

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo de Prospeção Tecnológica do “Diesel Renovável” como uma Fonte de Combustível Sustentável

AUTORES:

Carolina Zanon Costa, Dra. Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, Dra. Suzana Borschiver

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

ESTUDO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DO "DIESEL RENOVÁVEL" COMO UMA FONTE DE COMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEL

Abstract

Among the major products supplied by biorefineries are those derived from oilseed biomass fuels, which can be produced from a variety of technologies with the same lipid materials (vegetable oils or animal fats). An example of such biofuel is renewable diesel, which is a biofuel comprising hydrocarbons of 10-20 carbon atoms, oxygen-free, and containing the same compounds in petrochemical diesel fuel. It can therefore be used in drop-in method or completely replace the petroleum derived diesel.

The green diesel is produced from a catalytic treatment, requiring specific conditions and mostly hydrogen for the reaction to occur. Among the renewable diesel production possibilities there are pyrolysis or catalytic cracking, catalytic hydroprocessing, Fischer Tropsch reactions, biomass gasification, hydrodeoxygenation reaction, among others.

This study aimed to map the main technological trends and technical parameters of production and use of renewable diesel. A technological prospecting articles databases (Scopus) and patents (USPTO), resulting in 59 published articles, 67 patents filed and 26 granted patents. As the focus of study and objectives, according to the chosen taxonomy and verification of the main technological parameters of the renewable diesel, it was concluded that the largest number of articles and patents aimed at the study of renewable diesel production processes, especially hydroprocessing catalyst (200-400°C and 55-100 atm) and hydrodeoxygenation reaction (200-375°C and 13-70 atm), both with the presence of metallic catalyst (molybdenum supported on alumina).

Introdução

A expectativa com a diminuição das reservas de petróleo e a elevação dos custos para sua obtenção, aliadas à crescente preocupação com a preservação ambiental vêm exigindo soluções tecnológicas imediatas às necessidades de consumo. Este movimento em direção oposta à exploração das fontes fósseis rompe um paradigma global, mantido por décadas. Isso é comprovado pela tendência de crescimento nas pesquisas de desenvolvimento de energia e de materiais produzidos a partir de fontes renováveis, principalmente as biomassas. (METSOVITI *et al.*, 2012).

Além de todo o contexto econômico que vem influenciando o crescimento contínuo de pesquisas voltadas para criação de produtos ambientalmente corretos, há também o contexto da Química Verde. É voltada para o desenvolvimento sustentável e tem como objetivo final conduzir as ações científicas e/ou processos industriais ecologicamente corretos. Seu principal objetivo é acoplar os interesses da inovação química com a visão da sustentabilidade ambiental voltado para o caráter industrial e econômico.

A biorrefinaria é o setor que mais tem se destacado no processamento de biomassas. Ela está se firmando à imagem do que representa a refinaria de petróleo. Seu conceito busca a construção de sistemas integrados de parâmetros técnicos, balanço de energia e massa, do ciclo de vida e da redução dos gases do efeito estufa para a produção de compostos químicos, alimentos, energia elétrica, bicomcombustível, biomateriais, entre outros (VAZ, 2012).

Dentre os principais produtos fornecidos pelas biorrefinarias, os combustíveis derivados de matérias-primas vegetais e biológicas têm recebido crescente atenção. Eles podem ser produzidos a partir de várias tecnologias com os mesmos materiais lipídicos, tais como óleos vegetais ou gorduras animais (KNOTHE, 2010).

Atualmente, existe um biocombustível, cuja composição se assemelha ao diesel derivado do petróleo, e vem ganhando destaque nos últimos anos. Esse biocombustível é denominado diesel verde ou diesel renovável. Ele corresponde a um conjunto de iso e n-parafinas obtido por hidrogenação de bio-óleos (incluindo óleos vegetais, gorduras animais, óleos de algas e óleos de pirólise) e pode ser obtido por vários processos e a sua aplicabilidade vai desde combustíveis para transportes rodoviários até a aviação.

Em conclusão, o objetivo principal desse trabalho é apresentar uma análise de prospecção tecnológica do diesel renovável como combustível sustentável. Esta será composta de um parecer dos resultados com relação à busca bibliográfica de periódicos e de patentes, de uma exploração das condições e dos resultados dos processos dos mesmos.

