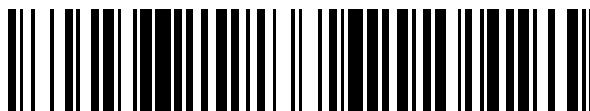


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 686**

51 Int. Cl.:

C25B 3/10 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 4/00 (2006.01)

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 6/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2015 PCT/CA2015/050888**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16041065**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2015 E 15842439 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3194638**

54 Título: **Producción de hidrocarburos por descarboxilación de Kolbe de una mezcla de ácidos grasos saturados e insaturados**

30 Prioridad:

15.09.2014 US 201462050198 P

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

20.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MALEVICH, DZMITRY y
GIBSON, GRAHAM**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 761 686 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

Producción de hidrocarburos por descarboxilación de Kolbe de una mezcla de ácidos grasos saturados e insaturados

5

Campo de la invención

Los aceites de plantas y grasas animales se hidrolizan a ácidos grasos para una reacción de Kolbe. La invención se refiere a un proceso de reacción de Kolbe para descarboxilar electroquímicamente ácidos grasos C4-C28 con alta productividad seleccionando cuidadosamente aceites de materia prima procedentes de grasas vegetales y animales en función de su composición de ácidos grasos para reducir el voltaje de pasivación anódica y sintetizar hidrocarburos C6-C54. Los hidrocarburos C6-C54 se someten a procesos de metátesis de olefinas y/o reacción de hidroisomerización para sintetizar fuelóleo pesado, combustible diésel, combustible de queroseno, aceite base lubricante y productos de alfa olefina lineal útiles como precursores de polímeros, detergentes y otros productos químicos finos.

10

15

Antecedentes de la invención

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

20

Se espera que la producción mundial de petróleo alcance su punto máximo alrededor del año 2020 y disminuya a partir de entonces, lo que podría causar un declive económico mundial después de 2020. Se necesitan fuentes de hidrocarburos sustitutos del petróleo. Se necesita inventar procesos alternativos a gran escala para la producción de hidrocarburos. Estos procesos deben ser económicos para incorporarse con éxito en las economías de libre mercado. Se están realizando investigaciones para identificar procesos y materias primas sustitutos para estos procesos que puedan usarse en la producción a gran escala de los hidrocarburos necesarios. Se están explorando materias primas alternativas y renovables para su uso en procesos químicos económicos para fabricar hidrocarburos como fuelóleo, diésel, queroseno, aceite base lubricante y alfa olefinas lineales. Estos hidrocarburos particulares se obtienen actualmente del procesamiento de petróleo.

25

30

Algunas materias primas alternativas y renovables son aceites vegetales, aceites y ácidos grasos producidos por microbios y grasas animales. Las materias primas, como los aceites vegetales y las grasas animales, son triglicéridos que pueden procesarse mediante hidrólisis de éster, electrólisis de Kolbe, metátesis de olefinas e hidroisomerización para producir fuelóleo, combustible diésel, combustible de queroseno, aceite base lubricante y alfa olefinas lineales. La hidrólisis del éster se puede usar para convertir aceites y grasas que contienen triglicéridos en ácidos grasos libres (AGL). 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 reaccionar mediante metátesis de olefinas usando catalizadores para redistribuir los alquenos mediante una escisión y una regeneración de dobles enlaces carbono-carbono. Los hidrocarburos de alquenos lineales formados a partir de la metátesis de olefinas que usan catalizadores pueden hidroisomerizarse para añadir ramificaciones de hidrocarburos.

35

40

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

45

TABLA 1: Cantidades de aceites vegetales que se han obtenido de varias plantas de cultivo

Cultivo	litros de aceite/hectárea	Gal/acre
maíz (choclo)	172	18
anacardo	176	19
avena	217	23
lupino	232	25
kenaf	273	29
caléndula	305	33
algodón	325	35
cáñamo	363	39
haba de soja	446	48
café	459	49
linaza (lino)	478	51
avellana	482	51
euforia	524	56
semilla de calabaza	534	57
cilantro	536	57
semilla de mostaza	572	61

50

(continuación)		
Cultivo	litros de aceite/hectárea	Gal/acre
camelina	583	62
sésamo	696	74
cártamo	779	83
arroz	828	88
aceite de tung	940	100
girasol	952	102
cacao	1026	110
maní	1059	113
adormidera	1163	124
colza	1190	127
aceituna	1212	129
ricino	1413	151
nuez	1791	191
jojoba	1818	194
jatropha	1892	202
nuez de macadamia	2246	240
nuez de Brasil	2392	255
aguacate	2638	282
coco	2689	287
aceite de palma	5950	635

5 Los aceites vegetales y la grasa animal (como el sebo o la manteca de cerdo) contienen una mezcla de triglicéridos que pueden hidrolizarse para obtener diversos ácidos grasos. La mayoría de los AGL derivados de grasa vegetal y derivados de aceites vegetales generalmente tienen de 10-20 átomos de carbono con cero, uno, dos o tres dobles enlaces carbono-carbono.

10 La reacción de electrólisis de Kolbe es un proceso de reacción química para la descarboxilación de ácidos grasos en procesos que producen hidrocarburos. El proceso de reacción de electrólisis de Kolbe puede usar un solo ácido graso o mezclas de ácidos grasos. Una importante fuente renovable de los ácidos grasos proviene de la hidrólisis de los triglicéridos de aceites vegetales y grasas animales. Ejemplos de procesos de reacción de electrólisis de Kolbe se desvelan en los documentos WO 2011/133906 A2 y WO 2016/008035 A1.

15 Hay problemas al usar la reacción de electrólisis de Kolbe para producir hidrocarburos a partir de ácidos grasos. Los problemas incluyen el desarrollo de un voltaje de pasivación (una caída de voltaje en los electrodos de la celda de Kolbe durante la reacción de electrólisis de Kolbe) que requiere un voltaje de celda más alto que resulta en el consumo de grandes cantidades de electricidad. Si los aceites vegetales y las grasas animales van a ser una fuente económicamente viable a partir de la cual se puedan producir hidrocarburos, entonces debe mejorarse la reacción de electrólisis de Kolbe en términos de su eficiencia de uso eléctrico.

20 Es en este contexto que se desarrollaron las diversas realizaciones de la presente invención.

Sumario de la invención

25 Se ha observado que el desarrollo del voltaje de pasivación durante una reacción de electrólisis de Kolbe depende del tipo de sustrato de ácido carboxílico. Como se ha señalado anteriormente, existe una necesidad importante de reducir el desperdicio de uso eléctrico por el proceso de reacción de Kolbe, que los presentes inventores han logrado explotando la correlación entre la composición de ácidos grasos de la materia prima y la reducción del voltaje de pasivación, como se describe en detalle en el presente documento.

30 En realizaciones preferidas, la presente invención implica un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción 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 la fuente o fuentes de los ácidos grasos en la mezcla de reacción se seleccionan cuidadosamente en función de su composición de ácidos grasos para reducir la pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe. La fuente del ácido graso C4-C28 o mezcla de ácidos grasos C4-C28 puede ser un aceite vegetal, una grasa animal o un aceite microbiano.

40 En otras realizaciones preferidas, la presente invención proporciona un método para producir hidrocarburos C6-C54 comprendiendo: (a) combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 y uno o más ácidos grasos saturados C4-C28 con un disolvente; y (b) realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada preparada en (a) para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que la mezcla de reacción combinada de los ácidos grasos saturados e insaturados tiene una puntuación de saturación combinada (S) superior a 1,0, en la que:

$$S = (2w_s + w_{mu}) / (w_{nu} + 2w_{du} + 3w_{tu})$$

5 y w_s , w_{mu} , w_{du} y w_{tu} son porcentajes en peso de ácidos grasos que están saturados (w_s) y que tienen uno (w_{mu}), dos (w_{du}) o tres (w_{tu}) dobles enlaces, respectivamente, en los que el método excluye un método que consiste en añadir 9,44 partes de ácidos grasos derivados de la hidrólisis de sebo bovino a 89,69 partes de metanol, y añadir 0,87 partes de hidróxido de potasio para obtener una mezcla; calentar la mezcla a 52 °C en un recipiente con camisa de agua para obtener una solución transparente; sumergir una celda de electrólisis que consiste en un ánodo de lámina de platino y un cátodo de níquel separados por un espacio de 1,5 mm en la solución; y aplicar una densidad de corriente eléctrica constante de 0,2 A cm⁻².

10 En otras realizaciones preferidas, la presente invención proporciona un uso de uno o más ácidos grasos saturados C4-C28 para reducir el voltaje de pasivación de un electrodo usado en una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que la reacción de electrólisis de Kolbe se lleva a cabo en una mezcla de reacción combinada obtenida añadiendo uno o más ácidos grasos saturados C4-C28 a una combinación de uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 y un disolvente; y en el que la mezcla de reacción combinada tiene una puntuación de saturación combinada (S) superior a 1,0, en la que:

$$S = (2w_s + w_{mu}) / (w_{nu} + 2w_{du} + 3w_{tu})$$

20 y w_s , w_{mu} , w_{du} y w_{tu} son porcentajes en peso de ácidos grasos que están saturados (w_s) y que tienen uno (w_{mu}), dos (w_{du}) o tres (w_{tu}) dobles enlaces, respectivamente.

25 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. En ciertas realizaciones, el disolvente es una mezcla que contiene entre aproximadamente el 0,5 por ciento y aproximadamente el 50 por ciento en volumen de agua. En los casos en que el disolvente inicial es un alcohol puro, se convierte en una mezcla con agua a medida que se produce agua cuando los ácidos grasos se neutralizan parcialmente con la base.

30 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. Durante la reacción de electrólisis de Kolbe, la forma neutralizada (es decir, la sal) del ácido graso debe estar en solución. El ácido graso libre puede existir como una fase separada. A medida que la forma de ion carboxilato del ácido graso se convierte en hidrocarburo durante la electrólisis, la base, que se forma en esta reacción, reacciona con el ácido graso libre para formar una sal, atrayendo así más ácido graso (en su forma de sal) en solución. Esto continúa hasta que se consume todo el ácido graso.

35 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.

40 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 los mismos.

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

50 En otras realizaciones de la presente invención, se puede imponer una presión distinta de la presión atmosférica sobre la mezcla de reacción durante la reacción de electrólisis de Kolbe para cambiar la velocidad de pérdida del disolvente o un ácido graso volátil.

En otras realizaciones de la presente invención, la corriente suministrada a los electrodos es de 0,05-1,0 amperios/cm² de área de los electrodos.

55 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 o es un material de carbono tal como grafito, carbono vítreo, carbono cocido; o es una mezcla de un metal del grupo del platino y un material de carbono.

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

En otras realizaciones, la presente invención también implica seguir la reacción de electrólisis de Kolbe con una

reacción de catálisis usando eteno para obtener 1-deceno, 1-hepteno, 1-buteno, 1-octeno, 1-hexeno y/o 1,4-pentadieno.

5 En otras realizaciones, la presente invención 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 fuelóleo pesado.

10 En otras realizaciones de la presente invención, el método comprende la etapa de separar los productos de la reacción de electrólisis de Kolbe, que son una cantidad de combustible diésel y un fuelóleo pesado. Después de la separación de la mezcla de reacción de electrólisis de Kolbe, el combustible diésel y los componentes de combustible pesado se separarán o serán separados el uno del otro.

En otras realizaciones, la presente invención también implica hidroisomerizar el fuelóleo pesado para producir un aceite base lubricante.

