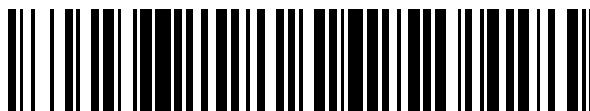


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 474**

51 Int. Cl.:

<b>C25B 3/10</b>	(2006.01)
<b>C07C 1/207</b>	(2006.01)
<b>C10G 3/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 6/04</b>	(2006.01)
<b>C07C 11/02</b>	(2006.01)
<b>C07C 2/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 6/10</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2015 PCT/CA2015/050465**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16008035**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2015 E 15821540 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3177755**

54 Título: **Proceso de reacción de Kolbe de alta productividad para la transformación de ácidos grasos derivados aceite vegetal y grasa animal**

30 Prioridad:

**15.07.2014 US 201414331390**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.11.2019**

73 Titular/es:

**ADVONEX INTERNATIONAL CORP. (100.0%)  
3011 Highway 29, Unit 5  
Brockville, ON K6V 5T4, CA**

72 Inventor/es:

**JOSHI, CHANDRASHEKHAR H.;  
HORNER, MICHAEL GLENN;  
GIBSON, GRAHAM THOMAS THORNTON y  
MALEVICH, DZMITRY**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 732 474 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

Proceso de reacción de Kolbe de alta productividad para la transformación de ácidos grasos derivados aceite vegetal y grasa animal

5

**Referencia a solicitudes relacionadas**

Esta solicitud es una **solicitud PCT internacional** que reivindica prioridad del número de serie de Estados Unidos no provisional 14/331390, presentada el 15 de julio de 2014, que se expidió como la patente de Estados Unidos n.º 8.961.775, el 24 de febrero de 2015.

10

**Campo de la invención**

Los aceites de plantas y grasas animales se hidrolizan en ácidos grasos para una reacción de Kolbe. La invención se refiere a un proceso de reacción de Kolbe de alta productividad para descarboxilar electroquímicamente ácidos grasos C4-C28 usando pequeñas cantidades de ácido acético para reducir la tensión de pasivación anódica y sintetizar hidrocarburos C6-C54. Los C6-C54 experimentan metátesis de olefina y/o proceso de reacción de hidroisomerización para sintetizar carburante pesado, combustible diésel, combustible de queroseno, aceite básico lubricante y productos de alfa olefina lineales útiles como precursores para polímeros, detergentes y otros agentes químicos finos.

15

20

**Antecedentes de la invención**

Las afirmaciones en esta sección de antecedentes pueden ser útiles para una comprensión de la invención, pero pueden no constituir técnica anterior.

25

Se espera que la producción mundial de petróleo alcance el máximo aproximadamente en el año 2020 y disminuya después de ello, lo que podría causar una disminución económica global después de 2020. Se necesitan fuentes de hidrocarburos sustitutas al petróleo. Se necesitan procesos a gran escala alternativos innovadores para la producción de hidrocarburos. Estos procesos tienen que ser económicos para que se incorporen satisfactoriamente en las economías de mercado libre. Están en curso investigaciones para identificar procesos sustitutos y materias primas para estos procesos que puedan usarse en producción a gran escala de hidrocarburos necesarios. Se están explorando materias primas alternativas y renovables para su uso en procesos químicos económicos para generar hidrocarburos tales como carburante, combustible diésel, combustible de queroseno, aceite básico lubricante y alfa olefinas lineales. Estos hidrocarburos particulares se obtienen actualmente del procesamiento del petróleo.

30

35

Algunas materias primas alternativas y renovables son aceites vegetales, aceites producidos por microbios y ácidos grasos, y grasas animales. Como las materias primas de ácidos grasos producidos por microbios contienen acetatos y ácido acético en altas concentraciones molares de 0,3 M a 0,6 M (Kuhry *et al.* patente de Estados Unidos n.º 8.518.680), el rendimiento de los hidrocarburos mencionados anteriormente (carburante, combustible diésel, combustible de queroseno, aceite básico lubricante y alfa olefinas lineales) es muy bajo, lo que indica que los hidrocarburos producidos por microbios no son una materia prima económicamente ventajosa. Otra técnica anterior muestra el uso de un gran % en peso de ácido acético (véase Weedon *et al.* (1952); Sumera *et al.* (1990); y Meresz, Patente de los Estados Unidos n.º 4.018.844, en la col. 2: líneas 7-10 y en el ejemplo 7 en la tabla I de la col. 3-4, que usa específicamente ácido acético y ácido oleico en una reacción de electrólisis de Kolbe). Otra técnica anterior tal como Bradin, patentes de Estados Unidos n.º 7.928.273 y 8.481.771, que muestra procesos para la producción de biodiésel, gasolina y combustible para aviones parte de aceites vegetales o grasa animal y emplea reacciones de descarboxilación (térmicas o de Kolbe) de ácidos grasos, no hace mención de ningún uso de ácido acético en la reacción de descarboxilación.

40

45

50

Las materias primas tales como aceites vegetales y grasas animales son triglicéridos que pueden procesarse usando hidrólisis de éster, electrólisis de Kolbe, metátesis de olefina e hidroisomerización para producir carburante, combustible diésel, combustible de queroseno, aceite básico lubricante y alfa olefinas lineales. La hidrólisis de éster puede usarse para convertir aceites y grasas que contienen triglicéridos en ácidos grasos. Los ácidos grasos pueden descarboxilarse y convertirse en hidrocarburos más grandes por electrólisis de Kolbe. Los hidrocarburos de alquenos producidos a partir de la electrólisis de Kolbe pueden hacerse reaccionar mediante metátesis de olefina usando catalizadores para redistribuir los alquenos mediante una escisión y una regeneración de dobles enlaces carbono-carbono. Los hidrocarburos de alqueno lineales formados a partir de metátesis de olefina usando catalizadores pueden hidroisomerizarse para añadir ramificaciones de hidrocarburo.

55

60

Hay muchos aceites vegetales que pueden obtenerse en grandes cantidades a partir de plantas de cultivo. La tabla 1 a continuación indica las cantidades volumétricas (litros y galones) que pueden obtenerse de cultivos por hectárea o acre. Los aceites alimenticios reciclados también se están usando como materia prima para producir los hidrocarburos mencionados anteriormente.

65

**Tabla 1. Cantidades de aceites vegetales que se han obtenido de diversas plantas de cultivo**

<b>Cultivo</b>	<b>Litros de aceite/hectárea</b>	<b>Galones americanos/acre</b>
maíz (millo)	172	18
anacardo	176	19
avena	217	23
altramuz	232	25
kenaf	273	29
caléndula	305	33
algodón	325	35
cáñamo	363	39
soja	446	48
café	459	49
linaza (lino)	478	51
avellana	482	51
euforbia	524	56
semilla de calabaza	534	57
cilantro	536	57
semilla de mostaza	572	61
camelina	583	62
sésamo	696	74
cártamo	779	83
arroz	828	88
aceite de tung	940	100
girasol	952	102
cacao (chocolate)	1026	110
cacahuete	1059	113
amapola de opio	1163	124
colza	1190	127
oliva	1212	129
semilla de ricino	1413	151
nuez pecan	1791	191
jojoba	1818	194
jatrofa	1892	202
nuez de macadamia	2246	240
nuez de Brasil	2392	255
aguacate	2638	282
coco	2689	287
palma oleaginosa	5950	635

Los aceites vegetales y grasa animal (tal como sebo de vacuno) contienen una mezcla de triglicéridos que puede hidrolizarse para obtener diversos ácidos grasos. La mayoría de FFA derivados de aceite vegetal y derivados de grasa animal típicamente tienen 10-20 átomos de carbono con cero, uno, dos o tres dobles enlaces carbono-carbono.

5

La reacción de electrólisis de Kolbe es un proceso de reacción química para la descarboxilación de ácidos grasos en procesos que generan hidrocarburos. El proceso de reacción de electrólisis de Kolbe puede usar un único ácido graso o mezclas de ácidos grasos. Una fuente renovable importante de ácidos grasos proviene de la hidrólisis de triglicéridos de aceites vegetales y grasas animales. El documento US2011/024288 describe la electrólisis de Kolbe para síntesis de hidrocarburos superiores a partir de ácidos grasos.

10

Hay problemas en el uso de la reacción de electrólisis de Kolbe para producir hidrocarburos a partir de ácidos grasos. Los problemas incluyen un desarrollo de una tensión de pasivación (una caída de tensión en los electrodos de la célula de Kolbe durante la reacción de electrólisis de Kolbe) que causa la necesidad de una mayor tensión de célula que provoca el consumo de grandes cantidades de electricidad. Si los aceites vegetales y grasas animales tienen que ser una fuente económicamente viable a partir de la que pueden producirse hidrocarburos, entonces la reacción de electrólisis de Kolbe tiene que mejorarse en términos de su eficacia de uso eléctrico.

15

En la técnica anterior, se han intentado mejoras en el proceso de reacción de electrólisis de Kolbe añadiendo un gran % en peso de ácido acético para acompañar a los ácidos grasos que experimentan descarboxilación (véase, Weedon *et al.* (1952); Sumera *et al.* (1990); y Meresz, Patente de los Estados Unidos n.º 4.018.844, en la col. 2: líneas 7-10 y en el ejemplo 7 en la tabla I de la col. 3-4, que usa específicamente ácido acético y ácido oleico en una reacción de electrólisis de Kolbe). En la técnica anterior, otros que practican la reacción de Kolbe no añaden nada de ácido acético en absoluto. Ejemplos notables son Bradin, patentes de Estados Unidos n.º 7.928.273 y 8.481.771, que muestran una producción de biodiésel, gasolina y combustible de aviones a partir de reacciones de descarboxilación de ácidos grasos.

El ácido acético es un reactivo caro. El ácido acético añadido reaccionará en una reacción de Kolbe para producir etano, que no es líquido a temperatura ambiente y, por tanto, de menos interés para aplicaciones particulares. La producción de etano de esta manera consume grandes cantidades de electricidad y aumenta los costes de funcionamiento. Además, el ácido acético añadido reaccionará en una reacción de Kolbe con los otros ácidos grasos libres presentes en la reacción, tales como los ácidos grasos obtenidos por la hidrólisis de aceites vegetales o grasas animales. Esta reacción secundaria de ácido acético con otros ácidos grasos es el heteroacoplamiento de la reacción de Kolbe. Se ha sabido que la presencia de ácido acético reducirá el rendimiento de los hidrocarburos que se producirían por el proceso de reacción de Kolbe a partir de fuentes de materia prima (aceites vegetales y grasas animales) usadas para generar el ácido graso. Por tanto, hay una necesidad importante de mejorar la reacción de electrólisis de Kolbe, principalmente el rendimiento de hidrocarburo y de reducir el uso eléctrico desperdiciado por el proceso de reacción de Kolbe.

Es frente a estos antecedentes que se desarrollaron las diversas realizaciones de la presente invención.

#### Breve sumario de la invención

En realizaciones preferidas, la presente invención implica un método de aumento de la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma un hidrocarburo C6 a C54 o hidrocarburos C6 a C54 ("uno o más hidrocarburos C6 a C54"), comprendiendo el método: combinar un ácido graso C4-C28 o una mezcla de ácidos grasos C4-C28 ("uno o más ácidos grasos C4-C28") con un disolvente y con una cantidad de ácido acético para crear una mezcla de reacción, en la que el ácido graso C4-C28 o la mezcla de ácidos grasos C4-C28 es entre aproximadamente un 80 por ciento en peso a aproximadamente un 99,8 por ciento en peso del porcentaje ponderal de ácido carboxílico total en el disolvente, y en la que la cantidad del ácido acético es entre aproximadamente un 0,2 por ciento en peso a aproximadamente un 20 por ciento en peso del porcentaje ponderal de ácido carboxílico total en el disolvente; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe de alta productividad en la mezcla de reacción para producir el hidrocarburo C6 a C54 o los hidrocarburos C6 a C54, en el que el ácido acético en la mezcla de reacción reduce una tensión de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe. La fuente del ácido graso C4-C28 o una mezcla de ácidos grasos C4-C28 puede ser un aceite vegetal, una grasa animal o un aceite microbiano.

En otras realizaciones de la presente invención, el disolvente es un alcohol C1 a C4, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, agua o una mezcla de los mismos, y el disolvente es una mezcla que contiene entre aproximadamente un 0,5 por ciento y aproximadamente un 50 por ciento de agua en volumen.

En otras realizaciones de la presente invención, La mezcla de reacción para la reacción de electrólisis de Kolbe puede no ser una solución a temperatura ambiente.

En otras realizaciones de la presente invención, el ácido graso C4-C28 en el disolvente o la mezcla de ácidos grasos C4-C28 en el disolvente se hacen reaccionar con una base para formar una cantidad de una sal del ácido graso C4-C28 en el disolvente o la mezcla de ácidos grasos C4-C28.

En otras realizaciones de la presente invención, se añade un electrolito a la mezcla de reacción para mejorar la conductividad eléctrica de la reacción de electrólisis de Kolbe. El electrolito se selecciona del grupo que consiste en una sal de perclorato, una sal de *p*-toluenosulfonato, una sal de tetrafluoroborato y una mezcla de las mismas.

En otras realizaciones de la presente invención, la reacción de electrólisis de Kolbe se realiza a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 100 °C.

En otras realizaciones de la presente invención, puede imponerse una presión diferente a la presión atmosférica en la mezcla de reacción durante la reacción de electrólisis de Kolbe para cambiar una tasa de pérdida del disolvente, el ácido acético o un ácido graso volátil C1-C6.

En otras realizaciones de la presente invención, la corriente suministrada a los electrodos es de 0,05-1,0 amperios/cm<sup>2</sup> de área de los electrodos.