Metodologia

O estudo de prospecção tecnológica foi direcionado ao diesel renovável e dividido em dois estágios. Inicialmente, ocorreu uma fase de pré-prospecção. Nessa etapa, foi executada uma busca menos direcionada. Em seguida, foi realizado um estudo de prospecção tecnológica, voltado para bases de dados de artigos e de patentes. Nela foi elaborada uma leitura criteriosa dos resumos e, em alguns casos, do artigo todo, para em seguida serem extraídas as informações analisadas no nível micro. Nesse nível foram identificados os principais parâmetros tecnológicos do diesel renovável.

Metodologia para Prospecção Tecnológica em Base de Artigos:

A metodologia de pesquisa utilizada para a seleção das informações voltadas na produção do diesel renovável foi realizada entre os meses de Junho de 2014 e Janeiro de 2015, e concentrando-se na busca por documentos em bases de periódicos, exclusivamente no banco de dados do Scopus (www.scopus.com). Este banco contém mais de quarenta e nove milhões de registros e cinco milhões e trezentos mil documentos de conferências.

Foi estabelecida como estratégia a correlação entre os processos produtivos possíveis e o diesel verde. Inicialmente a pesquisa foi realizada em vista de um cenário mais amplo, focando somente no produto de interesse; em seguida, fez-se um refino dessa busca, direcionando-a aos processos prováveis de serem utilizados para a formação deste biocombustível.

Para as estratégias de busca sequenciais, foram aplicadas as palavras que apareciam nos campos título, resumo e palavras-chave no Scopus. Para a estratégia 1 foi atrelado o tópico “*Article, Title, Abstract, Keywords*” com as seguintes palavras-chave “*Green Diesel*” AND *production*. Para a estratégia 2 foi correlacionado o tópico “*Article, Title, Abstract, Keywords*” com os termos “*Renewable Diesel*” AND *production*. E, por fim, para a estratégia 3 foi vinculado o “*Article, Title, Abstract, Keywords*” com as expressões “*Green Diesel*” e *process*.

Para a realização da pesquisa bibliográfica da estratégia 3, foram escolhidos, como palavras-chave, dois potenciais processos que podem ser aplicados na produção do diesel renovável por rota termoquímica, são eles: craqueamento catalítico ou pirólise e gaseificação de biomassa. Assim, foram desenvolvidas três buscas, a primeira com a expressão craqueamento catalítico, a segunda com a palavra pirólise e a terceira com o termo gaseificação de biomassa. Depois de uma análise mais criteriosa, com a retirada de todos os artigos que nomeavam o biodiesel como diesel renovável e dos documentos que se repetiam, foram estudados 59 trabalhos.

Metodologia para Prospecção Tecnológica em base de Patentes:

A metodologia de pesquisa utilizada para a seleção das informações sobre o diesel renovável foi realizada entre os meses de Junho de 2014 e Abril de 2015. Ela se concentrou na busca por

documentos em bases de patentes, exclusivamente no banco de dados do *United States Patent and Trademark Office* (USPTO -<http://www.uspto.gov>). Trata-se de um órgão federal para a concessão de patentes nos EUA e registro de marcas, possuindo textos completos para patentes emitidas desde o ano de 1976 até a data presente.

A estratégia 1 trouxe um grande número de patentes, dentre as quais muitas não se encaixavam com o tema de diesel verde. Por isso, foi decidido realizar uma segunda e terceira estratégia, mais direcionadas. Na estratégia 2, o “*Term 1*” “*renewable diesel*” foi atrelado ao “*Field 1*” “*abstract*”. Com isso, foi possível estudar 28 patentes aplicadas e 16 concedidas. Já na estratégia 3, foi colocado, no “*Term 2*”, algumas das principais empresas de diesel renovável no mundo, isto é, a UOP Honeywell, ENi S.p.A e Neste Oil. Ela também foi realizada para as patentes aplicadas e para as concedidas, sendo no total de 39 e 10, respectivamente.