15 En otras realizaciones de la presente invención, la reacción de hidroisomerización usa un catalizador que es una zeolita a 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 (1 MPa) y aproximadamente 400 bar (40 MPa), y una relación de gas hidrógeno a hidrocarburo de aproximadamente 2 a aproximadamente 50.

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

25 En otras realizaciones de la presente invención, la concentración del ácido graso C4-C28 en la reacción de electrólisis de Kolbe está entre aproximadamente 0,01 moles/litro y aproximadamente 1 mol/litro.

En realizaciones preferidas de la presente invención, el disolvente es metanol, etanol o isopropanol.

30 Otras realizaciones de la presente invención se harán evidentes a partir de la descripción detallada de la invención cuando se lea junto con los dibujos dentro del alcance de las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

35 La invención puede entenderse mejor haciendo referencia a los dibujos que representan ciertas realizaciones de la invención.

40 Las Figs. 1a, 1b y 1c representan etapas de proceso secuenciales de la invención para fabricar diversos hidrocarburos. En la Fig. 1a se nombran procesos de hidrólisis secuencial y electrólisis de Kolbe para producir hidrocarburos que se pueden utilizar como fuelóleo pesado. En la Fig. 1b se nombran procesos de hidrólisis secuencial, electrólisis de Kolbe, metátesis de olefinas y separación para hacer que los hidrocarburos sean adecuados para combustible diésel, fuelóleo pesado y alfa olefinas lineales más cortas que se pueden usar como combustible de queroseno o como precursores de polímeros avanzados, detergentes y otros productos químicos finos. En la Fig. 1c se nombran procesos de hidrólisis secuencial, electrólisis de Kolbe, una separación y procesos de hidroisomerización para hacer que los hidrocarburos sean útiles como aceite base lubricante.

45 La Fig. 2 representa una reacción de hidrólisis de un triglicérido y agua para producir ácidos grasos libres y glicerol, que es una etapa del proceso que se puede poner en práctica de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención.

50 La Fig. 3 representa una reacción de electrólisis de Kolbe del ácido oleico, un ácido graso libre, con metanol e hidróxido de potasio en tres hidrocarburos lineales diferentes, que es una etapa del proceso que se puede poner en práctica de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención.

55 La Fig. 4 representa un ejemplo de las contribuciones relativas del ánodo, la solución y el cátodo al potencial general que ocurre durante una reacción de electrólisis de Kolbe de ácido oleico en presencia de hidróxido de sodio en etanol/agua al 70 % en volumen.

60 La Fig. 5 representa un gráfico que representa la dependencia del voltaje de la celda de una reacción de electrólisis de Kolbe del ácido oleico en función del porcentaje molar de ácido esteárico añadido.

La Fig. 6 representa un gráfico que representa la dependencia del voltaje de la celda de una reacción de electrólisis de Kolbe de ácidos grasos de aceite de soja en función del porcentaje en moles de ácidos grasos de aceite de coco añadidos.

65 La Fig. 7 representa un gráfico que representa la dependencia del voltaje de la celda con respecto a la puntuación de saturación de varias mezclas de ácidos grasos utilizados en una reacción de electrólisis de Kolbe.

La Fig. 8 representa una serie de tres reacciones químicas; hidrólisis, electrólisis de Kolbe y metátesis de olefinas usando como materia prima el aceite, trioleato de glicerilo, para producir una mezcla de dos hidrocarburos lineales de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención.

5

La Fig. 9 representa una serie de tres reacciones químicas; hidrólisis, electrólisis de Kolbe y metátesis de olefinas utilizando como materia prima el aceite, trilinoleato de glicerilo, para producir una mezcla de tres hidrocarburos lineales de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención.

10 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a métodos y procesos para la producción de composiciones de hidrocarburos al menos sustancialmente libres de oxígeno y hechas de aceites vegetales, aceites microbianos, grasas animales sostenibles y combinaciones de los mismos. Estas composiciones de hidrocarburos se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones. En particular, las composiciones de hidrocarburos pueden emplearse como combustible para su uso en vehículos de transporte terrestre de pasajeros y trabajo pesado, tales como camiones industriales, ferrocarriles y similares, buques de carga y cruceros y similares, y en aviones, tales como aviones, helicópteros, y similares. Además, las composiciones de hidrocarburos se pueden usar como un reemplazo para calentar aceite para calentar casas y similares.

15

20

En un aspecto, la presente invención proporciona un uso especializado de varios procesos químicos para fabricar fuelóleo pesado, combustible diésel, combustible de queroseno, aceite base lubricante y alfa olefinas lineales útiles como precursores, a partir de aceites vegetales, aceites microbianos, grasas animales o combinaciones de los mismos. Estos procesos químicos incluyen hidrólisis y electrólisis de Kolbe, y, opcionalmente, metátesis y/o hidroisomerización de olefinas. La Fig. 1a, Fig. 1b y Fig. 1c representan etapas de proceso secuenciales de la invención para fabricar diversos hidrocarburos. En la Fig. 1a se nombran procesos de hidrólisis secuencial y electrólisis de Kolbe para producir hidrocarburos que se pueden utilizar como fuelóleo pesado. En la Fig. 1b se nombran procesos de hidrólisis secuencial, electrólisis de Kolbe, metátesis de olefinas y separación para hacer que los hidrocarburos sean adecuados para combustible diésel, fuelóleo pesado y alfa olefinas lineales más cortas que se pueden usar como combustible de queroseno o precursores de polímeros avanzados, detergentes y otros productos químicos finos. En la Fig. 1c se nombran procesos de hidrólisis secuencial, electrólisis de Kolbe, separación e hidroisomerización para hacer que los hidrocarburos sean útiles como aceite base lubricante.

25

30

Como se describe en el presente documento, la hidrólisis y la electrólisis de Kolbe, sola o junto con la metátesis de olefinas y/o la hidroisomerización, se pueden combinar en un proceso general para hacer que los hidrocarburos sean útiles para diferentes aplicaciones, incluidos sustitutos renovables para combustibles de destilado medio, combustibles pesados, aceite base lubricante y alfa olefinas lineales. La metátesis de olefinas puede realizarse antes de la hidrólisis o después de la electrólisis y dar lugar a los mismos productos finales. Los hidrocarburos producidos a partir de estos procesos químicos se derivan de una fuente biológica seleccionada del grupo que consiste en aceite vegetal, aceites microbianos, grasas animales y combinaciones de los mismos y en el que cada composición de hidrocarburos está al menos sustancialmente libre de oxígeno.

35

40

Hidrólisis

La etapa de hidrólisis puede comprender hidrólisis catalizada por ácido, hidrólisis catalizada por base o hidrólisis por vapor u otros métodos que convierten eficientemente el aceite vegetal, el aceite microbiano y la grasa animal en ácidos grasos libres y glicerol. Opcionalmente, el proceso global comprende más de un tipo de hidrólisis.

45

El catalizador utilizado en la reacción de hidrólisis puede seleccionarse de una amplia variedad, que incluye ácidos y bases o, como en el caso de la hidrólisis por vapor, la reacción de hidrólisis puede realizarse sin un catalizador. Además, la reacción puede incluir la aplicación de calor para mejorar la solubilidad y acelerar la reacción. La realización preferida para la hidrólisis a gran escala de grasas y aceites térmicamente estables es la hidrólisis por vapor a contracorriente, por ejemplo, el proceso Colgate-Emery, que da lugar de manera eficiente a altos rendimientos de ácidos grasos libres.

50

55

La Fig. 2 representa un diagrama de estructura química que muestra una reacción de hidrólisis de un triglicérido y agua para producir ácidos grasos libres y glicerol, que es una etapa del proceso que se puede poner en práctica de acuerdo con ciertas 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 , donde R_a , R_b y R_c son cada uno, independientemente, H, un sustituyente alifático o un sustituyente alifático sustituido. El término "alifático", como se usa en el presente documento, se refiere a un sustituyente no aromático compuesto de hidrógeno y carbono. El sustituyente alifático puede estar saturado, en el que los carbonos están unidos solo por enlaces simples (alquilo), o insaturados, en el que al menos un par de carbonos está unido por un enlace doble (alqueno) o triple (alquino). Los ácidos grasos de cadena corta son ácidos grasos con colas alifáticas de menos de seis carbonos. Los ácidos grasos de cadena media son ácidos grasos con colas alifáticas de 6 a 12 carbonos. Los ácidos grasos de cadena larga tienen colas alifáticas

60

65

para 13 a 21 átomos de carbono. Los ácidos grasos de cadena muy larga tienen colas alifáticas de 22 o más carbonos.

5 Un triglicérido es el componente frecuente de las grasas vegetales o animales. Los aceites vegetales típicos son una mezcla de triglicéridos que comúnmente tienen tres cadenas de hidrocarburos lineales como se muestra en la Fig. 2 por sustituyentes R_a , R_b y R_c . Los ácidos grasos libres después de la hidrólisis de los triglicéridos vegetales típicos tienen 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 o 24 carbonos o una mezcla de estos números de carbono. La presente invención también puede usar un monoglicérido o un diglicérido. Los sustituyentes R_a , R_b y R_c del glicérido no requiere que los tres sustituyentes sean ésteres de ácidos grasos; por ejemplo, un sustituyente de glicerilo puede ser un grupo alifático sustituido que contiene uno o más grupos funcionales alternativos que incluyen los elementos fósforo, oxígeno o nitrógeno.

15 Para algunas realizaciones de la presente invención, los ácidos grasos libres producidos a partir de la reacción de hidrólisis contienen un número par de átomos de carbono, de 4 a 28, unidos en una cadena no ramificada. La mayoría de los enlaces entre los átomos de carbono en la cadena de ácido graso único serán enlaces carbono-carbono simples. Cuando los enlaces en la cadena de ácidos grasos son todos enlaces simples, entonces el ácido graso libre se denomina ácido graso saturado. En los ácidos grasos insaturados, al menos un enlace entre átomos de carbono adyacentes es un doble enlace. En los ácidos grasos poliinsaturados, la cadena de ácidos grasos tiene múltiples dobles enlaces carbono-carbono.

20 En la columna de la izquierda de la Tabla 2 se enumeran ejemplos de fuentes de aceites y grasas (triglicéridos). Los ácidos grasos libres (AGL) se obtienen de estos triglicéridos por hidrólisis como se usa en algunas realizaciones de la presente invención, y la composición natural de los AGL en el aceite o la grasa de una fuente dada se incluye en la Tabla 2. En la Tabla 2, la designación del ácido graso es $C_x:y$, donde x es el número de átomos de carbono e y es el número de dobles enlaces carbono-carbono (insaturación) en la molécula de ácido graso.

TABLA 2: Aceites vegetales y grasas animales y su composición porcentual de AGL (de <http://www.chempro.in/fattyacid.htm>)

Fuente	< C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	>C20:0
Canola			4,0	2,0	62,0	22,0	10,0	
Coco	58,3	20,6	9,2	3,0	7,2	1,7		
Maíz			11,0	2,0	28,0	58,0	1,0	
Semilla de algodón		1,0	22,0	3,0	19,0	54,0	1,0	
Semilla de lino	2,7	1,0	5,1	4,6	24,3	16,3	45,1	0,9
Jatropha		0,1	14,2	7,0	44,7	32,8	0,3	0,2
Manteca de cerdo		2,0	26,0	14,0	44,0	10,0		
Semilla de mostaza			1,5	0,4	22,0	14,2	6,8	47,0
Aceite de oliva			13,0	3,0	71,0	10,0	1,0	
Palma		1,0	45,0	4,0	40,0	10,0		
Almendra de palma	52,0	16,0	8,0	3,0	15,0	2,0		
Cacahuete			11,0	2,0	48,0	32,0		
Sésamo			9,0	4,0	41,0	45,0		
Soja			11,0	4,0	24,0	54,0	7,0	
Girasol			6,2	3,7	25,2	63,1	0,2	1,5
Sebo		3,0	24,0	19,0	43,0	3,0	1,0	

30 Electrólisis de Kolbe

La reacción de electrólisis de Kolbe es un proceso útil conocido para la descarboxilación de ácidos grasos derivados de la hidrólisis de triglicéridos de aceites vegetales y grasas animales. Sin embargo, existen problemas al usar la reacción de electrólisis de Kolbe para producir hidrocarburos a partir de ácidos grasos. Un inconveniente particular asociado con la reacción de electrólisis de Kolbe, que dificulta su adopción en procesos comerciales, es el desarrollo de un voltaje de pasivación en la celda de reacción de electrólisis de Kolbe, que resulta en un desperdicio de electricidad en el proceso de Kolbe.

