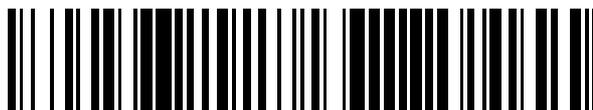


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 717**

51 Int. Cl.:

**C25B 3/02** (2006.01)

**C10L 1/02** (2006.01)

**C07C 11/02** (2006.01)

**C07C 43/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2008 E 08830975 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2201156**

54 Título: **Composición de biocombustible y proceso de fabricación**

30 Prioridad:

**12.09.2007 US 993715 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**11.04.2014**

73 Titular/es:

**BUSCH, RAINER (100.0%)  
6015 S. Virginia Street  
Reno, NV 89502, US**

72 Inventor/es:

**BUSCH, RAINER**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 441 717 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de biocombustible y proceso de fabricación.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un proceso para producir un combustible a partir de ácidos grasos. La invención se refiere particularmente al campo de los biocombustibles alternativos a los combustibles derivados del petróleo, que son cada vez más escasos y costosos. Los combustibles de la invención se pueden considerar como biocombustibles y/o aditivos de segunda generación, que tienen propiedades ventajosas para el almacenamiento y el transporte, presentan un punto de fluidez en frío más bajo, buen nivel de rendimiento y seguridad, utilizan materiales renovables (sostenibles) como materia prima, queman de manera más limpia, preservan los combustibles fósiles, son neutros en carbono en un alto grado y, lo más importante, se pueden adoptar fácilmente en la mayoría de los diseños de motores existentes .

15

**Antecedentes de la invención**

El biodiesel y el bioetanol son los principales biocombustibles actualmente disponibles para uso comercial. Estos biocombustibles se pueden fabricar fácilmente a partir de materias primas renovables (p. ej. biomasa) con tecnología existente. Sin embargo, muchas aplicaciones que utilizan combustibles estándar no se pueden convertir con facilidad para que puedan utilizar biodiesel o bioetanol. Hay diferencias en las propiedades físicas y químicas del biodiesel y del bioetanol en comparación con los combustibles estándar, como por ejemplo, diferencias de densidad energética, inflamabilidad, rango de temperatura de ebullición (o falta de rango), vida útil y propiedades disolventes. Las especificaciones del combustible que se puede utilizar en muchos motores son muy específicas y pueden imposibilitar el uso de las alternativas existentes al biocombustible, tales como biodiesel y bioetanol. Existe, por tanto, una necesidad de biocombustibles nuevos y alternativos, y de procesos para producir los biocombustibles de manera económica a escala industrial.

En la industria, se conoce la electrólisis como método para producir reacciones químicas a escala de laboratorio. Durante más de 100 años, se han realizado experimentos de laboratorio en los que condiciones drásticamente modificadas han impedido una reacción Kolbe normal, comenzando por Moest et. al. (patente alemana 138442, emitida en 1903), que creó alcoholes, aldehídos y cetonas a partir de ácidos grasos mediante electrólisis. Su investigación fue honrada dando su nombre a este tipo de descarboxilación electroquímica ("reacción Hofer-Moest") y dio lugar a muchas otras aplicaciones interesantes en la literatura química, ninguna de las cuales, sin embargo, ha alcanzado algún grado de relevancia comercial.

Se podrá encontrar una descripción completa de los antecedentes científicos de esta invención en "Organic Electrochemistry" (Electroquímica orgánica) de Henning Lund, Manuel M. Baizer, Ole Hammerich, capítulos 12/14, ISBN:0824704304, CRC Press. Kronenthal y otros se centraron en los éteres alifáticos y concretamente en el metoxi-undecano (patente 2760926 de EEUU emitida en 1956), pero consiguieron únicamente producciones del 40% o inferiores con un alto consumo de electricidad (al menos en un factor diez a juzgar por la tensión aplicada (más de 90 voltios). En la literatura, no se encuentran referencias al uso de estos éteres, o de cualquier otro éter similar, en una mezcla con hidrocarburos para combustibles como se sugiere aquí.

Más recientemente, no obstante, en WO2007095215 y WO2007027669, se cita la reacción Kolbe original como medio, entre muchas otras técnicas, de crear hidrocarburos útiles a partir de ácidos grasos de origen renovable. Sin embargo, debido a la naturaleza de la reacción Kolbe, la longitud de la cadena casi se duplicaría en el proceso y crearía una mezcla de hidrocarburos C30-C34 que requeriría un refinamiento convencional intensivo para producir combustibles líquidos utilizables en el transporte. Esto se puede contrastar con un proceso especializado Hofer-Moest de un solo paso.

En US 2.760.926 A se describe el preparado de éteres alifáticos por electrólisis de sales alifáticas de ácido carboxílico, preferiblemente en solución alcohólica anhidra. La electrólisis se realiza con una densidad de corriente de hasta aproximadamente 40 amperios por decímetro cuadrado de superficie de ánodo.

Sería posible fabricar dichos combustibles líquidos mediante una electrólisis Kolbe normal cruzada, como por ejemplo, a partir de ácido oléico y ácido acético como materia prima. Este procedimiento produciría un hidrocarburo C18 y mantendría la configuración cis-"Z-" deseada del enlace doble. No obstante, se cree que dicha técnica resultaría mucho menos económica debido al consumo de ácido acético, el costoso uso de ánodos de platino y los subproductos de poco valor (etano y un hidrocarburo doblemente insaturado C34 en este caso), generalmente inevitable en una reacción Kolbe cruzada.

Se ha informado que las compañías petroleras que cooperan con productores de grasa animal y/o aceite vegetal crean hidrocarburos a partir de triglicéridos, obteniendo alcanos C16/C18 y propano de cadena lineal (a partir del glicerol contenido en grasas/aceites). Sin embargo, este proceso utiliza un catalizador e hidrogena totalmente la materia prima a altas presiones y temperaturas. Consume una gran cantidad de hidrógeno y destruye todos los

enlaces dobles especiales con orientación cis/"Z". El proceso descrito en esta solicitud puede preservar dichos enlaces dobles y generar hidrógeno como subproducto.

### **Resumen de la invención**

5

La invención constituye un proceso para producir un combustible que puede ser, por ejemplo, un biocombustible de segunda generación. El proceso se puede utilizar, asimismo, para fabricar combustibles de hidrocarburo convencionales a partir de materias primas renovables.

10

Concretamente, la invención constituye un proceso para producir un combustible que comprende la etapa de realización de electrólisis en una solución alcohólica de un ácido graso o de una sal de ácido graso, o de un éster de ácido graso, descarboxilación de dicho ácido graso o su derivado, y producción de una mezcla de un éter y de un alqueno.

15

La invención proporciona, asimismo, un producto elaborado directa o indirectamente a partir de este proceso.

La mezcla de éter y alqueno producida se puede utilizar para preparar un combustible.

20

El proceso de la invención puede, asimismo, comprender la etapa de purificación/separación de la mezcla de alqueno y éter de la solución alcohólica. En forma adicional o alternativa, el proceso de la invención puede comprender la etapa de incorporación uno o más aditivos al combustible.