Resultados e Discussão

Prospecção tecnológica de artigos:

De acordo com a análise de artigo, dois processos de produção de diesel renovável se destacam: o craqueamento catalítico (pirólise), e o hidroprocessamento catalítico. Isso se explica pelo fato dele poder ser usado na infraestrutura das refinarias já existentes sem a necessidade de novos investimentos (VONORTAS.; PAPAYANNAKOS, 2014). Porém, é possível encontrar periódicos que apliquem outros procedimentos, como é o caso do Kim *et al.*, 2014, na qual produziram esse biocombustível a partir do óleo de soja por meio de uma reação de desidrogenação catalítica e na presença de catalisador de Pd, Ni, CoMoSx ou NiMoSx e temperatura de 400°C.

Além das reações de pirólise e hidroprocessamento catalítico, existem também as reações de Fischer-Tropsch que consistem, basicamente, em transformar gás de síntese, CO e H₂, em hidrocarbonatos líquidos (SOUZA, 2014). Nesse caso, será produzido diesel de Fischer-Tropsch.

Para a análise das biomassas no processamento de diesel verde, várias são as possibilidades de óleos vegetais e de gorduras animais aplicáveis. A principal biomassa processada, porém, é o óleo de palma. Isso porque o óleo de palma é altamente saturado, o que diminui a necessidade de hidrogênio e consequentemente o gasto energético no processo. Apesar disso, também podem ser implementados óleos de soja, canola, camelina, colza, jatropha. E, além desses, também podem ser aplicada matéria-prima de lignocelulose, palha de milho e óleos provenientes das microalgas e resíduos, como lodo de esgoto.

Canter *et al.*, em 2014, relataram a produção de diesel verde por meio de microalgas. Sua formação ocorre juntamente com a de nafta, por hidroprocessamento catalítico. Já o Gebreslassie *et al.*, em 2013 mistura o óleo de microalgas com diesel verde reciclado de baixa qualidade, que entram em um reator de hidrogenação com temperatura de 325°C e pressão de 34,5 bar, e sofrem hidrotreatamento catalítico, produzindo uma mistura de diesel verde, dióxido de carbono, água, propano e hidrogênio não reagido.

Martín e Grossmann., em 2011, retratam a formação do diesel renovável a partir de matéria-prima lignocelulósica utilizando a tecnologia de Fischer-Tropsch. Nela a matéria prima passa por gaseificação indireta e por dois reatores de Fischer-Tropsch, na qual será formada o diesel-FT e co-produtos como o monoetanol-amina e a gasolina.

De acordo com o artigo de Arun *et al.*, 2015, o grau de formação de coque sobre o catalisador vai depender da temperatura e da pressão utilizada no processo. Com isso, ele chegou à conclusão que sistemas que ocorrem à alta pressão e temperaturas entre 350-375°C reduzem a formação de coque para o mínimo. Direcionando a análise para os parâmetros dos processos de formação do diesel verde,

pode-se perceber que para o hidrotratamento catalítico existe uma faixa de temperatura e pressão ideal que abrange a maioria dos artigos encontrados. Para a temperatura essa zona se encontra de 300 – 400°C e para pressão essa região se apresenta de 10-60 atm. Ambas as faixas de temperatura e pressão, como se pode ver pela Figura 1 (a) e 1 (b), possuem valores dentro daquela vista como ideal para evitar a formação de coque e a maximização da formação do diesel renovável.