40 La electrólisis de Kolbe es una reacción para oxidar electroquímicamente ácidos carboxílicos para producir alcanos, alquenos, productos que contienen alcanos, productos que contienen alquenos (es decir, compuestos comprendiendo alcanos y alquenos, respectivamente, como alcanos sustituidos y alquenos sustituidos, generados a partir de la reacción de electrólisis de Kolbe) y mezclas de los mismos. La reacción tiene lugar a través de radicales intermedios para producir productos basados en la dimerización de estos radicales, de modo que un ácido de n -carbonos se combinará con un ácido de m -carbonos para formar un alcano y/o alqueno de una longitud de $(m + n - 2)$ carbonos junto con dos moléculas de dióxido de carbono y una molécula de hidrógeno. Los radicales intermedios también dan lugar a productos de alcanos y/o alquenos más cortos por desproporción. En la electrólisis de Kolbe, la Fig. 3 muestra una reacción de electrólisis de Kolbe de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención. Como se muestra en la Fig. 3, el ácido oleico 14 se hace reaccionar en electrólisis de Kolbe en metanol 15 disolvente en

presencia de hidróxido de potasio base 16 para producir *cis,cis*-9,25-tetratricontadieno 17, además de pequeñas cantidades de los productos de desproporción 18 y 19.

5 En la electrólisis de Kolbe, el homoacoplamiento es la reacción de un par de los mismos ácidos grasos libres que crean un producto hidrocarbonado simétrico, y el heteroacoplamiento es la reacción entre dos ácidos grasos libres diferentes. La mezcla de ácidos grasos derivados de la hidrólisis de un aceite vegetal, aceite microbiano, grasa animal, o una combinación de los mismos, experimenta reacciones de homoacoplamiento y de heteroacoplamiento durante la electrólisis de Kolbe para producir una mezcla de productos de hidrocarburos simétricos y asimétricos. 10 Los hidrocarburos resultantes constituyen una gama de longitudes de cadena y pesos moleculares, incluidos los derivados de la desproporción de los radicales intermedios, que están en el rango adecuado para combustible diésel, fuelóleo pesado y aceite base lubricante.

La productividad de la reacción de Kolbe es crítica para el éxito comercial a la hora de producir hidrocarburos a partir de ácidos grasos libres. La eficiencia del uso de la corriente eléctrica se mide por el rendimiento actual, que se 15 define como el porcentaje de corriente utilizado para la reacción de interés (electrólisis de Kolbe) en relación con la corriente total aplicada. Sin embargo, para uso comercial, el coste de la energía eléctrica es tan importante como el rendimiento actual, y como tal el voltaje de la celda es otro parámetro crítico. Los inventores han definido un nuevo término, "productividad", definido en el presente documento como el rendimiento del producto dividido por la energía eléctrica requerida, en unidades tales como g/kWh. Al optimizar este valor, se obtiene una alta productividad que 20 resulta en menores costes 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 derivada de los ácidos grasos del sustrato.

Los productos de la reacción de hidrólisis que pueden estar presentes en la solución de reacción de electrólisis de 25 Kolbe pueden incluir algunos triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos o glicerol sin reaccionar, dependiendo de la materia prima. En la presente invención, preferiblemente, la reacción de hidrólisis incluye una fase acuosa significativa y está diseñada para que todas las grasas y aceites de la materia prima se hidrolicen en una fase de ácidos grasos libres insoluble en agua que flota sobre la fase acuosa. Preferiblemente, el subproducto de glicerol de la reacción de hidrólisis se disuelve completamente en la fase acuosa. En una realización de la presente invención, 30 la hidrólisis se realiza con un catalizador base en un alcohol C1-C3. Puede ser ventajoso retener o recuperar 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 sus alcoholes 35 C1-C3. La reacción es tolerante a la presencia de agua, y el agua puede estar presente en esta reacción en cantidades de hasta el 40 % en volumen. En ciertas realizaciones, la solubilidad de los componentes de reacción puede mejorarse en un sistema disolvente comprendiendo una mezcla de alcohol y agua. Más preferiblemente, el sistema disolvente para la reacción de Kolbe comprende aproximadamente del 2 % al 50 %, aproximadamente del 5 % al 45 %, aproximadamente del 10 % al 40 % o aproximadamente del 20 % al 30 % en volumen (agua en etanol). 40

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). Durante la reacción de electrólisis de Kolbe, la forma neutralizada (es decir, la sal) del ácido graso debe estar en solución. El ácido graso libre puede existir como una fase separada. A medida que la forma de ion carboxilato del ácido graso se convierte en un hidrocarburo 45 durante la electrólisis, la base, que se forma en esta reacción, reacciona con el ácido graso libre para formar una sal, atrayendo así más ácido graso (en su forma de sal) en solución. Esto continúa hasta que se consume todo el ácido graso.

En algunas realizaciones de la presente invención, la electrólisis de Kolbe puede realizarse a temperaturas inferiores 50 o superiores a la temperatura ambiente. Preferiblemente, la reacción de electrólisis de Kolbe se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 100 °C. Se pueden emplear presiones más altas que la presión atmosférica para evitar la pérdida del disolvente o la ebullición de la mezcla de reacción. En los casos en que está presente un ácido graso volátil después de la reacción de hidrólisis, en algunas realizaciones de la presente invención, se puede permitir que el ácido graso volátil se volatilice disminuyendo la presión después o 55 durante la reacción de hidrólisis para eliminar la presencia de ácidos grasos volátiles durante la reacción de electrólisis de Kolbe.

En la reacción de electrólisis de Kolbe, se puede añadir una base para convertir parcialmente el grupo de ácido carboxílico de los ácidos grasos en una sal de carboxilato antes de iniciar o durante la reacción de Kolbe sometida a 60 electrólisis. En algunas realizaciones de la presente invención, preferiblemente los ácidos grasos se neutralizarán en intervalos de aproximadamente el 10 al 80, del 20 al 60, o del 30 al 50 por ciento. En este caso, el porcentaje significa la concentración de la base en unidades molares en relación con la concentración molar total de ácido carboxílico. Las bases preferidas para la neutralización de los ácidos grasos son sales de hidróxido, alcóxido o carbonato de sodio o potasio. También se pueden usar bases de aminas. Los aniones distintos de los carboxilatos de los ácidos carboxílicos del sustrato pueden interferir y no deberían estar presentes. En algunas realizaciones de la presente invención, se puede añadir un electrolito a la mezcla de reacción de Kolbe para aumentar la 65

conductividad eléctrica de la mezcla de reacción de Kolbe. Preferiblemente, un electrolito para mejorar la conductividad eléctrica de la mezcla de reacción de Kolbe se selecciona del grupo que consiste en sales de perclorato, *p*-toluenosulfonato o tetrafluoroborato de sodio o tetraalquilamonio o una mezcla de los mismos. Un aumento en la conductividad de la mezcla se corresponde a una disminución en la resistividad de la mezcla.

5 El material preferido del cátodo en la electrólisis de Kolbe es acero inoxidable, níquel o grafito, aunque también se pueden usar otros materiales adecuados, incluidos el platino o el 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 del ánodo preferido o el material del ánodo se puede galvanizar o fijar a un material de soporte como titanio, grafito o
10 vidrio, siendo el material de soporte preferido el titanio. Por ejemplo, se usó un ánodo que consiste en una placa de titanio de 1 mm de espesor electrochapada con 1 micrómetro de platino para la electrólisis de Kolbe de ácido oleico para dar un valor de productividad equivalente al encontrado con un ánodo de lámina de platino. También se pueden usar otros materiales como ánodo, incluyendo grafito no poroso, oro o paladio.

15 La densidad de corriente preferida, definida como la corriente suministrada al electrodo dividida por el área de superficie activa del electrodo, aplicada a la electrólisis de Kolbe es de 0,05-1,0, 0,1-0,4 o 0,1-0,3 A/cm².

Como se muestra en el ejemplo de reacción de Kolbe representado en la Fig. 4, el voltaje neto (global) de la celda (voltaje significa potencial eléctrico) de una celda de reacción de electrólisis de Kolbe puede ser de 20,7 voltios. El
20 voltaje de celda global (también denominado voltaje de celda neto) es un voltaje de celda medible entre el electrodo anódico y el electrodo catódico. En algunas realizaciones de la presente invención como se ejemplifica en las reacciones de electrólisis de Kolbe de los Ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, el voltaje de la celda medido está entre aproximadamente 12,2 voltios y aproximadamente 52 voltios, dependiendo de las condiciones de reacción, que incluyen el tipo de triglicéridos, la cantidad y tipo de base, la densidad de corriente eléctrica y la temperatura de
25 reacción.

Se cree que esta caída del voltaje global de la celda (voltaje de la celda o voltaje neto de la celda) medida entre el ánodo sumergido y los electrodos del cátodo está comprendida de varias caídas de voltaje que se producen en las celdas de reacción de electrólisis de Kolbe. La caída de voltaje de la celda puede deberse a varios factores. Estos
30 factores, en la Fig. 4, incluyen por ejemplo:

(a) una caída del potencial anódico de 15,9 voltios en el ejemplo de la Fig. 4 que en parte es causado por la reacción de electrólisis de Kolbe con ácidos grasos y que puede cambiar durante la reacción de Kolbe debido al desarrollo de una caída de sobrevoltaje en las superficies externas del electrodo sumergido que, en parte, puede
35 ser causada por un proceso de pasivación de electrodos anódicos;

(b) una caída del potencial catódico de 4,0 V en el ejemplo de la Fig. 4, que puede cambiar durante la reacción de Kolbe debido al desarrollo de una caída de sobrevoltaje en las superficies externas del electrodo sumergido que, en parte, puede ser causada por un proceso de pasivación catódica;

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

45 El proceso de pasivación en los electrodos sumergidos durante la reacción de Kolbe es un problema de proceso químico que debe controlarse cuando sea posible. Se puede encontrar que la pasivación depende del voltaje, de la corriente o de la solución. Las causas y los medios para modular la pasivación del electrodo pueden requerir controlar muchas condiciones de reacción de Kolbe, y por lo tanto, puede ser problemático controlar la pasivación.

50 Por ejemplo, en algunas realizaciones de la presente invención, el voltaje neto de la celda se debe minimizar para que el proceso de Kolbe sea económico, lo que significa no desperdiciar la electricidad que entra en la reacción de electrólisis de Kolbe. El voltaje neto de la celda es un voltaje que puede depender de la corriente y dependerá de la resistividad de la celda. La corriente eléctrica a una fuerza impulsora de voltaje electroquímico adecuada en la celda de reacción de Kolbe hace 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 oscila entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,50 amperios/cm² a través de las superficies conductoras del ánodo y el cátodo durante la reacción de Kolbe para que tenga un rendimiento de reacción de aproximadamente el 95 % y una duración de reacción de aproximadamente una hora. En
55 el ejemplo en la Fig. 4, la solución de la reacción de la celda de Kolbe era una solución de etanol al 70 % y agua al 30 % y el ácido graso era ácido oleico 0,5 M que se había neutralizado en un 40 por ciento en moles con hidróxido de sodio. Los electrodos de Kolbe tenían una distancia de solución de 1,5 mm y la reacción de Kolbe se hizo funcionar con una densidad de corriente de 0,2 amperios/cm² de área de electrodo.

