

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 448**

51 Int. Cl.:

C10G 1/02 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/IB2014/001595**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14181192**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14795176 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2970776**

54 Título: **Reacciones de pirólisis en presencia de un alqueno**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361792544 P

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

18.03.2019

73 Titular/es:

**THE GOVERNORS OF THE UNIVERSITY OF ALBERTA (100.0%)
4000 Enterprise Square, 10230 Jasper Avenue
Edmonton, Alberta T5J 4P6, CA**

72 Inventor/es:

BRESSLER, DAVID

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 704 448 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

Reacciones de pirólisis en presencia de un alqueno

5 Antecedentes

10 Cada vez hay presiones sociales y económicas mayores para desarrollar fuentes de energía renovables, así como productos y materiales industriales y de consumo renovables y biodegradables. La conversión catalítica de materias primas naturales a productos de valor añadido ha dado lugar a nuevos enfoques y tecnologías cuya aplicación se extiende a los sectores económicos tradicionales. Hay un nuevo enfoque en el biorrefinado, que se puede describir como el procesamiento de materias primas agrícolas y forestales que capturan un mayor valor al procesarlas en múltiples productos, incluidos los productos químicos de la plataforma, los combustibles y los productos de consumo. La conversión de sebo y otros aceites orgánicos a biodiésel se ha estudiado previamente en profundidad.

15 Tradicionalmente, esta conversión implica la transesterificación del triglicérido para producir tres ácidos grasos metilesterificados y una molécula de glicerol libre. Las propiedades químicas, reológicas y de combustión del "biodiésel" resultante también se han investigado exhaustivamente. Desafortunadamente, se ha demostrado que estos combustibles a base de éster metílico son mucho más susceptibles a la oxidación y tienen valores de calentamiento más bajos que los combustibles diésel a base de petróleo tradicionales. Como resultado, los biodiésel tradicionales han de mezclarse con la reserva de diésel existente y también deben suplementarse con antioxidantes para prolongar la vida de almacenamiento y evitar la formación de depósitos en tanques, sistemas de combustible y filtros.

25 Si la metilesterificación puede considerarse una reacción limpia y controlada, una alternativa relativamente ordinaria que se ha utilizado previamente en la industria es la pirólisis. La pirólisis implica el uso de un tratamiento térmico de un sustrato agrícola para producir un producto de combustible líquido. La mayoría de los informes de la literatura utilizan productos básicos agrícolas crudos sin procesar para producir un combustible de valor añadido. Muchos enfoques diferentes respecto de la pirólisis como un mecanismo de producción de un combustible líquido han sido notificados en la literatura y se encuentran bajo varios regímenes que incluyen pirólisis flash, rápida y lenta. La pirólisis de una variedad de productos agrícolas bajo estos diferentes regímenes ha sido investigada previamente, incluyendo aceite de ricino, madera de pino, sorgo dulce y canola. Dependiendo de las condiciones utilizadas, incluida la temperatura utilizada, el tiempo de residencia y la pureza del sustrato, el residuo de los productos producidos varía entre los vapores, líquidos y sólidos residuales (carbón).

35 Uno de los pocos estudios que tratan de la pirólisis de los ácidos grasos en lugar de los triglicéridos o sustratos más complejos se centró en la pirólisis de la sal del ácido graso. Las condiciones utilizadas en el estudio fueron tales que no se produjo un producto de descarboxilación homogéneo. En su lugar, se produjo una mezcla de productos de descomposición de hidrocarburos y no fue identificada por los autores. En general, la descarboxilación de los ácidos carboxílicos que no contienen otros grupos funcionales que interactúan a altas temperaturas y presiones es poco conocida en la literatura. Obtener una mejor comprensión fundamental de la química y las metodologías necesarias para promover la descarboxilación de ácidos grasos, o reacciones de craqueo a alcanos y alquenos más grandes y pequeños, puede permitir el desarrollo futuro de nuevas tecnologías de combustibles y disolventes. En un aspecto, se describe en la presente memoria el tratamiento térmico de ácidos grasos en condiciones anóxicas. Los procesos de esta naturaleza tienen el potencial de producir un combustible de mayor calidad que los biodiésel tradicionales y, sin embargo, potencialmente producirían mayores rendimientos de productos deseables que la pirólisis. El documento 2010/132123 desvela un procedimiento de tratamiento térmico de un bioaceite, en el que se realiza el reciclado de un producto no convertido y parcialmente convertido.

50 Sumario

En la presente memoria se describen métodos para producir alcanos ramificados y alquenos ramificados a partir de la pirólisis de los precursores de radicales. Los alcanos ramificados y los alquenos ramificados tienen numerosas aplicaciones como combustibles, productos químicos para plataformas y disolventes. Las ventajas de los materiales, métodos y artículos descritos en la presente memoria se expondrán, en parte, en la siguiente descripción, o se pueden aprender mediante la práctica de los aspectos que se describen a continuación. Las ventajas que se describen a continuación se realizarán y se obtendrán por medio de los elementos y combinaciones particularmente señalados en las reivindicaciones adjuntas. Queda entendido que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son solo ilustrativas y explicativas y no son restrictivas.

60 Breve descripción de las figuras

Las Figuras anexas, que se incorporan y constituyen parte de esta memoria descriptiva, ilustran varios aspectos que se describen a continuación.

65 La Figura 1 muestra un mecanismo propuesto para la formación de compuestos de alqueno ramificado a partir de la reacción de especies de radicales alquilo con etileno y propileno.

La Figura 2 muestra un mecanismo propuesto para la formación de compuestos de alcano ramificado a partir de la reacción de especies de radicales alquilo con etileno y propileno.

5 La Figura 3 muestra la composición de alcano (lineal, ramificado y cíclico) del producto de pirólisis del ácido oleico líquido a partir de reacciones de pirólisis llevadas a cabo a 410 °C durante 2 h utilizando nitrógeno, etileno y propileno.

10 La Figura 4 muestra la composición de alqueno (lineal, ramificado y cíclico) del producto de pirólisis del ácido oleico líquido a partir de las reacciones de pirólisis llevadas a cabo a 410 °C durante 2 h utilizando nitrógeno, etileno y propileno.

La Figura 5 muestra los rendimientos de los productos líquidos a diferentes presiones iniciales del espacio de cabeza en atmósferas de nitrógeno y etileno.

15 La Figura 6 muestra cromatogramas de GC-FID del producto de pirólisis del ácido oleico líquido obtenido a partir de las reacciones en los espacios de cabeza bajo atmósfera de nitrógeno (A) y etileno (B). Las reacciones se llevaron a cabo a 410 °C durante 2 horas.

20 La Figura 7 muestra alcanos y alquenos ramificados totales en un producto líquido en atmósfera de nitrógeno y etileno a diferentes presiones iniciales del espacio de cabeza.

25 La Figura 8 muestra un cromatograma de GC-FID del producto de pirólisis del ácido oleico obtenido a partir de las reacciones llevadas a cabo a 430 °C durante 2 horas a una presión inicial de 500 psi utilizando nitrógeno y etileno.

30 La Figura 9 muestra el contenido de monóxido de carbono en el producto gaseoso del espacio de cabeza de nitrógeno y etileno a diferentes presiones iniciales. Las barras con los mismos números sobre ellas no son significativamente diferentes al nivel de confianza del 95 % entre los gases del espacio de cabeza a la misma presión. Las barras con las mismas letras no son significativamente diferentes al nivel de confianza del 95 % para el mismo gas de espacio de cabeza a diferentes presiones iniciales de espacio de cabeza.

35 La Figura 10 muestra el contenido de dióxido de carbono en el producto gaseoso del espacio de cabeza de nitrógeno y etileno a diferentes presiones iniciales. Las barras con los mismos números sobre ellas no son significativamente diferentes al nivel de confianza del 95 % entre los gases del espacio de cabeza a la misma presión. Las barras con las mismas letras no son significativamente diferentes al nivel de confianza del 95 % para el mismo gas de espacio de cabeza a diferentes presiones iniciales de espacio de cabeza.

Descripción detallada

40 Antes de que se desvelen y describan los presentes materiales, artículos y/o métodos, queda entendido que los aspectos descritos a continuación no se limitan a compuestos específicos, métodos sintéticos o usos, como tales pueden, por supuesto, variar. También queda entendido que la terminología utilizada en la presente memoria tiene el fin de describir solo aspectos particulares y no tiene por objeto ser limitante.

45 La invención se refiere a un método para producir un combustible o un disolvente según la reivindicación 1.

En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a una serie de términos que se definirán para que tengan los siguientes significados:

50 A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que la palabra "comprender" o variaciones tales como "comprende" o "que comprende" implican la inclusión de un número entero o etapa o un grupo de números enteros o etapas establecidos, pero no la exclusión de cualquier otro número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas.

55 Ha de observarse que, tal como se utiliza en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "una", "el" y "la" incluyen referentes en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ende, por ejemplo, la referencia a "un aceite" incluye un único aceite o mezclas de dos o más aceites.

60 "Opcional" u "opcionalmente" significa que el evento o circunstancia que se describe posteriormente puede o no puede ocurrir, y que la descripción incluye casos en los que se produce el evento o circunstancia y casos en los que no se produce.

65 En la presente memoria se describen métodos para producir alcanos ramificados y alquenos ramificados a partir de un precursor de radicales. El método de la invención se describe en la reivindicación 1. La frase "una fuente del precursor de radicales" se define en la presente memoria como cualquier material que contiene moléculas a base de carbono que se pueden convertir en radicales libres tras la pirólisis en presencia de un alqueno. En un aspecto, la

fuerza del precursor de radicales puede ser un aceite pesado, una materia prima de biomasa o un recurso de ácido graso.