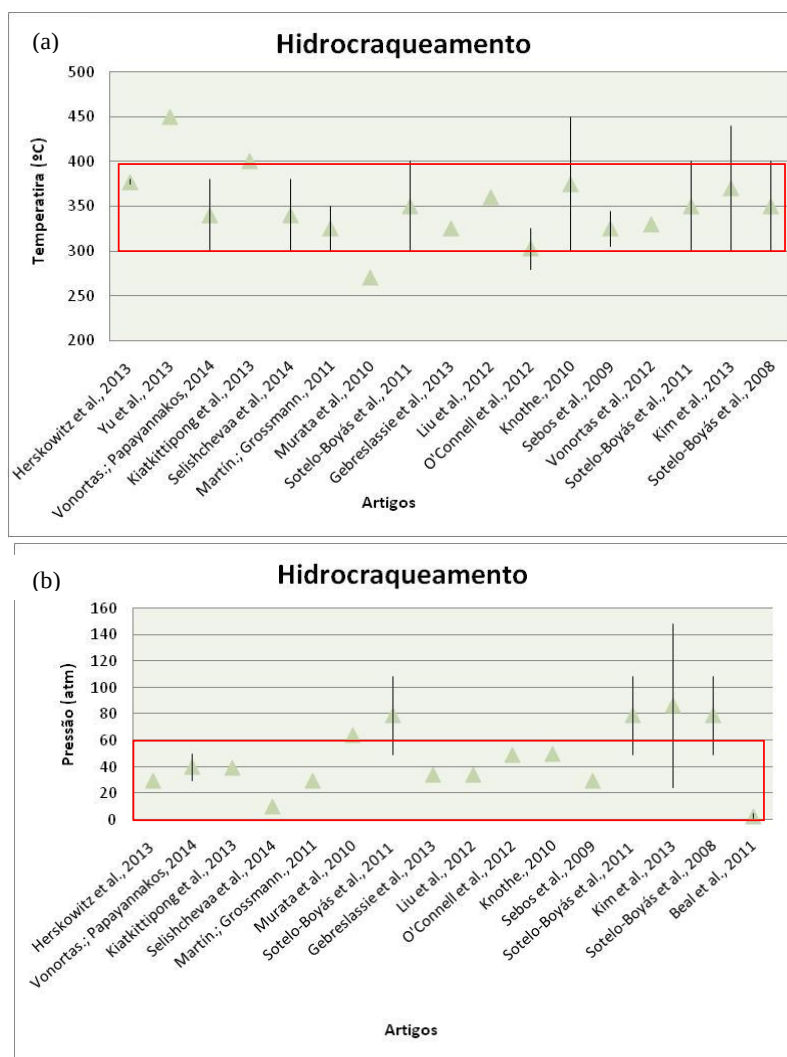


Figura 1 - Parâmetros para o hidrocraqueamento. (a) Temperatura, (b) Pressão.

Prospecção tecnológica de patentes aplicadas e concedidas para estratégia 2 e 3:

Prospecção tecnológica de patentes para estratégia 2:

Para as patentes aplicadas e concedidas na estratégia 2, a maioria são da empresa Solazyme, Inc.. Elas apresentam táticas de produção de bio-óleos a partir de microrganismos heterotróficos recombinantes, sendo principalmente de microalgas do gênero *Prototheca* e *Chlorella*. A patente com número de série US 20140093945 (DILLON *et al.* 2014) especifica outros microrganismos que podem ser utilizados para esse fim. São eles: *Prototheca wickerhamii*, *Prototheca stagnora*, *Prototheca portoricensis*, *Prototheca moriformis* ou *Prototheca zopfii*.

A metodologia utilizada pela maioria das patentes da Solazyme, Inc. para a produção do bio-óleo é a seguinte: inicialmente, deve ser cultivada a cultura de microrganismo heterotrófico na presença de uma fonte de carbono (glicerol, material celulósico despolimerizado, sacarose, melaços, glucose). Quando o microrganismo acumula de 5-15%, sendo preferencialmente, 10% de seu peso seco com os

lipídios, eles são extraídos com um solvente orgânico (etanol, isopropanol ou butanol). Por fim, o bio-óleo passa por reações de produção de alcanos de cadeia linear, mais especificamente de diesel renovável (US 20130004646 (FRANKLIN *et al.*, 2013); US 20120135479 (DILLON *et al.* 2012).

Também pode-se destacar a produção do diesel renovável utilizando reações de desoxigenação e hidrotratamento catalítico. Elas correspondem a 46% das patentes aplicadas.

US 20150045594 (OVERHEUL.;WINGERD.; 2015) tem como propósito realizar a formação do diesel renovável a partir do processo de desoxigenação do óleo de milho. Para isso, são utilizados catalisadores de desoxigenação e isomerização, podendo ser o molibdênio e/ou molibdênio suportado em alumina, na temperatura de 288-372°C.

US 20130018213, de Hallen, *et al.* 2014 corresponde à produção de diesel renovável a partir de um óleo vegetal que sofre uma reação de desoxigenação a temperatura 500-950°C, pressão de 100 psi, por cerca de 3 a 350 horas. Além disso, deve estar presente catalisador de Pt em MO.sub.3 ZrO.sub.2 (no qual M é W, Mo, ou uma combinação dos mesmos), ou Pt / Ge ou Pt / Sn sobre carvão, para que a metodologia funcione.