65 En la presente invención, la pasivación en los electrodos empleados durante la electrólisis de Kolbe se consideró un problema de uso eléctrico innecesario que debía reducirse para hacer que la práctica comercial de la presente

invención sea un proceso económicamente viable para generar hidrocarburos. Sin embargo, al mismo tiempo para algunas realizaciones de la presente invención, el rendimiento del producto hidrocarbonado de Kolbe deseado tenía que tener un alto rendimiento. Se descubrió que la cantidad de pasivación del voltaje del electrodo podría reducirse usando ácidos grasos en la solución de reacción de Kolbe de fuentes que tienen una composición de ácidos grasos comprendiendo un mayor porcentaje en peso de ácidos grasos saturados y un menor porcentaje en peso de ácidos grasos insaturados.

Como se menciona en el ejemplo en la Fig. 4, hay múltiples factores que afectan el voltaje global de la celda de una reacción de electrólisis de Kolbe. Se espera que los potenciales electroquímicos para las reacciones anódicas y catódicas contribuyan aproximadamente 2,5 V y <2 V, respectivamente, de modo que el resto del voltaje medido para el ánodo y el cátodo provenga de la pasivación del electrodo. Así, en el ejemplo de la Fig. 4, el sobrevoltaje anódico constituye la mayoría del voltaje total de la celda de 20,7 V. La resistencia eléctrica de la solución puede reducirse añadiendo un electrolito de soporte a la solución, aunque en el ejemplo en la Fig. 4, la caída de voltaje de la resistencia de la solución no es un contribuyente significativo, ya que representa solo la distancia entre electrodos de 0,55 V/milímetro (mm). En el ejemplo representado en la Fig. 4 solo hay una distancia de electrodos de 1,5 milímetros que resulta en solo 0,825 V atribuible a la resistencia de la solución.

Se ha encontrado que la pasivación de electrodos aumenta a medida que aumenta la cantidad de ácidos grasos poliinsaturados en el sustrato de ácidos grasos de la reacción de Kolbe. Por ejemplo, los presentes inventores han descubierto que un sustrato comprendiendo más ácidos grasos poliinsaturados da lugar a una mayor pasivación que un sustrato comprendiendo más ácidos grasos monoinsaturados o más ácidos grasos saturados. Se considera que una reducción en los efectos de la pasivación, y por lo tanto el voltaje de la celda, tiene un impacto directo importante en la productividad de la reacción.

La productividad (P) para la electrólisis de Kolbe de una mezcla de ácidos grasos, en g/kW · h, se puede calcular como:

$$P = M \cdot 1000 / (i \cdot V \cdot t)$$

en la que M es la masa de productos de interés generados, en gramos; i es la corriente eléctrica suministrada a la celda electroquímica, en amperios; V es el voltaje aplicado a la celda electroquímica, en voltios; y t es el tiempo durante el cual se ha suministrado corriente, en horas.

En un aspecto de la invención, la productividad de la reacción de electrólisis de Kolbe mejora al añadir una cantidad de ácido graso saturado a la mezcla de reacción que contiene una mezcla de ácidos grasos derivados de un aceite vegetal, aceite microbiano, grasa animal o una combinación de los mismos. La Fig. 5 muestra la dependencia del voltaje de la celda respecto al % en moles de ácido esteárico mezclado con ácido oleico. De manera similar, la productividad de la reacción de electrólisis de Kolbe mejora a medida que aumenta el grado general de saturación de los reactivos de ácidos grasos.

Sorprendentemente, esta dependencia no es lineal. Cuando el ácido esteárico comprende el 50 % de los ácidos grasos totales cuando se mezcla con ácido oleico, el voltaje de la celda se redujo de 32,8 V en el caso de ácido oleico al 100 % a 14,7 V, o al 45 % del original. Esto se traduce en un aumento de la productividad del 123 %. Un aumento adicional en el contenido de ácido esteárico del 50 al 100 % de ácido esteárico da como resultado una disminución mucho menor en el voltaje de la celda de 14,7 V a 11,0 V. Este resultado muestra que se pueden usar uno o más ácidos grasos de interés que de otro modo darían un alto voltaje de la celda en la reacción de electrólisis de Kolbe a un voltaje de la celda mucho más bajo con la adición de más ácidos grasos saturados a la mezcla de reacción.

En otro aspecto de la invención, la productividad de la reacción de electrólisis de Kolbe mejora al añadir una mezcla de ácidos grasos obtenida de la hidrólisis de un aceite vegetal, aceite microbiano o grasa animal, en el que la mezcla de ácidos grasos es alta en ácidos grasos saturados y baja en ácidos grasos insaturados. Para evaluar el grado de insaturación en un aceite vegetal, aceite microbiano o grasa animal particulares, se usaron las composiciones de ácidos grasos para una fuente de aceite o grasa, como las enumeradas en la Tabla 2, para asignar una puntuación de saturación al aceite/grasa. La puntuación de saturación (S) se define como:

$$S = (2w_s + w_{mu}) / (w_{mu} + 2w_{du} + 3w_{tu})$$

en la que w_s , w_{mu} , w_{du} y w_{tu} son porcentajes en peso de ácidos grasos que están saturados (w_s) y que tienen uno (w_{mu}), dos (w_{du}) o tres (w_{tu}) dobles enlaces, respectivamente. La fórmula está diseñada a fin de normalizar los ácidos grasos monoinsaturados para que tengan una puntuación de saturación de 1,0.

La Tabla 3 muestra la puntuación de saturación de varios aceites y grasas importantes a nivel comercial. Se puede seleccionar un aceite o grasa en particular en base a una puntuación de saturación alta, en el que el aceite o grasa seleccionado se puede hidrolizar para dar una mezcla de ácidos grasos que se pueden añadir a la reacción de Kolbe

para mejorar la productividad. La Fig. 6 muestra la dependencia del voltaje de la celda con respecto al % molar de ácidos grasos derivados del aceite de coco (que tiene una puntuación de saturación de 17,87) mezclado con ácidos grasos derivados del aceite de soja (que tiene una puntuación de saturación de 0,35). La relación entre el contenido de ácidos grasos y el voltaje de la celda nuevamente es no lineal, lo que indica que el voltaje de la celda se redujo de 52,0 V en el caso de ácidos grasos 100 % derivados del aceite de soja a 12,2 V en el caso de una mezcla de 50 % de ácidos grasos de aceite de soja y 50 % de ácidos grasos de aceite de coco. Esta caída de voltaje corresponde a un aumento del 326 % en la productividad de la reacción de Kolbe, que tiene un gran impacto en los costes operativos de este proceso. De esta manera, puede usarse una materia prima económica, por ejemplo, aceite de cocina usado, que de otro modo causaría un alto voltaje de la celda en la electrólisis de Kolbe, para producir hidrocarburos valiosos cuando se mezcla con un aceite o grasa que tiene un alto índice de saturación para mejorar en gran medida los costes operativos. La Fig. 7 muestra la correlación entre la puntuación de saturación de una mezcla particular de ácidos grasos y el voltaje de la celda correspondiente medido para una reacción de electrólisis de Kolbe de esa mezcla en condiciones similares. Con puntuaciones de saturación de menos de aproximadamente 1,0, el voltaje de la celda es alto y existe una fuerte dependencia del voltaje de la celda en la puntuación de saturación. Por encima de una puntuación de saturación de aproximadamente 1,2, el voltaje de la celda es mucho más bajo y el cambio en el voltaje de la celda con aumentos adicionales en la puntuación de saturación es mucho menor. De hecho, para el ácido esteárico puro (que tiene una puntuación de saturación infinita), el voltaje de la celda es de 11,0 V, muy cerca del voltaje de la celda de 11,6 V para los ácidos grasos de aceite de coco (puntuación de saturación de 17,87). Por lo tanto, es deseable elegir una mezcla de ácidos grasos para la cual la puntuación de saturación combinada sea superior a 1.

TABLA 3 – Puntuaciones de saturación para varios aceites y grasas importantes a nivel comercial *

Fuente de aceite/grasa	Puntuación de saturación (S)
coco	17,87
almendra de palma	9,11
sebo	2,60
palma	2,33
manteca de cerdo	2,00
ácido oleico	1,00
jatropha	0,79
canola	0,54
maíz	0,37
Soja	0,35

* los valores de S se calcularon usando la fórmula proporcionada anteriormente y el contenido conocido de ácidos grasos de las fuentes de aceite/grasa.

Metátesis de olefinas

De acuerdo con ciertas realizaciones, el proceso de la presente invención puede incluir la etapa de metátesis de olefinas con eteno (es decir, etenólisis) u otro alqueno inferior, tal como propeno, para modificar la longitud de la cadena de los hidrocarburos y producir alfa olefinas lineales. En ciertas realizaciones, se pueden producir hidrocarburos ramificados, por ejemplo, mediante el uso de alquenos que tienen dos sustituyentes alquilo en un carbono de un doble enlace, tal como 2-metilpropeno (isobutileno), en lugar de eteno, en la reacción de metátesis de olefina. Cuando se emplea, la metátesis de olefinas se puede realizar 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.

La metátesis es un proceso que implica el intercambio de un enlace (o enlaces) entre especies químicas que interactúan similares, de modo que las afiliaciones de enlace en los productos son muy similares o idénticas a las de los reactivos. Las reacciones de metátesis de olefinas operan específicamente sobre dobles enlaces carbono-carbono. En dichas reacciones, una olefina descrita genéricamente como A=A puede reaccionar con una segunda olefina, B=B, para producir un producto cruzado, A=B. Si hay disponibles múltiples especies insaturadas, habitualmente pueden obtenerse todas las combinaciones posibles de productos cruzados, con la relación de producto determinada en gran medida por las concentraciones relativas de los reactivos. Las olefinas internas se pueden hacer reaccionar con eteno para producir olefinas más pequeñas. Esta reacción se conoce como etenólisis, que produce alfa olefinas (compuestos con dobles enlaces terminales). En ciertas realizaciones, la etenólisis se puede realizar sobre los hidrocarburos derivados de la electrólisis de Kolbe, dando lugar a las alfa olefinas lineales 1-deceno, 1-hepteno, 1-buteno y 1,4-pentadieno, entre otras. Estas alfa olefinas lineales son útiles como precursores de polímeros, detergentes y otros productos químicos finos. En particular, el 1-deceno, y en menor medida el 1-hepteno y el 1-buteno, son útiles en la producción de poli-alfa olefinas, específicamente útiles para lubricantes sintéticos, comprendiendo el Grupo IV de la clasificación API de aceites base lubricantes. Alternativamente, los hidrocarburos de cadena más corta producidos en la reacción de metátesis de olefinas pueden usarse como combustible, ya sea mezclados con hidrocarburos más largos para mejorar las propiedades de flujo en frío de la mezcla de hidrocarburos o separados, por ejemplo, por destilación, y usarse como combustible con buenas propiedades de flujo en frío, por ejemplo, como se usaría queroseno. En ciertas realizaciones, en las que la reacción de metátesis de olefinas se realiza sobre el aceite vegetal, el aceite microbiano, la grasa animal o una combinación de los mismos, la distribución del producto hidrocarbonado después de la hidrólisis y la electrólisis de Kolbe en la

mezcla sería la misma en la que se realiza la reacción de metátesis de olefinas sobre los productos de hidrocarburos de la reacción de electrólisis de Kolbe.