En otras realizaciones de la presente invención, la superficie de reacción del electrodo anódico es un metal del grupo del platino tal como platino, iridio, paladio, rutenio, rodio u osmio y es un material de carbono tal como grafito, carbón

vítreo, carbón cocido; o es una mezcla de un metal del grupo del platino y un material de carbono.

En otras realizaciones de la presente invención, el proceso también implica seguir la reacción de electrólisis de Kolbe de una reacción de metátesis de olefina usando un alqueno alifático C2-C5 o mezclas de los mismos. La reacción de metátesis de olefina modifica una longitud de cadena de un hidrocarburo y produce una alfa olefina lineal o hidrocarburos ramificados.

En otras realizaciones de la presente invención, el proceso también implica seguir la reacción de electrólisis de Kolbe de una reacción de etenólisis usando eteno para obtener 1-deceno, 1-hepteno, 1-buteno, 1-octeno, 1-hexeno y/o 1,4-pentadieno.

En otras realizaciones de la presente invención, el proceso también implica separar los productos de la reacción de etenólisis para obtener 1-deceno, 1-hepteno, 1-buteno, 1,4-pentadieno, un combustible diésel y un carburante pesado.

En otras realizaciones de la presente invención, el proceso también implica separar los productos de la reacción de electrólisis de Kolbe que son una cantidad de combustible diésel y un carburante pesado. En otras realizaciones, la presente invención también implica hidroisomerizar el carburante pesado para producir un aceite básico lubricante.

En otras realizaciones de la presente invención, la reacción de hidroisomerización usa un catalizador que es una zeolita de base de sílice/alúmina que contiene platino impregnado, una temperatura de reacción entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 400 °C, una presión de reacción entre aproximadamente 10 bar y aproximadamente 400 bar y una relación de gas hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 2 a aproximadamente 50.

En otras realizaciones de la presente invención, la mezcla de reacción usa un disolvente y una base de una reacción de hidrólisis precedente de un triglicérido.

En otras realizaciones de la presente invención, la concentración del ácido graso C4-C28 en la reacción de electrólisis de Kolbe es entre aproximadamente 0,01 molar a aproximadamente 1 molar.

En realizaciones preferidas de la presente invención, el disolvente es metanol, etanol o isopropanol. En otras realizaciones preferidas de la presente invención, el porcentaje ponderal del ácido acético es entre un 0,2 por ciento en peso y aproximadamente un 5 por ciento en peso.

Otras realizaciones de la presente invención llegarán a ser evidentes a partir de la descripción detallada de la invención cuando se lea junto con los dibujos.

#### Breve descripción de los dibujos

La invención puede entenderse adicionalmente por referencia a los dibujos que representan determinadas realizaciones de la invención.

Las FIG. 1a, 1b y 1c representan etapas de procesos secuenciales de la invención para generar diversos hidrocarburos. En la FIG. 1a se nombran los procesos secuenciales de hidrólisis y electrólisis de Kolbe para generar hidrocarburos que pueden usarse como un carburante pesado. En la FIG. 1b, se nombran los procesos secuenciales de hidrólisis, electrólisis de Kolbe, metátesis de olefina y separación para generar hidrocarburos adecuados para combustible diésel, carburante pesado y alfa olefinas lineales más cortas que pueden usarse como combustible de queroseno o pueden usarse como precursores para polímeros avanzados, detergentes y otros agentes químicos finos. En la FIG. 1c se nombran los procesos secuenciales de hidrólisis, electrólisis de Kolbe, separación e hidroisomerización para generar hidrocarburos útiles como aceite básico lubricante.

La FIG. 2 represente una reacción de hidrólisis de un triglicérido y agua para producir ácidos grasos libres y glicerol, que es una etapa del proceso que puede ponerse en práctica de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención.

La FIG. 3 representa una reacción de electrólisis de Kolbe de ácido oleico, un ácido grado libre, con metanol e hidróxido de potasio en tres hidrocarburos lineales diferentes, que es una etapa del proceso que puede ponerse en práctica de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención.

La FIG. 4 representa un ejemplo de las contribuciones relativas de resistencia en solución, potencial catódico y potencial anódico a la tensión de célula que se produce durante una reacción de electrólisis de Kolbe de ácido oleico en presencia de hidróxido de sodio en etanol al 70 %/agua en volumen.

La FIG. 5 representa un gráfico que traza la dependencia de la tensión de célula de una reacción de electrólisis de Kolbe de ácido oleico como función del porcentaje molar de ácido acético añadido.

La FIG. 6 representa un gráfico que traza la dependencia de la tensión de célula de una reacción de electrólisis de Kolbe de ácido esteárico como función del porcentaje molar de ácido acético añadido.

La FIG. 7 representa una serie de tres reacciones químicas; hidrólisis, electrólisis de Kolbe y metátesis de olefina usando como materia prima el aceite, trioleato de glicerilo, para producir una mezcla de dos hidrocarburos

lineales de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención.

La FIG. 8 representa una serie de tres reacciones químicas; hidrólisis, electrólisis de Kolbe y metátesis de olefina usando como materia prima el aceite, trilinoleato de glicerilo, para producir una mezcla de tres hidrocarburos lineales de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención.

5

### Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a la producción de composiciones de hidrocarburo al menos sustancialmente libres de oxígeno y generadas a partir de aceites vegetales sostenibles, grasas animales, aceites microbianos y combinaciones de los mismos. Estas composiciones de hidrocarburo pueden usarse en una amplia diversidad de aplicaciones. En particular, las composiciones de hidrocarburo pueden emplearse como combustible para su uso en vehículos de transporte terrestre de pasajeros y cargas pesadas, tales como camiones industriales, ferrocarriles y similares, barcos de carga y cruceros y similares, y en aeronaves, tales como aeroplanos, helicópteros y similares. Además, las composiciones de hidrocarburo pueden usarse como remplazo del aceite de calefacción para calentar casas y similares.

10  
15

En un aspecto, la invención se refiere al uso especializado de varios procesos químicos para generar carburante pesado, combustible diésel, combustible de queroseno, aceite básico lubricante y alfa olefinas lineales útiles como precursores, a partir de aceites vegetales, grasa animales o combinaciones de los mismos. Estos procesos químicos incluyen hidrólisis, electrólisis de Kolbe, metátesis de olefina e hidroisomerización. La FIG. 1a, la FIG. 1b y la FIG. 1c representan etapas de procesos secuenciales de la invención para generar diversos hidrocarburos. En la FIG. 1a se nombran los procesos secuenciales de hidrólisis y electrólisis de Kolbe para generar hidrocarburos que pueden usarse como un carburante pesado. En la FIG. 1b, se nombran los procesos secuenciales de hidrólisis, electrólisis de Kolbe, metátesis de olefina y separación para generar hidrocarburos adecuados para combustible diésel, carburante pesado y alfa olefinas lineales más cortas que pueden usarse como combustible de queroseno o usarse como precursores para polímeros avanzados, detergentes y otros agentes químicos finos. En la FIG. 1c se nombran los procesos secuenciales de hidrólisis, electrólisis de Kolbe, separación e hidroisomerización para generar hidrocarburos útiles como aceite básico lubricante.

20

25

De dos o a cuatro de estos procesos pueden combinarse para generar hidrocarburos útiles para diferentes aplicaciones, incluyen remplazos renovables de combustibles de destilado intermedio, combustibles pesados, aceite básico lubricante y alfa olefinas lineales. La metátesis de olefina puede realizarse antes de la hidrólisis, después de la hidrólisis o después de la electrólisis y da lugar a los mismos productos finales. Los hidrocarburos producidos a partir de estos procesos químicos se obtienen de una fuente biológica seleccionada del grupo que consiste en aceite vegetal, grasas animales, aceites microbianos y combinaciones de los mismos y en los que cada composición de hidrocarburo está al menos sustancialmente libre de oxígeno.

30

35

La reacción de electrólisis de Kolbe es un proceso útil conocidos para la descarboxilación de ácidos grasos derivados de la hidrólisis de triglicéridos de aceites vegetales y grasas animales. Sin embargo, hay problemas en el uso de la reacción de electrólisis de Kolbe para producir hidrocarburos a partir de ácidos grasos. Los problemas incluyen un desarrollo de una tensión de pasivación en la célula de reacción de electrólisis de Kolbe que desperdicia electricidad en el proceso de Kolbe.

40

La hidrólisis puede incluir hidrólisis catalizada por ácido, hidrólisis catalizada por base o hidrólisis por vapor y otros métodos que convierten de forma eficaz el aceite vegetal, el aceite microbiano y la grasa animal en ácidos grasos libres y glicerol. El catalizador usado en la reacción de hidrólisis puede seleccionarse de una amplia diversidad, incluyendo ácidos y bases. Además, la reacción puede incluir la aplicación de calor para mejorar la solubilidad y acelerar la reacción. La realización preferida para hidrólisis a gran escala de grasas y aceites termoestables es hidrólisis por vapor a contracorriente, por ejemplo, el proceso de Colgate-Emery, que da lugar de forma eficaz a altos rendimientos de ácidos grasos libres.

45

50

La FIG. 2 representa un diagrama de estructura química para mostrar una reacción de hidrólisis de un triglicérido y agua para producir ácidos grasos libres y glicerol, que es una etapa del proceso que puede ponerse en práctica de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención. Como se muestra en la FIG. 2, un triglicérido 10 se hace reaccionar con agua 11 para producir glicerol 12 y ácidos grasos 13. En el ejemplo de reacción en la FIG. 2, el triglicérido 10 incluye sustituyentes  $R_a$ ,  $R_b$  y  $R_c$ . Un triglicérido es el componente predominante de las grasas vegetales o animales. Los aceites vegetales típicos son una mezcla de triglicéridos que tienen habitualmente tres cadenas hidrocarbonadas lineales como se representa en la FIG. 2 por los sustituyentes  $R_a$ ,  $R_b$ , y  $R_c$ . Los ácidos grasos libres después de la hidrólisis de triglicéridos vegetales típicos tienen 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 o 24 carbonos o una mezcla de estos números de carbonos. La presente invención también puede usar un monoglicérido o un diglicérido. Los sustituyentes  $R_a$ ,  $R_b$  y  $R_c$  del glicérido no tienen que tener los tres sustituyentes para ser ésteres de ácido graso, por ejemplo, un sustituyente glicerilo puede contener grupos funcionales alternativos que incluyen los elementos fósforo, oxígeno o nitrógeno.

55

60

Para algunas realizaciones de la presente invención, los ácidos grasos libres producidos a partir de la reacción de hidrólisis contienen diversos números pares de átomos de carbono, de 4 a 28, en una única cadena no ramificada.

65

La mayoría de los enlaces entre los átomos de carbono en la cadena de ácido graso individual será enlaces carbono-carbono sencillos. Cuando los enlaces en la cadena de ácido graso son todos enlaces sencillos, entonces el ácido graso libre se denomina ácido graso saturado. En los ácidos grasos insaturados algunos enlaces entre los átomos de carbono adyacentes son enlaces dobles. Los ácidos grasos poliinsaturados, la cadena de ácido graso  
5 tiene múltiples enlaces carbono-carbono dobles.

La electrólisis de Kolbe es una reacción para oxidar electroquímicamente los ácidos carboxílicos para producir alcanos, alquenos, productos que contienen alcano, productos que contienen alqueno y mezclas de los mismos. La reacción prosigue a través de intermedios radicales para producir productos basados en la dimerización de estos radicales, de modo que un ácido de n-carbonos combinará con un ácido de m-carbonos para formar un alcano y/o alqueno de longitud (m+n-2) carbonos junto con dos moléculas de dióxido de carbono y una molécula de hidrógeno. Los intermedios radicales también dan lugar a productos de alcano y/o alqueno más cortos por desproporción. En la electrólisis de Kolbe, únicamente los grupos carboxilo participan en la reacción y cualquier insaturación que pueda estar presente en la cadena de ácido graso se conserva en el producto final. La FIG. 3 muestra una reacción de  
10 electrólisis de Kolbe de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención. Como se muestra en la FIG. 3, el ácido oleico 14 se hace reaccionar por electrólisis de Kolbe en disolvente metanol 15 en presencia de base de hidróxido de potasio 16 para producir (cis,cis)-9,25-tetatriacontadieno 17, además de pequeñas cantidades de productos de desproporción 18 y 19.

En la electrólisis de Kolbe, el homoacoplamiento es la reacción de dos ácidos grasos libres similares que crean un producto hidrocarbonado simétrico, y el heteroacoplamiento es la reacción entre dos ácidos grasos libre diferentes. La mezcla de ácidos grasos derivados de la hidrólisis de un aceite vegetal, aceite microbiano, grasa animal o combinación de los mismos experimenta tanto reacciones de homoacoplamiento como reacciones de heteroacoplamiento en la electrólisis de Kolbe. Los hidrocarburos resultantes constituyen una gama de longitudes de  
20 cadena y pesos moleculares, incluyendo los derivados de la desproporción de los intermedios radicales, que están en el intervalo adecuado para combustible diésel, carburante pesado y aceite básico lubricante.

La productividad de la reacción de Kolbe es crítica para el éxito comercial de producción de hidrocarburos a partir de ácidos grasos libres. La eficacia del uso de la corriente eléctrica se mide mediante el rendimiento de la corriente, que es el porcentaje de corriente usada para la reacción de interés (electrólisis de Kolbe) respecto a la corriente total aplicada. Para uso comercial, sin embargo, el coste de la energía eléctrica es tan importante como el rendimiento de la corriente, y por tanto la tensión de la célula es otro parámetro crítico. Los autores de la invención han definido un nuevo término, "productividad", definida en este documento como el rendimiento de producto dividido por la energía eléctrica requerida, en unidades tales como g/kWh. Optimizando esta cifra, se obtiene una alta productividad que  
30 provoca menores coste de producción. En el caso de la electrólisis de Kolbe, el producto especificado para el cálculo de la productividad se define como todos los hidrocarburos de interés para una aplicación específica derivados de los ácidos grasos de sustrato.