US 20140109470 (CORREDORES *et al.* 2014) registra um processo de *drop-in* para a gasolina e para o diesel. Ele compreende a separação de bio-óleo em fração leve e em fração pesada com base em seus pontos de ebulição. A fração pesada é, então, submetida ao hidrotratamento (205-325°C). Ao final do processamento, uma porção da fração leve não-tratada e uma parte da fração pesada que sofreu o hidrotratamento são misturados com gasolina e o diesel, ambos derivados do petróleo, visando formar gasolina e diesel renovável.

US 20130066120, de Shabaker,. 2014 corresponde a um processo de produção do diesel renovável a partir de um óleo vegetal e do diesel de petróleo. Ambas as matérias-primas são submetidas, simultaneamente, a reação de hidrotratamento catalítico. Para isso, ele conta com a presença de dois reatores de hidrotratamento na temperatura de 320-399°C e pressão de 300-2000 psi, e de catalisadores, sendo um metal do Grupo VIB e um metal do Grupo VIII da Tabela Periódica. Estes metais podem estar presentes no catalisador na sua forma elementar ou como óxidos, sulfetos, ou suas misturas. Geralmente, eles são suportados em um suporte de alumina, sílica alumina, e zeólitas acídicas, tais como ZSM-22, ZSM-23.

Prospecção tecnológica de patentes para estratégia 3:

Para as patentes aplicadas e concedidas na estratégia 3, o processo de hidrocraqueamento catalítico se destaca para a produção de diesel renovável. No hidrocraqueamento podem ocorrer duas principais reações: descarboxilação e descarbonilação, em que os triacilgliceróis são inicialmente quebrados, liberando ácidos graxos que, por sua vez, perdem CO₂ ou CO e H₂O, gerando hidrocarbonetos com um carbono a menos do que o ácido graxo de origem. Além disso, suas reações ocorrem com catalisadores tais como catalisador de metal nobre, zeólitas, catalisadores que incluem aqueles que são constituídos de pelo menos um metal do grupo VIII e pelo menos um grupo VI de metal sobre um material de suporte de elevada área superficial, preferencialmente alumina.

Um exemplo desse processo é a patente US 20130247452 (BRADIN., 2013) que registra a criação de um método para se obter ácidos graxos/gordura a partir de bactérias geneticamente modificadas, mais precisamente, a *Escherichia coli*, por meio do seu cultivo com material lignocelulósico despolimerizado. Em seguida, esses ácidos graxos são processados, por meio da reação de descarboxilação e descarbonilação, na presença de catalisadores metálicos (Pd/C, Ni, Ni/Mo, Ru, Pd, Pt, Ir, Os e Rh), com temperatura de 270-400°C e pressão de 400-800 KPa para a produção de diesel renovável.

US 20090047721 (TRIMBUR *et al.*, 2014), por exemplo, mostra que a sua invenção realizou a produção do diesel verde a partir da atuação de microrganismos de gênero de *Chlorella*, *Mortierella*, *Hansenula*, *Chaetomium*, *Cladosporium*, *Malbranchea*, *Rhizopus* ou *Pythium* sobre materiais lignocelulósicos (bagaço de cana, palha de milho, glicerol) para obter bio-óleo como matéria-prima. Já US 20120116134 (BOZZANO *et al.*, 2014) apresenta a criação desse biocombustível a partir de óleo vegetal misturado com o destilado de petróleo utilizando parâmetros de temperatura entre 260-454°C e pressão entre 2000-14000 kPa, respectivamente.

Outra reação presente em várias patentes aplicadas e concedidas é a de hidrodesoxigenação, na qual o oxigênio é eliminado na forma de água, com ou sem adição de hidrogênio, para gerar um hidrocarboneto tendo o mesmo número de carbono que a cadeia inicial do ácido graxo transformado.

US 20110131867 (KALNES *et al.*, 2011) registra a implementação de um extrator de hidrogênio a alta pressão, a quente, para remover óxido de carbono e um absorvedor de amina seletiva ou flexível, para remover dióxido de carbono, durante a reação de hidrodesoxigenação (à temperatura de 40-400°C e pressão de 689 - 13,790 kPa) de óleos vegetais.