La reacción de metátesis de olefinas requiere un catalizador de metal de transición. El catalizador puede ser heterogéneo u homogéneo con el medio de reacción. Los catalizadores homogéneos comunes incluyen complejos de alquilideno metálico como han sido descritos por Schrock, Grubbs y otros. Los catalizadores de metátesis heterogéneos comunes incluyen óxidos de renio y molibdeno soportados en un vehículo de sílice o alúmina.

La Fig. 8 y Fig. 9 muestran un proceso para producir combustible de hidrocarburos a partir de hidrocarburos producidos por electrólisis de Kolbe de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención. Como se muestra en la Fig. 8, el trioleato de glicerilo 20 (un triglicérido) se somete a hidrólisis, electrólisis de Kolbe y metátesis de olefinas (etenólisis) para producir las alfa olefinas lineales 1,17-octadecadieno 21 y 1-deceno 22. Como se muestra en la Fig. 9, el trilinoleato de glicerilo 23 se somete a hidrólisis, electrólisis de Kolbe y metátesis de olefinas (etenólisis) para producir las alfa olefinas lineales 1,17-octadecadieno 24, 1-hepteno 25 y 1,4-pentadieno 26. La composición de las alfa olefinas lineales se deriva a partir de la metátesis de olefinas de hidrocarburos derivados de aceites y grasas naturales, la composición promedio de ácidos grasos en el aceite o la grasa se puede predecir como se muestra en la Tabla 2, ya que el rango estrecho de ácidos grasos da lugar a un rango estrecho de posibles alfa olefinas lineales. Por lo tanto, el rendimiento de alfa olefinas lineales deseadas particulares puede mejorarse mediante una cuidadosa selección de aceite vegetal, aceite microbiano, grasa animal o combinaciones de los mismos en donde los ácidos grasos que dan lugar a la alfa olefina lineal deseada están presentes en una alta concentración.

Hidroisomerización

De acuerdo con ciertas realizaciones de la invención, la hidroisomerización puede realizarse en el producto hidrocarbonado de la reacción de electrólisis de Kolbe para modificar las propiedades del hidrocarburo de modo que sea más adecuado para su uso como aceite base 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 el mismo peso molecular que los hidrocarburos del sustrato. El material hidrocarbonado resultante es más estable a la oxidación y es más fluido a temperaturas más bajas, que son propiedades deseables. En un proceso de reacción de hidroisomerización preferido de la presente invención, el catalizador es una zeolita de sílice-alúmina que contiene platino impregnado, la temperatura es de 250-400 °C, la presión es de 10-400 bar (1-40 MPa), y la relación H₂:hidrocarburo es de 2-50. Para obtener una mejor comprensión de la invención descrita en el presente documento, se exponen los siguientes ejemplos. Debe entenderse que estos ejemplos son solo para fines ilustrativos. Por lo tanto, no deberían limitar el alcance de esta invención de ninguna manera.

Ejemplos

Ejemplo 1: Reacción de electrólisis de Kolbe de ácidos grasos derivados de sebo bovino

Se añadieron 9,44 partes de ácidos grasos derivados de la hidrólisis de sebo bovino a 89,69 partes de metanol; se añadieron 0,87 partes de hidróxido de potasio a la mezcla, que a continuación se calentó a 52 °C en un recipiente con camisa de agua, obteniendo una solución transparente. Una celda de electrólisis, que consta de un ánodo de lámina de platino y un cátodo de níquel separados por un espacio de 1,5 mm, se sumergió en la solución. Se aplicó una densidad de corriente eléctrica constante de 0,2 A cm⁻². En 1 hora, el producto hidrocarbonado se separó de la mezcla de reacción y se acumuló en el fondo del reactor, comprendiendo productos de electrólisis de Kolbe acoplados y productos de desproporción.

Ejemplo 2: Reacción de electrólisis de Kolbe de ácido graso oleico en presencia de ácido esteárico equimolar

Se combinaron 8,0 partes de ácido oleico, 8,0 partes de ácido esteárico (50 % en moles del ácido total) y 0,90 partes de hidróxido de sodio con 56,9 partes de etanol y 26,2 partes de agua, que a continuación se calentó a 62 °C en un recipiente con camisa de agua, obteniendo una solución clara. Una celda de electrólisis, que consta de un ánodo de lámina de platino y un cátodo de lámina de platino separados por un espacio de 1,5 mm, se sumergió en la solución. Se aplicó una densidad de corriente eléctrica constante de 0,2 A cm⁻². En 1 hora, el producto hidrocarbonado se separó de la mezcla de reacción y se acumuló en la parte superior del reactor, comprendiendo productos de electrólisis de Kolbe acoplados y productos de desproporción.

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

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 partes de agua, que a continuación se calentó a 50 °C en un recipiente con camisa de agua. Una celda de electrólisis, que consta de un ánodo de lámina de platino y un cátodo de lámina de platino separados por un espacio de 1,5 mm, se sumergió en la solución. Se aplicó una densidad de corriente eléctrica constante de 0,1 A cm⁻². Después de 100 minutos de electrólisis, se acidificó una parte alícuota de la mezcla de reacción y se extrajo en hexano, que a continuación se analizó por cromatografía de gases para calcular el rendimiento y la productividad

reales (ver Tabla 4).

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

- 5 La solución del Ejemplo 4 se electrolizó de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto por que la densidad de corriente fue de 0,3 A cm⁻² y el tiempo de reacción fue de 33,3 minutos.

Ejemplo 5: Electrólisis de Kolbe de ácido graso oleico

- 10 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 partes de agua, que a continuación se electrolizó de la misma manera que la solución en el Ejemplo 2 y se analizó de la misma manera que en el Ejemplo 3.

Ejemplo 6: Electrólisis de Kolbe de ácido graso oleico más neutralizado

- 15 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 partes de agua, que a continuación se electrolizó y se analizó de la misma manera que la solución del Ejemplo 5.

Ejemplo 7: Electrólisis de Kolbe de ácidos grasos de aceite de soja

- 20 Se combinaron 15,1 partes de ácidos grasos de aceite de soja y 0,90 partes de hidróxido de sodio con 57,5 partes de etanol y 26,5 partes de agua, que a continuación se calentó a 60 °C en un recipiente con camisa de agua, obteniendo una solución transparente, que a continuación se electrolizó de la misma manera que la solución del Ejemplo 2. Después de 60 minutos de electrólisis, se valoró una alícuota de la mezcla de reacción con hidróxido de potasio (acuoso) en etanol al 95 %/agua al 5 % (en volumen) usando un indicador de pH colorimétrico, cuyos resultados se compararon a los resultados de una valoración similar antes de la reacción para calcular el rendimiento actual y la productividad por pérdida de sustrato de ácido graso durante la reacción (ver Tabla 4).
- 25

Ejemplo 8: Electrólisis de Kolbe de ácidos grasos de aceite de soja en presencia de ácidos grasos de aceite de coco equimolar

- 30 Se combinaron 8,2 partes de ácidos grasos de aceite de soja, 5,2 partes de ácidos grasos de aceite de coco (50 % en moles del ácido total) y 0,9 partes de hidróxido de sodio con 58,6 partes de etanol y 27,0 partes de agua, que a continuación se calentó a 60 °C en un recipiente con camisa de agua, obteniendo una solución transparente, que a continuación se electrolizó y analizó de la misma manera que la solución del Ejemplo 2.
- 35

Ejemplo 9: Electrólisis de Kolbe de ácidos grasos de aceite de canola

- 40 Se combinaron 10,1 partes de ácidos grasos de aceite de canola y 0,92 partes de hidróxido de potasio con 95,0 partes de metanol, que a continuación se calentó a 50 °C en un recipiente con camisa de agua, obteniendo una solución transparente, que a continuación se electrolizó de la misma manera que la solución en la Ejemplo 2. Después de 5 minutos de electrólisis, el voltaje excedió la capacidad de 40 V de la fuente de alimentación, lo que indica un muy alto grado de pasivación en el ánodo.

- 45 Ejemplo 10: Electrólisis de Kolbe de ácidos grasos de aceite de canola en presencia de ácidos grasos de aceite de coco equimolar

- 50 Se combinaron 5,0 partes de ácidos grasos de aceite de canola, 3,2 partes de ácidos grasos de aceite de coco (50 % en moles del ácido total) y 0,9 partes de hidróxido de potasio con 95,0 partes de metanol, que a continuación se calentó a 50 °C en un recipiente con camisa de agua, obteniendo una solución transparente, que a continuación se electrolizó de la misma manera que la solución del Ejemplo 2, y se analizó de la misma manera que la solución del Ejemplo 7.

- 55 Como se desvela en los Ejemplos anteriores y se resume en los datos de la Tabla 4 para los Ejemplos, la reacción de electrólisis de Kolbe del ácido oleico en diversas condiciones está asociada con una productividad moderada en el rango de 170,9-252,5 g/kWh. La puntuación de saturación para el ácido oleico puro es de 1,00 (ver Tabla 3). Comparando esta productividad con la del Ejemplo 7, que describe la electrólisis de Kolbe de ácidos grasos de aceite de soja en condiciones similares, el voltaje de la celda en el caso de los ácidos grasos de soja fue mucho mayor, lo que dio lugar a una productividad mucho menor de 102,4. La puntuación de saturación para los ácidos grasos de soja (ver Tabla 3) es de solo 0,35, lo que explica el alto voltaje de la celda causado por la intensa pasivación de los electrodos. La comparación de la productividad del Ejemplo 7 con la del Ejemplo 8 demuestra el valor de seleccionar ácidos grasos de una combinación de fuentes basadas en la puntuación de saturación asociada con esas fuentes. La productividad asociada con el Ejemplo 8 es mucho más alta (370,7 g/kWh) que la asociada con el Ejemplo 7, que es un resultado directo de añadir ácidos grasos derivados del aceite de coco, que tiene una puntuación de saturación de 17,87. La inclusión de los ácidos grasos del aceite de coco causó una gran disminución en el voltaje de la celda como resultado de una pasivación muy reducida del electrodo.
- 60
- 65

Los resultados del Ejemplo 8 con ácidos grasos de soja y aceite de coco frente a los resultados del Ejemplo 7 con solo ácidos grasos de soja son sorprendentes, ya que la relación entre el voltaje de la celda (y, por lo tanto, la productividad) y la relación de mezcla de ácidos grasos es no lineal y desconocida en la técnica anterior. La adición posterior de ácidos grasos derivados de un aceite o grasa con una alta puntuación de saturación, como el aceite de coco, no afectaría significativamente el voltaje de la celda más allá del 50 % en moles del total de ácidos grasos, como se muestra en la Fig. 6. Por lo tanto, la selección cuidadosa de las fuentes de ácidos grasos basada en la puntuación de saturación permite un importante ahorro de costes operativos para la electrólisis de ácidos grasos de Kolbe al reducir en gran medida la pasivación del electrodo que surge durante la reacción y, por lo tanto, el voltaje de la celda necesario para llevar a cabo la reacción. Se obtienen ahorros de costes adicionales cuando se usa una fuente de ácido graso menos costosa que tiene una baja puntuación de saturación en combinación con una fuente de ácido graso que tiene una alta puntuación de saturación, ya que el voltaje de la celda se puede reducir enormemente al mezclar solo alrededor del 50 % en moles o menos de los ácidos grasos de la fuente que tienen una alta puntuación de saturación.