Los productos de la reacción de hidrólisis que pueden estar presentes en la solución de reacción de la electrólisis de Kolbe pueden incluir algunos triglicéridos sin reaccionar, diglicéridos, monoglicéridos o glicerol dependiendo de la materia prima. En la presente invención, preferiblemente la reacción de hidrólisis incluye una fase acuosa significativa y está diseñada de modo que todas las grasas y aceites de materia prima se hidrolizan en una fase de ácidos grasos libres insoluble en agua que flota en la parte superior de la fase acuosa. Preferiblemente, el subproducto glicerol de la reacción de hidrólisis se disuelve completamente en la fase acuosa. En una realización de  
40 la presente invención, la hidrólisis se realiza con un catalizador de base en un alcohol C1-C3. Puede ser ventajoso retener el disolvente y/o la base de la reacción de hidrólisis, para la reacción de electrólisis de Kolbe.

Los disolventes preferidos para la electrólisis de Kolbe incluyen alcoholes C1-C3. Más preferiblemente, los disolventes empleados en la reacción de electrólisis de Kolbe son metanol o etanol o una mezcla de alcoholes C1-C3 de los mismos. La reacción Kolbe es tolerante a la presencia de agua y el agua puede estar presente en esta reacción en cantidades de hasta un 40 % en volumen. En determinadas realizaciones, la solubilidad de los componentes de reacción puede mejorarse en un sistema disolvente que comprende una mezcla de alcohol y agua. Más preferiblemente, el sistema disolvente para la reacción de Kolbe comprende de aproximadamente un 2 % a un  
50 50 %, de aproximadamente un 5 % a un 45 %, de aproximadamente un 10 % a un 40 % o de aproximadamente un 20 % a un 30 % en volumen (agua en etanol).

La mezcla de reacción inicial para la reacción de electrólisis de Kolbe puede no ser una solución (con la materia prima y otros componentes disueltos) a temperatura ambiente (22 °C). En algunas realizaciones de la presente invención, la electrólisis de Kolbe puede realizarse a temperaturas por debajo o por encima de la temperatura ambiente. Preferiblemente, la reacción de electrólisis de Kolbe se realiza a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 100 °C. Pueden emplearse presiones mayores que la presión atmosférica para evitar la pérdida del disolvente o la ebullición de la mezcla de reacción. En casos donde está presente un ácido graso volátil después de la reacción de hidrólisis, en algunas realizaciones de la presente invención, puede permitirse que el ácido graso volátil se volatilice reduciendo la presión después o durante la  
60 reacción de hidrólisis para eliminar la presencia de los ácidos grasos volátiles durante la reacción de electrólisis de Kolbe.

En la reacción de electrólisis de Kolbe, puede añadirse una base para convertir parcialmente el grupo ácido carboxílico de los ácidos grasos en una sal de carboxilato antes de iniciar o durante la reacción de Kolbe que experimenta hidrólisis. En algunas realizaciones de la presente invención, preferiblemente los ácidos grasos se neutralizarán en intervalos de aproximadamente un 10 a un 80, de un 20 a un 60 o de un 30 a un 50 por ciento. En ese caso, el porcentaje significa la concentración de la base en unidades molares respecto a la concentración molar de ácido carboxílico total. Las bases preferidas para la neutralización de los ácidos grasos son sales de hidróxido, alcóxido o carbonato de sodio o potasio. También pueden usarse bases de amina. Aniones diferentes a los carboxilatos de los ácidos carboxílicos de sustrato pueden interferir y no deben estar presentes. En algunas realizaciones de la presente invención, puede añadirse un electrolito a la mezcla de reacción de Kolbe para aumentar la conductividad eléctrica de la mezcla de reacción de Kolbe. Preferiblemente, se selecciona un electrolito para mejorar la conductividad eléctrica de la mezcla de reacción de Kolbe del grupo que consiste en sales de perclorato, *p*-toluenosulfonato o tetrafluoroborato de sodio o tetraalquilamonio o una mezcla de las mismas. Un aumento en la conductividad de la mezcla significa lo mismo que una disminución en la resistividad de la mezcla.

El material preferido del cátodo en la electrólisis de Kolbe es acero inoxidable, níquel o grafito, aunque también pueden usarse otros materiales adecuados, incluyendo platino u oro. El material preferido del ánodo es platino, al menos en la superficie de reacción del ánodo. El ánodo puede ser una lámina o placa que consiste en el material preferido del ánodo o el material anódico puede depositarse o fijarse a un material de soporte tal como titanio, grafito o vidrio, siendo el material de soporte preferido titanio. Por ejemplo, un ánodo que consiste en una placa de titanio de 1 mm de grosor con 1 micrómetro de platino electrodepositado se usó para la electrólisis de Kolbe de ácido oleico para dar un valor de productividad equivalente al encontrado usando un ánodo de lámina de platino. También pueden usarse otros materiales como ánodo, incluyendo grafito nanoporoso, oro o platino.

La densidad de corriente preferida, definida como la corriente suministrada al electrodo dividida por el área superficial activa del electrodo, aplicada a la electrólisis de Kolbe es 0,05-1,0, 0,1-0,4, o 0,1-0,3 A/cm<sup>2</sup>.

Como se muestra en el ejemplo de reacción de Kolbe representada en la FIG. 4, la tensión de célula neta (global) (tensión significa potencial eléctrico) de una célula de reacción de electrólisis de Kolbe puede ser de 20,7 voltios. La tensión de célula global (también denominada tensión de célula neta) es una tensión de célula medible entre el electrodo anódico y el electrodo catódico. En algunas realizaciones de la presente invención ejemplificadas en las reacciones de electrólisis de Kolbe de los ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7, la tensión de célula medida es entre aproximadamente 12,5 voltios y aproximadamente 33 voltios dependiendo de las condiciones de reacción, que incluyen el tipo de triglicérido, la cantidad y tipo de base, la densidad de corriente eléctrica, la temperatura de reacción y el porcentaje molar de ácido acético (menos de un 10 % da una mayor productividad y rendimiento).

Esta caída de tensión de célula global (tensión de célula o tensión de célula neta) medida entre los electrodos anódico y catódico sumergidos se cree que está compuesta de varias caídas de tensión que se producen en las células de reacción de electrólisis de Kolbe. La caída de tensión de célula puede deberse a varios factores. Estos factores en la FIG. 4, por ejemplo, incluyen:

(a) una caída de potencial anódico de 15,9 voltios en el ejemplo de la FIG. 4 que está causada en parte por la reacción de electrólisis de Kolbe con ácidos grasos y que puede cambiar durante la reacción Kolbe debido a un desarrollo de una caída de sobretensión en las superficies externas del electrodo sumergido que en parte puede estar causada por un proceso de pasivación del electrodo anódico;

(b) una caída de potencial catódico de 4,0 V en el ejemplo de la FIG. 4, que puede cambiar durante la reacción de Kolbe debido a un desarrollo de una caída de sobretensión en las superficies externas del electrodo sumergido que en parte puede estar causada por un proceso de pasivación del cátodo;

(c) una caída de tensión de la solución de la célula de reacción de Kolbe de 0,8 voltios debido a la resistividad de la solución y el flujo de corriente entre los electrodos (que de acuerdo con la ley de Ohm puede calcularse como el producto matemático de la resistencia medida de la solución entre los electrodos antes de la solución de reacción de Kolbe y el flujo de corriente entre los electrodos).

El proceso de pasivación en los electrodos sumergidos durante la reacción de Kolbe es un problema del proceso químico que tiene que controlarse cuando sea posible. Puede encontrarse que la pasivación es un factor dependiente de la tensión, uno dependiente de la corriente o uno dependiente de la resistividad de la solución. Las causas y medios para modular la pasivación de los electrodos puede requerir controlar muchas condiciones de la reacción de Kolbe y, por tanto, controlar la pasivación puede ser problemática.

Por ejemplo, en algunas realizaciones de la presente invención, tiene que minimizarse la tensión de célula neta para hacer que el proceso de Kolbe sea económico, lo que significa no desperdiciar la electricidad que va a la reacción de electrólisis de Kolbe. La tensión de célula neta es una tensión que puede ser independiente de la corriente y sería dependiente de la resistividad de la célula. La corriente eléctrica a una fuerza impulsora electroquímica adecuada de tensión en la célula de reacción de Kolbe causa que la reacción de electrólisis de Kolbe de ácidos grasos libres tenga un rendimiento adecuado y una duración de reacción razonable. Por ejemplo, para algunas realizaciones de la presente invención, preferiblemente el flujo de corriente varía entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,50 amperios/cm<sup>2</sup> entre las superficies conductoras del ánodo y el cátodo durante la reacción de Kolbe para tener un



rendimiento de reacción de aproximadamente un 95 % y una duración de la reacción de aproximadamente una hora. En la FIG. 4, la solución de la reacción de la célula de Kolbe era una solución de etanol al 70 %-agua al 30 % y el ácido graso era ácido oleico 0,5 M que se ha neutralizado en un 40 por ciento molar con hidróxido de sodio. Los electrodos de Kolbe tienen una separación de la solución de 1,5 mm y la reacción de Kolbe se hizo funcionar con una densidad de corriente de 0,2 amperios/cm<sup>2</sup> de área del electrodo.

En la presente invención, la pasivación de los electrodos empleados durante la electrólisis de Kolbe se consideró un problema de uso eléctrico desperdiciado que tenía que reducirse para hacer que la práctica comercial de la presente invención fuera un proceso económicamente viable para crear hidrocarburos. Sin embargo, al mismo tiempo, para algunas realizaciones de la presente invención, el rendimiento del producto de hidrocarburo de Kolbe deseado tenía que ser un rendimiento alto. Se descubrió que la cantidad de pasivación de tensión en el electrodo podía reducirse incluyendo pequeñas cantidades de ácido acético o acetato de sodio a la solución de reacción de Kolbe, siendo el acetato o ácido acético de menos de un 10 por ciento molar respecto a la concentración molar del ácido graso y que no reducía enormemente el rendimiento de la reacción de Kolbe.

Como se menciona por el ejemplo en la FIG. 4, hay múltiples factores que afectan a la tensión de célula global de una reacción de electrólisis de Kolbe. Se espera que los potenciales electroquímicos para las reacciones anódica y catódica contribuyan aproximadamente 2,5 V y 2 V, respectivamente, de modo que el resto de la tensión medida para el ánodo y el cátodo provienen de la pasivación del electrodo. Por tanto, en el ejemplo de la FIG. 4, la sobretensión anódica constituye la mayoría de la tensión de célula global de 20,7 V. La resistencia eléctrica de la solución puede reducirse añadiendo un electrolito de soporte a la solución, aunque en el ejemplo de la FIG. 4 la caída de tensión de la resistencia de la solución no contribuye significativamente, representando únicamente 0,55 V/milímetro (mm) de distancia de separación de electrodo. En el ejemplo representado en la FIG. 4, hay únicamente una separación de electrodo de 1,5 milímetros.

Se ha descubierto que la pasivación en el electrodo es mayor cuando el sustrato de ácido graso en la reacción de Kolbe es un ácido graso insaturado, dando lugar a ácidos grasos poliinsaturados a mayor pasivación que los ácidos grasos monoinsaturados. Se considera que una reducción en los efectos de pasivación y, por tanto, la tensión de célula, tiene un impacto directo importante sobre la productividad de la reacción.

En un aspecto de la invención, la productividad de la reacción de electrólisis de Kolbe se mejora añadiendo un pequeño porcentaje molar de ácido acético a la mezcla de reacción que contiene una mezcla de ácidos grasos derivados de un aceite vegetal, una grasa animal, aceite microbiano o una combinación de los mismos. La adición de ácido acético redujo sustancialmente la pasivación del electrodo que da lugar a menor tensión de célula y productividad aumentada. Sorprendentemente, incluso pequeñas cantidades de ácido acético añadido dan lugar a una reducción considerable en la tensión de célula, y la dependencia de la tensión de célula de la cantidad de ácido acético añadido es no lineal. La FIG. 5 muestra un gráfico que traza la dependencia de la tensión de célula del porcentaje molar de ácido acético mezclado con ácido oleico. De la FIG. 5 puede observarse que únicamente un 7,4 % molar de ácido acético reduce la tensión desde 32,8 V en el caso de ácido oleico al 100 % hasta 21,0 V, o hasta 64 % del original. Esto se traduce en un aumento en la productividad (masa por energía eléctrica usada) de un 56 %. En contraste, para ácido esteárico, el equivalente saturado de ácido oleico, la pasivación en el electrodo tiene significativamente menos impacto sobre la tensión de célula. La FIG. 6 muestra un gráfico que traza la dependencia de la tensión de célula del % molar de ácido acético mezclado con ácido esteárico. A partir de la FIG. 6 puede observarse que un 7,4 % molar de ácido acético tiene muy poco efecto sobre la tensión de célula, reduciéndola de 11,0 V en el caso de un 100 % de ácido esteárico hasta 10,7 V, o hasta un 97 % del original. Como la pasivación no era el contribuyente principal a la tensión de célula, el ácido acético no supuso mucha diferencia, confirmando además a) que el ácido acético está actuando mejorando la pasivación en el electrodo y b) que la conductividad de la solución, como aumentaría por la adición de ácido acético, no tiene mucho efecto sobre la tensión de célula para esta reacción.