5 El término "aceite pesado" como se define en la presente memoria es cualquier fuente o forma de aceite viscoso. Por ejemplo, una fuente de aceite pesado incluye arena de alquitrán. La arena de alquitrán, también conocida como arena de aceite o arena bituminosa, es una combinación de arcilla, arena, agua y betún.

10 El término "materia prima de biomasa" como se define en la presente memoria se refiere a material de una fuente biológica, tal como, por ejemplo, una planta, que se puede convertir en una fuente de energía. En algunos aspectos, la fuente de energía es renovable. En un aspecto, la materia prima de biomasa es un material lignocelulósico. El "material lignocelulósico" es cualquier material seco de una planta e incluye, como mínimo, carbohidratos tales como celulosa y hemicelulosa y/o compuestos polifenólicos tales como lignina. El material lignocelulósico se puede obtener a partir de residuos agrícolas tales como, por ejemplo, rastrojos de maíz o paja de trigo; a partir de subproductos del procesamiento de madera o papel tal como, por ejemplo, serrín o desechos de las fábricas de papel; de cultivos dedicados a la producción de biomasa; de residuos municipales tales como, por ejemplo, papel; o una combinación de los mismos.

20 El término "recurso de ácido graso" como se define en la presente memoria es cualquier fuente de ácido graso. El ácido graso puede incluir el ácido graso libre o la sal correspondiente del mismo. El término "ácido graso libre" se refiere en la presente memoria como la forma ácida del ácido graso (es decir, el grupo -COOH terminal) y no la sal correspondiente. Alternativamente, el recurso de ácidos grasos puede incluir precursores de ácidos grasos. Por ejemplo, el precursor de ácido graso puede ser un lípido, un triglicérido, un diglicérido o un monoglicérido.

25 Los ejemplos de recursos de ácidos grasos incluyen, entre otros, aceite vegetal, grasas animales, lípidos derivados de biosólidos, aceite de cocina utilizado, lípidos, fosfolípidos, pastas oleosas u otras fuentes de triglicéridos, diglicéridos o monoglicéridos. En un aspecto, el aceite vegetal comprende aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de canola, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de nuez molida, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de algas, aceite de almendra, aceite de albaricoque, aceite de argán, aceite de aguacate, aceite de anacardo, aceite de behen, aceite de ricino, aceite de semilla de uva, aceite de avellana, aceite de semilla de cáñamo, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de nim, aceite de palmiste, aceite de semilla de calabaza, aceite de pino, aceite de salvado de arroz, aceite de nuez, una combinación de los mismos. En otro aspecto, la grasa animal comprende tocino, aceite de hígado de bacalao, aceite de manteca clarificada, manteca de cerdo, sebo, derivados de los mismos (p. ej., grasa amarilla, aceite de cocina usado, etc.), o una combinación de los mismos.

35 Se contempla que el recurso de ácido graso puede purificarse adicionalmente antes del procesamiento posterior. Por ejemplo, el recurso de ácido graso se puede destilar o extraer para eliminar cualquier impureza indeseable. En la alternativa, el recurso de ácido graso se puede utilizar como está. La fuente del recurso de ácido graso determinará si se requieren etapas de purificación previa. El recurso de ácido graso se puede pirolizar posteriormente en presencia de un alqueno utilizando las técnicas que se describen a continuación.

40 En ciertos aspectos, el recurso de ácido graso puede procesarse adicionalmente antes de la pirolisis con el fin de convertir ciertos componentes presentes en el recurso de ácido graso en otras especies. Un método a modo de ejemplo comprende:

- 45
- a. separar uno o más ácidos grasos de un recurso de ácido graso; y
 - b. calentar el ácido graso en presencia de uno o más alquenos para producir un combustible o un disolvente que incluye uno o más alcanos, alquenos, o una mezcla de los mismos.

50 En un aspecto, la etapa de separación (a) implica eliminar o aislar uno o más ácidos grasos del recurso de ácidos grasos. Se conocen varias técnicas diferentes en la técnica para el aislamiento y la purificación de ácidos grasos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 5.917.501 desvela un procedimiento de aislamiento de ácidos grasos. El procedimiento consiste en hidrolizar una mezcla lipídica de origen natural que contiene fosfolípidos, triglicéridos y esteroides para formar un producto de dos fases que contiene una fase de ácido graso compuesta de ácidos grasos y esteroides, y una fase acuosa compuesta de agua, glicerol y ésteres glicerol del ácido fosfórico. La fase acuosa se separa de la fase de ácido graso y la fase de ácido graso crudo se calienta para convertir los esteroides libres en ésteres de esteroide de ácido graso. Los ácidos grasos libres se destilan a partir de los ésteres de esteroide de ácido graso para producir ácidos grasos purificados, que están libres de colesterol y otros esteroides, y compuestos de fósforo. En otros aspectos, el recurso de ácido graso se expone al ácido para hidrolizar un precursor de ácido graso presente en el recurso de ácido graso para producir el correspondiente ácido graso libre. Por ejemplo, los aceites vegetales son ricos en triglicéridos, que tras la hidrólisis ácida, producen el ácido graso libre y glicerol.

60 En ciertos aspectos, después de la etapa de separación, puede ser deseable producir una forma pura o esencialmente pura del ácido graso. La frase "esencialmente puro", como se utiliza en la presente memoria, se define como más del 90 % en peso de contenido de ácidos grasos. La presencia de impurezas puede afectar negativamente a la composición final del combustible o disolvente. Por ejemplo, si están presentes compuestos de

azufre, oxígeno o nitrógeno en el ácido graso antes de la etapa (b), las características indeseables del producto que incluyen altas emisiones de azufre o nitrógeno durante la combustión o reacciones secundarias pueden ocurrir durante la etapa (b), como la formación de compuestos aromáticos indeseables.

5 La naturaleza del ácido graso variará dependiendo del recurso de ácido graso. El ácido graso puede ser un ácido graso saturado, un ácido graso insaturado o una combinación de los mismos. Los ejemplos de ácidos grasos incluyen, entre otros, ácido butírico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido alfa-linolénico, ácido docosahexaenoico, ácido eicosapentaenoico, ácido linoleico, ácido araquidónico, ácido oleico, ácido erúxico, un ácido graso derivado naturalmente de una fuente vegetal o animal, o una combinación de los mismos. El ácido graso también puede ser una mezcla de ácidos grasos libres.

10 La fuente del precursor de radicales se calienta en presencia de uno o más alquenos para producir un alcano ramificado, un alqueno ramificado, o una combinación de los mismos. En general, la fuente del precursor de radicales se introduce en un reactor de pirólisis, que es un recipiente cerrado que puede soportar altas presiones y temperaturas internas. En un aspecto, los microrreactores desvelados en la patente de Estados Unidos n.º 8.067.653, se pueden utilizar en la presente memoria para llevar a cabo la etapa de pirólisis.

15 Después de que la fuente del precursor de radicales se haya introducido en el reactor de pirólisis, el sistema se purga con un gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón. A continuación, se introduce un alqueno en el reactor de pirólisis. El término "alqueno" es una molécula orgánica que tiene un doble enlace carbono-carbono. En un aspecto, el alqueno es una molécula lineal o ramificada compuesta únicamente de carbono e hidrógeno. El alqueno en la presente invención es etileno, propileno, buteno o isómeros de los mismos (p. ej., isobuteno) o una mezcla de los mismos.

20 La cantidad de alqueno que se introduce en el reactor de pirólisis puede variar. En ciertos aspectos, puede emplearse un exceso molar de alqueno en relación con la fuente del precursor de radicales. Por ejemplo, la relación molar de recurso de ácido graso a alqueno es de 1:1 a 1:5, 1:1 a 1:4, 1:1 a 1:3, o 1:1 a 1:2, en la que los moles de gas se calculan utilizando la ecuación de estado de van der Waals para gases reales. En otros aspectos, puede haber una cantidad esencialmente mayor de la fuente del recurso del precursor de radicales en relación con el alqueno. Por consiguiente, dependiendo de las condiciones del procedimiento y la cinética de la reacción, la cantidad relativa de alqueno y la fuente del precursor de radicales se pueden modificar en consecuencia.

25 Una vez que el reactor de pirólisis se ha cargado con la fuente del recurso del precursor de radicales y el alqueno, el reactor se calienta internamente a fin de convertir el precursor de radicales en un alcano ramificado o alqueno ramificado. La temperatura de la etapa de calentamiento puede variar entre diferentes parámetros. En la invención, la temperatura de la etapa de calentamiento es de 350 °C a 650 °C. En otro aspecto, la etapa de calentamiento se lleva a cabo a 450 °C.

30 La duración de la etapa de calentamiento también puede variar dependiendo de la cantidad de la fuente del precursor de radicales y del alqueno utilizados y la presión dentro del reactor de pirólisis. En un aspecto, la presión en el reactor de pirólisis puede variar de ambiente hasta 138 bar (2.000 psi), tal como, por ejemplo, 9 bar (130 psi), 13,8 bar (200 psi) o 34,5 bar (500 psi), y la duración de la etapa de calentamiento puede ser desde segundos hasta 12 horas. En un aspecto, la etapa de calentamiento es de dos segundos hasta 8 horas. En otro aspecto, la etapa de calentamiento se lleva a cabo durante 2 horas. En un aspecto adicional, el tiempo de reacción y la temperatura se seleccionan para maximizar la conversión del suministro de ácidos grasos y el rendimiento del producto líquido, minimizando al mismo tiempo los gases, los compuestos aromáticos y la formación de sólidos.