US 20130012746 (LUEBKE.; FREY, 2013) descreve a utilização da hidrodesoxigenação em gordura de aves, óleo de babaçu, óleo de cozinha usado, óleo de Camelina, óleo de leveduras oleaginosas, destilado ácido graxo de palma à temperatura de 200-300°C e pressão de 1379 - 4826 kPa. Já US 20110160505 (MCCALL., 2011) descreve o mesmo procedimento, somente modificando os parâmetros da reação, sendo a temperatura a 200-400°C e a pressão 1379 – 10.342 kPa.

US 20110160505 (MCCALL., 2013) é uma patente que registra a produção de diesel renovável a partir de óleos vegetais, gordura animal ou efluente, por hidrodesoxigenação utilizando como parâmetros temperatura de 200-400°C e pressão de 379-10,342 kPa.

Já a PI 0704436-4 (Sousa-Aguiar *et al.*, 2007), encontrada no Instituto Nacional da Propriedade Intelectual, corresponde a uma patente depositada pela PETROBRAS que converte o gás de síntese em hidrocarbonetos utilizando um sistema catalítico híbrido, com injeção intermediária de hidrogênio. Para a formação do produto foi utilizado, pelo menos, um reator, nas condições típicas para a reação de Fischer-Tropsch (1,8-2,2 de H₂/CO, 200-280°C e 18-30 bar) e a presença de dois tipos de catalisadores, sendo um catalisador do tipo característico ativo na síntese de Fischer-Tropsch e o outro do tipo bifuncional ativo em reações de Hidrocrackeamento e Hidroisomerização, podendo estar misturados e dispostos para formar um leito catalítico de fase única ou segregados em leitos catalíticos reacionais distintos.

Da mesma maneira que já foram apresentados na prospecção dos artigos, os parâmetros dos processos de formação do diesel verde, tanto para o hidrotratamento catalítico quanto a reação de hidrodesoxigenação, estão de acordo com Arun *et al.*, 2015. Para o hidrotratamento catalítico essa zona se encontra de 200 – 400°C. Já para a reação de hidrodesoxigenação, essa faixa de temperatura se encontra de 200-400°C e de pressão, sendo de 10-70 atm.

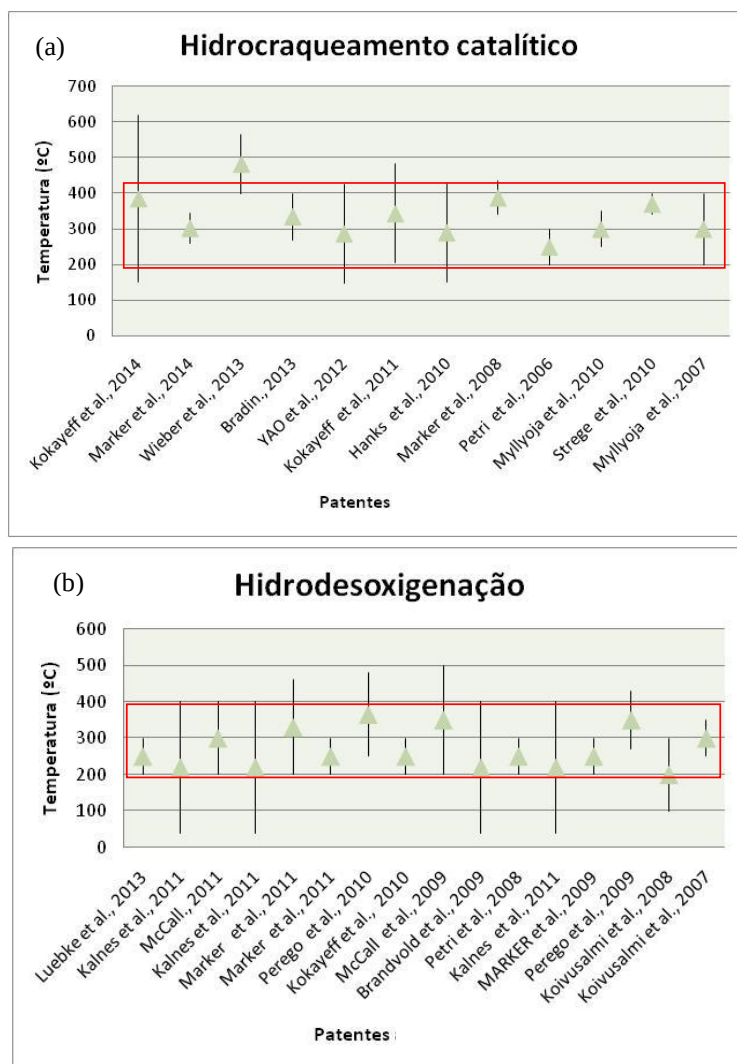


Figura 2 - Parâmetro de temperatura para a formação do diesel renovável. (a) Hidrocrackeamento catalítico (b) Hidrodesoxigenação.