La productividad para electrólisis de Kolbe de una mezcla, en g/kWh, por tanto, puede calcularse como:  $P = M \cdot 1000 / (i \cdot V \cdot t)$ , donde M es la masa de productos de interés generados, en g; i es la corriente eléctrica suministrada a la célula electroquímica, en amperios; V es la tensión aplicada a la célula electroquímica, en voltios; y t es el tiempo en el que se ha suministrado corriente, en horas. Se deduce de la fórmula de productividad que para maximizar la productividad, tiene que minimizarse la incorporación de ácido acético en el producto para maximizar el valor M. Por lo tanto, en la realización preferida de esta invención, la conversión electroquímica de ácido acético se minimiza usando un bajo contenido de ácido acético en la solución. Este uso de ácido acético es contrario a la técnica anterior, que describe la reacción de heteroacoplamiento de Kolbe deliberada de ácidos grasos con ácidos de cadena corta tales como ácido acético (véase, por ejemplo, Meresz *et al.*, patente de Estados Unidos n.º 3.932.616), en la que la realización preferida es usar un gran exceso molar de ácido acético para maximizar la conversión de ácidos grasos en productos de heteroacoplamiento con ácido acético.

De acuerdo con determinadas realizaciones, la invención puede incluir metátesis de olefina con eteno (es decir, etenólisis u otro alqueno inferior, tal como propeno, para modificar la longitud de la cadena de los hidrocarburos y para producir alfa olefinas lineales. En determinadas realizaciones, pueden producirse hidrocarburos ramificados, por ejemplo, mediante el uso de alquenos que tienen dos sustituyentes alquilo en un carbono con doble enlace, tal

como 2-metilpropeno (isobutileno), en lugar de eteno en la reacción de metátesis de olefina. Cuando se emplea, la metátesis de olefina puede realizarse antes de la hidrólisis y la electrólisis de Kolbe o entre la hidrólisis y la electrólisis de Kolbe o, en la realización preferida, después de la electrólisis de Kolbe.

5 La metátesis es un proceso que implica el intercambio de un enlace (o enlaces) entre especies química de interacción similar de modo que las afiliaciones de unión en los productos sean muy similares o idénticas a las de los reactivos. Las reacciones de metátesis de olefina funcionan especialmente en enlaces dobles carbono-carbono. En dichas reacciones, una olefina descrita de forma genérica como A=A puede reaccionar con una segunda olefina, B=B, para producir un producto cruzado, A=B. Si están disponibles múltiples especies insaturadas, típicamente  
10 pueden obtenerse todas las combinaciones posibles de productos cruzados, con la relación de producto determinada en gran medida por las concentraciones de los reactivos. Las olefinas internas pueden hacerse reaccionar con eteno para producir olefinas más pequeñas. Esta reacción se menciona como etenólisis, que produce alfa olefinas (compuestos con dobles enlaces terminales). En determinadas realizaciones, puede realizarse etenólisis en los hidrocarburos derivados de la electrólisis de Kolbe, dando lugar a las alfa olefinas lineales 1-deceno,  
15 1-hepteno, 1-buteno y 1,4-pentadieno, entre otros. Estas alfa olefinas lineales son útiles como precursores para polímeros, detergentes y otros agentes químicos finos. En particular, 1-deceno, y en un menor grado 1-hepteno y 1-buteno, son útiles en la producción de polialfa olefinas, específicamente útiles para lubricantes sintéticos, que comprenden el grupo IV de la clasificación API de aceites básicos lubricantes. Como alternativa, los hidrocarburos de cadena más corta producidos en la reacción de metátesis de olefina pueden usarse como combustible, pueden dejarse mezclados con hidrocarburos más largos para mejorar las propiedades de flujo en frío de la mezcla de hidrocarburos o separarse, por ejemplo, por destilación, y usarse como combustible con buenas propiedades de flujo en frío, por ejemplo, se usaría como queroseno. En determinadas realizaciones, en las que la reacción de metátesis de olefina se realiza en el aceite vegetal, grasa animal o combinación de los mismos, la distribución de productos de hidrocarburo después de la hidrólisis y electrólisis de Kolbe en la mezcla sería igual a cuando la reacción de metátesis de olefina se realiza en los productos de hidrocarburo de la reacción de electrólisis de Kolbe.  
20  
25

La reacción de metátesis de olefina requiere un catalizador de metal de transición. El catalizador puede ser heterogéneo u homogéneo con el medio de reacción. Los catalizadores homogéneos habituales incluyen complejos de alquilideno metálico como se ha descrito por Schrock, Grubbs y otros. Los catalizadores de metátesis heterogéneos comunes incluyen óxidos de renio y molibdeno en soporte de sílice o alúmina.  
30

La FIG. 7 y la FIG. 8 muestran un proceso para producir combustible de hidrocarburo a partir de hidrocarburos producidos por electrólisis de Kolbe de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención. Como se muestra en la FIG. 7, el trioleato de glicerilo 20 (un triglicérido) se somete a hidrólisis, electrólisis de Kolbe y metátesis de olefina (etenólisis) para producir las alfa olefinas lineales 1,17-octadecadieno 21 y 1-deceno 22. Como se muestra en la FIG. 8, el trilinoleato de glicerilo 23 se somete a hidrólisis, electrólisis de Kolbe y metátesis de olefina (etenólisis) para producir las alfa olefina lineales 1,17-octadecadieno 24 y 1-hepteno 25 y 1,4-pentadieno 26. La composición de alfa olefinas lineales derivadas de la metátesis de olefina de hidrocarburos derivados de aceites y grasas puede predecirse por la composición promedio de ácidos grasos en el aceite o grasa, ya que la estrecha gama de ácidos grasos da lugar a una estrecha gama de posibles alfa olefinas lineales. Por lo tanto, el rendimiento de alfa olefinas lineales deseadas particulares puede mejorarse por una selección cuidadosa del aceite vegetal, aceite microbiano, grasa animal o combinaciones de los mismos, en el que los ácidos grasos que dan lugar a la alfa olefina lineal deseada están presentes en alta concentración.  
35  
40

45 De acuerdo con determinadas realizaciones de la invención, puede usarse hidroisomerización en el producto de hidrocarburo de la reacción de electrólisis de Kolbe para modificar las propiedades del hidrocarburo de modo que sea más adecuado para su uso como aceite básico lubricante. La reacción de hidroisomerización se realiza en presencia de gas hidrógeno y un catalizador que tiene un componente metálico para catalizar la isomerización del esqueleto, produciendo hidrocarburos ramificados saturados que tienen aproximadamente el mismo peso molecular que los hidrocarburos de sustrato. El material hidrocarbonado resultante es más estable a la oxidación y es más fluido a temperaturas inferiores, que son propiedades deseables. En un proceso de reacción de hidroisomerización preferido de la presente invención, el catalizador es una zeolita con sílice/alúmina que contiene platino impregnado, la temperatura es 250-400 °C, la presión es 10-400 bar y la relación de H<sub>2</sub>:hidrocarburo es 2-50.  
50

#### 55 **Ejemplo 1 - Reacción de electrólisis de Kolbe de ácidos grasos derivados de sebo de vacuno**

Se añadieron 9,44 partes de ácidos grasos derivados de la hidrólisis de sebo de vacuno a 89,69 partes de metanol; se añadieron 0,87 partes de hidróxido de potasio a la mezcla, que después se calentó hasta 52 °C en un recipiente rodeado de agua, obteniendo una solución transparente. Una célula de electrólisis, que consistía en ánodo de lámina de platino y cátodo de níquel separados por una separación de 1,5 mm, se sumergió en la solución. Se aplicó una densidad de corriente eléctrica constante de 0,2 A cm<sup>2</sup>. En 1 hora, el producto de hidrocarburo se separó de la mezcla de reacción y se acumuló en el fondo del reactor, que comprende productos de electrólisis de Kolbe acoplados y productos de desproporción.  
60

65

**Ejemplo 2 - Reacción de electrólisis de Kolbe de ácido graso oleico en presencia de un 0,6 % en peso de ácido acético de ácidos totales**

5 Se disolvieron 16,49 partes de ácido oleico, 0,10 partes de ácido acético (0,6 % en peso de ácido total) y 0,98 partes de hidróxido de sodio en 59,47 partes de etanol y 22,96 parte de agua, que después se calentó hasta 50 °C en un recipiente rodeado de agua. Una célula de electrólisis, que consistía en ánodo de lámina de platino y cátodo de lámina de platino separados por una separación de 1,5 mm, se sumergió en la solución. Se aplicó una densidad de corriente eléctrica constante de 0,2 A cm<sup>-2</sup>. Después de 50 minutos de electrólisis, se acidificó una alícuota de la mezcla de reacción y se extrajo en hexano, que después se analizó por cromatografía de gases para calcular el rendimiento de la corriente y la productividad (véase la tabla 2).

**Ejemplo 3 - Reacción de electrólisis de Kolbe de ácido graso oleico a una densidad de corriente eléctrica moderada**

15 Se disolvieron 16,26 partes de ácido oleico, y 1,15 partes de hidróxido de sodio en 53,52 partes de etanol y 29,07 parte de agua, que después se calentó hasta 50 °C en un recipiente rodeado de agua. Una célula de electrólisis, que consistía en ánodo de lámina de platino y cátodo de lámina de platino separados por una separación de 1,5 mm, se sumergió en la solución. Se aplicó una densidad de corriente eléctrica constante de 0,1 A cm<sup>-2</sup>. Después de 100 minutos de electrólisis, se acidificó una alícuota de la mezcla de reacción y se extrajo en hexano, que después se analizó por cromatografía de gases para calcular el rendimiento de la corriente y la productividad (véase la tabla 2).

**Ejemplo 4 - Reacción de electrólisis de Kolbe de ácido graso oleico a una alta densidad de corriente eléctrica**

25 La solución del ejemplo 3 se sometió a electrólisis de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto que la densidad de corriente era 0,3 A cm<sup>-2</sup> y el tiempo de reacción era 33,3 minutos.

**Ejemplo 5 - Electrólisis de Kolbe de ácido graso oleico**

30 Se disolvieron 16,32 partes de ácido oleico, y 0,97 partes de hidróxido de sodio en 53,60 partes de etanol y 29,11 parte de agua, que después se sometió a electrólisis de la misma manera que la solución del ejemplo 2.

**Ejemplo 6 - Electrólisis de Kolbe de ácido graso oleico más neutralizado**

35 Se disolvieron 16,19 partes de ácido oleico, y 2,25 partes de hidróxido de sodio en 52,85 partes de etanol y 28,71 parte de agua, que después se sometió a electrólisis de la misma manera que la solución del ejemplo 2.

**Ejemplo 7 - Electrólisis de Kolbe de ácido graso oleico con una gran concentración de ácido acético**

40 Se disolvieron 15,71 partes de ácido oleico, 6,68 partes de ácido acético (29,8 % en peso de ácido total) y 3,34 partes de hidróxido de sodio en 48,13 partes de etanol y 26,14 parte de agua, que después se calentó hasta 40 °C en un recipiente rodeado de agua. Una célula de electrólisis, que consistía en ánodo de lámina de platino y cátodo de lámina de platino separados por una separación de 1,5 mm, se sumergió en la solución. Se aplicó una densidad de corriente eléctrica constante de 0,25 A cm<sup>-2</sup>. Después de 40 minutos de electrólisis, se acidificó una alícuota de la mezcla de reacción y se extrajo en hexano, que después se analizó por cromatografía de gases para calcular el rendimiento de la corriente y la productividad (véase la tabla 2).

**Ejemplo 8 - Reacción de electrólisis de Kolbe de ácidos grasos derivados de aceite de maíz**

50 Se añadieron 10,31 partes de ácidos grasos derivados de la hidrólisis de aceite de maíz a 88,86 partes de metanol; se añadieron 0,83 partes de hidróxido de potasio a la mezcla, que después se calentó hasta 50 °C en un baño de agua, obteniendo una solución transparente. Una célula de electrólisis, que consistía en ánodo de lámina de platino y cátodo de níquel separados por una separación de 1,5 mm, se sumergió en la solución. Se aplicó una densidad de corriente eléctrica constante de 0,2 A cm<sup>-2</sup>. Después de 1 hora, la mezcla de reacción se valoró y se calculó la pérdida de ácido graso.

**Ejemplo 9 - Reacción de electrólisis de Kolbe de ácidos grasos derivados de aceite de maíz en presencia de ácido acético**

60 Se añadieron 9,19 parte de ácidos grasos derivados de la hidrólisis de aceite de maíz y 0,99 partes de ácido acético (9,7 % en peso de ácido total) a 88,70 partes de metanol; se añadieron 1,11 partes de hidróxido de potasio a la mezcla, que después se calentó hasta 50 °C en un baño de agua, obteniendo una solución transparente. La reacción se realizó como se describe en el ejemplo 8.

65 Como se divulga en los ejemplos anteriores y en los datos de la tabla 2 para los ejemplos, la reacción de electrólisis de Kolbe del ejemplo 2 que tenía únicamente un 0,7 % en peso de ácido total como ácido acético, produjo el máximo valor de productividad. Por tanto, la reacción de Kolbe del ejemplo 2 empleó una relación molar muy baja de ácido

acético a ácido oleico (una relación molar de 1:164,9) y el rendimiento de corriente de la reacción de Kolbe de un 54,9 %. De forma más notable en presencia de cantidades diminutas de menos de un 1 % de ácido acético, la reacción de Kolbe del ejemplo 2 tiene una alta productividad calculada en 340 g/kWh. La reacción de Kolbe de 50 minutos del ejemplo 2 produce una alta productividad y también una baja tensión de célula global de 14,3 voltios.