35 Al variar las condiciones de reacción durante la conversión de la fuente del precursor de radicales a los alcanos ramificados y los alquenos ramificados, un experto en la materia puede producir alcanos/alquenos de cadena corta o larga para combustibles y disolventes. Por ejemplo, el calentamiento prolongado a temperaturas elevadas puede producir alcanos/alquenos de cadena corta que pueden ser útiles como combustibles. Alternativamente, un experto en la materia puede producir alcanos/alquenos de cadena larga reduciendo el tiempo y la temperatura de calentamiento. Si se producen alcanos o alquenos de cadena corta, las condiciones de reacción pueden controlarse de manera que estos productos sean gases (p. ej., metano, propano, butano, etc.) que pueden eliminarse fácilmente del reactor.

40 Los métodos descritos en la presente memoria dan como resultado la formación de alcanos y alquenos ramificados. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los mecanismos para producir alcanos y alquenos ramificados se representan en las Figuras 1 y 2. La Figura 1 muestra un posible esquema de reacción para la formación de compuestos de alqueno ramificado a partir de la reacción de especies de radicales alquilo con etileno (o alternativamente propileno). En un aspecto, la formación de compuestos ramificados durante la pirólisis de un ácido graso libre llevado a cabo en presencia de etileno es un procedimiento de múltiples etapas que sigue la desoxigenación térmica del ácido graso. Un posible producto de la desoxigenación de ácidos grasos es el compuesto orgánico genérico "a" en la reacción (1), en la que R representa un grupo alquilo. Se sabe que estos compuestos experimentan un craqueo a una temperatura de 350 a 450 °C entre 1 a 4 horas, descritos en la presente memoria para producir radicales marcados como "b" y "c", respectivamente. En la reacción (2), el radical "b" sufre un

reordenamiento molecular para producir el radical "d". La reacción (3) muestra al etileno (marcado como "e") reaccionando con el radical "c", lo que resulta en la formación del radical ramificado "f".

La Figura 2 muestra un posible esquema de reacción para la formación de compuestos de alcano ramificado a partir de la reacción de especies de radicales alquilo con etileno (o alternativamente propileno). Un posible producto de la desoxigenación de ácidos grasos y el craqueo seguido de la migración del hidrógeno a la estructura más estable (común en los sistemas de radicales libres en fase líquida) es el compuesto orgánico genérico "a" en la reacción (4) y (5), en la que R representa un grupo alquilo. Estas especies de radicales, formadas por craqueo de alcano de 350 a 450 °C) entre 1 a 4 horas, descritas en la presente memoria pueden reaccionar con el etileno "b" o el propileno "d" para formar especies de alcanos radicales ramificados "c" y "e". Todos los productos terminales identificados en las Figuras 1 y 2 por el análisis del producto se pueden terminar a través de la extracción de hidrógeno posterior de otras moléculas en la fase líquida.

En un aspecto, los métodos desvelados en la presente memoria producen una mezcla de productos que incluyen alquenos C₆ a C₁₂₁, alquenos internos C₆ a C₁₈, n-alcanos C₆ a C₁₉, compuestos aromáticos, hidrocarburos ramificados, hidrocarburos cíclicos, ácidos grasos C₄ a C₁₈ y otros productos no identificados adicionales. En este aspecto, el uso de un gas en el espacio de cabeza del alqueno puede aumentar la proporción de productos deseados como, por ejemplo, hidrocarburos ramificados.

En las formulaciones de combustible, resultan preferentes los alcanos y alquenos de cadena ramificada ya que son menos propensos al fenómeno de detonación (debido a su alto índice de octano) en comparación con sus homólogos de cadena lineal. Además, los alcanos y alquenos ramificados encuentran aplicaciones industriales generalizadas como disolventes para especies químicas no polares. Los alcanos y alquenos de cadena lineal se convierten convencionalmente en isómeros ramificados en procedimientos industriales tales como reformado e isomerización en presencia de catalizadores metálicos. Adicionalmente, los métodos descritos en la presente memoria no requieren la adición de hidrógeno complementario (es decir, el hidrógeno que se añade a la reacción antes y/o durante la pirólisis del ácido graso). Hidrógeno complementario. Sin embargo, el hidrógeno complementario no incluye el hidrógeno que puede producirse *in situ* durante la pirólisis del ácido graso en presencia del alqueno. Estas técnicas también requieren materias primas puras. Una ventaja significativa de los métodos descritos en la presente memoria es que se pueden crear alcanos ramificados sin utilizar catalizadores, lo que reduce los costos operativos y de capital así como permite el uso de una materia prima relativamente impura en comparación con las operaciones convencionales basadas en petróleo.

Como se muestra a continuación en los Ejemplos, los métodos descritos producen mayores concentraciones de alcanos y alquenos ramificados en el producto líquido en comparación con la pirólisis del mismo ácido graso en una atmósfera inerte.

En otro aspecto fuera del alcance de la invención, el uso de un catalizador de descarboxilación se puede utilizar para facilitar la conversión del ácido graso en un alcano o alqueno. Dependiendo de la selección del catalizador de descarboxilación, el catalizador puede reducir la temperatura y el tiempo de calentamiento. Esto es deseable en ciertos casos, particularmente si se debe evitar la degradación del alcano/alqueno o reacciones secundarias (p. ej., aromatización). Los ejemplos de catalizadores de descarboxilación incluyen, entre otros, catalizadores de alúmina activada. Los métodos descritos en la presente memoria no requieren la presencia de un catalizador de descarboxilación.

Los métodos descritos en la presente memoria se pueden realizar en modo operatorio por lotes, semi-continuo o continuo. Por ejemplo, con respecto a la pirólisis del ácido graso libre, podría emplearse un sistema de reactor continuo con reciclaje de ácido sin reaccionar para potenciar el rendimiento de alcano/alqueno deseable al limitar la duración y la exposición del alcano/alqueno en el reactor de alta temperatura. El dióxido de carbono y los pequeños productos de hidrocarburos se podrían recuperar, con los hidrocarburos en fase gaseosa utilizados como combustible para el reactor u otras aplicaciones. Cuando se utiliza un sistema de reactor continuo, las condiciones del procedimiento se pueden optimizar para minimizar las temperaturas y los tiempos de reacción con el fin de maximizar los rendimientos y la composición del producto. Puesto que la reacción se puede ajustar para seleccionar una longitud de cadena de carbono preferida (larga, corta o media), la tecnología tiene la capacidad de enriquecer un grupo de productos particular. De estos grupos, los productos químicos individuales podrían recuperarse, purificarse y venderse como productos químicos puros para plataforma.

Los métodos descritos en la presente memoria proporcionan numerosas ventajas sobre las técnicas actuales para producir biocombustibles renovables. Los métodos descritos en la presente memoria producen cantidades más altas de hidrocarburos líquidos, lo que se refleja en los Ejemplos. Como se ha descrito anteriormente, los métodos descritos en la presente memoria se pueden utilizar para producir concentraciones más altas de alcanos y alquenos ramificados que son útiles en mezclas modernas de combustible. Los métodos utilizan recursos renovables para crear una fuente de combustible sostenible sin petróleo con bajos niveles de compuestos aromáticos.

Los hidrocarburos formados en la presente memoria son químicamente mucho más uniformes que otros procedimientos de alta temperatura utilizados actualmente. Por ejemplo, los combustibles o disolventes producidos

en la presente memoria están esencialmente libres de compuestos aromáticos, en el que el término "esencialmente libre" se define como menos de 5 % en peso de compuestos aromáticos. También se contempla que están presentes compuestos no aromáticos en los combustibles o disolventes.

5 Se anticipa que los métodos descritos en la presente memoria proporcionarán rendimientos de producto más altos que otras tecnologías de pirólisis y producirán un combustible mucho más similar al diésel que al biodiésel. En un aspecto, el rendimiento del producto líquido como porcentaje en peso de la materia prima de ácidos grasos es del 75 % al 110 %. En otro aspecto, el rendimiento del producto líquido como porcentaje en peso de la materia prima de ácidos grasos es de 95 a 110 %, o es de aproximadamente 98 % o aproximadamente 107 %. Los productos no
10 tendrán los problemas del biodiésel, ya que serán estables a la oxidación y tendrán puntos de fluidez similares al combustible diésel convencional.

En un aspecto, se puede determinar la composición elemental del producto líquido. En un aspecto, el producto líquido contiene una mayor proporción en peso de carbono que la materia prima. En este aspecto, el contenido de carbono de la materia prima puede ser de 70 a 80 % en peso de carbono, de 75 a 79 % en peso de carbono, o puede ser de aproximadamente 76,7 % en peso de carbono. Además, en este aspecto, el contenido de carbono del producto líquido puede ser de 80 a 90 % en peso de carbono, de 83 a 85,5 % en peso de carbono, o puede ser de aproximadamente 84 % en peso de carbono.

20 En un aspecto adicional, el producto líquido contiene una menor proporción en peso de oxígeno que la materia prima. En este aspecto, el contenido de oxígeno de la materia prima puede ser de 5 a 15 % en peso de oxígeno, de 8 a 13 % en peso de oxígeno, o puede ser de aproximadamente 11,3 % en peso de oxígeno. Además, en este aspecto, el contenido de oxígeno del producto líquido puede ser inferior al 5 % en peso de oxígeno, o puede ser aproximadamente 2,1 %, aproximadamente 2,8 %, aproximadamente 3,0 %, aproximadamente 3,1 %, o
25 aproximadamente 3,6 % en peso de oxígeno.