25

La descarboxilación del grupo de ácido carboxílico del ácido graso por electrólisis genera un intermedio de radical alquílico. Es posible, en algunas condiciones de reacción, que se produzca la reacción Kolbe en la cual el radical se dimeriza por la reacción con otro radical alquílico del mismo tipo para producir un alcano de cadena larga. Sin embargo, las condiciones utilizadas para la electrólisis en el proceso de la invención se seleccionan para generar una baja concentración de radicales libres, lo que minimiza la dimerización de los radicales libres y, de tal modo, reduce o impide la reacción Kolbe.

30

En el proceso de la invención, los radicales libres generados por la descarboxilación del ácido graso reaccionan con una molécula disolvente próxima para formar un éter, o para eliminar un átomo de hidrógeno y formar un alqueno. En principio, los radicales podrían también oxidarse más (es decir liberar otro electrón) y convertirse en carbocationes que pueden experimentar cambios estructurales antes de reaccionar con el disolvente para formar un éter o eliminar un átomo de hidrógeno para formar un alqueno. A veces se obtiene una mezcla isomérica de éteres y una mezcla isomérica de alquenos con el proceso de la invención. El número de átomos de carbono en los alquenos es uno menos que el número de átomos de carbono que hay en el ácido graso (el grupo de carboxilos del ácido graso se divide como  $\text{CO}_2$ ).

35

40

Varios factores pueden influir en la naturaleza y la concentración de los radicales que se producen durante la etapa de electrólisis. Estos factores son el tamaño y la forma de los electrodos, el material a partir del cual se hacen los electrodos, la distancia que separa los electrodos en solución, el electrólito y el disolvente que se utilizan, la concentración de ácido graso, el tipo de corriente (continua o alterna) y la densidad de corriente. Así, la etapa de electrólisis se puede realizar de distintas maneras para obtener los productos deseados y reducir al mínimo los acoplamientos de Kolbe. Las condiciones influyen asimismo en las cantidades de éter y alqueno que se producen.

45

50

La electrólisis se realiza con una densidad de corriente relativamente baja de  $0,02\text{-}0,15 \text{ Acm}^{-2}$ . Se prefiere que la densidad de corriente sea de  $0,05\text{-}1,0 \text{ Acm}^{-2}$ , preferiblemente  $0,06\text{-}0,09 \text{ Acm}^{-2}$  y más preferiblemente de  $0,07\text{-}0,08 \text{ Acm}^{-2}$ , empleando una baja tensión de menos de 15 V, particularmente menos de 12 V, por ejemplo de unos 10 V. El voltaje se puede escoger para conseguir un equilibrio entre economía (en baja tensión) y evitación de subproductos (en alta tensión).

55

Una densidad de corriente relativamente baja se puede conseguir de cualquier manera adecuada, por ejemplo, efectuando la selección apropiada de distancia de los electrodos, concentración de electrólito y/o voltaje de la célula.

60

El ánodo y el cátodo del aparato utilizado para realizar la electrólisis se pueden componer de materiales iguales o distintos uno de otro, y cada uno de ellos se puede seleccionar de manera independiente a partir de carbono, platino, acero, cobre, plata, oro y níquel. Si el ánodo y/o el cátodo se componen de carbono, es preferible que se compongan de grafito.

En una forma de realización de la invención, el ánodo se compone de un material distinto del grafito.

65

En otra forma de realización de la invención, el ánodo y el cátodo se componen del mismo material. En esta forma de realización, se prefiere que ambos se compongan de grafito.

Mientras que el material de los electrodos no suele ser un factor crítico, por lo general, las características superficiales serán importantes. Preferimos que los electrodos tengan una superficie áspera, como la del grafito, en lugar de una superficie lisa o vidriosa como, por ejemplo, la del platino. Creemos que esto posibilita que los intermedios de la reacción reaccionen en la superficie de los electrodos. Se podría proporcionar un electrodo compuesto con un núcleo altamente conductor de un material, y revestimiento de un material de una aspereza adecuada. Asimismo, se podría tratar un material habitualmente liso para producir la aspereza deseada.

El ánodo y el cátodo del aparato en el cual se debe realizar la electrólisis se pueden disponer de manera que, cuando se colocan en la solución alcohólica, la separación mínima entre el ánodo y el cátodo en la solución alcohólica sea de 0,5 a 5 mm. Se prefiere que la separación mínima entre el ánodo y el cátodo en la solución sea de 1 a 2 mm.

La etapa de electrólisis en el proceso de la invención se realiza en una solución alcohólica de un ácido graso, o de sal de un ácido graso, o un ester de aceite de un ácido graso, en la que la concentración total del ácido graso y/o del derivado en la solución alcohólica sea habitualmente de al menos 0,5 M, más habitualmente de al menos 0,8 M, por ejemplo aproximadamente 1 M. El valor exacto dependerá a menudo de la capacidad de un disolvente para mantener el material en solución.

En principio, se puede utilizar cualquier alcohol como disolvente para el proceso de electrólisis, a condición de que sea líquido a la temperatura a la cual se debe producir la reacción. Se prefiere que el alcohol sea alcohol alílico, alcohol crotilico o un alcohol alquílico saturado, lineal o ramificado (concretamente alcohol alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>). Se prefieren los alcoholes alquílicos, especialmente los alcoholes alquílicos saturados, lineales o ramificados C<sub>1</sub>- C<sub>5</sub>. Los alcoholes especialmente adecuados son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, s-butanol o t-butanol, especialmente el metanol, el etanol y el n-propanol.

No es esencial que la solución alcohólica sea anhidra. Hasta un 15% por volumen de la solución puede ser agua, más habitualmente hasta un 10% por volumen y más preferiblemente hasta un 5% por volumen. En otra forma de realización, la solución alcohólica es anhidra.

La solución alcohólica del ácido graso, o de la sal de ácido graso, puede comprender un metal alcalino o sal de hidróxido de metal alcalinotérreo (especialmente LiOH, NaOH, KOH o en algunas situaciones CaOH<sub>2</sub>, aunque este último material pueda tener una solubilidad insuficiente en algunos disolventes). Una concentración de al menos 0,5 M, preferiblemente de al menos 0,8 M, en la práctica de aproximadamente 1 M, será por lo general adecuada para conseguir la densidad de corriente deseada, dado que los iones del metal son los principales portadores de carga durante la electrólisis. Si se añade inicialmente un ácido graso a la solución alcohólica, seguidamente se puede añadir el metal alcalino o la sal de hidróxido de metal alcalinotérreo para desprotonar el ácido graso in situ. La sal de hidróxido, por lo general, no se añade para aumentar la conductividad eléctrica de la solución. En una forma de realización del proceso, se excluyen de la solución alcohólica las sales inorgánicas eléctricamente conductoras, en particular los cloruros, sulfatos, persulfatos, percloratos, carbonatos y acetatos de metal alcalino (especialmente sodio y potasio).