Los resultados del Ejemplo 10, de la electrólisis de Kolbe de una mezcla 50:50 (porcentaje en moles) de aceite de canola y aceite de coco, en comparación con los resultados del Ejemplo 9, de la electrólisis de Kolbe del 100 % de aceite de canola, demuestran aún más la ventaja asociada con la adición de ácidos grasos derivados de un aceite o grasa con una alta puntuación de saturación. En este caso, los resultados demostraron una mejora drástica en la productividad.

Tabla 4 – Datos reales de rendimiento y productividad para experimentos descritos en los Ejemplos 3-10

	Rendimiento real (%)	Voltaje de la celda (V)	Productividad (g/kWh)
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	61,2	52,0	102,4
Ejemplo 8	60,9	12,2	370,7
Ejemplo 9	~60-70	>40,0	<260
Ejemplo 10	64,3	12,5	461,6

Ejemplo 11 – Etenólisis de productos de reacción de Kolbe derivados del ácido oleico en diclorometano, un proceso de metátesis de olefina

Se añadieron 3,00 partes de hidrocarburos procedentes de la electrólisis de Kolbe de ácido oleico a un recipiente; se disolvieron 0,62 partes de catalizador (catalizador de metátesis de segunda generación de Grubbs comercial) en 96,38 partes de diclorometano y la solución resultante se añadió al recipiente. El recipiente se selló y se presurizó con eteno a 52 bar (5,2 MPa). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, momento en el cual el recipiente se despresurizó y se añadió etil vinil éter para inactivar la reacción. Los contenidos se pasaron a través de sílice y se analizaron por GC-MS. Los resultados confirmaron que el 1-deceno y el 1,17-octadecadieno, las únicas alfa olefinas lineales esperadas de un sustrato derivado completamente del ácido oleico, eran los únicos productos de la etenólisis presentes en la mezcla de reacción.

Ejemplo 12 – Hidroisomerización de un producto hidrocarbonado de cadena lineal de una reacción de electrólisis de Kolbe para añadir cadenas laterales al hidrocarburo de cadena lineal reduciendo así su punto de fluidez

El producto de la electrólisis de Kolbe de una mezcla de ácidos grasos se sometió a destilación al vacío para eliminar los hidrocarburos con puntos de ebullición atmosféricos <250 °C. El residuo se pasó a través de un reactor de lecho fijo que contenía un catalizador que comprendía un soporte de sílice-alúmina ácido poroso y el 0,5 por ciento en peso de platino cargado sobre el soporte por impregnación de humedad incipiente. El reactor se calentó a 300 °C y se presurizó con gas hidrógeno a 50 bar (5 MPa). La velocidad espacial del líquido por hora fue de 1 h⁻¹ y la relación de alimentación de hidrógeno:sustrato fue de 10:1. El punto de fluidez de este material se redujo de más de 40 °C a -12 °C.

En una realización, se proporciona un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para disminuir el voltaje de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe.

En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos

- saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para reducir el voltaje de pasivación de un electrodo utilizado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y en el que la puntuación de saturación de la mezcla de reacción combinada es superior a aproximadamente 1,0, es superior a aproximadamente 1,2 (o aproximadamente 1,2), es superior a aproximadamente 1,3, es superior a aproximadamente 1,4, es superior a aproximadamente 1,5, es superior a aproximadamente 1,6, es superior a aproximadamente 1,7, es superior a aproximadamente 2,0, es superior a aproximadamente 3,0, es superior a aproximadamente 5, es superior a aproximadamente 10 o es superior a aproximadamente 15.
- 5
- 10 En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para reducir el voltaje de pasivación de un electrodo utilizado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en un alcohol C1 a C4, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, agua y una mezcla de los mismos, y en el que el disolvente es una mezcla que contiene entre aproximadamente el 0,5 por ciento y aproximadamente el 50 por ciento en volumen de agua.
- 15
- 20 En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para reducir el voltaje de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y en el que la mezcla de reacción para la reacción de electrólisis de Kolbe no es una solución a temperatura ambiente, o la mezcla de reacción para la reacción de electrólisis de Kolbe es parcialmente una solución a temperatura ambiente, o la mezcla de reacción para la reacción de electrólisis de Kolbe es una solución a temperatura ambiente.
- 25
- 30 En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para reducir el voltaje de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y 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 sal de uno o más ácidos grasos C4-C28.
- 35
- 40 En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para disminuir el voltaje de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y 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 los mismos.
- 45
- 50 En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para disminuir el voltaje de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y en el que la reacción de electrólisis de Kolbe se lleva a cabo a una temperatura en un rango de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 100 °C.
- 55
- 60 En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para reducir el voltaje de pasivación de un electrodo utilizado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y en el que se impone una presión sobre la mezcla de reacción durante la reacción de electrólisis de Kolbe para cambiar la velocidad de pérdida del disolvente o para cambiar la velocidad de pérdida de un ácido graso volátil.
- 65

silice/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 (1 MPa) y aproximadamente 400 bar (40 MPa), y una relación de gas hidrógeno a hidrocarburo entre aproximadamente 2 a aproximadamente 50.

5 En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para reducir el
10 voltaje de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y en el que la mezcla de reacción usa un disolvente y una base de una reacción de hidrólisis anterior de un triglicérido.

En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para reducir el voltaje de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y en el que la concentración del ácido graso C4-C28 en la reacción de electrólisis de Kolbe está entre aproximadamente 0,01 molar y
20 aproximadamente 1 molar.

En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para reducir el voltaje de pasivación de un electrodo utilizado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y en el que el disolvente es metanol.
25

En otra realización, la invención es un método para aumentar la productividad de una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, comprendiendo el método: combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 con un disolvente para crear una mezcla de reacción; añadir uno o más ácidos grasos saturados C4-C28; y realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que los ácidos grasos saturados se seleccionan para reducir el voltaje de pasivación de un electrodo usado en la reacción de electrólisis de Kolbe, y en el que el disolvente es etanol.
30
35

Los expertos en la materia apreciarán que podrían realizarse cambios en las realizaciones descritas anteriormente sin apartarse del amplio concepto inventivo de las mismas. Por lo tanto, se entiende que esta invención no se limita a las realizaciones particulares desveladas, sino que está destinada a cubrir modificaciones dentro del alcance de la presente invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.
40

Aunque en el presente documento se han descrito realizaciones particulares de la invención con fines ilustrativos, será evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar numerosas variaciones de los detalles sin apartarse de la invención como se expone en las reivindicaciones adjuntas.
45

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en este documento tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto en la materia a la que pertenece esta invención. Aunque en la puesta en práctica o a prueba de la presente invención puede usarse cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en el presente documento, ahora se describen los métodos, construcciones y materiales preferidos.
50

Cuando se proporciona un término en singular, los inventores también contemplan aspectos de la invención descritos por el plural de ese término. Como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referencias en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario, por ejemplo, "una punta" incluye una pluralidad de puntas. Así, por ejemplo, una referencia a "un método" incluye uno o más métodos, y/o etapas del tipo descrito en el presente documento y/o que resultarán evidentes para los expertos en la materia al leer esta divulgación.
55

Los expertos en la materia apreciarán que podrían realizarse cambios en las realizaciones descritas anteriormente sin apartarse del amplio concepto inventivo de las mismas. Por lo tanto, se entiende que esta invención no se limita a las realizaciones particulares desveladas, sino que está destinada a cubrir modificaciones dentro del alcance de la presente invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.
60

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir hidrocarburos C6-C54 comprendiendo:

- 5 (a) combinar uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 y uno o más ácidos grasos saturados C4-C28 con un disolvente; y
(b) realizar una reacción de electrólisis de Kolbe sobre la mezcla de reacción combinada preparada en (a) para producir uno o más hidrocarburos C6 a C54,

10 en el que la mezcla de reacción combinada de los ácidos grasos saturados e insaturados tiene una puntuación de saturación combinada (S) superior a 1,0, en la que:

$$S = (2w_s + w_{mu}) / (w_{mu} + 2w_{du} + 3w_{tu})$$

15 y w_s , w_{mu} , w_{du} y w_{tu} son porcentajes en peso de ácidos grasos que están saturados (w_s) y que tienen uno (w_{mu}), dos (w_{du}) o tres (w_{tu}) dobles enlaces, respectivamente,

en el que el método excluye un método que consiste en

añadir 9,44 partes de ácidos grasos derivados de la hidrólisis de sebo bovino a 89,69 partes de metanol, y añadir 0,87 partes de hidróxido de potasio para obtener una mezcla;

20 calentar la mezcla a 52 °C en un recipiente con camisa de agua para obtener una solución transparente;
sumergir una celda de electrólisis que consiste en un ánodo de lámina de platino y un cátodo de níquel separados por un espacio de 1,5 mm en la solución; y
aplicar una densidad de corriente eléctrica constante de 0,2 A cm⁻².

25 2. El método de la reivindicación 1, en el que la puntuación de saturación de la mezcla de reacción combinada es superior a 3,0.

3. El método de la reivindicación 1, en el que:

- 30 (i) la puntuación de saturación de la mezcla de reacción combinada es superior a 5;
(ii) el disolvente se selecciona del grupo que consiste en un alcohol C1 a C4, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, agua y una mezcla de los mismos, y en el que el disolvente es una mezcla que contiene entre el 0,5 por ciento y el 50 por ciento en volumen de agua;
(iii) la mezcla de reacción para la reacción de electrólisis de Kolbe no es una solución a temperatura ambiente;
35 (iv) la mezcla de ácidos grasos C4-C28 en el disolvente se hace reaccionar con una base para formar una cantidad de una sal de uno o más ácidos grasos C4-C28 en la mezcla;
(v) 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 opcionalmente del grupo que consiste en una sal de perclorato, una sal de *p*-toluenosulfonato, una sal de tetrafluoroborato y mezclas de los mismos;
40 (vi) la reacción de electrólisis de Kolbe se realiza a una temperatura en un rango de 15 °C a 100 °C;
(vii) la reacción de electrólisis de Kolbe se realiza a una presión superior a la presión atmosférica para reducir la velocidad de pérdida del disolvente o para reducir la velocidad de pérdida de un ácido graso volátil;
(viii) la corriente eléctrica suministrada a los electrodos es de 0,05-1,0 amperios por cm² de área de los electrodos; y/o
45 (ix) la superficie de reacción de un electrodo anódico utilizado en la reacción de electrólisis de Kolbe es un metal del grupo del platino, que incluye platino, iridio, paladio, rutenio, rodio y osmio; o un material de carbono, que incluye grafito, carbono vítreo, carbón cocido; o una mezcla del metal del grupo del platino y el material de carbono.

50 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo además:

realizar una reacción de metátesis de olefinas sobre un producto hidrocarbonado de la reacción de electrólisis de Kolbe usando un alqueno alifático C2-C5 o una mezcla de alquenos alifáticos C2-C5, en el que la reacción de metátesis de olefinas modifica la longitud de la cadena del producto hidrocarbonado; o

55 realizar una reacción de etenólisis en un producto hidrocarbonado de la reacción de electrólisis de Kolbe usando eteno para obtener 1-deceno, 1-hepteno, 1-buteno, 1-octeno, 1-hexeno 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/o un fuelóleo pesado; o

60 hidroisomerizar al menos algunos de los productos de la reacción de electrólisis de Kolbe para producir, por ejemplo, un aceite base lubricante, combustibles diésel, combustible para aviones o productos de tipo gasolina, en el que la reacción de hidroisomerización utiliza opcionalmente un catalizador que es una zeolita a base de sílice/alúmina que contiene platino impregnado, una temperatura de reacción entre 250 °C a 400 °C, una presión de reacción entre 10 bar (1 MPa) a 400 bar (40 MPa), y una relación de gas hidrógeno a hidrocarburo entre 2 y 50.