En otro aspecto adicional, la desoxigenación del ácido graso se produce durante los métodos desvelados en la presente memoria. Los métodos descritos en la presente memoria aumentan la tasa de descarboxilación de los ácidos grasos en comparación con la realización de la misma reacción de pirólisis en una atmósfera inerte (p. ej., nitrógeno).
30

En un aspecto, las tasas de desoxigenación pueden aumentar a medida que aumenta la presión inicial en el espacio de cabeza. El dióxido de carbono y/o el monóxido de carbono se liberan durante los métodos desvelados en la presente memoria. Además, en este aspecto, la producción de dióxido de carbono puede aumentar a medida que
35 aumenta la presión inicial en el espacio de cabeza. En otro aspecto, el contenido de nitrógeno y azufre de la materia prima y el(los) producto(s) líquido(s) está por debajo de 10 ppm. En este aspecto, se dice que la materia prima y el producto líquido están "esencialmente libres" de nitrógeno y azufre.

Finalmente, se espera que los costos de los insumos sean más bajos utilizando los métodos descritos en la presente memoria en comparación con las tecnologías de biodiésel existentes y competitivas. En particular, el procedimiento no requiere una etapa de hidrogenación para producir hidrocarburos, lo que añade un costo significativo al procedimiento. Es más, como se demuestra en los Ejemplos, los métodos descritos en la presente memoria
40 descarboxilan el ácido graso libre más rápido en comparación con otras técnicas, lo que en última instancia acorta los tiempos y costos de reacción.

45 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la materia una divulgación y una descripción completas de cómo los materiales, artículos y métodos descritos y reivindicados en la presente memoria se elaboran y evalúan, y tiene por objeto ser puramente ilustrativos y no tienen por objeto limitar el alcance de lo que los inventores consideran su invención. Se han realizado esfuerzos para garantizar la precisión con respecto a los números (p. ej., cantidades, temperatura, etc.) pero se deben tener en cuenta algunos errores y desviaciones. A menos que se indique lo contrario, las partes son partes en peso, la temperatura está en °C o está a temperatura ambiente, y la presión está en la atmosférica o cerca de ella. Existen numerosas variaciones y combinaciones de
55 condiciones de reacción, p. ej., concentraciones de componentes, disolventes deseados, mezclas de disolventes, temperaturas, presiones y otros intervalos de reacción y condiciones que pueden utilizarse para optimizar la pureza del producto y el rendimiento obtenido a partir del procedimiento descrito. Solo se requerirá una experimentación razonable y rutinaria para optimizar tales condiciones de procedimiento.

60 Las metodologías de laboratorio para la preparación de muestras, ensamblaje del reactor y protocolos de reacción, manejo de productos, procedimientos analíticos para la caracterización química y cuantificación descritos en la patente de Estados Unidos n.º 8.067.653 B2 publicado el 29 de noviembre de 2011 se utilizaron a continuación. La temperatura y el tiempo de reacción se seleccionaron en base a experimentos previos con craqueo térmico de ácidos oleicos (véase Asomaning *et al.*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2014, 105:1-7). Las condiciones seleccionadas para este estudio maximizan la conversión del suministro de ácidos grasos y el rendimiento del producto líquido, al tiempo
65 que minimizan la formación de gases, compuestos aromáticos y sólidos. Las reacciones se llevaron a cabo cargando

el ácido graso libre en el microrreactor, sellando el microrreactor y purgando el microrreactor con ácido graso libre con nitrógeno. La presión en el interior del reactor al comienzo de la reacción de pirólisis se controla cargando el microrreactor con gas.

5 La Tabla 1 muestra que a partir de microrreactores cargados con ácido oleico y nitrógeno y que reaccionaron durante 2 horas a 410 °C, es posible recuperar un 81,39 % de la masa inicial total como producto líquido. Los experimentos de pirólisis llevados a cabo en presencia de hidrocarburos saturados de cadena corta tales como etano, propano no producen rendimientos líquidos que son estadísticamente diferentes del experimento de control descrito anteriormente. En el caso del metano, el rendimiento líquido medido fue más bajo que el punto de referencia de nitrógeno y se midió en aproximadamente 76 %. Por otra parte, el experimento de pirólisis llevado a cabo con hidrocarburos de cadena corta insaturados, tales como etileno y propileno, produjo rendimientos de líquidos esencialmente más altos (aproximadamente 98 % y 107 % respectivamente).

15 Tabla 1. Rendimiento del producto líquido a partir de la pirólisis del ácido oleico (410 °C, 2 h) en presencia de gases nitrógeno e hidrocarburo.

Gas en el espacio de cabeza (130 psi)	Relación molar (suministro:gas) ¹	Rendimiento del producto líquido (% en peso del suministro de ácido oleico)
Nitrógeno	1:1,8	81,4 ± 2,6 ^a
Etileno	1:1,9	98,2 ± 0,9
Etano	1:1,9	83,0 ± 1,4 ^a
Propileno	1:2,0	107,4 ± 2,6
Propano	1:2,0	83,8 ± 1,1 ^a
Metano	1:1,8	76,7 ± 1,1

¹Los moles de gas se calcularon utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson.
^aLos valores con las mismas letras en superíndice no son significativamente diferentes al nivel de confianza del 95 %.

20 La caracterización química del producto líquido de pirólisis por GC-MS y GC-FID confirmó los datos de rendimiento líquido descritos anteriormente y mostró que se puede obtener una mayor concentración de alcanos y alquenos haciendo reaccionar ácido oleico con hidrocarburos insaturados de cadena corta en comparación con gases inertes.

25 Las Figuras 3 y 4 muestran que, con la excepción de los alcanos con número de carbono 14, la reacción de los ácidos grasos libres en presencia de etileno produce concentraciones sistemáticamente más altas tanto de alcanos como de alquenos. La Figura 5 muestra que estas concentraciones más altas de alcanos y alquenos resultan con el gas en el espacio de cabeza de etileno, independientemente de la presión inicial del gas en el espacio de cabeza.

30 La caracterización del producto líquido mediante técnicas de GC-MS y GC-FID reveló que los ácidos grasos que reaccionaban con hidrocarburos de cadena corta insaturados producían una mayor concentración de alcanos ramificados en el producto líquido en comparación con las mismas reacciones realizadas en una atmósfera de gas inerte. La Figura 6 muestra una parte de dos cromatogramas de GC-FID típicos para muestras líquidas del producto de pirólisis de ácido oleico obtenido a partir de las reacciones con espacios de cabeza de nitrógeno y etileno respectivamente. La Figura 6 muestra claramente la presencia de un alcano ramificado con ocho átomos de carbono en el caso de pirólisis de ácido oleico en presencia de etileno. El mismo compuesto está prácticamente ausente en el caso de pirólisis en presencia de nitrógeno. La Figura 7 demuestra que el uso de etileno como gas del espacio de cabeza conduce a un mayor rendimiento de alcanos y alquenos ramificados y que este rendimiento aumenta con la presión inicial del espacio de cabeza, mientras que para el nitrógeno, el rendimiento de los compuestos ramificados se mantiene aproximadamente igual independientemente de la presión inicial del espacio de cabeza.

40 Un análisis cuidadoso de los cromatogramas de GC-FID típicos para el producto líquido de pirólisis del ácido oleico reveló que las reacciones llevadas a cabo en presencia de etileno dan como resultado una desoxigenación más rápida de los ácidos grasos en comparación con las mismas reacciones llevadas a cabo en una atmósfera de nitrógeno. La Figura 8 muestra los cromatogramas de GC-FID típicos de productos líquidos de la pirólisis del ácido oleico en presencia de nitrógeno y etileno, respectivamente. Resulta inmediatamente evidente al comparar los picos del patrón interno con los picos adyacentes al pico de ácido esteárico (C18:0) que, en el caso de pirólisis de ácido oleico en presencia de etileno, la materia prima se convierte más rápidamente en comparación con la pirólisis bajo una atmósfera inerte.