La etapa de electrólisis genera calor, calienta la solución alcohólica y puede ocasionar reflujo del disolvente. Se prefiere realizar la electrólisis a la temperatura de reflujo del disolvente alcohólico. Por lo general, será satisfactorio realizar la electrólisis a la presión atmosférica. En algunas situaciones, no obstante, puede ser deseable una presión alta para poder utilizar una temperatura más elevada sin que se produzca un burbujeo excesivo.

El proceso de la invención convierte un ácido graso, o sal, etc., de ácido graso, en una mezcla de un alqueno y de un éter. El término ácido graso, según se utiliza aquí, se refiere a un compuesto orgánico que tiene un solo ácido carboxílico ligado a una cadena alifática, que puede ser ramificada o no ramificada, y puede ser saturada o insaturada. Habitualmente, el ácido graso tiene, por lo menos, 8 átomos de carbono. Se prefiere que la cadena alifática del ácido graso sea no ramificada.

Los ácidos grasos saturados no ramificados adecuados son uno o más de los siguientes: ácido butanóico, ácido pentanóico, ácido hexanóico, ácido heptanóico, ácido octanóico, ácido nonanóico, ácido decanóico, ácido undecanóico, ácido dodecanóico, ácido tridecanóico, ácido dodecanóico, ácido tetradecanóico, ácido pentadecanóico, ácido hexadecanóico, ácido heptadecanóico, ácido octadecanóico, ácido nonadecanóico, ácido eicosanóico, ácido heneicosanóico, ácido docosanóico, ácido tricosanóico.

Los ácidos grasos monoinsaturados adecuados son uno o más de los siguientes: ácido cis-5-dodecenóico, ácido miristoléico, ácido palmitoléico, ácido oléico, ácido eicosenóico, ácido erúxico y ácido nervónico. Los ácidos grasos poliinsaturados adecuados son: ácido linoléico, ácido oc-linoléico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenóico y ácido docosahexaenóico.

El término sal de un ácido graso se refiere a las sales de carboxilato del ácido graso (p. ej., heptanoato sódico). El catión contrario al anión de carboxilato es habitualmente un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo, amonio o amonio alquilizado (NR<sub>4</sub>, donde cada R es independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-4).

## ES 2 441 717 T3

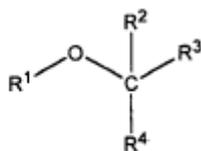
En particular, el catión contrario se selecciona preferiblemente entre uno o más de los siguientes: litio, sodio, potasio, rubidio y amonio. Más preferiblemente, el catión contrario es sodio o potasio.

5 En una forma de realización de la invención, se excluye el uso de sales de metal alcalino de ácido propiónico (en particular, propionato sódico), ácido caprílico (en particular, caprilato potásico), ácido láurico (en particular, laurato sódico), ácido mirístico (en particular, miristato sódico), ácido oléico (en particular, oleato potásico), ácido esteárico (en particular, estearato potásico), ácido tridecanóico (en particular, tridecanoato potásico), ácido pentadecanóico (en particular, pentadecanoato potásico), ácido heptadecanóico (en particular, heptadecanoato potásico) como el ácido graso o la sal de ácido graso.

10 En una forma de realización, el ácido graso, o la sal etc. de ácido graso, es insaturado, más preferiblemente monoinsaturado. Ha sido sorprendente descubrir que el proceso de electrólisis de la presente invención conserva la configuración de los enlaces dobles de la cadena alquílica del ácido graso después de que se han descarboxilado. Cuando el ácido graso, o la sal de ácido graso, es insaturado (monoinsaturado o poliinsaturado), se prefiere que haya al menos un enlace doble con la configuración cis/Z. Preferiblemente, el ácido graso, o la sal etc. de ácido graso, es monoinsaturado y tiene un enlace doble con la configuración cis/Z. Más preferiblemente, el ácido graso es ácido oléico.

20 El análisis de resultados experimentales revela que cada uno de los componentes de éter y alqueno se forma durante la reacción en una proporción de aproximadamente 50:50 con ácidos grasos saturados de cadena lineal. No obstante, esta proporción varía perceptiblemente según los ácidos grasos y según las condiciones de la reacción.

25 El proceso conforme a la invención proporciona un compuesto representado por la fórmula (I):



donde:

30  $R^1$  es un grupo alilo, un grupo crotilo o un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado  $C_1-C_5$ ;

$R^2$  es hidrógeno o un grupo alquilo lineal saturado  $C_1-C_4$ ;

$R^3$  es hidrógeno o un grupo alquilo lineal saturado  $C_1-C_4$ ;

$R^4$  es un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado  $C_3-C_{21}$ ;

35 y donde la suma del número de átomos de carbono en los grupos  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es de 6-21, excepto en el caso de los componentes representados por la fórmula (I) cuando:

(i)  $R^1$  es un grupo metilo,  $R^2$  y  $R^3$  son hidrógeno y  $R^4$  es un grupo alquilo lineal saturado  $C_6-C_{15}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{19}$  o  $C_{21}$ ;

40 (ii)  $R^1$  es un grupo etilo,  $R^2$  y  $R^3$  son hidrógeno y  $R^4$  es un grupo alquilo lineal saturado  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_9$  o  $C_{11}$ ;

(iii)  $R^1$  es un grupo metilo,  $R^2$  es hidrógeno,  $R^3$  es un grupo metilo y  $R^4$  es un grupo alquilo lineal saturado  $C_5-C_{13}$  o  $C_{15}-C_{16}$ ;

45 (iv)  $R^1$  es un grupo metilo,  $R^2$  es hidrógeno,  $R^3$  es un grupo etilo y  $R^4$  es un grupo alquilo lineal saturado  $C_5-C_7$ ; y

(v)  $R^1$  es un grupo n-propilo,  $R^2$  es hidrógeno,  $R^3$  es un grupo n-propilo y  $R^4$  es un grupo alquilo lineal saturado  $C_3-C_5$ .

En una forma de realización, los compuestos representados por la fórmula (I) se excluyen cuando:

50 (vi)  $R^1$  es un grupo metilo,  $R^2$  y  $R^3$  son hidrógeno y  $R^4$  es un grupo alquilo lineal saturado  $C_{16}$ ; y

(vii)  $R^1$  es un grupo metilo,  $R^2$  es hidrógeno,  $R^3$  es un grupo etilo y  $R^4$  es un grupo alquilo lineal saturado  $C_4$ ,  $C_8$  o  $C_{13}$ .

55 En particular, los compuestos representados por la fórmula (I) se excluyen cuando:

(viii)  $R^1$  es un grupo n-butilo,  $R^2$  y  $R^3$  son hidrógeno y  $R^4$  es un grupo alquilo lineal saturado  $C_7$ ; y

60 (ix)  $R^1$  es un grupo t-amilo,  $R^2$  y  $R^3$  son hidrógeno y  $R^4$  es un grupo alquilo lineal saturado  $C_{15}$ .