5 En marcado contraste con el ejemplo 2, la productividad del ejemplo 7 es inferior a pesar de tener un 29,8 % en peso de ácido total como ácido acético. El ejemplo 7 usa 42,7 veces más ácido acético que el que se usa en el ejemplo 2. En términos de relaciones molares, el ejemplo 7 usa una relación molar de ácido acético a ácido oleico igual a 15,71:6,68 o una relación de porcentaje molar de 70 %:30 %. El % ponderal de ácido acético de más de 42 veces mayor en el ejemplo 7 en comparación con el ejemplo 2 provoca una productividad 6,8 veces inferior, 50 g/kWh frente a 340 g/kWh.

15 Los resultados del ejemplo 2 con bajo porcentaje molar de ácido acético en una reacción de Kolbe de ácido graso oleico (porcentaje molar de ácido acético:ácido graso oleico de 0,6:99,4) frente a los resultados del ejemplo 7 con un porcentaje molar de ácido acético:ácido oleico de 70:30 son sorprendentes y contradictorios a los contenidos de la técnica anterior de Kuhry, Patente de Estados Unidos n.º 8.518.680. Por ejemplo, Kuhry en el ejemplo Bio-3 y tabla B-1 usó 102,4 mM (milimolar) de ácido acético a 153,2 mM de ácido total o una relación de porcentaje molar de 0,66:0,34 por ciento molar de ácido acético:ácidos grasos (véase la col. 20: líneas 39 hasta el final de col. 20). Por tanto, Kuhry muestra el uso de una fracción molar muy elevada. Esto también es una consecuencia del uso de Kuhry de una fuente de ácidos grasos derivada de fermentación de biomasa de la que el ácido acético es un ácido principal.

25 Además, Bhavaraju *et al.* (patente de Estados Unidos n.º 8.506.789) muestra reacciones de electrólisis de Kolbe que contienen hasta un 26 % en peso de acetato de sodio que es un producto de una solución ácida neutralizada con hidróxido de sodio, que puede ser ventajoso para proporcionar una alta conductividad del electrolito (baja resistividad de la solución de la célula de Kolbe).

30 Como se representa en el ejemplo de la célula de reacción de Kolbe de la FIG. 4 de la presente invención, la caída de tensión en la solución de la reacción de Kolbe es únicamente de 0,8 voltios de una célula de 20,7 voltios (4 % del ejemplo de tensión de célula de Kolbe de la FIG. 4 de la presente invención). Por tanto, para la presente invención, un alto contenido de ácido acético mejoraría de forma insignificante el uso de la electricidad (aumento de la productividad g/kWh). Por tanto, la conductividad que muestra Bhavaraju no es relevante para el proceso de la presente invención que emplea menos de un 1 % en peso de ácido acético. Adicionalmente, el ejemplo 7 de la presente invención que empleó un 29,8 % en peso de ácido acético dio resultados inferiores que indican que el proceso de reacción de Kolbe de la presente invención es notablemente diferente al proceso de reacción de Kolbe de Bhavaraju.

40 Asimismo, la técnica anterior muestra el uso de un gran % en peso de ácido acético (véase Weedon *et al.* (1952); Sumera *et al.* (1990); Meresz, patente de Estados Unidos n.º 4.018.844. (en la col. 2: líneas 7-10 y en el ejemplo 7 en la tabla I de la col. 3-4, que usa específicamente ácido acético y ácido oleico en una reacción de electrólisis de Kolbe). De forma notable, Bradin, patentes de Estados Unidos n.º 7.928.273 y 8.481.771, que muestran la producción de biodiésel, gasolina y combustible de aviones a partir de reacciones de descarboxilación de ácidos grasos, sin embargo, no menciona el uso de ácido acético en absoluto.

45 En el ejemplo 8, una materia prima auténtica de destilado de ácido graso en bruto derivado de aceite de maíz da lugar a una alta tensión (46 V) y baja productividad, principalmente como resultado de las grandes cantidades de ácidos grasos poliinsaturados presentes en el aceite de maíz natural. En presencia de una pequeña cantidad de ácido acético (9,7 % en peso de ácido total), la tensión de la célula para la electrólisis de Kolbe de la misma materia prima que el ejemplo 8 ha caído hasta 22,4 V.

50

**Tabla 2 - Rendimiento de la corriente y datos de productividad para experimentos descritos en los ejemplos 2-7**

	Rendimiento de la corriente (%)	Tensión de la célula (V)	Productividad (g/kWh)
Ejemplo 2	54,9	14,3	340,0
Ejemplo 3	66,7	24,2	244,7
Ejemplo 4	61,7	32,0	170,9
Ejemplo 5	79,5	27,9	252,5
Ejemplo 6	29,0	12,5	206,4
Ejemplo 7	5,0	12,6	50,1
Ejemplo 8	41,8	46	79,1

(continuación)

	Rendimiento de la corriente (%)	Tensión de la célula (V)	Productividad (g/kWh)
Ejemplo 9	62,7	22,4	167,6

**Ejemplo 10 - Etenólisis de productos de reacción de Kolbe derivados de ácido oleico en diclorometano, un proceso de metátesis de olefina**

5 Se añadieron 3,00 partes de hidrocarburos de la electrólisis de Kolbe de ácido oleico a un recipiente; se disolvieron 0,62 partes de catalizador (catalizador de metátesis de 2.<sup>a</sup> generación de Grubb comercial) en 96,38 partes de diclorometano y la solución resultante se añadió al recipiente. El recipiente se precintó y presurizó con etano a 52 bar. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, tiempo en el que el recipiente se despresurizó y se añadió éter etil vinílico para detener la reacción. Los contenidos se pasaron a través de sílice y se analizaron por CG-EM. Los resultados indican que 1-deceno y 1,17-octadecadieno, las únicas alfa olefinas lineales esperadas de un sustrato derivado completamente de ácido oleico, eran los únicos productos de etenólisis presentes en la mezcla de reacción.

**15 Ejemplo 11 - Hidroisomerización de un producto de hidrocarburo de cadena lineal de una reacción de electrólisis de Kolbe para añadir cadenas laterales al hidrocarburo de cadena lineal**

El producto de la electrólisis de Kolbe de una mezcla de ácidos grasos se pasa a través de un reactor de lecho fijo que contiene un catalizador que comprende un soporte poroso ácido de sílice-alúmina (SAPO-11) y platino al 0,5 por ciento en peso cargado en el soporte mediante impregnación de humedad incipiente. El reactor se calienta hasta 20 350 °C y se presuriza con gas hidrógeno hasta 2 MPa, y la velocidad espacial por hora del líquido es 1 h<sup>-1</sup>.

**Realizaciones ilustrativas de la presente invención**

25 Algunas realizaciones de la presente invención son un método de aumento de la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma un hidrocarburo C6 a C54 o hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método:

30 combinar un ácido graso C4-C28 o una mezcla de ácidos grasos C4-C28 con un disolvente y con una cantidad de ácido acético para crear una mezcla de reacción, en el que el ácido graso C4-C28 o la mezcla de ácidos grasos C4-C28 es entre aproximadamente un 80 por ciento en peso a aproximadamente un 99,8 por ciento en peso del porcentaje ponderal de ácido carboxílico total en el disolvente, y en el que la cantidad de ácido acético es entre aproximadamente un 0,2 por ciento en peso y aproximadamente un 20 por ciento en peso del porcentaje ponderal de ácido carboxílico total en el disolvente; y  
35 realizar una reacción de electrólisis de Kolbe de alta productividad en la mezcla de reacción para producir el hidrocarburo C6 a C54 o los hidrocarburos C6 a C54, en el que el ácido acético en la mezcla de reacción reduce una tensión de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe. La fuente del ácido graso C4-C28 o una mezcla de ácidos grasos C4-C28 puede ser un aceite vegetal, una grasa animal o un aceite microbiano.

40 Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando el disolvente es un alcohol C1 a C4, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, agua o una mezcla de los mismos, y cuando el disolvente es una mezcla que contiene entre aproximadamente un 0,5 por ciento y aproximadamente un 50 por ciento de agua en volumen.

45 Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando la mezcla de reacción para la reacción de electrólisis de Kolbe puede no ser una solución a temperatura ambiente.

Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando el ácido graso C4-C28 en el disolvente o la mezcla de ácidos grasos C4-C28 en el disolvente se hacen reaccionar con una base para formar una cantidad de una sal del ácido graso C4-C28 en el disolvente o la mezcla de ácidos grasos C4-C28.

Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando se añade un electrolito a la mezcla de reacción para mejorar la conductividad eléctrica de la reacción de electrólisis de Kolbe, y cuando el electrolito se selecciona del grupo que consiste en una sal de perclorato, una sal de *p*-toluenosulfonato, una sal de tetrafluoroborato y una  
55 mezcla de las mismas.

Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando la reacción de electrólisis de Kolbe se realiza a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 100 °C.

60 Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando puede imponerse una presión diferente a la presión atmosférica en la mezcla de reacción durante la reacción de electrólisis de Kolbe para cambiar una tasa de pérdida del disolvente, el ácido acético o un ácido graso volátil C1-C6.

Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando la corriente suministrada a los electrodos es de 0,05-1,0 amperios/cm<sup>2</sup> de área de los electrodos.

5 Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando la superficie de reacción del electrodo anódico es un metal del grupo del platino, que incluye platino, iridio, paladio, rutenio, rodio y osmio; o un material de carbono, que incluye grafito, carbón vítreo, carbón cocido; o es una mezcla del metal del grupo del platino y el material de carbono.

10 Otras realizaciones de la presente invención comprenden además seguir la reacción de electrólisis de Kolbe de una reacción de metátesis de olefina usando un alqueno alifático C2-C5 o mezclas del mismo, En la que la reacción de metátesis de olefina modifica una longitud de cadena de un hidrocarburo y produce una alfa olefina lineal o hidrocarburos ramificados.

15 Otras realizaciones de la presente invención comprenden además seguir la reacción de electrólisis de Kolbe de una reacción de etenólisis usando eteno para obtener 1-deceno, 1-hepteno, 1-butenos, 1-octeno, 1-hexeno y/o 1,4-pentadieno.

20 Otras realizaciones de la presente invención comprenden además separar los productos de la reacción de etenólisis para obtener 1-deceno, 1-hepteno, 1-butenos, 1-octeno, 1-hexeno, 1,4-pentadieno, un combustible diésel y un carburante pesado.

25 Otras realizaciones de la presente invención comprenden además separar los productos de la reacción de electrólisis de Kolbe que son una cantidad de combustible diésel y un carburante pesado, y que además comprende hidroisomerizar el carburante pesado para producir un aceite básico lubricante.

30 Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando la reacción de hidroisomerización usa un catalizador que es una zeolita de base de sílice/alúmina que contiene platino impregnado, una temperatura de reacción entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 400 °C, una presión de reacción entre aproximadamente 10 bar y aproximadamente 400 bar y una relación de gas hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 2 a aproximadamente 50.

Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando la mezcla de reacción usa un disolvente y una base de una reacción de hidrólisis precedente de un triglicérido.

35 Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando la concentración del ácido graso C4-C28 en la reacción de electrólisis de Kolbe es entre aproximadamente 0,01 molar a aproximadamente 1 molar.

40 Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando el disolvente es metanol. Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando el disolvente es etanol. Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando el disolvente es isopropanol. Otras realizaciones de la presente invención incluyen cuando el porcentaje ponderal de ácido acético es entre un 0,2 por ciento en peso y aproximadamente un 5 por ciento en peso.

### **Resultados inesperados obtenidos por la presente invención**

45 Una realización de la invención es un método de aumento de la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe de ácidos grasos usando una cantidad de ácido acético. La productividad se define como el rendimiento en masa del producto de electrólisis de Kolbe con respecto a la energía eléctrica usada para generarlo, en unidades tales como gramos por kilovatio hora. Este objetivo es útil para mejorar la economía de la reacción reduciendo los costes operativos asociados con la fabricación del producto.

50 La reacción de Kolbe requiere que un electrón convierta un ácido carboxílico en un radical alquilo, que se acopla con otro radical alquilo, requiriendo, por tanto, el producto final dos electrones. A una corriente eléctrica dada durante un tiempo dado, la energía eléctrica depende de la tensión aplicada a la célula electroquímica. Esta tensión consiste en el potencial anódico, el potencial catódico y el potencial asociado con la resistencia de la solución entre los electrodos. La FIG. 4 muestra que el potencial asociado con la resistencia de la solución es muy pequeño con respecto al potencial del electrodo. Los potenciales de electrodo están compuestos en gran medida de tensión de pasivación, que surge de la cobertura transitoria del electrodo con material. La función del ácido acético en la invención del solicitante es disminuir los efectos de la pasivación del electrodo.

60 Los autores de la invención obtuvieron un resultado inesperado, concretamente, los autores de la invención observaron una reducción sustancial de la pasivación del electrodo de la reacción de electrólisis de Kolbe y el aumento asociado en la productividad a través de la adición de pequeñas cantidades de ácido acético a la solución de reacción de Kolbe. La pequeña cantidad añadida de ácido acético reduce la tensión de pasivación de los electrodos de Kolbe con un efecto insignificante sobre el rendimiento en masa del producto de electrólisis asociado con la incorporación de los radicales derivados de ácido acético en el producto de electrólisis. En contraste con el resultado inesperado del autor de la invención con bajo contenido de ácido acético en la reacción de Kolbe, el uso de

65

ácido acético en exceso en la reacción de Kolbe mostrado por la técnica anterior de Sumera y Bhavaraju tenía diferentes propósitos y resultados.