50 No se observó una fracción de agua/acuosa en el producto líquido obtenido en todas las condiciones. Esto no implica que no se haya producido agua. Es posible que no se haya observado agua debido a la pequeña masa de suministro utilizada en este estudio (1 g). Un estudio previo sobre un tamaño de muestra más grande demostró la producción de una fracción de agua/acuosa durante la pirólisis de ácidos grasos libres. La composición del producto líquido producido bajo diversos gases del espacio de cabeza se proporciona en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición del producto líquido a una presión inicial de 130 psi en atmósferas de gas inerte y gas de hidrocarburo ligero

Clase de compuestos	% en peso del producto líquido					
	Gas en el espacio de cabeza					
	Nitrógeno	Metano	Etano	Propano	Etileno	Propileno
Alquenos C ₆ a C ₁₂₁	3,5 ± 0,2	4,1 ± 0,4	3,4 ± 0,2	3,3 ± 0,4	3,8 ± 0,4	4,9 ± 1,5
Alquenos internos C ₆ a C ₁₈	11,3 ± 0,7	11,7 ± 0,9	12,5 ± 0,5	12,6 ± 1,3	11,2 ± 0,2	10,6 ± 1,4
<i>n</i> -alcanos C ₆ a C ₁₉	23,6 ± 1,9 ^a	23,3 ± 2,5 ^a	22,4 ± 2,6 ^a	23,5 ± 1,1 ^a	23,9 ± 0,9 ^a	19,5 ± 0,9 ^a
Aromáticos	4,7 ± 0,3 ^a	4,4 ± 0,4 ^a	4,6 ± 0,5 ^a	4,7 ± 0,1 ^a	5,5 ± 0,3 ^a	6,1 ± 0,3 ^b
Hidrocarburos ramificados	3,75 ± 0,4 ^a	3,4 ± 0,4 ^a	3,0 ± 0,7 ^a	2,8 ± 0,6	7,8 ± 1,5 ^b	6,9 ± 0,9 ^b
Hidrocarburos cíclicos	9,8 ± 0,7 ^a	9,2 ± 0,4 ^a	10,2 ± 0,5 ^a	10,9 ± 0,7 ^a	10,8 ± 0,3 ^a	11,2 ± 0,4 ^a
Ácidos grasos C ₄ a C ₁₈	15,5 ± 0,8 ^a	12,6 ± 2,4 ^a	11,7 ± 1,7 ^a	13,8 ± 1,3 ^a	10,9 ± 1,9 ^b	9,0 ± 0,2 ^b
Suministro sin reaccionar + isómeros	2,1 ± 0,6	2,5 ± 0,8	2,8 ± 1,9	2,5 ± 0,8	1,0 ± 0,3	1,0 ± 0,5
No identificado	18,5 ± 2,8	17,2 ± 1,8	15,9 ± 0,2	16,0 ± 1,9	18,1 ± 2,9	19,9 ± 1,8
Inexplicable	8,8 ± 3,4	11,5 ± 4,3	13,6 ± 1,1	9,9 ± 1,9	6,9 ± 2,0	10,6 ± 3,1

^{a,b}Los valores en la misma fila no son significativamente diferentes de una atmósfera de nitrógeno al nivel de confianza del 95 % si tienen las mismas letras.

- 5 Estos experimentos muestran que la proposición de eficiencia y valor económico de la conversión de lípidos en hidrocarburos utilizando un enfoque de dos etapas (hidrólisis de lípidos seguida de pirólisis de ácidos grasos) puede mejorarse realizando la segunda etapa en presencia de un hidrocarburo insaturado de cadena corta como el etileno. Cuando tales especies están presentes, la materia prima de los ácidos grasos se convierte más rápidamente, produciendo una mayor proporción de producto líquido en el intervalo valioso de gasolina, diésel y combustible para aviación. Adicionalmente, los métodos descritos en la presente memoria dan lugar a la formación de alcanos y alquenos ramificados, que son elementos esenciales en las mezclas modernas de combustible.
- 10

15 La composición elemental del producto líquido se determinó utilizando un analizador elemental Carlo Erba EA1108 en el Laboratorio de Analítica e Instrumentación del Departamento de Química de la Universidad de Alberta. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición elemental del producto líquido junto con el suministro de ácido oleico

Gas en el espacio de cabeza (presión en psi)	Elemento (% en peso)				
	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno	Azufre	Oxígeno*
Suministro	76,7 ± 0,1	12,1 ± 0,0	DLD	DLD	11,3 ± 0,1
Nitrógeno (130)	83,8 ± 0,2	12,6 ± 0,0	DLD	DLD	3,6 ± 0,1
Etileno (130)	83,8 ± 0,2	12,6 ± 0,0	DLD	DLD	3,6 ± 0,3
Nitrógeno (200)	84,4 ± 0,2	12,2 ± 0,1	DLD	DLD	3,0 ± 0,3
Etileno (200)	84,3 ± 0,2	12,6 ± 0,0	DLD	DLD	3,1 ± 0,1
Nitrógeno (500)	84,5 ± 0,3	12,7 ± 0,1	DLD	DLD	2,8 ± 0,3
Etileno (500)	85,1 ± 0,2	12,8 ± 0,0	DLD	DLD	2,1 ± 0,1

*Calculado por diferencia.
DLD: por debajo del límite de detección (10 ppm).

5 Los resultados presentados en la Tabla 3 muestran que tanto el nitrógeno como el azufre estaban por debajo del límite de detección de 10 ppm en el suministro y, como consecuencia, el producto líquido también tenía un contenido de nitrógeno y azufre por debajo del límite de detección. Además, los resultados demuestran la desoxigenación durante la reacción de pirólisis, independientemente del gas del espacio de cabeza utilizado. Además, los resultados muestran un aumento en la desoxigenación a medida que aumenta la presión inicial en el espacio de cabeza.

Como se observa en las Figuras 9 y 10, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono se producen utilizando nitrógeno y etileno como gases del espacio de cabeza.

10 Se pueden realizar varias modificaciones y variaciones a los materiales, métodos y artículos descritos en la presente memoria. Otros aspectos de los materiales, métodos y artículos descritos en la presente memoria resultarán evidentes a partir de la consideración de la memoria descriptiva y la práctica de los materiales, métodos y artículos desvelados en la presente memoria. Se tiene por objeto que la memoria descriptiva y los ejemplos se consideren a modo de ejemplo.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir un combustible o un disolvente, comprendiendo dicho método calentar un ácido graso libre o una sal de un ácido graso libre en presencia de uno o más alquenos en un reactor de pirólisis a una temperatura de 350 °C a 600 °C y en ausencia de cualquier catalizador para producir el combustible o disolvente, en el que el alqueno es etileno, propileno, buteno o un isómero de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido graso libre se separa de un recurso de ácido graso antes del calentamiento en presencia del alqueno.
3. El método de la reivindicación 2, en el que el método para separar el ácido graso libre del recurso de ácido graso comprende (a) separar uno o más triglicéridos del recurso de ácido graso, (b) hidrolizar el triglicérido para producir el ácido graso libre y (c) aislar el ácido graso libre.
- 15 4. El método de la reivindicación 2, en el que el recurso de ácido graso comprende un monoglicérido, un diglicérido, un triglicérido, un lípido o cualquier combinación de los mismos, tales como aceite vegetal, grasas animales, aceite de cocina usado, lípidos derivados de biosólidos, lípidos, fosfolípidos, triglicéridos o un bioaceite.
- 20 5. El método de la reivindicación 4, en el que el aceite vegetal comprende aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de canola, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de nuez molida, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de algas, aceite de almendra, aceite de albaricoque, aceite de argán, aceite de aguacate, aceite de behen, aceite de anacardo, aceite de ricino, aceite de semilla de uva, aceite de avellana, aceite de semilla de cáñamo, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de nim, aceite de palmiste, aceite de semilla de calabaza, aceite de salvado de arroz o aceite de nueces, aceite de pino o una combinación de los mismos.
- 25 6. El método de la reivindicación 3, en el que el ácido graso libre comprende un ácido graso saturado, un ácido graso insaturado o una combinación de los mismos, tal como ácido butírico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido alfa-linolénico, ácido docosahexaenoico, ácido eicosapentaenoico, ácido linoleico, ácido araquidónico, ácido oleico, ácido erúcico, un ácido graso de origen natural procedente de una fuente vegetal o animal o una combinación de los mismos.
- 30 7. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido graso libre o una sal de un ácido graso libre se calienta en una atmósfera de alqueno a una presión de ambiente a 2.000 psi (138 bar).
- 35 8. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la etapa de calentamiento se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno complementario.
- 40 9. El método de la reivindicación 1, en el que el combustible o disolvente comprende un alcano ramificado, un alqueno ramificado o una mezcla de los mismos.