65

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla de reacción combinada comprende un disolvente y una base de una reacción de hidrólisis anterior de un triglicérido.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la concentración de los ácidos grasos C4-C28 combinados insaturados y saturados en la reacción de electrólisis de Kolbe está entre 0,01 molar y 1 molar.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el disolvente es metanol o etanol.

8. Uso de uno o más ácidos grasos saturados C4-C28 para reducir el voltaje de pasivación de un electrodo utilizado en una reacción de electrólisis de Kolbe que forma uno o más hidrocarburos C6 a C54, en el que la reacción de electrólisis de Kolbe se lleva a cabo en una mezcla de reacción combinada obtenida mediante la adición de uno o más ácidos grasos saturados C4-C28 a una combinación de uno o más ácidos grasos insaturados C4-C28 y un disolvente;

15 y en el que la mezcla de reacción combinada tiene una puntuación de saturación combinada (S) superior a 1,0, en la que:

$$S = (2w_s + w_{mu}) / (w_{mu} + 2w_{du} + 3w_{tu})$$

20 y w_s , w_{mu} , w_{du} y w_{tu} son porcentajes en peso de ácidos grasos que están saturados (w_s) y que tienen uno (w_{mu}), dos (w_{du}) o tres (w_{tu}) dobles enlaces, respectivamente.

9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que:

25 (i) la puntuación de saturación de la mezcla de reacción combinada es superior a 1,2;
(ii) el disolvente se selecciona del grupo que consiste en un alcohol C1 a C4, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, agua y una mezcla de los mismos, y en el que el disolvente es una mezcla que contiene entre el 0,5 por ciento y el 50 por ciento en volumen de agua;

(iii) la mezcla de reacción para la reacción de electrólisis de Kolbe no es una solución a temperatura ambiente;
(iv) la mezcla de ácidos grasos C4-C28 en el disolvente se hace reaccionar con una base para formar una cantidad de una sal de uno o más ácidos grasos C4-C28 en la mezcla;

30 (v) 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 opcionalmente del grupo que consiste en una sal de perclorato, una sal de *p*-toluenosulfonato, una sal de tetrafluoroborato y mezclas de los mismos;

(vi) la reacción de electrólisis de Kolbe se realiza a una temperatura en un rango de 15 °C a 100 °C;
(vii) la reacción de electrólisis de Kolbe se realiza a una presión superior a la presión atmosférica para reducir la velocidad de pérdida del disolvente o para reducir la velocidad de pérdida de un ácido graso volátil;

35 (viii) la corriente eléctrica suministrada a los electrodos es de 0,05-1,0 amperios por cm² de área de los electrodos; y/o

40 (ix) la superficie de reacción de un electrodo anódico utilizado en la reacción de electrólisis de Kolbe es un metal del grupo del platino, que incluye platino, iridio, paladio, rutenio, rodio y osmio; o un material de carbono, que incluye grafito, carbono vítreo, carbón cocido; o una mezcla del metal del grupo del platino y el material de carbono.

45 10. El uso de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, comprendiendo además:

realizar una reacción de metátesis de olefinas en un producto hidrocarbonado de la reacción de electrólisis de Kolbe usando un alqueno alifático C2-C5 o una mezcla de alquenos alifáticos C2-C5, en el que la reacción de metátesis de olefinas modifica la longitud de la cadena del producto hidrocarbonado; o

50 realizar una reacción de etenólisis en un producto hidrocarbonado de la reacción de electrólisis de Kolbe usando eteno para obtener 1-deceno, 1-hepteno, 1-buteno, 1-octeno, 1-hexeno 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/o un fuelóleo pesado; o

55 hidroisomerizar al menos algunos de los productos de la reacción de electrólisis de Kolbe para producir, por ejemplo, un aceite base lubricante, combustibles diésel, combustible para aviones o productos de tipo gasolina, en el que la reacción de hidroisomerización utiliza opcionalmente un catalizador que es una zeolita a base de sílice/alúmina que contiene platino impregnado, una temperatura de reacción entre 250 °C a 400 °C, una presión de reacción entre 10 bar (1 MPa) y aproximadamente 400 bar (40 MPa), y una relación de gas hidrógeno a hidrocarburo entre 2 y 50.

60 11. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la mezcla de reacción combinada comprende un disolvente y una base de una reacción de hidrólisis anterior de un triglicérido.

65 12. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que la concentración de los ácidos grasos insaturados y saturados C4-C28 combinados en la reacción de electrólisis de Kolbe está entre 0,01 molar y 1 molar.

13. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que el disolvente es metanol o etanol.