## ES 2 441 717 T3

En algunas formas de realización  $R^1$  es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado  $C_1-C_5$ , preferiblemente un grupo alquilo saturado lineal  $C_1-C_5$ .

- 5 Por lo general  $R^1$  puede ser un grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo o t-butilo, preferiblemente un grupo metilo, etilo, n-propilo y más preferiblemente aun un grupo etilo.

Por lo general  $R^2$  puede ser hidrógeno.

- 10 Por lo general  $R^3$  puede ser hidrógeno, metilo, etilo o n-propilo y preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo.

Por lo general  $R^4$  puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado  $C_5-C_{20}$ , en particular un grupo alquilo  $C_7-C_{19}$ , preferiblemente un grupo alquilo  $C_8-C_{18}$ , más preferiblemente un grupo alquilo  $C_9-C_{17}$ , más preferiblemente aun un grupo alquilo  $C_{10}-C_{16}$ .

- 15 Por lo general  $R^4$  puede ser un grupo lineal.

Por lo general  $R^4$  puede tener un número impar de átomos de carbono.

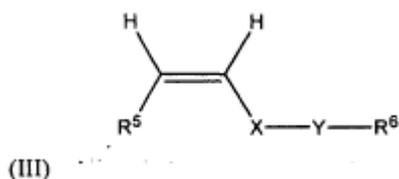
- 20 Por lo general  $R^4$  puede ser un grupo alquilo insaturado con al menos un enlace doble carbono-carbono, preferiblemente al menos uno de los enlaces dobles con configuración Z.

La suma del número de átomos de carbono en los grupos  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  puede ser de 8-20, preferiblemente 10-19, más preferiblemente 11-18, 12-17 y 13-16.

- 25 Por lo general  $R^4$  puede ser n- $C_{13}H_{27}$ , n- $C_{15}H_{31}$  o n- (5Z)- $C_{15}H_{29}$ .

Los compuestos específicos son 1-(metoxi)-8Z-trideceno, 1-(etoxi)-8Z-trideceno, 1-(propoxi)-8Z-trideceno, 1-(butoxi)-8Z-trideceno, 2-(metoxi)-8Z-trideceno, 2-(etoxi)-8Z-trideceno, 2-(propoxi)-8Z-trideceno, 2-(butoxi)-8Z-trideceno, 3-(metoxi)-8Z-trideceno, 3-(etoxi)-8Z-trideceno, 3-(propoxi)-8Z-trideceno, 3-(butoxi)-8Z-trideceno, 1-(metoxi)-8Z-pentadeceno, 1-(etoxi)-8Z-pentadeceno, 1-(propoxi)-8Z-pentadeceno, 1-(butoxi)-8Z-pentadeceno, 2-(metoxi)-8Z-pentadeceno, 2-(etoxi)-8Z-pentadeceno, 2-(propoxi)-8Z-pentadeceno, 2-(butoxi)-8Z-pentadeceno, 3-(metoxi)-8Z-pentadeceno, 3-(etoxi)-8Z-pentadeceno, 3-(propoxi)-8Z-pentadeceno, 3-(butoxi)-8Z-pentadeceno, 1-(metoxi)-8Z-heptadeceno, 1-(etoxi)-8Z-heptadeceno, 1-(propoxi)-8Z-heptadeceno, 1-(butoxi)-8Z-heptadeceno, 2-(metoxi)-8Z-heptadeceno, 2-(etoxi)-8Z-heptadeceno, 2-(propoxi)-8Z-heptadeceno, 2-(butoxi)-8Z-heptadeceno, 3-(metoxi)-8Z-heptadeceno, 3-(etoxi)-8Z-heptadeceno, 3-(propoxi)-8Z-heptadeceno, 3-(butoxi)-8Z-heptadeceno, 1-(metoxi)-10Z-nonadeceno, 1-(etoxi)-10Z-nonadeceno, 1-(propoxi)-10Z-nonadeceno, 1-(butoxi)-10Z-nonadeceno, 2-(metoxi)-10Z-nonadeceno, 2-(etoxi)-10Z-nonadeceno, 2-(propoxi)-10Z-nonadeceno, 2-(butoxi)-10Z-nonadeceno, 3-(metoxi)-10Z-nonadeceno, 3-(etoxi)-10Z-nonadeceno, 3-(propoxi)-10Z-nonadeceno y 3-(butoxi)-10Z-nonadeceno.

El proceso conforme a la invención proporciona, asimismo, un compuesto representado por la fórmula (III):



- 45 donde:

$R^5$  es un grupo alquilo saturado lineal  $C_1-C_{19}$  o un grupo alquilo insaturado lineal  $C_2-C_{19}$ ;

X es un enlace sencillo o un grupo  $-(CH_2)_n$ ;

- 50 n es un número entero del 1 al 18;

Y es un enlace sencillo o un grupo  $-CH=CH-$ ;

$R^6$  es hidrógeno, un grupo alquilo saturado lineal  $C_1-C_{17}$  o un grupo alquilo insaturado lineal  $C_2-C_{17}$ ; y donde el número total de átomos de carbono en el compuesto representado por la fórmula (III) es de 6 a 21.

- 55 Por lo general  $R^5$  puede ser un grupo alquilo lineal saturado  $C_1-C_{19}$ , preferiblemente alquilo  $C_2-C_{18}$ , más preferiblemente alquilo  $C_3-C_{17}$ , más preferiblemente aún alquilo  $C_4-C_{16}$ . Por lo general, y en particular para estas formas de realización, X es preferiblemente un enlace sencillo y/o Y es un enlace sencillo y/o  $R^6$  es H.

- 60 Por lo general  $R^6$  puede ser hidrógeno o un grupo alquilo saturado lineal  $C_2-C_{16}$ , preferiblemente un grupo alquilo  $C_4-C_{15}$ , más preferiblemente un grupo alquilo  $C_6-C_{14}$ .

## ES 2 441 717 T3

Preferiblemente R<sup>6</sup> es hidrógeno o un metilo, etilo, grupo n-propilo o n-butilo, más preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo o n-propilo y más preferiblemente aún un grupo etilo.

5 Por lo general, en otras formas de realización R<sup>6</sup> es un grupo alquilo lineal insaturado C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>, más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>.

Por lo general n es 3-12 y preferiblemente 5 o 9, cuando Y es un grupo -CH=CH-.

10 Los compuestos específicos de este aspecto son 1,8Z-tridecadieno, 2E,8Z-tridecadieno, 2Z,8Z-tridecadieno, 3E,8Z-tridecadieno, 3Z,8Z-tridecadieno, 4E,8Z-tridecadieno, 4Z,8Z-tridecadieno, 1,8Z-pentadecadieno, 2E,8Z-pentadecadieno, 2Z,8Z-pentadecadieno, 3E,8Z-pentadecadieno, 3Z,8Z-pentadecadieno, 4E,8Z-pentadecadieno, 4Z,8Z-pentadecadieno, 1,8Z-heptadecadieno, 2E,8Z-heptadecadieno, 2Z,8Z-heptadecadieno, 3E,8Z-heptadecadieno, 3Z,8Z-heptadecadieno, 4E,8Z-heptadecadieno, 4Z,8Z-heptadecadieno, 1,1 OZ-nonadecadieno, 2E,10Z-nonadecadieno, 2Z,1 OZ-nonadecadieno, 3E, 1 OZ-nonadecadieno, 3Z, 1 OZ-nonadecadieno, 4E, 1 OZ-nonadecadieno y 4Z,1 OZ-nonadecadieno.