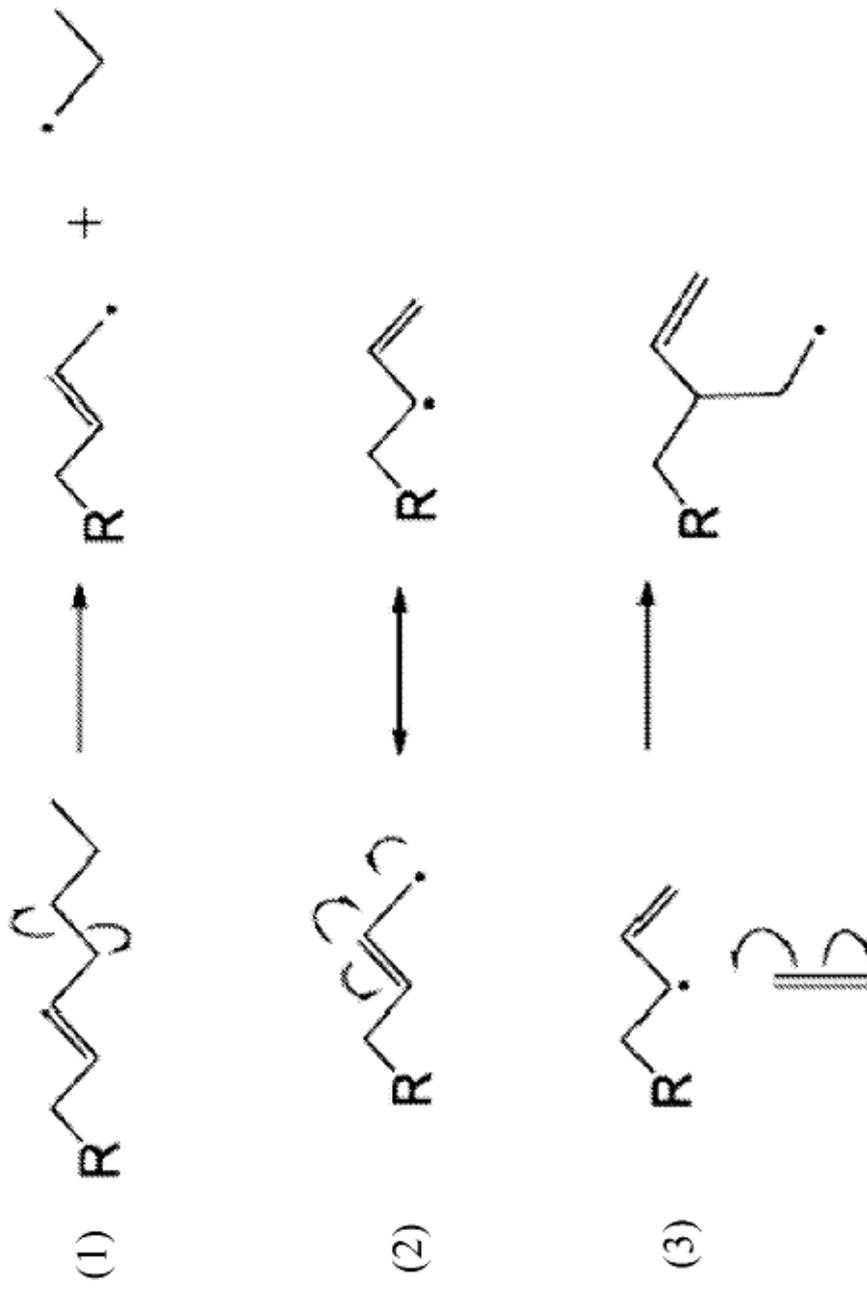


FIG. 1

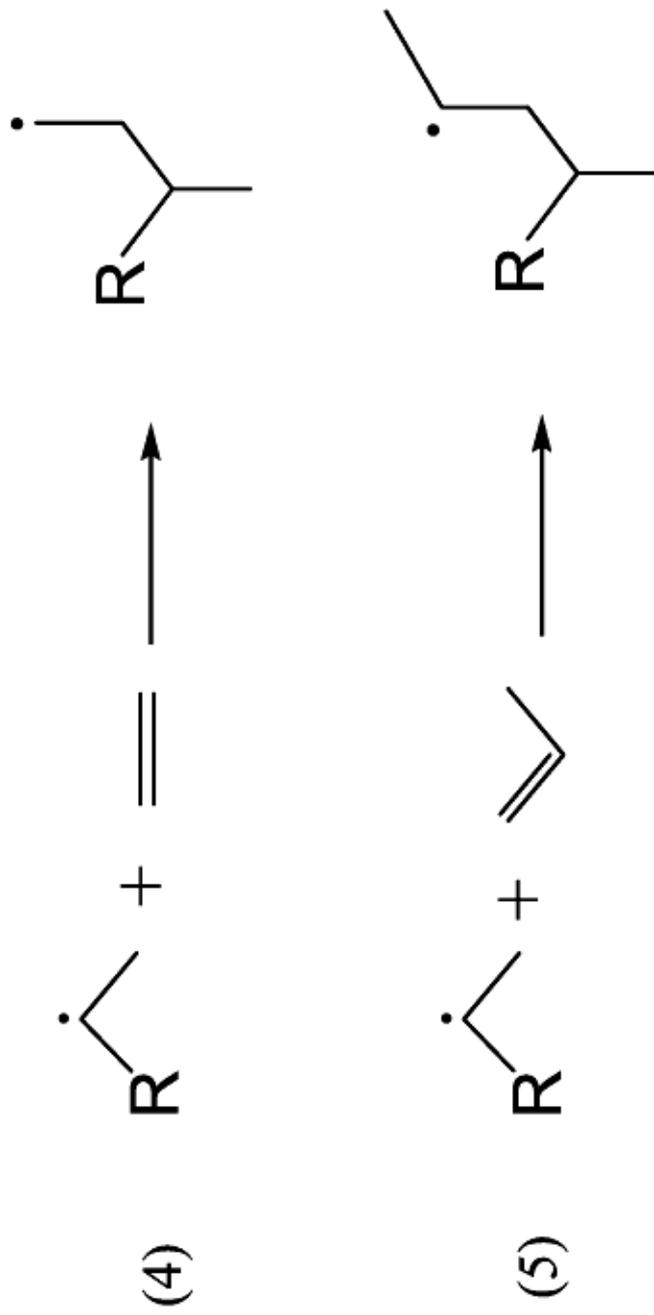


FIG. 2

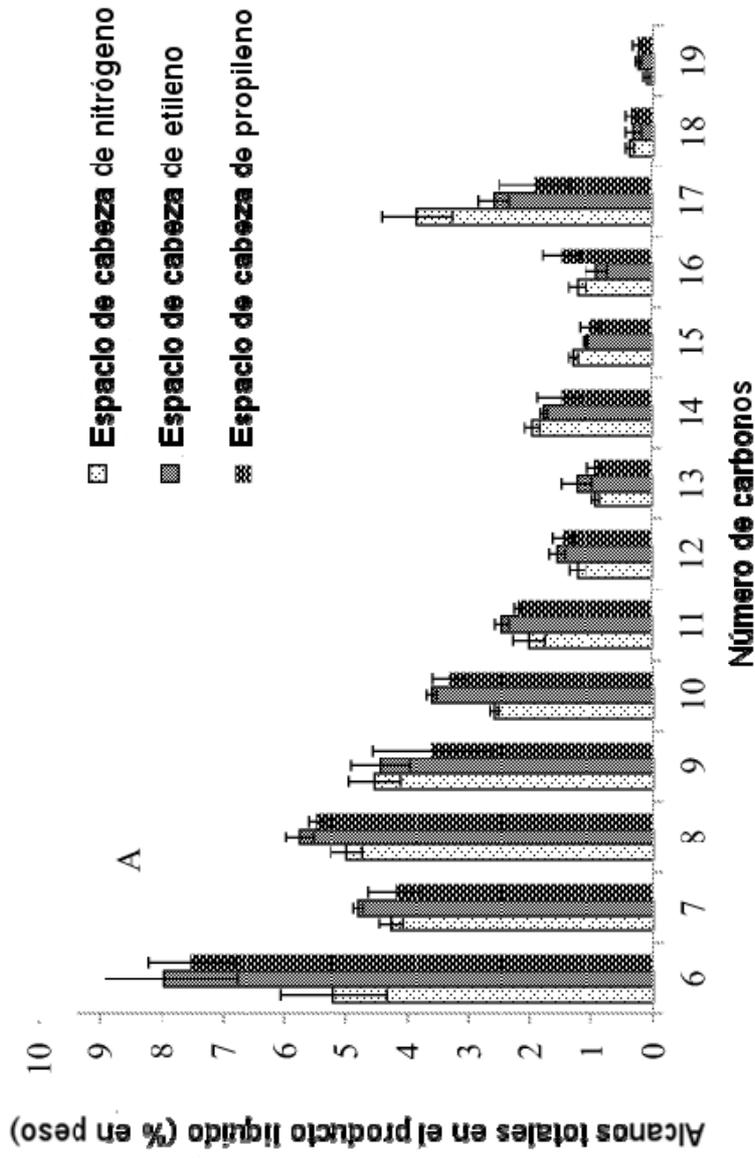


FIG. 3

