxo de argônio no sistema com captura dos voláteis,

o qual ajudaria na remoção dos produtos voláteis formados. Além disso, a concentração de produtos voláteis capturada foi ainda muito pequena. Com o aumento da temperatura de reação para 150° C, obteve-se um perfil de distribuição característico das reações de isomerização e metátese, com a  
5 distribuição dos produtos não removidos iniciando a partir de C8, mostrando que os produtos mais leves formados foram completamente capturados. Os produtos voláteis capturados, olefinas de C3 a C6, correspondem 35% (em relação ao número de mol) do total de produtos formados.

### **Descrição detalhada das figuras**

10 **Figura 1** - Concentrações de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno a 150° C com remoção dos produtos voláteis utilizando os catalisadores de Grubbs de segunda geração **G2** e o catalisador **[RuH]** para efetuar ambas as reações.

15 **Figura 2** - Distribuição de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1- octeno. 1-Octeno (6,4 mmol); tolueno (20 ml); mesitileno (0,34 mmol); razão molar 1-octeno:HG2:[RuH]= 1000:1:2. (Fig. 2a) 50° C (em mol/L); (Fig. 2b) 100° C (em mol/L).

20 **Figura 3** - Distribuição de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno. (Fig. 3a) 50 e 100° C (concentração relativa após 12 h); (Fig. 3b) diferença de concentração dos produtos obtidos a 50 e 100° C.

**Figura 4** - Concentrações de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno em diferentes temperaturas e após diferentes tempos reacionais. (Fig. 4a) 50° C; (Fig. 4b) 100° C e (Fig. 4c) 150° C.

**Figura 5** - Isomerização de 1-octeno a 150° C utilizando o catalisador **[RuH]**.

25 **Figura 6** - Comparação das concentrações dos produtos obtidos somente com o catalisador de metátese **G2** e pelos catalisadores de isomerização **[RuH]** e de metátese **G2** em tandem de 1- octeno após 3 e 6 horas de reação à 150° C.

30 **Figura 7** - Concentrações de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno em diferentes temperaturas com remoção dos produtos voláteis, utilizando o catalisador **G2** para efetuar ambas as reações; tempo reacional = 3 h. (Fig. 7a) 100° C; (Fig. 7b) 150° C.

### Reivindicações

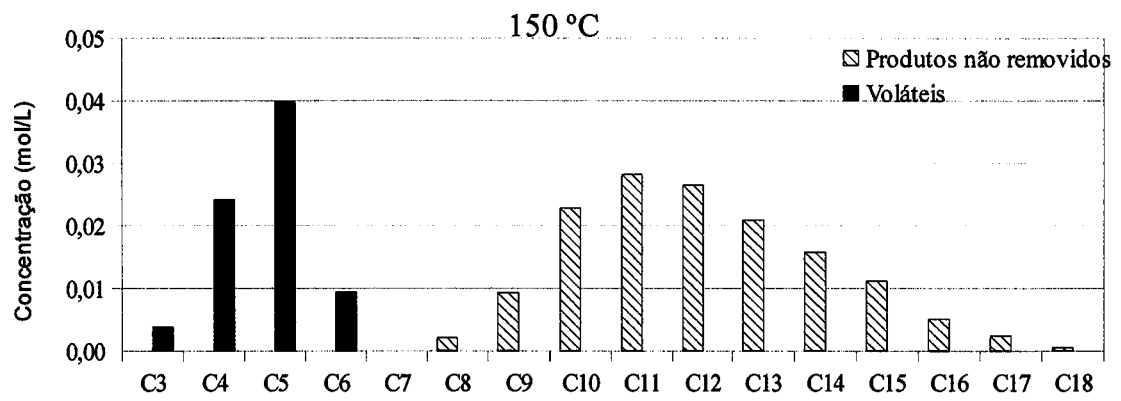
- 1) **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS**  
5 **POLIMÉRICOS, caracterizado** por consistir em um processo em Tandem compreendendo uma sequência de isomerização/metátese de substratos olefínicos realizada em sistemas a) abertos e/ ou b) fechados com ou sem a remoção de produtos voláteis.
- 2) **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E**  
10 **METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS POLIMÉRICOS,** de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado** por pelo sistema compreender o uso de:
- a) olefina;
  - b) solvente orgânico;
  - 15 c) aquecimento;
  - d) tempo de reação sob agitação;
  - e) catalisadores de metátese e catalisador de isomerização.
- 3) **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E**  
20 **METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS POLIMÉRICOS,** de acordo com a reivindicação 2 item a) **caracterizado** por compreender o uso de olefinas provenientes de fontes naturais e/ ou sintéticas ou mesmo de resíduos de hidrocarbonetos poliméricos numa faixa de concentração de  $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 4) **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E**  
25 **METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS POLIMÉRICOS,** de acordo com a reivindicação 2 item b) **caracterizado** por compreender o uso de solvente orgânico de alto ponto de ebulição e que seja capaz de solubilizar a olefina utilizada como substrato e os catalisadores.
- 5) **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E**  
30 **METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS**