20 En la utilización, la composición del combustible puede incluir uno o más de un aditivo de lubricidad, promotor de la combustión, detergente, dispersante, promotor de flujo en frío, desenturbador, demulsificador, promotor de cetano, antioxidante, barredor o supresor de contaminación.

25 El hidrocarburo o la cadena del hidrocarburo se pueden derivar de cualquier materia prima adecuada y, en particular, de cualquier materia prima de biomasa o en cualquier modo de biomasa. Por ejemplo, el hidrocarburo o la cadena del hidrocarburo se pueden derivar de ácido graso saturado, sal u otro derivado.

La electrólisis se puede realizar en un lote o en un modo de operación continua.

30 El producto puede ser una mezcla de hidrocarburo-éter que se puede someter a una o más etapas de procesamiento posterior incluidas, a modo de ejemplo, destilación, catálisis y cristalización. De este modo, el éter y el hidrocarburo pueden separarse o purificarse y/o reaccionar de forma adicional. El resultado puede ser un hidrocarburo puro y/o un éter puro que resultan útiles como componentes de combustible sintético.

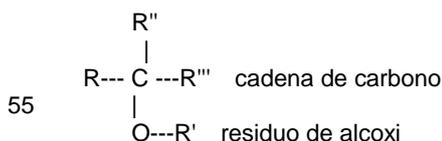
35 El proceso de fabricación central es preferiblemente, por tanto, una electrólisis sin reacción Kolbe de sales de ácido graso (por ejemplo sodio, potasio), realizada en una solución baja en alcohol (metanol, etanol, isopropanol (IPA) etc.) utilizando una célula de electrólisis simple con, por ejemplo, dos o más electrodos de grafito con una separación nominal relativamente pequeña (~ 1 mm) y una densidad de corriente mediana (menos de aproximadamente 0,05-0,1 Acm<sup>-2</sup>) en condiciones cercanas a las de reflujo, donde el calor de la evaporación se puede utilizar para descargar el exceso de calor creado por la corriente.

40 Se cree que la electrólisis no se ha utilizado directamente con anterioridad para crear biocombustibles. De hecho, tal proceso no se utiliza hoy en día para crear ningún combustible a ninguna escala significativa, y mucho menos biocombustibles. Asimismo, muy pocos hidrocarburos se crean en la actualidad para fines comerciales a cualquier escala, a partir de materias primas de biomasa, excepto mediante el uso de la gasificación y los procesos Fischer-Tropsch que son muy diferentes a la electrólisis. Así pues, resulta sorprendente, de hecho, que la electrólisis se pueda utilizar para crear biocombustibles.

45 A continuación, se presentan detalles técnicos adicionales referentes a las composiciones de biocombustibles.

### Éteres

50 Una composición intermedia de biocombustible puede tener la estructura siguiente:



60 con una cadena alquílica R, un solo átomo de oxígeno ligado a uno de los átomos de carbono primarios o secundarios dentro de una cadena de hidrocarburo y otra cadena alquílica R' más corta ligada al átomo de oxígeno.

65 Los residuos R, R' y R''' pueden representar uno o más que se seleccionan en el grupo consistente en un solo H, así como un alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, incluidos, a modo de ejemplo, metil, etil, n-propil, isopropil, alil, 4 butilos, E- o Z-crotonil, neopentil, todos los isoprenilos posibles, octilos, nonilos, decilos, undecilos, dodecilos, tridecilos, tetradecilos, pentadecilos, pentadecenilos, hexadecilos, heptadecilos, heptadecenilos y heptadecadienilos.

## ES 2 441 717 T3

La cadena alquílica R' puede ser un alcoxialcano y puede comprender uno o más elementos que se seleccionan a partir de un grupo que incluye H, metil, etil, propil/isopropil, alil y todos los isómeros del butil, butenil, pentil, pentenil y hexil.

5 En una forma de realización, el proceso proporciona una composición conforme a la fórmula (IV):



10 La descripción de la fórmula (IV) se puede ampliar del modo siguiente. El alquilo R-CR'-R'' tiene un número total de átomos de carbono de 3-21 (es decir, grupo alquilo de cadena mediana o larga, saturado o insaturado) y donde R''' se selecciona a partir de un grupo pequeño que incluye H, Me, Et, iPr, Pr, nBu, iBu, sBu, tBu, etc. En otras palabras, un alcoxialcano, de otro modo conocido como éter.

15 Los hidrocarburos son un producto principal del proceso central. Los éteres son los otros productos del proceso central. Ambos se forman en cantidades variables (entre menos del 20% y más del 80% cada uno). Estos éteres se pueden utilizar junto con esos hidrocarburos como nueva mezcla de combustible, con propiedades similares a B20/50/80 (es decir, una mezcla o secuencia de combustible biodiesel/petróleo al 20/50/80%), pero de mejor rendimiento (mayor contenido energético, punto de obturación de filtro en frío (CFPP) más bajo, propiedades disolventes menos agresivas, etc.). En este caso, el proceso central tiene que ser el único proceso utilizado.

20 Alternativamente, estos éteres se pueden considerar como intermedios que se pueden refinar más, por ejemplo en hidrocarburos con un proceso catalítico. Los productos resultantes pueden ser hidrocarburos "puros" (es decir con nada más que rastros de otros compuestos). Esto es posible para aplicaciones en las que no se desean combustibles que contengan éteres, por la razón que sea. Si no se desea el proceso catalítico por cualquier motivo, la mezcla de hidrocarburo/éter se puede separar por destilación convencional u otros medios adecuados.

25 En la actualidad, no hay éteres de uso general en el tipo diesel de formulaciones, excepto el dimetil-éter (DME: CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>) que es gaseoso a temperatura ambiente y que, en el mejor de los casos, es un combustible experimental. Se puede derivar de biomasa celulósica; sin embargo, los procesos utilizados se basan en la gasificación y son muy diferentes del proceso inventado por cuanto, por ejemplo, la gasificación y los procesos asociados utilizados para formar el DME no pueden producir con facilidad otros éteres, por ejemplo éteres de cadena larga.