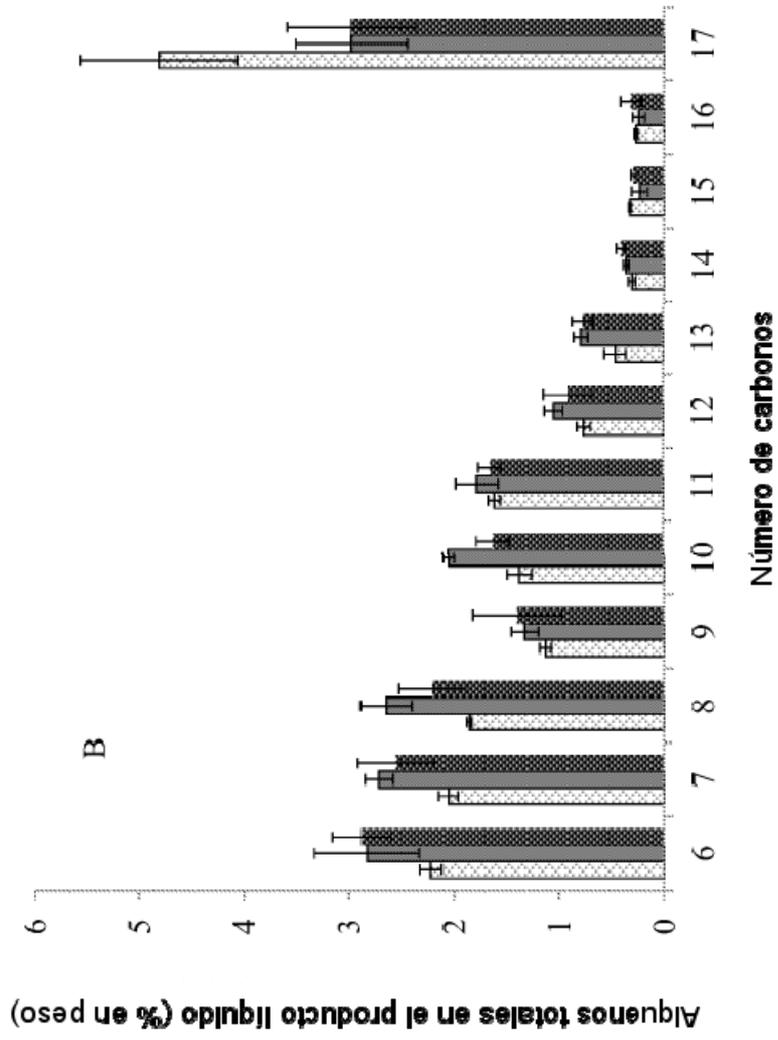


FIG. 4

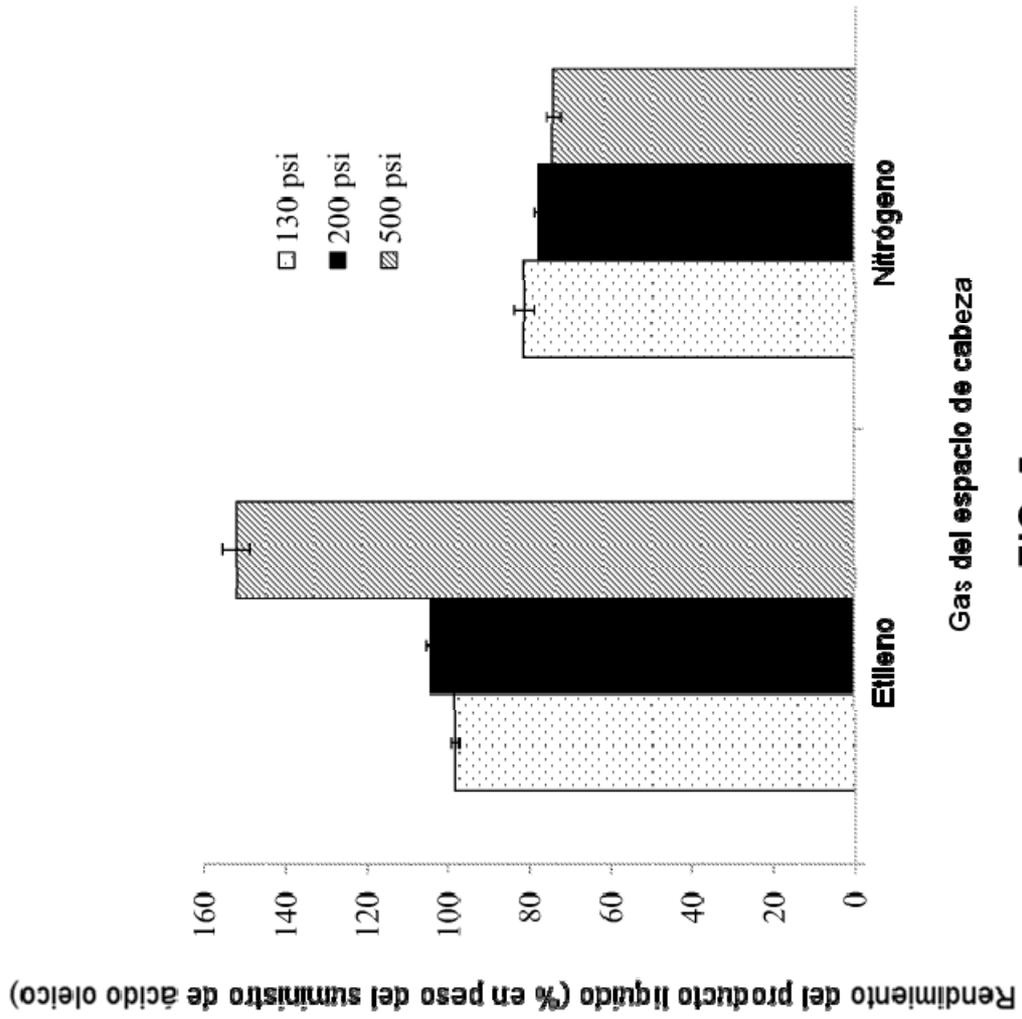


FIG. 5

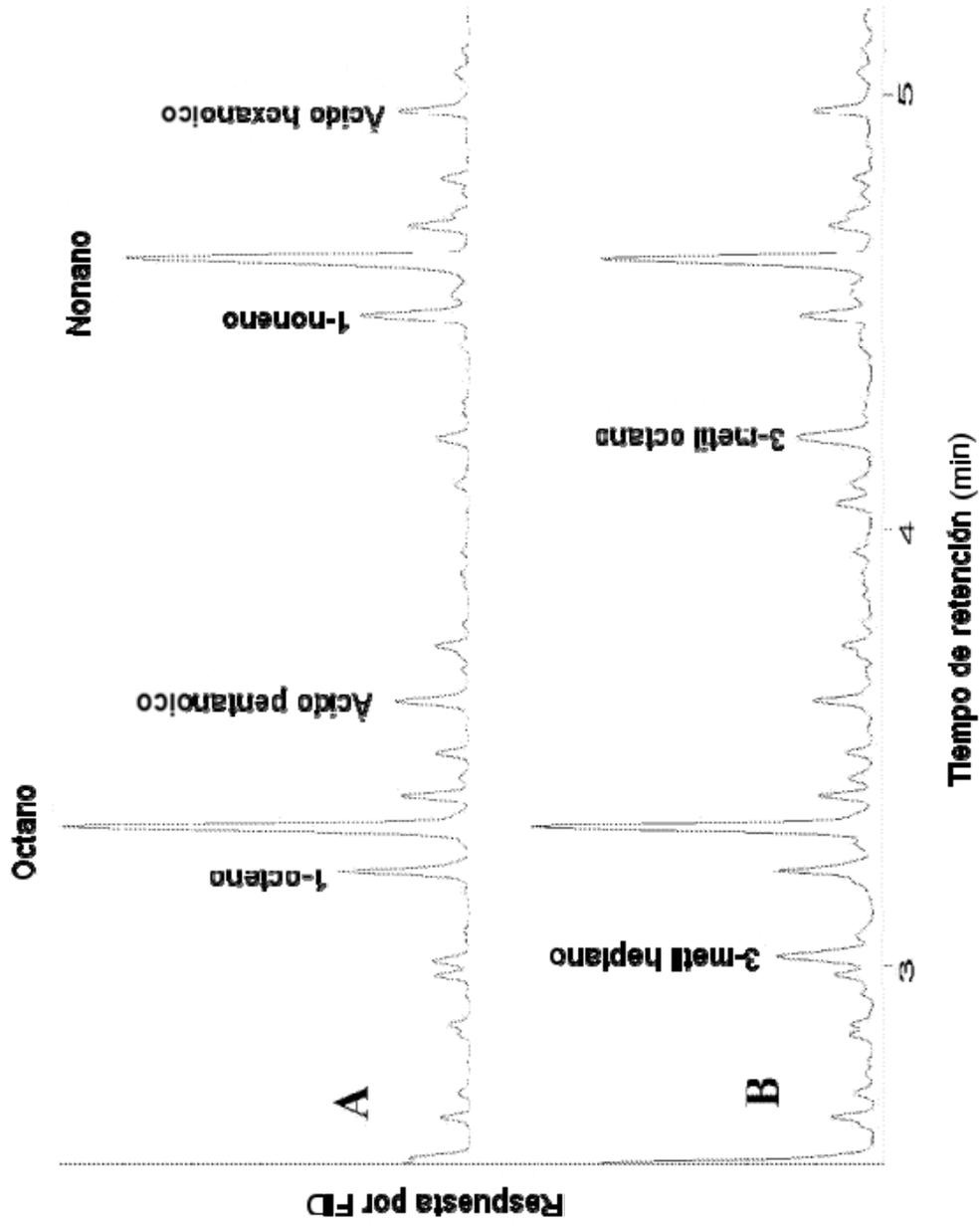


FIG. 6

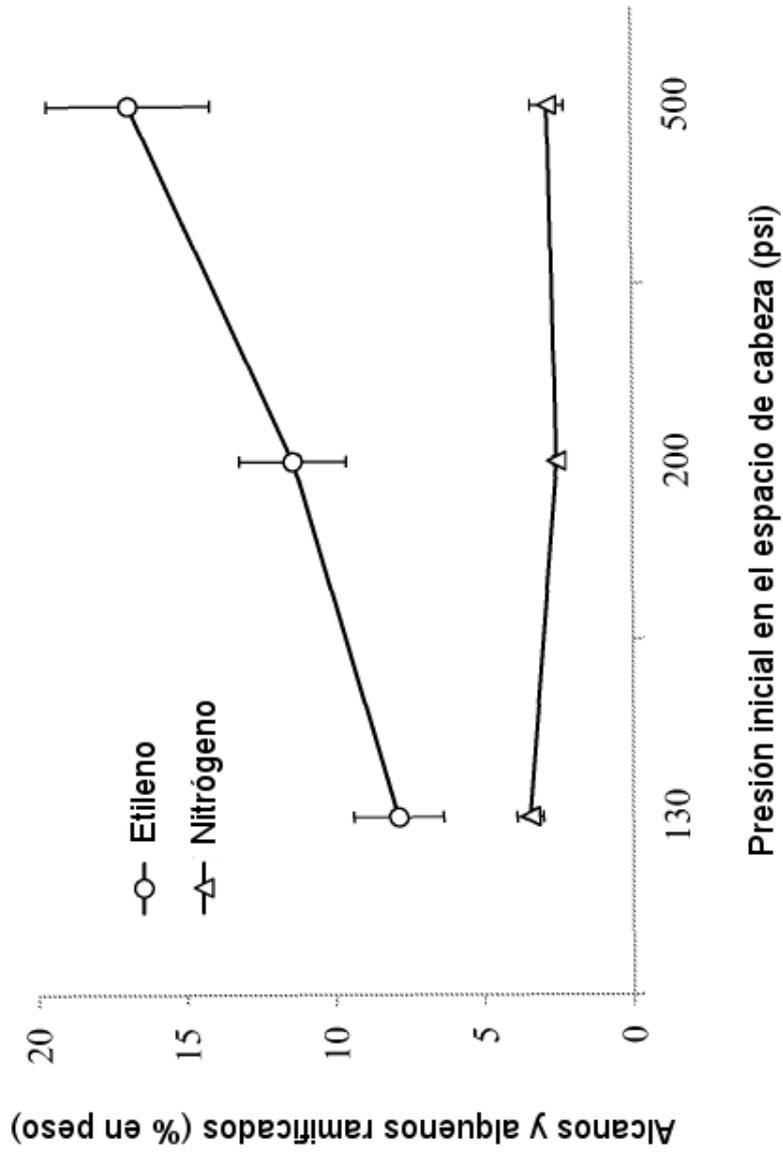