Conclusões

De acordo com todo o estudo realizado de prospecção tecnológica de artigos e de patentes para o diesel renovável pode-se obter as seguintes conclusões:

Os EUA é o país com o maior número de artigos e patentes. Isso pode ser explicado pelo fato de existir grandes plantas industriais de diesel renovável no país, como é o caso da UOP Honeywell, com produção de 85 milhões de galões por ano, e a Conoco-Phillips em parceria com a Tyson Foods, com capacidade de 600 milhões de l/ano. O aspecto econômico também vem impulsionando pesquisas de biocombustíveis no país, já que os EUA vêm aumentando as políticas de controle e mitigação das emissões dos gases do efeito estufa e o incentivo ao uso de biocombustíveis no transporte aéreo.

A Solazyme aparece com a produção de bio-óleo a partir de microalgas do gênero *Prototheca* e *Chlorella*. Isso por que há o crescimento para alternativas de formação de bio-óleos que não competem com os alimentos ou terras agricultáveis. Além dos bio-óleos de microalgas possuírem alta eficiência fotossintética, crescem em meio líquido e não possuem uma produção sazonal (podem ser coletadas em bateladas o ano todo).

A maioria dos artigos e patentes são estudos relativos ao processo de produção do diesel renovável com a utilização do óleo de palma como biomassa. Isso porque vem aumentando o incentivo na

utilização de combustíveis alternativos para o segmento de tráfego rodoviário e aéreo. Além disso, acordos entre os países para a mitigação das emissões dos GEE aceleram o interesse por esses processos. Como exemplo, na COP-20 houve a assinatura de um acordo de redução de 40-70% dos gases do efeito estufa até 2050.

Os processos de produção do diesel verde que se destacam são: o hidrocraqueamento catalítico e as reações de hidrodexosigenação. Depois da análise de todos os artigos e patentes foi encontrado uma faixa de temperatura e pressão ideal para a formação do diesel renovável e produção mínima de coque, sendo de 200-400°C e 55-100 atm para o hidrocraqueamento catalítico e de 200-375°C e 13-70 atm para a reação de hidrodexosigenação.

Os principais tipos de catalisadores utilizados nos processos de formação de diesel verde são catalisadores metálicos que possuem pelo menos um metal do grupo VI e um metal do grupo VIII da tabela periódica, ambos geralmente são suportados. A maioria utiliza o molibdênio suportado em alumina.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para Engenharia Ambiental na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis– PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 41, da Escola Politécnica e da Escola de Química.

Referências Bibliográficas

ANÔNIMO. Bradin; David. **Bacterial Production of Jet Fuel and Gasoline Range Hydrocarbons** . US 20130247452, 23 março 2012, 26 set 2013.

ARUN, N., SHARMA, R. V., DALAI, A. K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 48, pp. 240-255.

BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE. Richard T. Hallen, Karl O. Albrecht, Heather M. Brown, James F. White. **Deoxygenation of fatty acids for preparation of hydrocarbons** . US 20130018213 A1, 17 jan. 2013, 11 nov. 2014.

BP CORPORATION NORTH AMERICA INC. John W. Shabaker. **Renewable Diesel Refinery Strategy** . US 20130066120, 14 set. 2011, 14 março 2013.

CANTER, C. E., DAVIS, R., URGUN-DEMIRTAS, M., FRANK, E. D., Infrastructure associated emissions for renewable diesel production from microalgae. C.E. Canter, et al., Infrastructure associated emissions for renewable diesel production from microalgae, **Algal Research**.(2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2014.01.001>

KIM, S. K., HAN, J. Y., LEE, H-S., YUMA, T., KIM, Y., KIM, J. Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons. **Applied Energy**. V. 116, pp. 199–205, 2014.