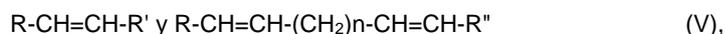
35 En contraste con formulaciones anteriores de biodiesel (principal combustible renovable para motores diesel) que tienen dos átomos de oxígeno por molécula, los presentes éteres tienen preferiblemente un solo átomo de oxígeno por molécula y, por tanto, un mayor contenido de energía. En otras palabras, la densidad energética de las formulaciones de combustible biodiesel anteriores es menor que la de las presentes formulaciones de biocombustibles. Por otra parte, las formulaciones de biodiesel anteriores tienen algunas propiedades indeseables, p. ej., actúan como disolventes que atacan el caucho y otros materiales de los motores y tienen una temperatura de fusión bastante elevada (p. ej., el biodiesel de aceite de palma sin aditivos se derrite a 5-10°C). En cambio, el presente biocombustible con éteres como único componente no hidrocarbónico actúa, por lo general, como los disolventes muy suaves en el mejor de los casos y tiene una temperatura de fusión mucho más baja que el biodiesel hecho de la misma materia prima. Como resultado de ello, el presente biocombustible se derrite a aproximadamente -30°C o menos, una temperatura bastante inferior –en lugar del antedicho– a la temperatura de congelación del agua.

Asimismo, el bajo contenido de oxígeno del presente biocombustible ayuda a que la combustión interna sea más completa y, de este modo, menos tóxica debido a su mayor limpieza.

50 La presente composición de combustible que consiste principalmente en HC es, asimismo, mucho más cercana a la del combustible diesel a base de petróleo en cuanto a compatibilidad con motores y redes de distribución, así como la vida útil.

Alquenos

55 Un grupo particularmente útil de hidrocarburos son los alquenos de cadena mediana o larga, con uno o más enlaces dobles, con cualquiera de las fórmulas generales (V):



60 donde el enlace doble tiene una configuración "cis" o "Z-", siendo n y la longitud de los grupos R preferiblemente tales que el número total de átomos de carbono es de 10-21, y los propios R y R' pueden contener otras insaturaciones.

65 Los expertos en la materia, después de leer estas especificaciones, aprecian la importancia de este grupo de compuestos en los que se hace específicamente hincapié aquí, es decir, los hidrocarburos insaturados que tienen 10-21 átomos de carbono y enlace(s) doble(s) con la configuración cis- o "Z-". Por ejemplo, se pueden mencionar

los heptadecenos de la fórmula general  $C_{17}H_{34}$  o compuestos similares con más de un enlace doble, al menos uno de los cuales tiene una configuración cis-, con propiedades similares.

5 Estos compuestos se distinguen por la estereoquímica diferenciada de esos enlaces dobles de cadena mediana en particular, que son siempre "cis" o "Z" (mismo lado), mientras que la estereoquímica de enlaces dobles en la materia prima de petróleo refinado es arbitraria en casi todos los casos. Los hidrocarburos descritos inmediatamente más arriba, así como los descritos más generalmente por la fórmula (V), se pueden derivar directamente por el proceso de fabricación que forma parte de la invención. Por ejemplo, algunos miembros de la familia de los hidrocarburos en la fórmula (V) son hidrocarburos insaturados con 17 átomos de carbono y se pueden derivar a partir de un ácido graso insaturado concreto, a saber, el ácido oléico, que abunda en la naturaleza, en las grasas, y en aceites vegetales y animales. La estereoquímica de su enlace doble tiene una configuración muy bien definida, prácticamente 100% Z/cis, y el proceso de fabricación inventado preserva esta configuración después de la partición del grupo carboxilo, reflejada en la configuración retenida cis- o "Z-" de los hidrocarburos creados. Esto supone una enorme ventaja, como se explica más abajo.

15 Esta estereoquímica diferenciada lleva a una determinada geometría molecular espacial preferida "doblada" de estos compuestos que, en última instancia, reduce su temperatura de fusión (TF) perceptiblemente. Esto se puede observar también en la naturaleza en muchos aceites vegetales que, a pesar de tener un espectro de ácido graso dominado por ácidos grasos  $C_{18}$ , son líquidos a temperatura ambiente. Inversamente, las grasas animales con menos ácido oléico u otros ácidos grasos insaturados con la configuración cis- o "Z-" son sólidos a temperatura ambiente.

20 Por tanto, los hidrocarburos creados a partir de los ácidos grasos insaturados naturales utilizando el presente proceso y con 17 ó 15 átomos de carbono se derriten muy por debajo de cero, habitualmente a unos  $-30^{\circ}C$  o menos. Al mismo tiempo, se caracterizan por una volatilidad y, por tanto, una inflamabilidad extremadamente bajas (es decir, es mucho menor la posibilidad de que ardan accidentalmente durante la manipulación). Se puede comparar con el heptadecano de cadena lineal ( $C_{17}H_{36}$ ), que tiene una temperatura de fusión de  $22^{\circ}C$  ( $72^{\circ}F$ ) y, por sí mismo y sin refinamiento adicional, es prácticamente inutilizable para diesel y, especialmente, combustible para reactores.

25 Así pues, los presentes alquenos  $C_{17}$  pueden proporcionar una excelente mezcla para uso con combustible convencional para reactores y pueden incluso sustituir dicho combustible. Los expertos en la materia sabrán que los combustibles para reactores requieren una temperatura de fusión más baja que las que se han conseguido anteriormente con los biocombustibles. Se requiere una temperatura de fusión más baja debido a los vuelos estratosféricos de los aviones a reacción y, por consiguiente, su paso por regiones con temperaturas muy bajas.

#### Fabricación

40 A continuación, se explica un proceso de fabricación preferido.

La cadena de carbono en la fórmula (IV) viene determinada por el tipo de materia prima renovable que se utiliza y tiene habitualmente una longitud de cadena de entre tres y veintidós, según el tipo de ácidos grasos que se descarboxilan en el proceso. Por ejemplo, el ácido palmítico ( $C_{15}H_{31}COOH$ ) sometido al presente proceso de fabricación libera el grupo carboxilo y se convierte en pentadeceno ( $C_{15}H_{30}$ ), de acuerdo con la fórmula (VI):

45  $C_{15}H_{31}COO - 2e^{-} \rightarrow C_{15}H_{30} + CO_2 + H^{+}$  {proceso anódico} (VI).

50 La temperatura de fusión de la mezcla resultante de pentadecenos se sitúa en torno a  $-6^{\circ}C$ , mientras que el biodiesel hecho a partir de ácido palmítico se derrite alrededor de los  $+30^{\circ}C$ . Por otra parte, los expertos en la materia apreciarán que los márgenes generales de fusión y ebullición corresponden a la masa molecular. En otras palabras, la selección de la longitud de cadena viene determinada en la práctica por los requisitos del producto final (p. ej., un amplio margen de temperaturas de estado líquido, baja inflamabilidad, etc.).

#### Combustibles

55 Las composiciones que concretamente se pueden utilizar como biocombustible comprenden una o más de las siguientes: éter, un hidrocarburo o una cadena de hidrocarburo. El éter y el hidrocarburo son preferibles en una proporción útil y mezclados en forma líquida a temperatura ambiente. Tal composición y también las composiciones descritas más abajo resultan especialmente adecuadas como biocombustible.