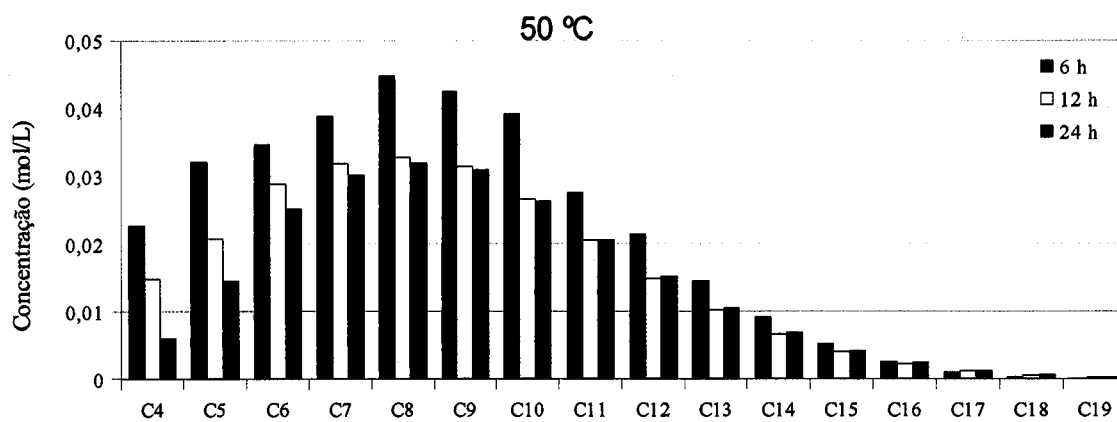
**POLIMÉRICOS**, de acordo com a reivindicação 4 **caracterizado** pelos solventes orgânicos consistirem de tolueno, xilenos, clorobenzeno utilizados de forma pura ou misturados em quaisquer proporções.

6) **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS POLIMÉRICOS**, de acordo com a reivindicação 2 item c) **caracterizado** por compreender uma faixa de temperatura para aquecimento da reação de 50 a 150°C.

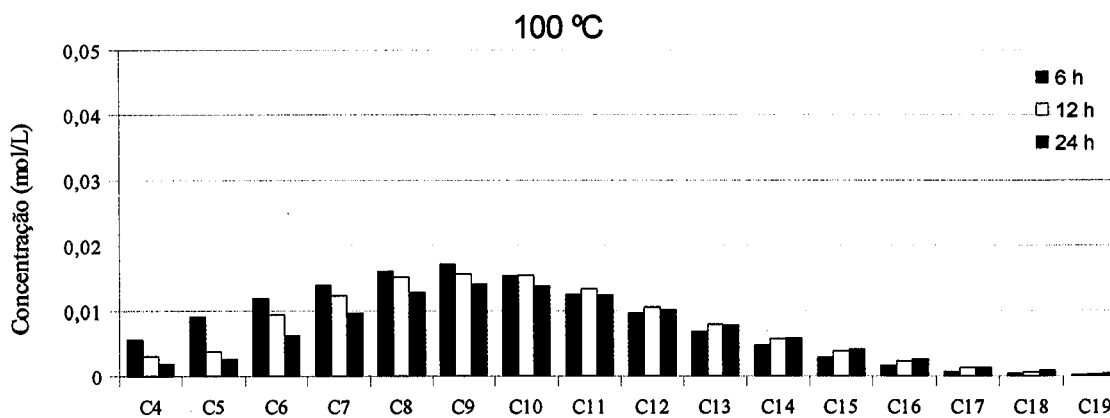
7) **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS POLIMÉRICOS**, de acordo com a reivindicação 2 item d) **caracterizado** por compreender um tempo de reação de 3 a 24 horas.