KIOR, INC. Ramirez Corredores; Maria Magdalena, Iglesias; Vicente Sanchez. **Production of renewable biofuels**. US 20140109470 A1, 24 abril 2014, 3 março 2015.

KNOTHE, S. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, V. 36, pp. 364–373, 2010.

MARTÍN, M., GROSSMANN, I.E. Simultaneous production of liquid fuels and hydrogen from hybrid feedstock: Switchgrass and shale gas. **AIChE Annual Meeting**, Conference Proceedings, 2012.

METSOVITI, M., PARAMITHIOTIS, S., DROSINOS, E. H., GALIOTOU-PANAYOTOU, M., NYCHAS, G.-J. E., ZENG, A.-P., PAPANIKOLAOU, S. Screening of bacterial strain capable of converting biodiesel-derived raw glycerol into 1,3-propanediol, 2,3-butanediol and ethanol. **Engineering in Life Sciences** v. 12 (1), p. 57-68, 2012.

PETROBRAS S.A. Sousa-Aguiar., Eduardo Falabella., Cerqueira, Henrique Soares., Dias Junior., Joberto Ferreira., Feliu, Agustín Martínez., Martínez, Joan. Rollán, COSTA, Alexandre de Figueiredo. **Processo de produção de hidrocarbonetos**. PI 07044364, 02 jan. 2008, 30 nov. 2007.

SOLAZYME, INC. Harrison F. Dillon; Dan Elefant; Anthony G. Day; Scott Franklin; Jon Wittenberg. **FRACTIONATION OF OIL-BEARING MICROBIAL BIOMASS**. US 20120135479, 23 maio 2009, 31 maio 2012.

SOLAZYME, INC. Harrison F. Dillon; Dan Elefant; Anthony G. Day; Scott Franklin; Jon Wittenberg. **Fractionation of Oil-Bearing Microbial Biomass**. US 20140093945, 14 fev. 2012, 3 abril 2014.

SOLAZYME, INC. Scott Franklin; Aravind Somanchi; Janice Wee; George Rudenko; Jeffrey L. Moseley; Walt Rakitsky. **Compositions Comprising Tailored Oils**. US 20130004646, 27 maio 2011, 3 jan. 2013.

SOLAZYME, INC. Trimbur; Donald E., Im; Chung-Soon, Dillon; Harrison F., Day; Anthony G., Franklin; Scott, Coragliotti; Anna. **Renewable diesel and jet fuel from microbial sources**. US 20090047721 A1, 19 fev. 2009, 12 ago. 2014.

SOUZA, F. P., SILVA, L. N., PASA, V. M. D. Combustíveis do Futuro. Perlingeiro, C. A. G. (Ed.), Biocombustíveis no Brasil: Fundamentos, Aplicações e Perspectivas. Rio de Janeiro: Synergia: Acta, 2014. 233-256.

UOP LLC. Bozzano; Andrea G., Eizenga; Donald, Norton; Ralph Charles. **Methods for co-processing biorenewable feedstock and petroleum distillate feedstock**. US 20120116134 A1, 10 maio 2012, 1 abril 2014.

UOP LLC. Kalnes; Tom N.; Brady; John P.; Di Stanislawo; Marco. **Production of Diesel Fuel from Biorenewable Feedstocks With Heat Integration**. US 20110131867, 18 ago. 2008, 9 jun. 2011.

UOP LLC. Luebke; Charles P.; Frey; Stanley J. **Production of Paraffinic Fuel From Renewable Feedstocks**. US 20130012746, 20 maio 2009, 10 jan. 2013.

UOP LLC. McCall; Michael J. **Production of diesel fuel from crude tall oil**. US 20110160505 A1, 30, jun. 2011, 25 jun. 2013.

VAZ, S. As Biorrefinarias como Oportunidade de Agregar Valor à Biomassa. **Revista EcoEnergia**. Dez/12 – jan/13, pag 04-06.

VONORTAS, A., PAPAYANNAKOS, N. Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. **John Wiley & Sons, Ltd**. V. 3, 2014.

WB TECHNOLOGIES LLC. Rachel Overheul; Bowe Wingerd. **Integrated Ethanol and Renewable Diesel Facility**. US 20150045594, 9 ago. 2013, 13 fev. 2015.