60 El éter y el hidrocarburo se pueden mezclar en cualquier proporción adecuada, preferiblemente entre aproximadamente 1:99 y aproximadamente 99:1, preferiblemente entre aproximadamente 10:90 y aproximadamente 90:10, preferiblemente entre aproximadamente 20:80 y aproximadamente 80:20, preferiblemente entre aproximadamente 30:70 y aproximadamente 70:30, preferiblemente entre aproximadamente 40:60 y aproximadamente 60:40 y más preferiblemente aproximadamente 50:50.

Las composiciones de hidrocarburo-éter descritas se pueden utilizar directamente como combustible o se pueden procesar en un proceso catalítico u otro proceso utilizando, por ejemplo, alúmina modificada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o catalizadores similares a aproximadamente 350-400° por un tiempo especificado, para separar el alquilo de cadena largo como alqueno y reciclar el alcohol de cadena corta. Esto, al mismo tiempo, se puede utilizar para reorganizar la cadena alquílica larga en algo más ramificado mediante catalizadores/condiciones más sofisticados tales como las que las personas expertas en la materia conocen.

Es altamente deseable aumentar la ramificación de la cadena alquílica larga y, por ende, reducir la temperatura de fusión de cualquier hidrocarburo resultante con una longitud mayor de trece carbonos (cuya temperatura de fusión es mayor que lo deseable en un producto comercial, especialmente el combustible para reactores).

Los expertos en la materia apreciarán que, sustituyendo los ácidos grasos ubicuos como materia de partida para un biocombustible de alto rendimiento, el uso de la invención afecta directamente el uso alternativo de fuentes de combustibles fósiles menguantes. Se apreciará asimismo que, al producir biocombustibles neutros en carbono, el uso de la invención puede afectar directamente el medio ambiente de manera positiva, reduciendo o eliminando emisiones de carbono. Así pues, la invención puede preservar los combustibles fósiles y, al mismo tiempo, proteger el medio ambiente.

En resumen, las presentes composiciones de hidrocarburo-éter e hidrocarburo son más similares a los productos convencionales de petróleo que el biodiesel existente, dado que se derivan de manera ventajosa de fuentes naturales y renovables similares, y minimizan las emisiones de  $\text{CO}_2$  fósil al mantener la neutralidad del carbono.

Por otra parte, los éteres que se producen pueden, de acuerdo con una forma de realización de la invención, extraerse con técnicas de separación adecuadas, p. ej., mediante las técnicas de fraccionamiento bien conocidas para los versados en la materia o mediante cualquier otro proceso adecuado. Estos materiales pueden utilizarse por sí mismos como combustibles biodiesel o utilizarse como aditivos de combustible diesel (p. ej. para mejorar la temperatura de fluidez o el cetanaje, o actuar como oxigenadores para disminuir las toxinas del escape de los motores, etc.).

Las presentes composiciones se pueden utilizar como combustible en cualquier aplicación en que hoy en día se utiliza petróleo o sus derivados. Así pues, las presentes composiciones pueden ser similares a aquellas de uso convencional, pero se producen de una manera diferente, a partir de fuentes diferentes y presentan mejores propiedades; p. ej., las composiciones inventadas pueden presentar un contenido de azufre naturalmente ultrabajo, una neutralidad de carbono estimada de más del 90+%, etc.

### **Breve descripción de los dibujos**

El dibujo es un organigrama que ilustra un proceso de fabricación de la invención.

Ilustra el presente proceso de fabricación en lo que se considera que es un organigrama en gran parte autoexplicativo. La materia prima grasa/aceitosa se somete a un proceso de partición de la grasa en 200 para separar el glicerol y producir materia prima de ácido graso puro. Alternativamente, se puede utilizar la materia prima de ácido graso puro, según queda indicado. En 202, la electrólisis sin reacción Kolbe produce el biocombustible nuevo y útil de la invención, según se describe aquí, lo que incluye habitualmente una mezcla de hidrocarburo-éter. Alternativamente, el biocombustible nuevo producido por electrólisis se somete a separación, p. ej., fraccionamiento, en 204 para producir éteres puros e hidrocarburos puros, según lo indicado, ambos útiles. Los entendidos en la materia apreciarán que los éteres pueden ser procesados adicionalmente para convertirlos en hidrocarburos puros mediante cualquier proceso adecuado, tal como partición o catálisis, según se describe. Los hidrocarburos se pueden utilizar como diesel, combustible para reactores o producto similar, o se pueden refinar convencionalmente o de otra manera adecuada (206) para producir gas propano líquido (GPL), gasolina u otros productos deseados.

### **Ejemplos**

La invención se ilustrará ahora mediante los ejemplos siguientes, con carácter meramente descriptivo. Se ha utilizado la cromatografía de gases/espectrometría de masas para confirmar la producción de una composición del alqueno-éter adecuada para uso como biocombustible. Los ácidos grasos utilizados en los ejemplos siguientes se han derivado de aceites vegetales naturales.

#### **Ejemplo 1 - Pentenos/metoxipentanos**

Se ha disuelto ácido caproico de 0,25 mol en aproximadamente 500 ml de metanol al 99% y se ha basificado ligeramente con 105% de la cantidad teóricamente requerida, utilizando una solución metanólica al 10% de hidróxido potásico.

A esta solución, se le ha añadido metanol para producir un volumen de 800 ml y se ha vertido la solución en un vaso de reacción ancho del volumen adecuado, equipado con un condensador de reflujo y dos electrodos

## ES 2 441 717 T3

rectangulares de grafito de aproximadamente 10x10 centímetros y con una separación de aproximadamente 1-2 mm, conectado a una fuente de alimentación de corriente continua variable. El experimento se ha realizado a temperatura ambiente y a presión ambiente.

5 Se ha aplicado agua de refrigeración al condensador y ajustado la tensión para una densidad de corriente de aproximadamente  $0,05 \text{ A-cm}^{-2}$  de superficie de electrodo. Se han desarrollado dióxido de carbono e hidrógeno mientras circulaba la corriente.

10 Se ha notado un olor intenso de pentenos muy poco después de dar la corriente, dado que los pentenos tienen una temperatura de ebullición muy baja de aproximadamente 30-40°C.

Después de aproximadamente el 110% de la cantidad requerida teóricamente, se ha cortado la corriente. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la solución se ha acidificado cuidadosamente con ácido sulfúrico diluido y se ha rebajado la capa orgánica formada en la parte superior con éter.

15 Se ha filtrado el extracto para eliminar partículas del electrodo y se ha evaporado el disolvente. El análisis ha mostrado un contenido del 40-50% de los dos pentenos posibles de cadena recta, 40-50% de metoxipentanos y pequeñas cantidades de n-pentano, ésteres, alcoholes, etc.

### 20 Ejemplo II - Undecenos/metoxiundecanos

Se ha disuelto ácido láureo de 0,2 mol en aproximadamente 500 ml de metanol al 99%, se ha basificado ligeramente con una solución metanólica al 10% de hidróxido potásico, se ha rellenado hasta 800 ml y electrolizado como en el caso anterior, con una densidad de corriente, etc. similares, como en el ejemplo 1.