8) **MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS POLIMÉRICOS**, de acordo com a reivindicação 2 item e) **caracterizado** por compreender o uso de catalisadores de Grubbs de primeira **G1** e/ ou segunda geração **G2**, Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG2** utilizados na concentração de 0,00032 mol.L<sup>-1</sup> (catalisadores de metátese) e catalisador de isomerização carbonilcloroidretotris-(trifenilfosfina)rutênio(II) **[RuH]** utilizado na concentração de 0,00064 mol.L<sup>-1</sup>.

**Figuras****Esquema 1****Figura 1**

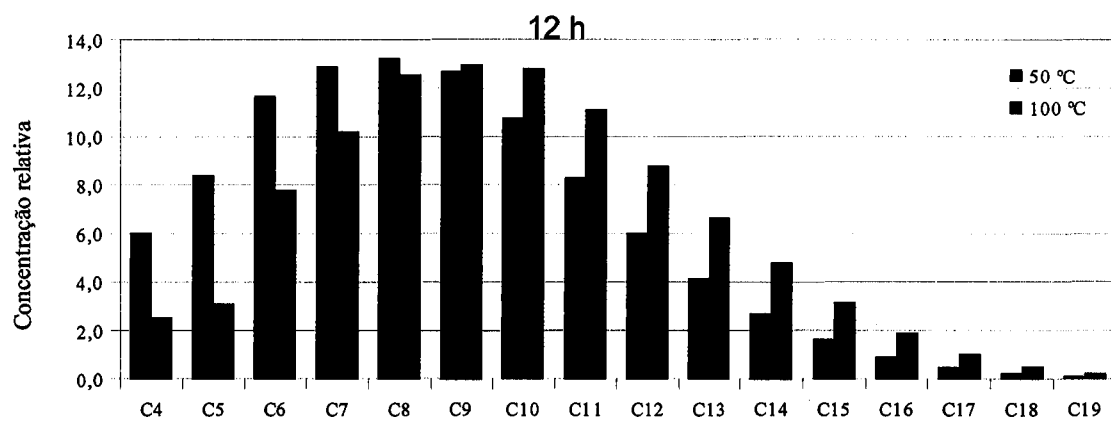


a

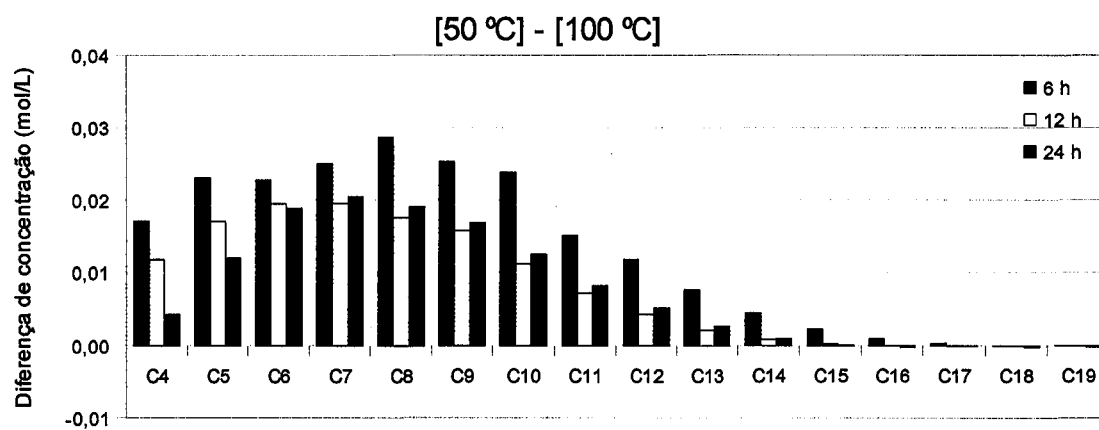


b

Figuras 2a e 2b



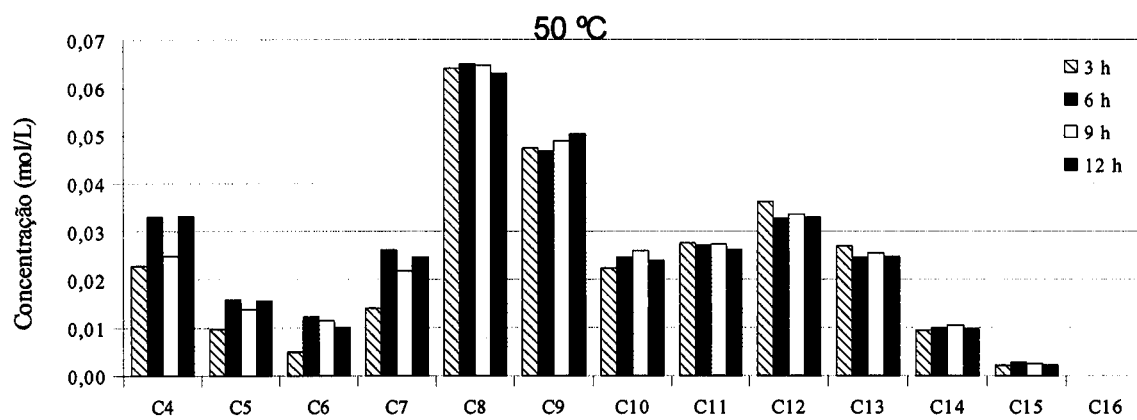
a



b

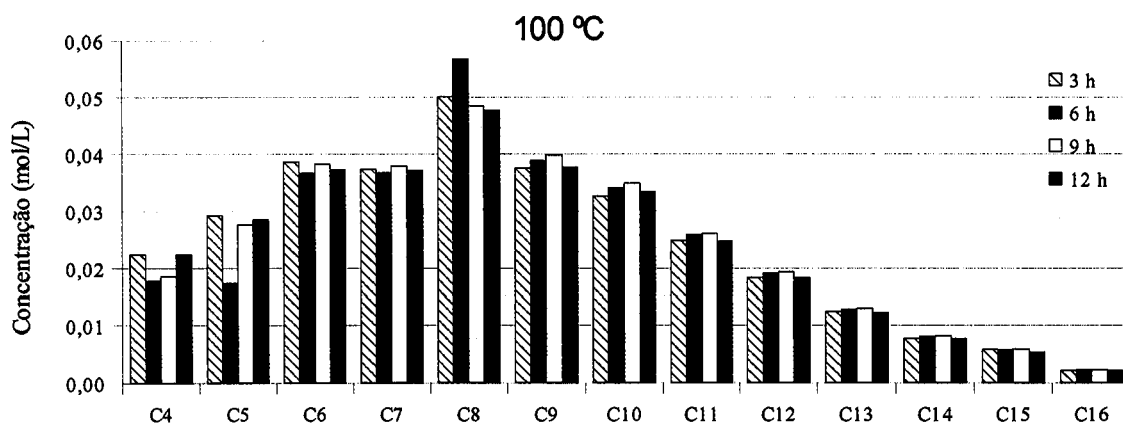
Figuras 3a e 3b



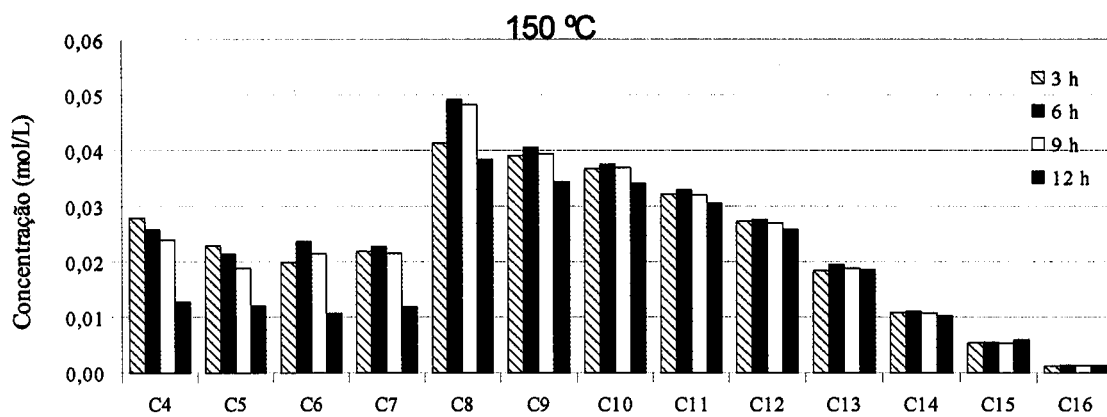


a

Figura 4a



b



c

Figuras 4b e 4c

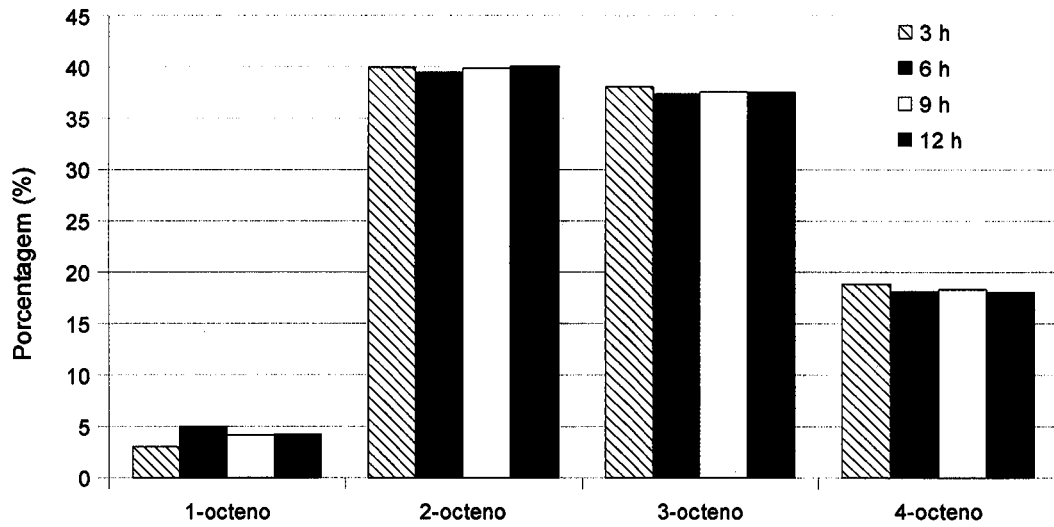


Figura 5