5 Un propósito que muestra la técnica anterior para usar un exceso de ácido acético o sal acetato en la reacción de Kolbe es asegurar una producción rápida y relativamente grande de radicales metilo derivados de acetato de modo que hubiera un alto grado de acoplamiento por los mismos a los radicales alquilo de cadena larga derivados de ácido graso. Este propósito y resultado de usar ácido acético en exceso en una reacción de Kolbe se señala de forma particularmente clara por Sumera que muestra la composición de la fracción 1 del producto de la reacción de Kolbe (véase Sumera *et al.*, página 338, datos de la tabla II, en "Diesel Fuel and Kolbe Electrolysis of Potassium Salts of Coconut Fatty Acids and Acetic Acid", Philippine Journal of Science, Volumen 119, n.º 4, páginas 333-345, 1990, a partir de ahora en este documento "Sumera"). Usando los datos de cromatografía de gases, los picos n.º 1-5, Sumera divulga en la tabla II que el resultado de su reacción de Kolbe con ácido acético en exceso, es un producto (fracción 1) que contiene un 88,88 % de hidrocarburos C10-C18. Los hidrocarburos C10-C18 son los productos de masa baja esperados cuando hay cantidades excesivas de radicales metilo disponibles (como en ese caso por Sumera) para el acoplamiento a radicales alquilo derivados de ácido graso. En los mismos estudios de cromatografía del producto (fracción 1), están los picos n.º 6-8 que Sumera explica, que indican que acetato en exceso en la reacción de Kolbe suprimía la formación de producto de alta masa. Esto es evidente ya que la fracción 1 contiene únicamente un 11,63 % de hidrocarburos C20-C24, los productos de alta masa esperados si la reacción de Kolbe simplemente causara el acoplamiento de los radicales alquilo derivados de ácido graso. Bhavaraju también muestra el uso de cantidades en exceso de sal acetato para promover la formación de radicales metilo de la reacción de Kolbe y las reacciones de radical metilo con radicales alquilo derivados de ácido graso (véase Bhavaraju *et al.*, patente de Estados Unidos n.º 8.506.789, en la col. 5: líneas 30-46 y col. 14: líneas 1-46, a partir de ahora en este documento "Bhavaraju").

25 Un segundo propósito que la técnica anterior de Bhavaraju muestra es un uso en exceso de sal acetato en la solución de reacción de Kolbe para crear una alta concentración de electrolito que mejorará la conductividad de la solución de reacción de Kolbe entre los electrodos de Kolbe lo más posible. Este contenido significa el uso de una cantidad de sal acetato que está cercana a la solubilidad máxima de la sal acetato en las soluciones de reacción. Obsérvese que Bhavaraju (patente de Estados Unidos n.º 8.506.789, col. 5: líneas 14-18 y col. 14: líneas 1-6) muestra el uso de acetato de sodio hasta la solubilidad máxima de esta sal en el disolvente de reacción (en este caso metanol).

Sumera hace afirmaciones sobre por qué prefiere usar un gran exceso de ácido acético. Las declaraciones de Sumera se apartan de la invención. La reacción de Kolbe de Sumera usa una relación molar de 2:1 de acetato a sales de ácido graso. Sumera, en las páginas 334-5, muestra (cita): "La adición en exceso de acetato de potasio aseguraba la supresión de la producción de parafina sólida que podría formarse a partir del acoplamiento de radicales de ácido graso". En la página 336 Sumera añade (cita): "La electrólisis de estas sales de ácidos grasos [sales de potasio de ácidos grasos de coco] daría lugar principalmente a la producción de alcanos de cadena larga y alto peso molecular debido al acoplamiento de sus radicales de alquilo grasos". Al final de la página 336 Sumera también muestra (cita): "Para evitar el acoplamiento de alquilo graso de cadena larga que causa la formación de parafinas sólidas, se introdujeron iones acetato para generar radicales metilo que podrían acoplar con los radicales alquilo grasos. Un suficiente exceso de estos radicales metilo suprimiría la formación de parafinas sólidas de cadena larga, de alto peso molecular". Por tanto, Sumera muestra una reacción de electrólisis de Kolbe diseñada para formar la mayor cantidad de radicales derivados de ácido acético posible y en cantidades lo más grandes posible para asegurar principalmente un acoplamiento de los radicales metilo con los radicales alquilo de cadena larga derivados de ácido graso formados por la reacción, mientras que al mismo tiempo evita el autoacoplamiento de radicales alquilo de cadena larga derivados de ácido graso. Sumera muestra condiciones de reacción de Kolbe que aseguran únicamente productos de hidrocarburo de baja masa, mientras que bastante opuesto, los autores de la invención pretenden generar únicamente productos de reacción de Kolbe de alta masa para conseguir alta productividad. Por consiguiente, Las condiciones de Sumera se apartan de la invención.

La cantidad de ácido acético en exceso usada por Sumera puede convertirse en las unidades de % en peso de ácido acético de ácido carboxílico total que se usan en la presente solicitud. Las condiciones de la reacción de Kolbe exigen una cantidad de acetato que es 2 equivalentes molares con respecto a la cantidad de ácido graso. Cuando se calcula, esto se traduce en un 36 por ciento en peso de ácido acético en el ácido carboxílico total. (Un 36,0 % en peso se calcula a partir del peso de ácido acético añadido (0,5535 moles x 60,05 g/mol) dividido por el peso de ácidos carboxílicos totales [(0,5535 moles x 60,05 g/mol)+(0,276 moles x 213,7 g/mol)] multiplicado por 100 %. El peso molecular de ácido acético es 60,05 g/mol. El peso molecular promedio de los ácidos grasos de aceite de coco se informa en 213,7 g/mol (véase la página 582, segunda frase en sección de Resultados y Análisis en Petrauskaitė *et al.* (junio de 2000), "Physical Refining of Coconut Oil: Effect of crude oil quality and deodorization conditions on neutral oil loss", Journal of the American Oil Chemists Society Vol. 77(6), pág. 581-586, artículo n.º J9538.)

Los datos experimentales del ejemplo 7 muestran que la inclusión de ácido acético excesivo (en este caso, una cantidad de un 29,8 por ciento en peso de ácido carboxílico total) provoca un valor de productividad de reacción de Kolbe bajo de 50,1 g/kWh.

Por otro lado, el experimento descrito en el ejemplo 2 muestra que la inclusión de una cantidad muy pequeña de ácido acético (un 0,6 por ciento en peso de ácido carboxílico total) provocaba inesperadamente una productividad de reacción de Kolbe 6,8 veces mayor de 340,0 g/kWh.

5 Los autores de la invención consideran dentro del cálculo de la productividad que el rendimiento de masa del producto es un parámetro importante. La masa del producto es muy inferior cuando se usa una cantidad excesiva de ácido acético en la reacción de electrólisis de Kolbe porque se forma más masa de producto de reacción de Kolbe por acoplamiento de radicales derivados de ácido acético de bajo peso molecular ("radicales metilo") con (a) otros radicales metilo y (b) con radicales alquilo derivados de ácido graso. Por otro lado, cuando la solución de reacción de  
10 Kolbe contiene únicamente una pequeña cantidad de ácido acético, entonces la masa del producto de reacción de Kolbe es sustancialmente mayor del acoplamiento de radicales alquilo derivados de ácido graso de alto peso molecular a los mismos. En la reacción de electrólisis de Kolbe, el número de electrones requerido para generar los radicales metilo a partir de ácido acético (acetato) o para generar el radical alquilo derivado de ácido graso es igual y, por tanto, no es un factor en este análisis.

15 Los resultados inesperados del experimento del ejemplo 2 y los resultados de productividad muy bajos del experimento del ejemplo 7 indican que la invención reivindicaba no seguir los contenidos de la reacción de electrólisis de Kolbe de Sumera. Seguir los contenidos de Sumera significaría preferir los métodos y los resultados del experimento del ejemplo 7 donde hay una productividad 6,8 veces inferior. Por tanto, Sumera se aparta de los objetivos de la presente invención y el contenido de Sumera de usar un 36 % en peso de ácido acético en peso de ácido carboxílico total va mucho más allá del uso de un 20 % en peso.

20 Como se menciona de forma resumida anteriormente, Bhavaraju muestra el uso de sales de acetato en las reacciones de electrólisis de Kolbe (véase la patente de Estados Unidos n.º 8.506.789 en la col. 5: líneas 14-18 y col. 14: líneas 1-6). Bhavaraju sugiere ambos usos resumidos anteriormente, donde pueden incorporarse radicales derivados de acetato en el producto, o la sal de acetato puede usarse como electrolito de soporte para aumentar la conductividad de la solución. Bhavaraju no indica una cantidad útil específica de sal de acetato añadida, sino que el razonamiento para usar concentraciones mayores para lograr productos de acoplamiento mixto de radicales derivados de acetato y ácido graso es el mismo que el resumido anteriormente para Sumera. Para el uso de la sal de acetato como electrolito de soporte, es bien sabido por los expertos en la materia que mayor concentración de sal provoca mayor conductividad. Bhavaraju indica específicamente el alto límite de solubilidad del acetato de sodio en metanol como una ventaja (26 por ciento en peso de solución). Por tanto, Bhavaraju muestra claramente que mayores concentraciones de sales de acetato son beneficiosas.

35 En contraste, como se muestra por los resultados experimentales descritos anteriormente usando el ejemplo 2 y el ejemplo 7, el uso de mayores concentraciones de ácido acético no es beneficioso, ya que la productividad de la reacción baja considerablemente (en un factor de 6,8) cuando se usa un 29,8 % en lugar de un 0,6 % de ácido acético en peso de ácido carboxílico total. Bhavaraju no incluye acetato en ninguno de sus ejemplos, ni sus ejemplos indican una concentración de ácidos grasos, de modo que no hay experimento específico con el que se puedan  
40 comparar los resultados. Sin embargo, el contenido de Bhavaraju sugiere maximizar la concentración de acetato de sodio (por ejemplo, un 26 por ciento en peso de acetato de sodio en metanol). En comparación, el ejemplo 2 usa únicamente un 0,14 por ciento en peso (este número se obtiene del ejemplo 2 anterior tomando el porcentaje ponderal de ácido acético en solución enumerado en el mismo (0,10 %) y corrigiéndolo por un peso molecular relativo de acetato de sodio frente a ácido acético, es decir  $82,03 \text{ g/mol} \div 60,05 \text{ g/mol}$ , como si todo el ácido acético añadido estuviera en forma de la sal de sodio). En el ejemplo 7, que va más allá del intervalo reivindicado de concentración de ácido acético útil, la concentración de acetato de sodio en solución es de un 9,1 por ciento en peso (es decir, un 6,68 en peso de ácido acético  $\times 82,03/60,05$ ), aún muy por debajo de lo mostrado en Bhavaraju.

45 Además, a partir de los resultados en la FIG. 4, puede deducirse que la conductividad de la solución no es un factor importante en la reducción de la tensión de célula en comparación con la pasivación del electro en nuestra invención, de modo que la ventaja de la sal de acetato como un electro citada en Bhavaraju no es beneficiosa en nuestra invención.

50 Hay una diferencia principal entre la invención y el contenido de Bhavaraju. Si seguimos el contenido de Bhavaraju, entonces añadir más ácido acético para que reaccione con los ácidos grasos y/o para que aumente la conductividad de la solución en la reacción de electrólisis de Kolbe reducirá la productividad de la reacción de Kolbe. El contenido de Bhavaraju de usar hasta un 26 % en peso de acetato de sodio en una solución de reacción de Kolbe va más allá del intervalo reivindicado por el solicitante.

60 Los métodos de la reacción de Kolbe de Sumera y Bhavaraju muestran respectivamente el uso de altas cantidades de acetato para (a) promover las reacciones de acoplamiento dirigidas por radicales metilo de Kolbe con radicales alquilo derivados de ácido graso, (b) suprimir las reacciones de acoplamiento de radicales alquilo derivados de ácido graso de Kolbe con radicales alquilo derivados de ácido graso y (c) aumentar la conductividad de la solución de reacción de Kolbe.

65



- Una realización de la invención, a diferencia de la técnica anterior, realiza una reacción de electrólisis de Kolbe usando un bajo intervalo de % ponderal de ácido acético de un 0,2 a un 20 % en peso de ácido carboxílico total con el fin de aumentar la productividad, que se consigue (a) reduciendo la tensión de pasivación en el electrodo de Kolbe, (b) reduciendo el uso eléctrico de la reacción de Kolbe en kilovatios hora (kWh) y (c) promoviendo el acoplamiento de radicales alquilo derivados de ácido graso de Kolbe con radicales alquilo derivados de ácido graso para producir un alto rendimiento de producto en masa. La baja cantidad de % en peso de ácido acético no altera significativamente la conductividad de la solución de reacción de Kolbe, que demostró tener un efecto insignificante sobre la tensión de célula global en la invención.
- 5
- 10 Por consiguiente, se concluye que los métodos de la reacción de Kolbe de Sumera y Bhavaraju se apartan de la invención.