25 El extracto ha consistido en 44-45% de undecenos y 43-44% de éteres, del modo siguiente:

1-undeceno 5%	1-metoxiundecano 10%
2-undecenos 10%	2-metoxiundecano 16%
3-undecenos 28%	3-metoxiundecano 16%
4-undecenos 1%	4-metoxiundecano 1%
Rastro de 5-undecenos	5-metoxiundecano 0,3%

35 Los undecenos se han producido en ambas variantes E y Z y en cantidades variables. Se han hallado asimismo N-undecano, undecanoles y dodecanoatos en cantidades del 1% o inferiores.

### Ejemplo III - Z, Z/E-heptadecadienos/metoxi-Z-heptadecenos

40 Se ha disuelto ácido oléico de 0,25 mol en aproximadamente 500 ml de metanol técnico, basificado ligeramente con una solución metanólica al 10% de hidróxido potásico (110% de la teoría), rellenado hasta 750 ml, mantenido a alrededor de 50°C mediante un baño de temperatura controlada y electrolizado como en el caso anterior, utilizando un 120% de la corriente teóricamente requerida, en condiciones similares a las del ejemplo 1.

45 El extracto ha consistido en heptadecadienos al ~75%, éteres al ~20% y rastros de ésteres, etc. La distribución de isómeros posicionales ha sido similar a la del ejemplo II (es decir, el grueso de los isómeros eran 1,8-, 2,8 - y 3,8 - E/Z, Z-heptadecadienos y 1-, 2-, 3-metoxi-Z-heptadeceno-8). Los expertos en la materia apreciarán en este ejemplo III que se producirían heptadecatrienos (caracterizados por 17 átomos de carbono y tres enlaces dobles) mediante técnicas similares para dar resultados similares, así como utilizando homólogos más bajos o más altos, o ácidos más insaturados como materia prima.

50

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un proceso para producir un combustible, que comprende la etapa de electrólisis en una solución alcohólica de un ácido graso o de una sal de ácido graso o de un éster de ácido graso, para descarboxilar dicho ácido graso o su derivado y producir una mezcla de un éter y un alqueno, donde se realiza la electrólisis utilizando una densidad de corriente de 0,02-0,15 Acm<sup>2</sup> y una tensión inferior a 15 V.
- 10 2. Un proceso según la reivindicación 1, donde la concentración total de ácido graso y/o de sal de ácido graso en la solución alcohólica es de al menos 0,5 M.
- 15 3. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución alcohólica de ácido graso o de ácido graso comprende un metal alcalino o sal de hidróxido de metal alcalinotérreo.
- 20 4. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la electrólisis se realiza sustancialmente a la temperatura de reflujo del disolvente alcohólico.
- 25 5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se realiza la electrólisis utilizando un ánodo y un cátodo, donde el ánodo y el cátodo se componen de materiales que son iguales o diferentes entre sí, y cada uno comprende independientemente uno o más de los materiales siguientes: carbono, platino, acero, cobre, plata, oro y níquel.
- 30 6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la electrólisis se realiza en un aparato que tiene un ánodo y un cátodo, y donde la separación mínima entre el ánodo y el cátodo en la solución alcohólica es de 0,5-5 mm.
7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la electrólisis se realiza en un ácido graso monoinsaturado.
8. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa de separación del alqueno y/o del éter de la solución alcohólica.

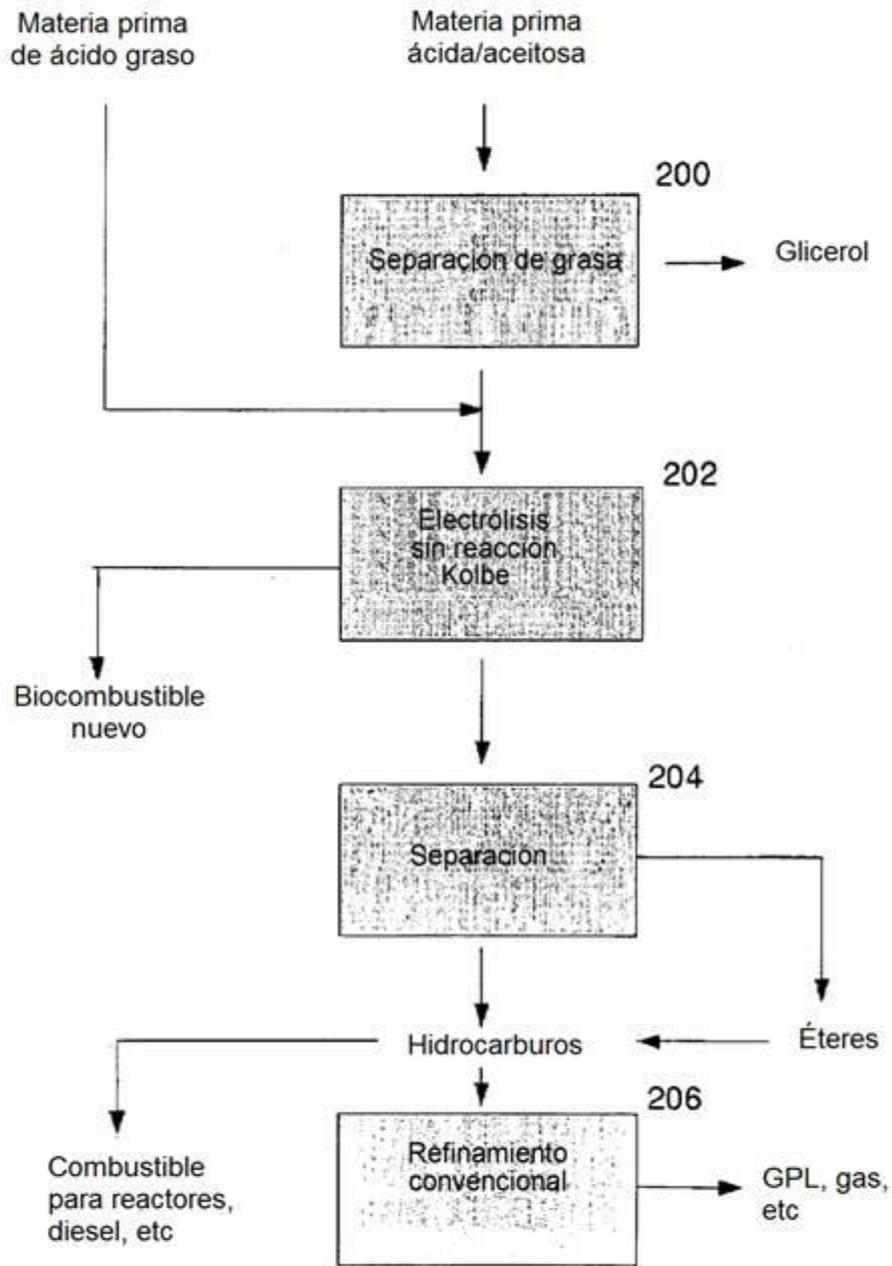


Figura 1