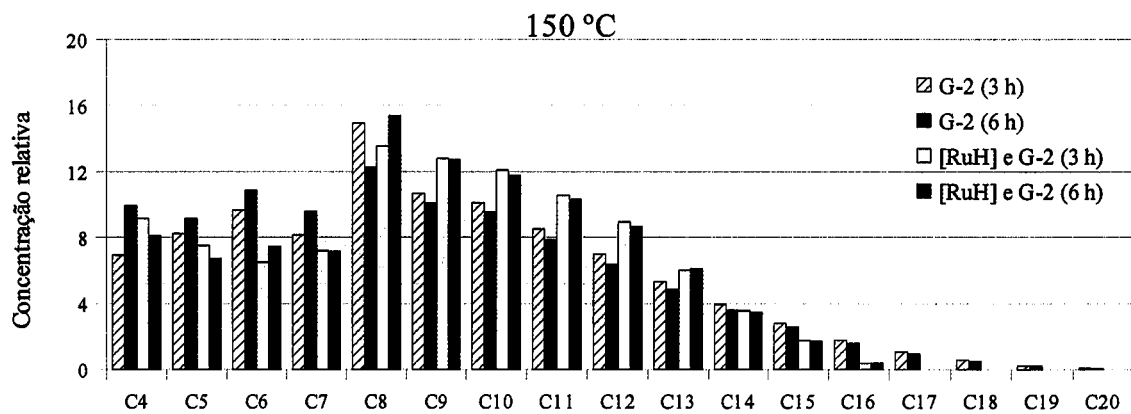
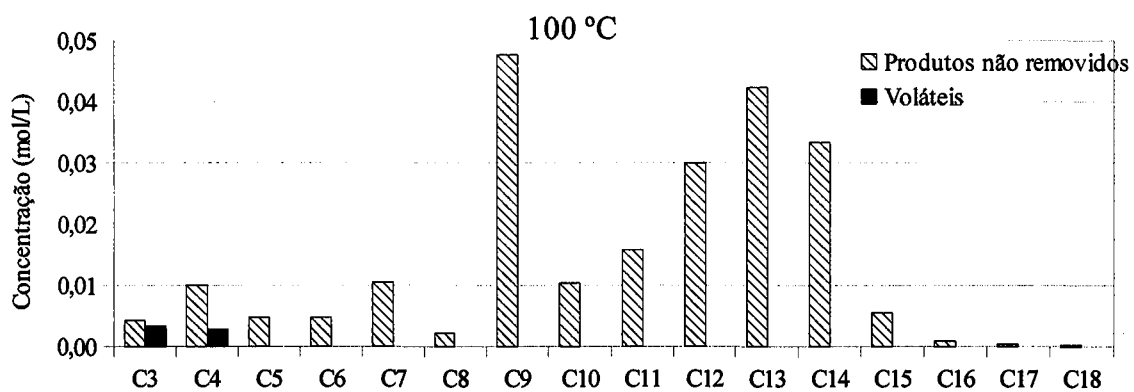


Figura 6



a

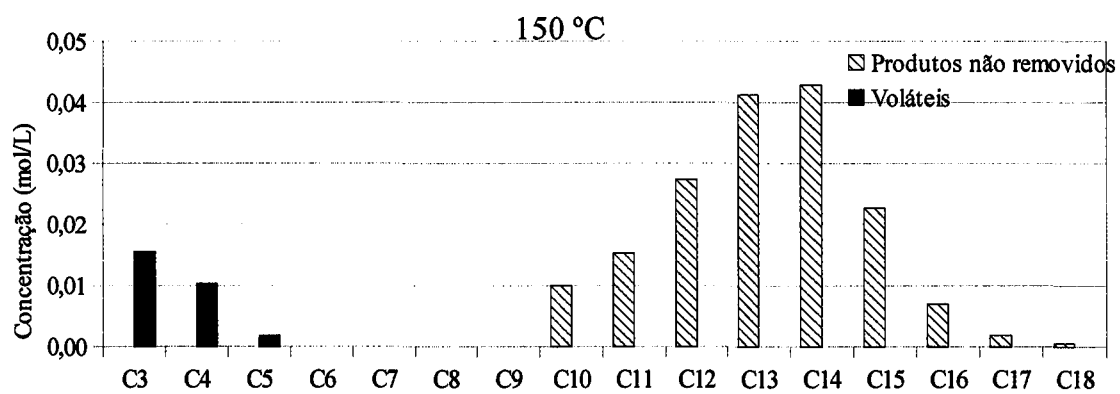


Figura 7a e 7b

### Resumo

MÉTODO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS POR REAÇÕES DE ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE, UTILIZANDO FONTES RENOVÁVEIS E RESÍDUOS DE HIDROCARBONETOS POLIMÉRICOS

O presente invento refere-se a um método para produção de olefinas  
5 leves em um processo contínuo, envolvendo reações de isomerização e metátese em tandem de olefinas de maior peso molecular, incluindo óleos vegetais e poliolefinas. A aplicação de reações de isomerização e metátese em um sistema em tandem possibilita a produção de olefinas de baixo peso molecular a partir de olefinas de maior peso molecular, incluindo àquelas  
10 provenientes de fontes renováveis (óleos vegetais) e resíduos de hidrocarbonetos poliméricos (poliolefinas/termoplásticos).