### Conclusiones

- 15 Salvo que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el mismo significado que el comprendido habitualmente por un experto en la materia a la que pertenece esta invención. Aunque puede usarse cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en este documento en la práctica o ensayo de la presente invención, ahora se describen los métodos, construcciones y materiales preferidos.
- 20 Cuando se proporciona un término en singular, los autores de la invención también contemplan aspectos de la invención descritos por el plural de ese término. Como se usan en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un/o", "una" y "el/la" incluyen referenciarse en plural salvo que el contexto indique claramente lo contrario, por ejemplo, "una punta" incluye una pluralidad de puntas. Por tanto, por ejemplo, una referencia a "un método" incluyen uno o más métodos, y/o etapas del tipo descrito en este documento y/o que llegará a ser evidente para los expertos en la materia tras leer esta divulgación.
- 25

## REIVINDICACIONES

1. Un método de aumento de la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método:
- 5           combinar uno o más ácidos grasos C4-C28 con un disolvente y con una cantidad de ácido acético para crear una mezcla de reacción,  
en el que el uno o más ácidos grasos C4-C28 está entre un 80 por ciento en peso a un 99,8 por ciento en peso de un porcentaje ponderal de ácido carboxílico total en el disolvente, y  
10           en el que la cantidad de ácido acético es entre un 0,2 por ciento en peso y un 20 por ciento en peso del porcentaje ponderal de ácido carboxílico total en el disolvente; y  
realizar una reacción de electrólisis de Kolbe en la mezcla de reacción para producir el uno o más hidrocarburos C6 a C54,  
15           en el que el ácido acético en la mezcla de reacción reduce una tensión de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el disolvente es un alcohol C1 a C4, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, agua o una mezcla de los mismos, y en el que el disolvente contiene entre un 0,5 por ciento y un 50 por ciento de agua en volumen.
- 20           3. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción para la reacción de electrólisis de Kolbe no es una solución a temperatura ambiente.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el uno o más ácidos grasos C4-C28 en el disolvente se hacen reaccionar con una base para formar una cantidad de una sal del uno o más ácidos grasos C4-C28.
- 25           5. El método de la reivindicación 1, en el que se añade un electrolito a la mezcla de reacción para mejorar la conductividad eléctrica de la reacción de electrólisis de Kolbe, y en el que el electrolito se selecciona del grupo que consiste en una sal de perclorato, una sal de *p*-toluenosulfonato, una sal de tetrafluoroborato y mezclas de las mismas.
- 30           6. El método de la reivindicación 1, en el que la reacción de electrólisis de Kolbe se realiza a una temperatura en un intervalo de 15 °C a 100 °C.
- 35           7. El método de la reivindicación 1, en el que se impone una presión a la mezcla de reacción durante la reacción de electrólisis de Kolbe para cambiar la tasa de pérdida del disolvente, o del ácido acético, o de un ácido graso volátil C1-C6.
- 40           8. El método de la reivindicación 1, en el que una corriente eléctrica suministrada a los electrodos es de 0,05-1,0 amperios/cm<sup>2</sup> de área de los electrodos.
9. El método de la reivindicación 1, en el que la superficie de reacción de un electrodo anódico es un metal del grupo del platino, que incluye platino, iridio, paladio, rutenio, rodio y osmio; o un material de carbono, que incluye grafito, carbón vítreo, carbón cocido; o mezcla del metal del grupo del platino y el material de carbono.
- 45           10. El método de la reivindicación 1, que comprende además:
- seguir la reacción de electrólisis de Kolbe de una reacción de metátesis de olefina usando un alqueno alifático C2-C5 o una mezcla de alquenos alifáticos C2-C5, en el que la reacción de metátesis de olefina modifica la longitud de la cadena del hidrocarburo; o  
50           seguir la reacción de electrólisis de Kolbe de una reacción de etenólisis usando eteno para obtener 1-deceno, 1-hepteno, 1-buteno, 1-octeno, 1-hexeno y/o 1,4-pentadieno y, opcionalmente, separar los productos de la reacción de etenólisis para obtener 1-deceno, 1-hepteno, 1-buteno, 1-octeno, 1-hexeno, 1,4-pentadieno, un combustible diésel y un carburante pesado.
- 55           11. El método de la reivindicación 1, que comprende además:  
hidroisomerizar al menos algunos de los productos de la reacción de electrólisis de Kolbe para producir un aceite básico lubricante, opcionalmente, en el que la reacción de hidroisomerización usa un catalizador que es una zeolita de base de sílice/alúmina que contiene platino impregnado, una temperatura de reacción entre 250 °C y 400 °C, una presión de reacción entre 10 bar y 400 bar y una relación de gas hidrógeno a hidrocarburo de 2 a 50.
- 60           12. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción usa un disolvente y una base de una reacción de hidrólisis precedente de un triglicérido.
- 65           13. El método de la reivindicación 1, en el que una concentración de los ácidos grasos C4-C28 en la reacción de electrólisis de Kolbe es entre 0,01 molar y 1 molar.

14. El método de la reivindicación 1, en el que el disolvente es metanol o etanol, o una mezcla de metanol y etanol.
15. El método de la reivindicación 1, en el que la cantidad del ácido acético es entre un 0,2 por ciento en peso y un 5 por ciento en peso.