FIG. 7

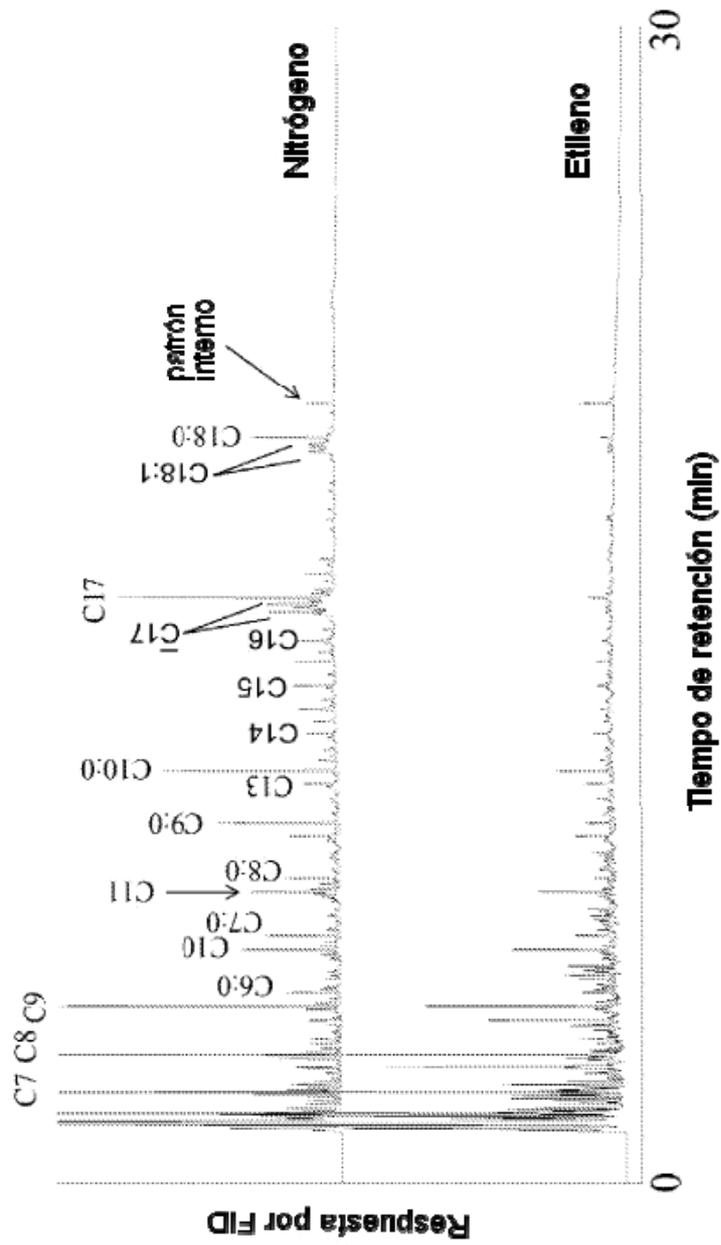


FIG. 8

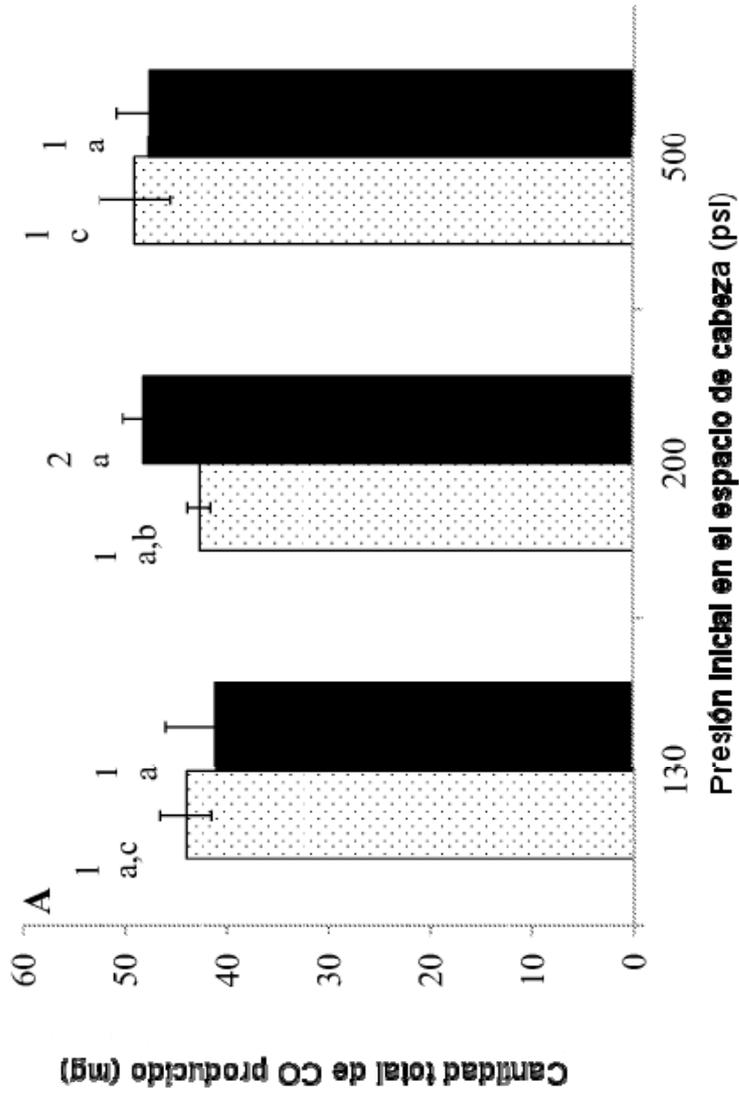


FIG. 9

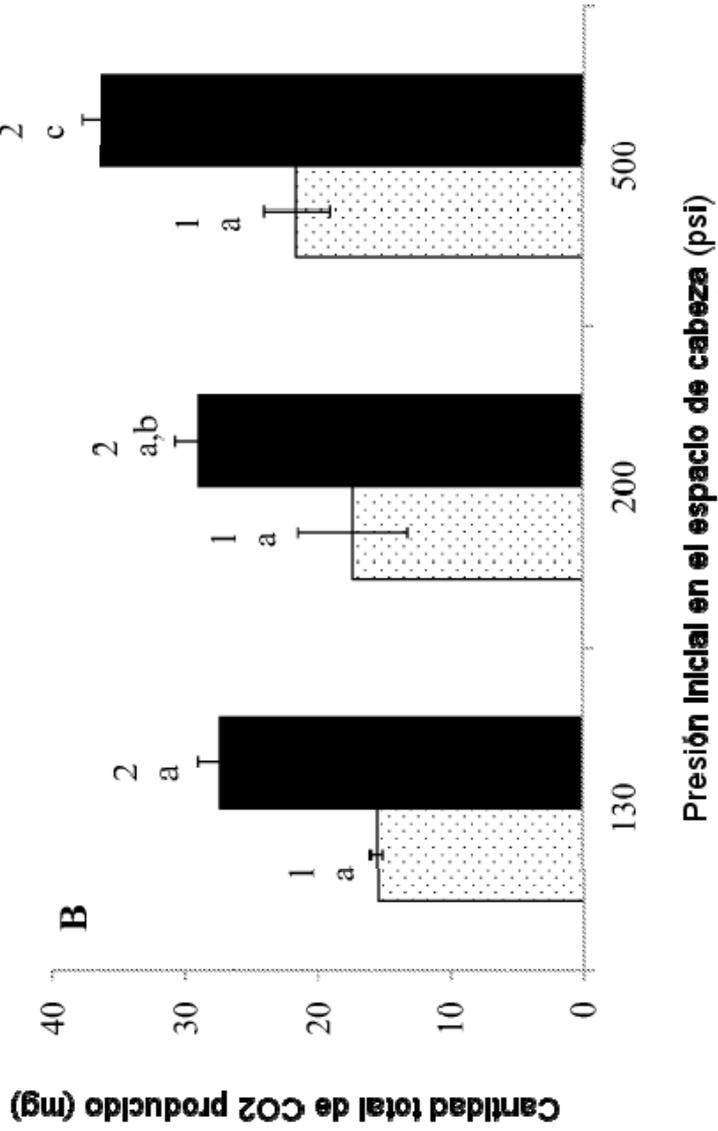


FIG. 10