5

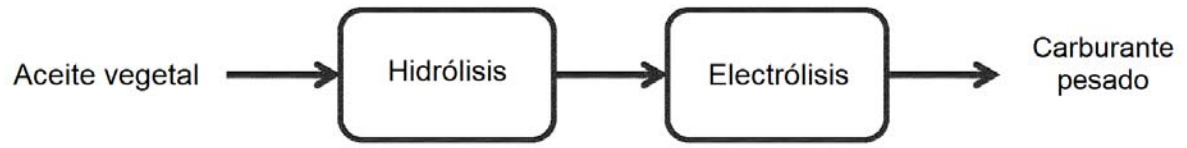


FIG. 1a

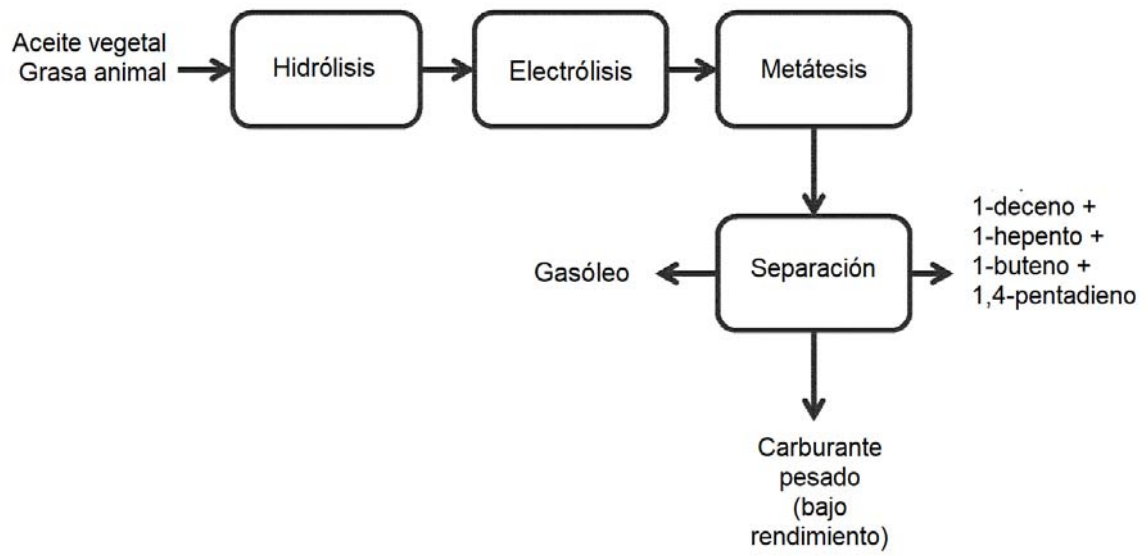


FIG. 1b

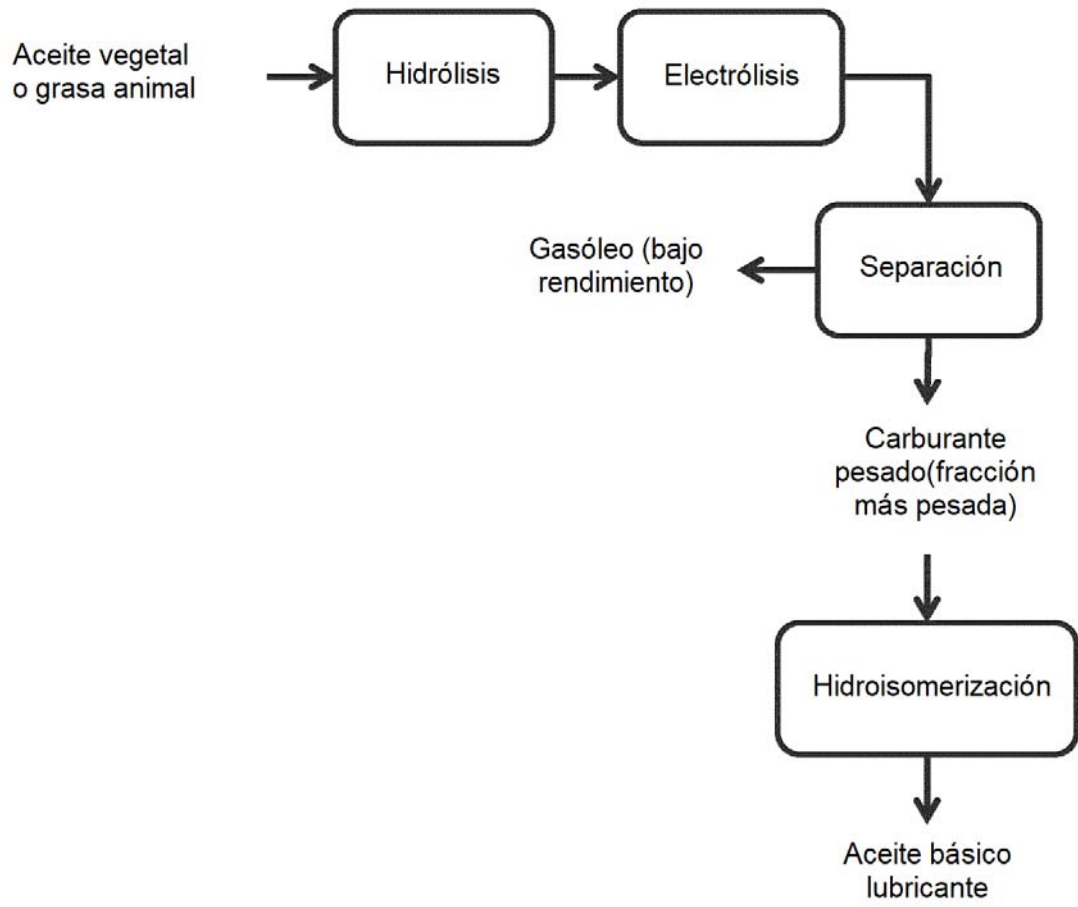


FIG. 1c

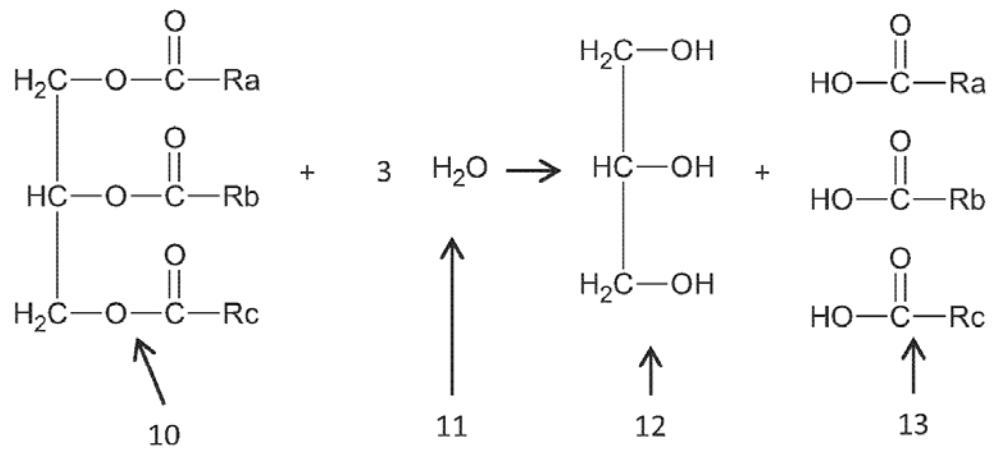


FIG. 2

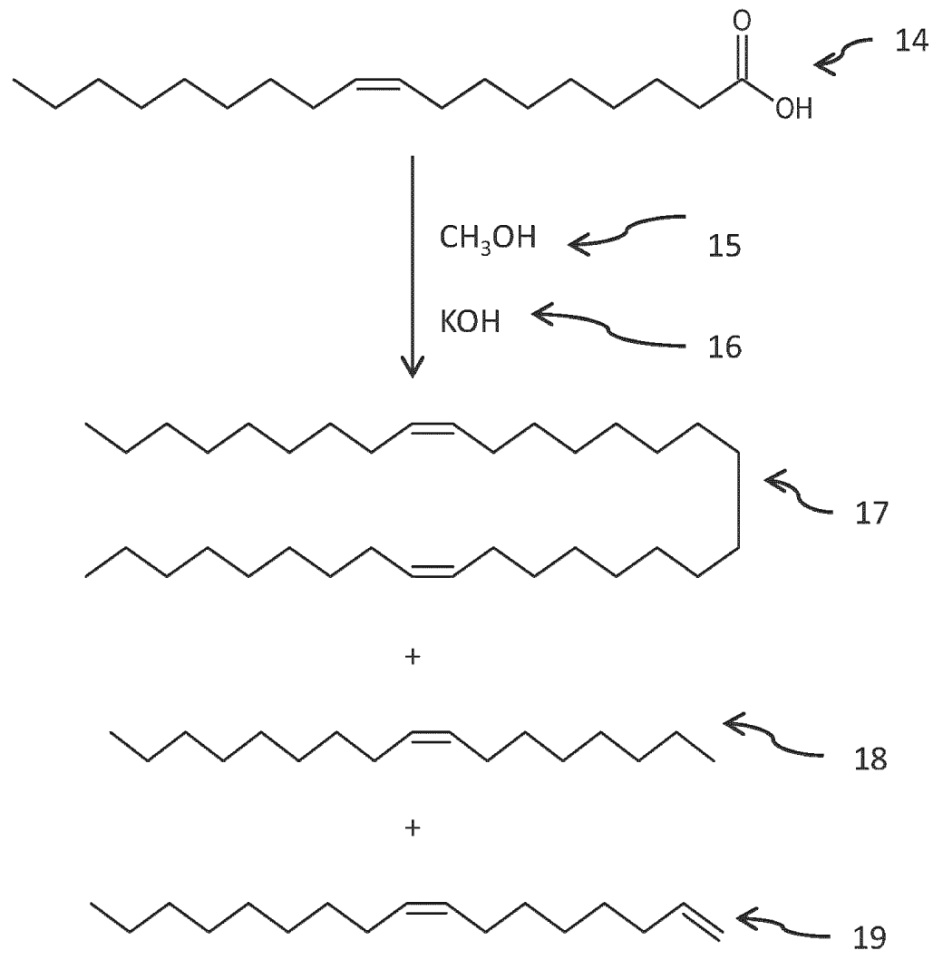


FIG. 3



**Tensión de célula: 20,7 V**

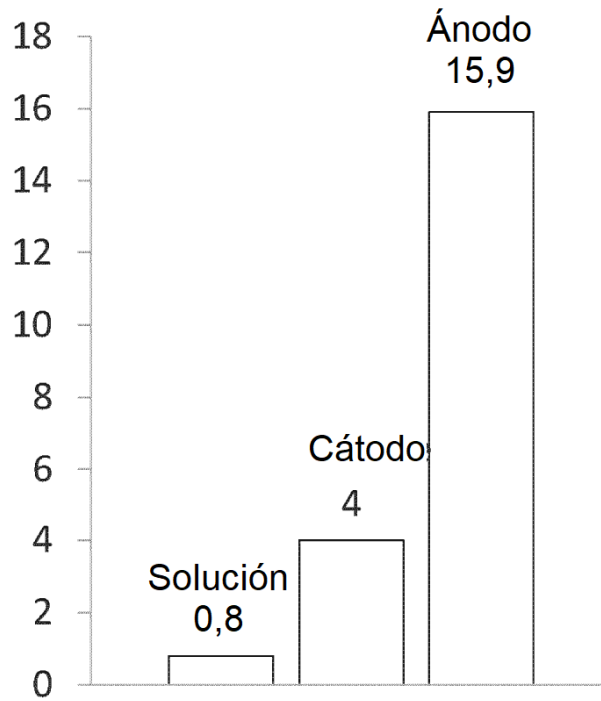


FIG. 4

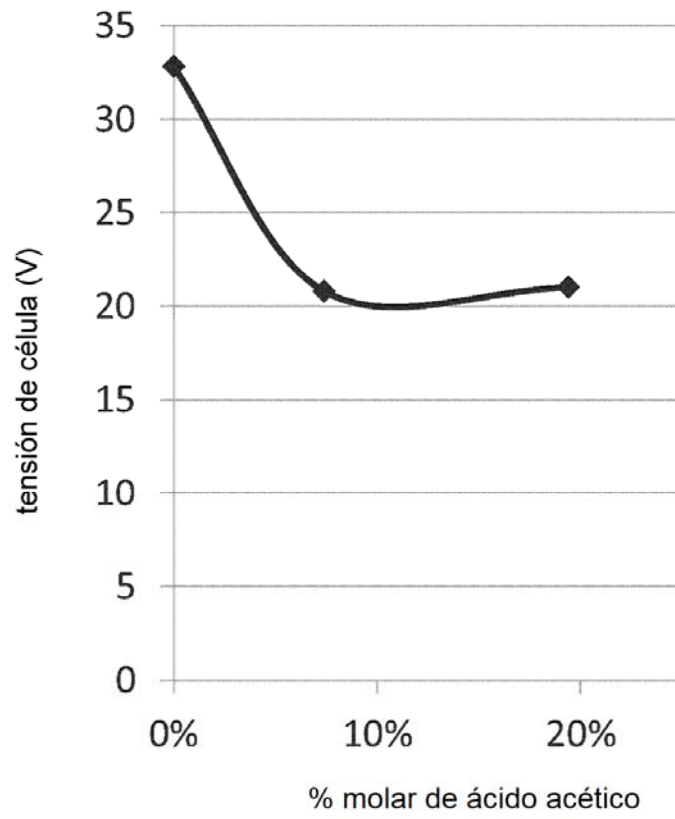


FIG. 5

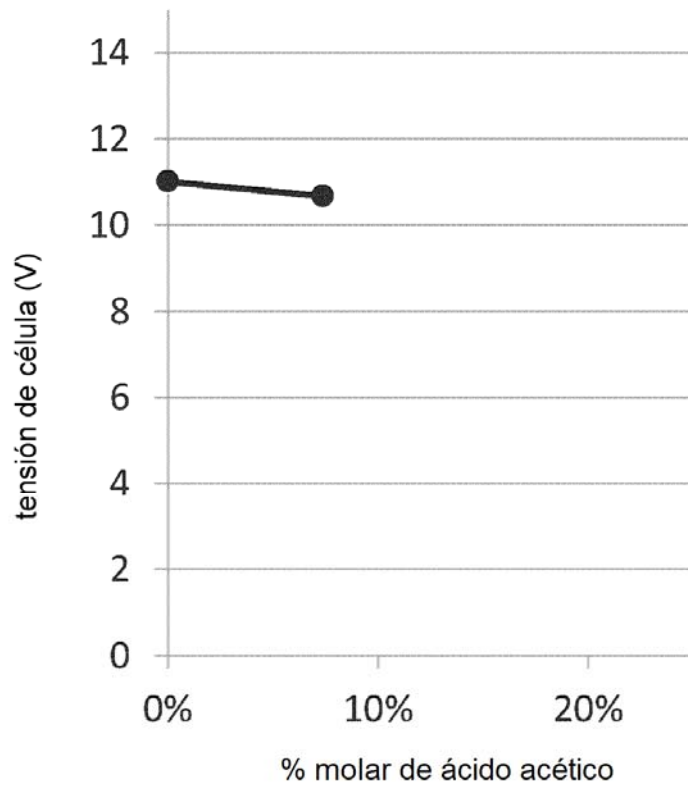


FIG. 6

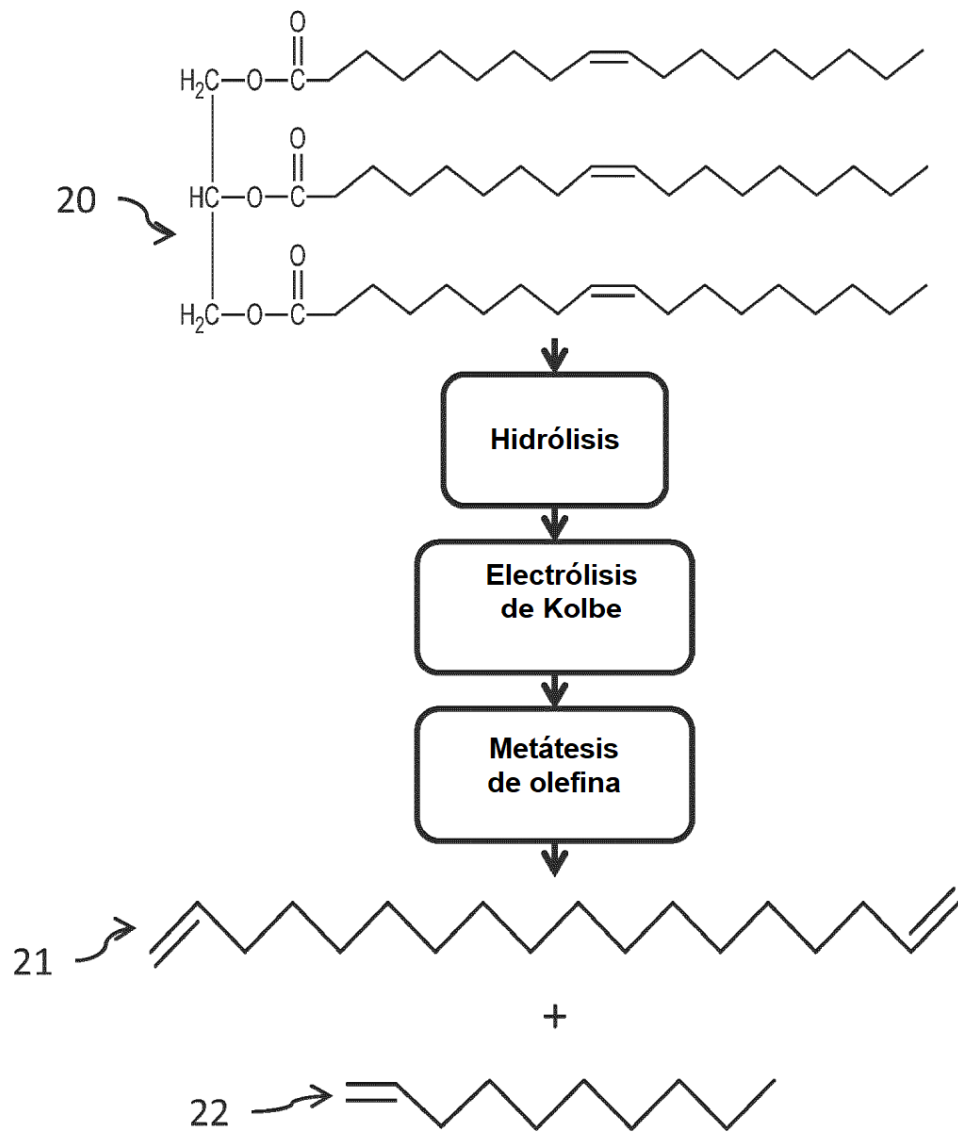


FIG. 7

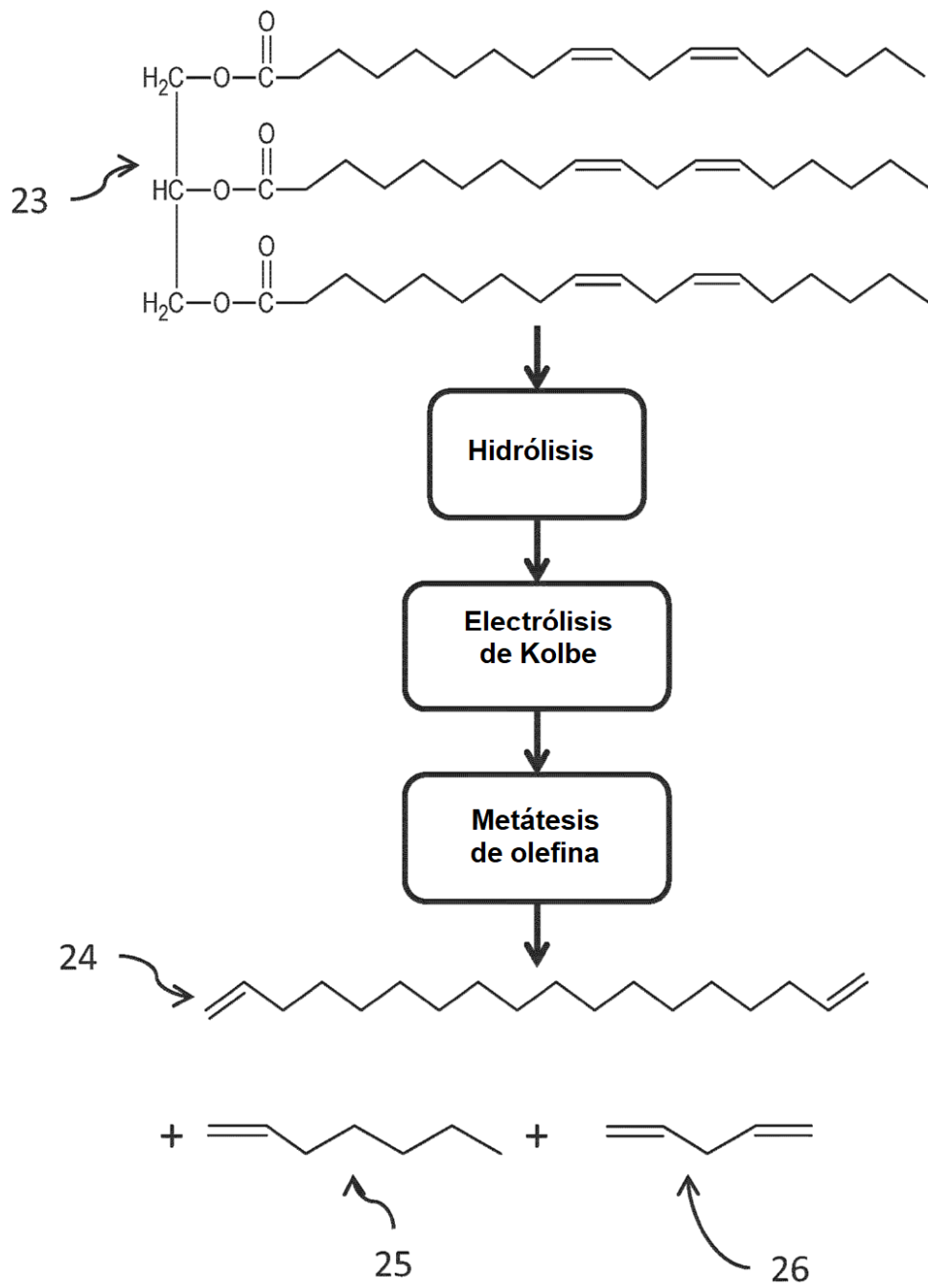


FIG. 8