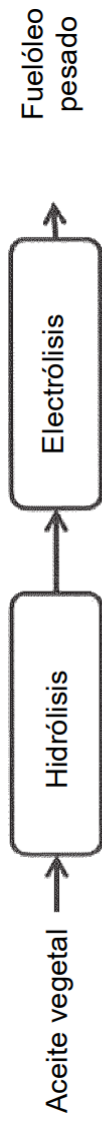


FIG. 1a

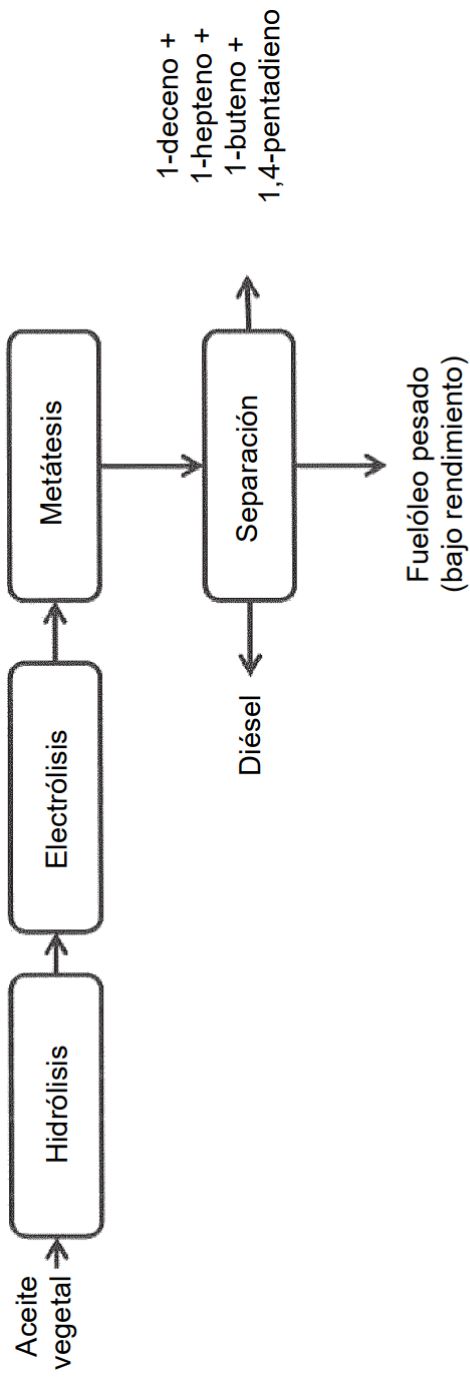


FIG. 1b

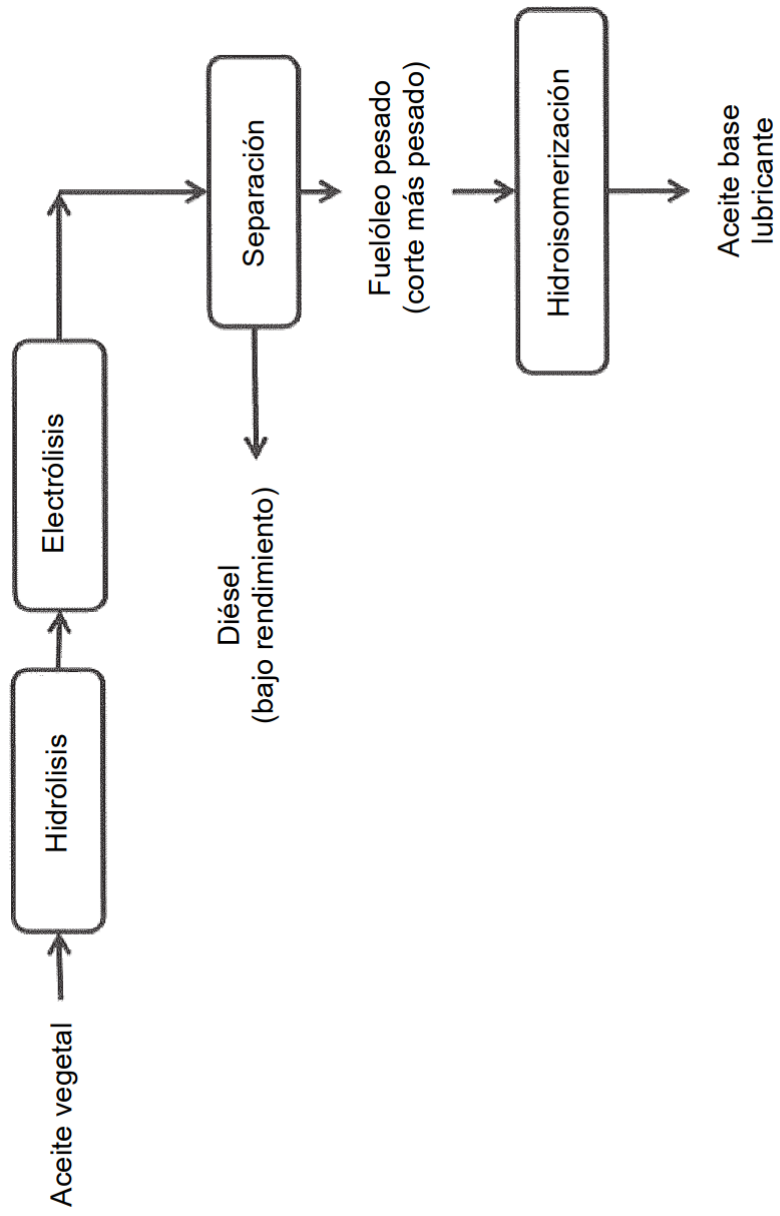


FIG. 1c

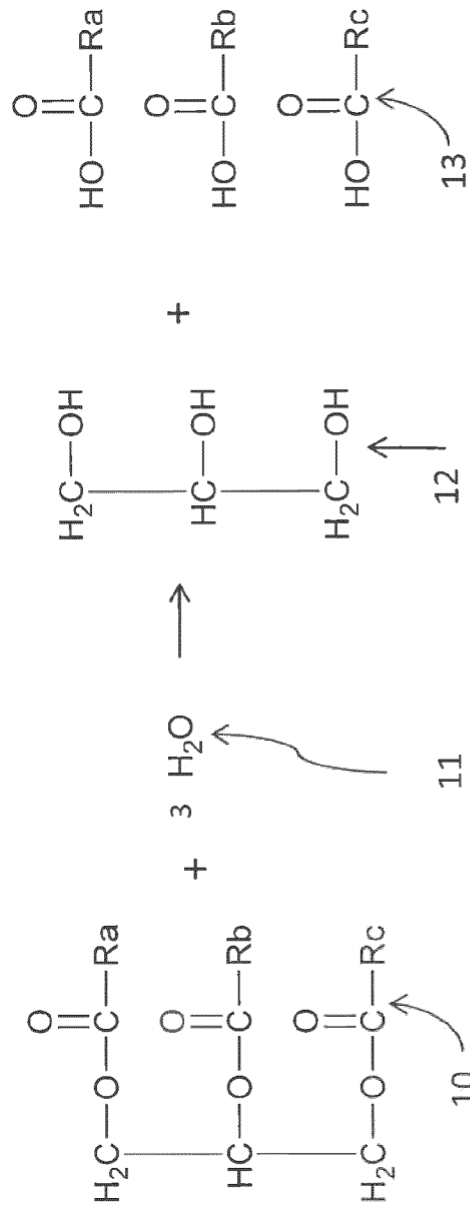


FIG. 2

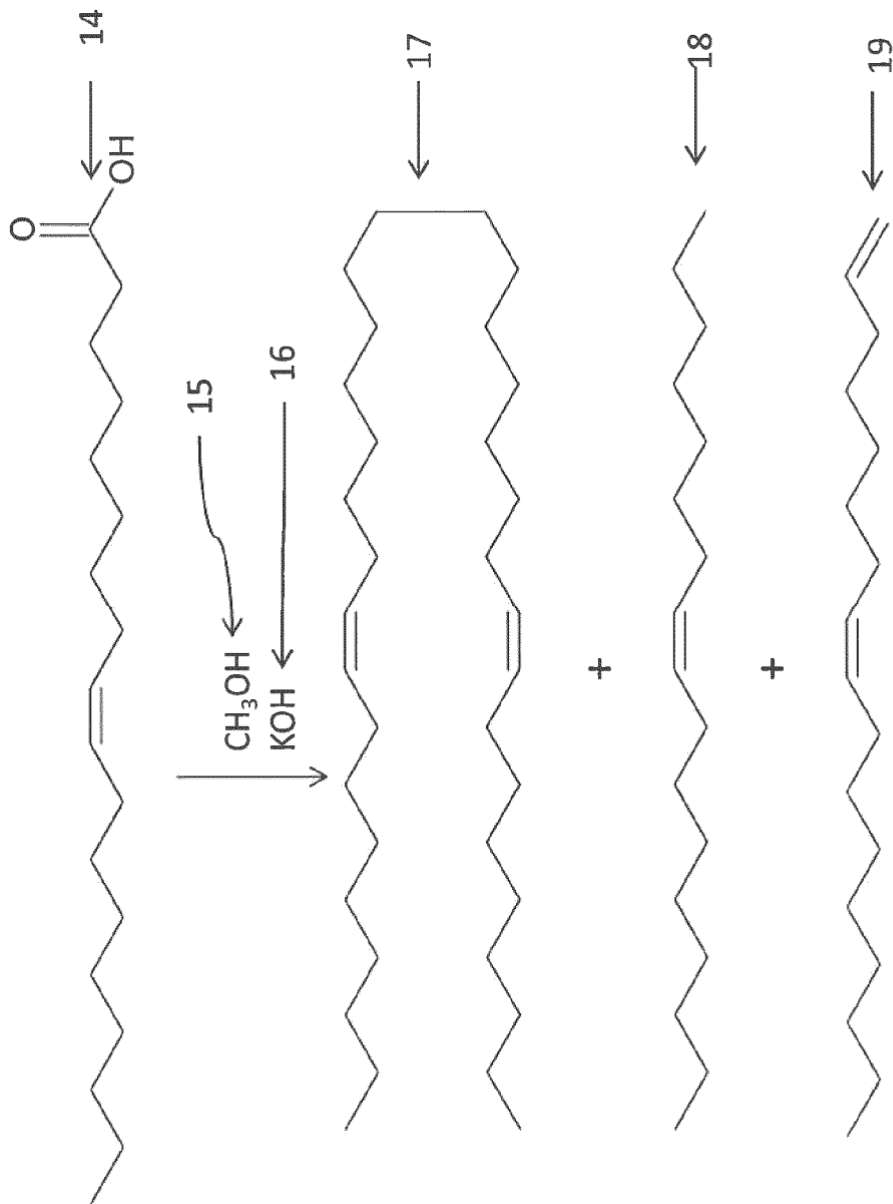


FIG. 3

Voltaje de la celda: 20,7 V

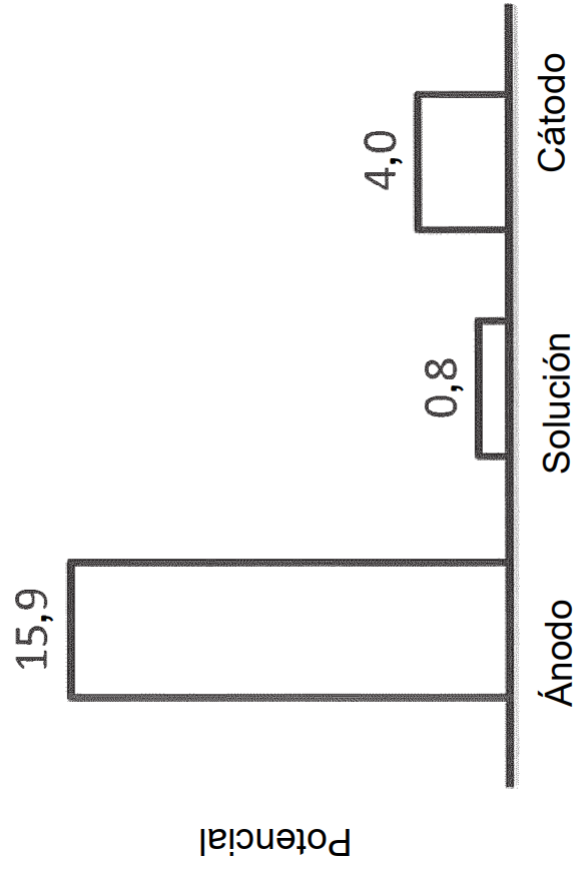


FIG. 4

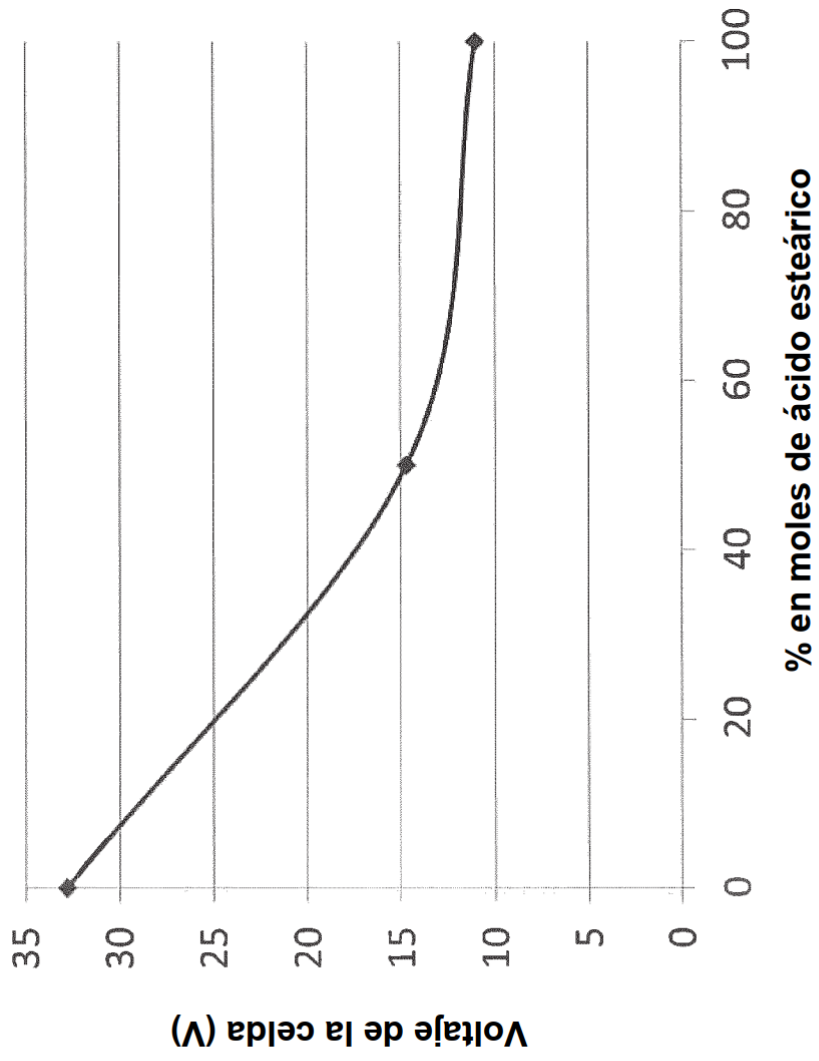


FIG. 5

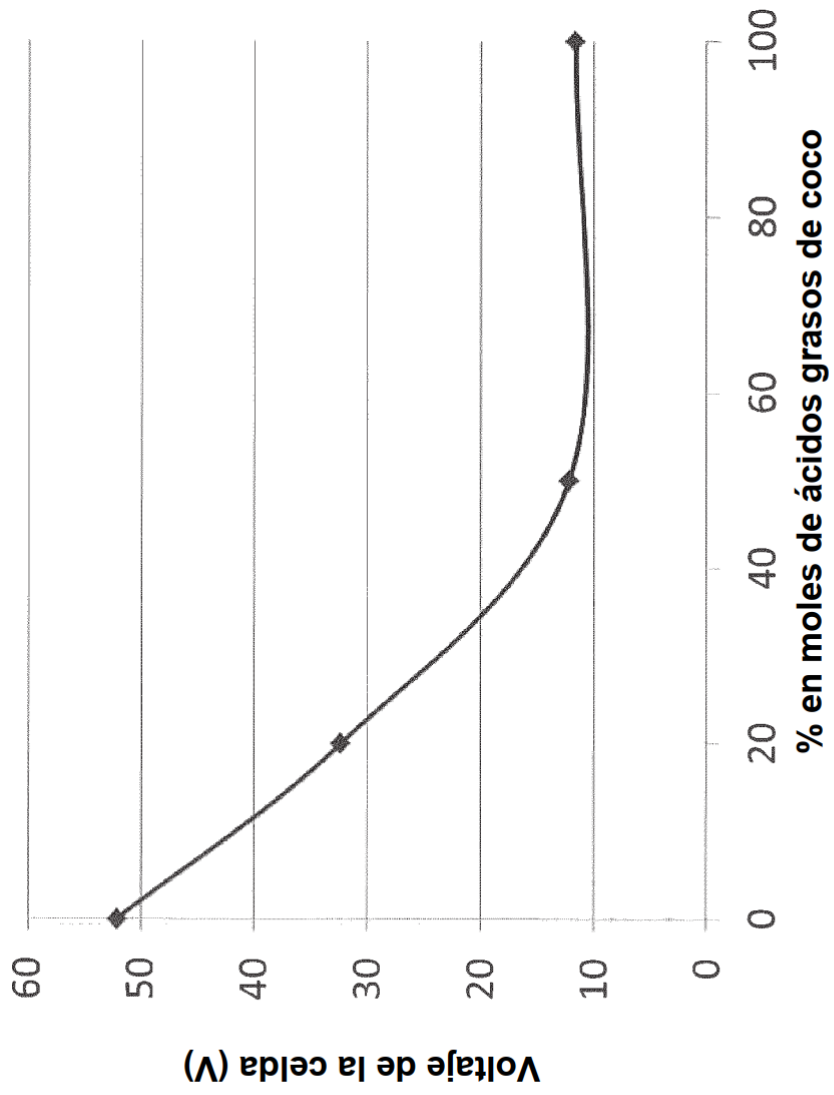


FIG. 6

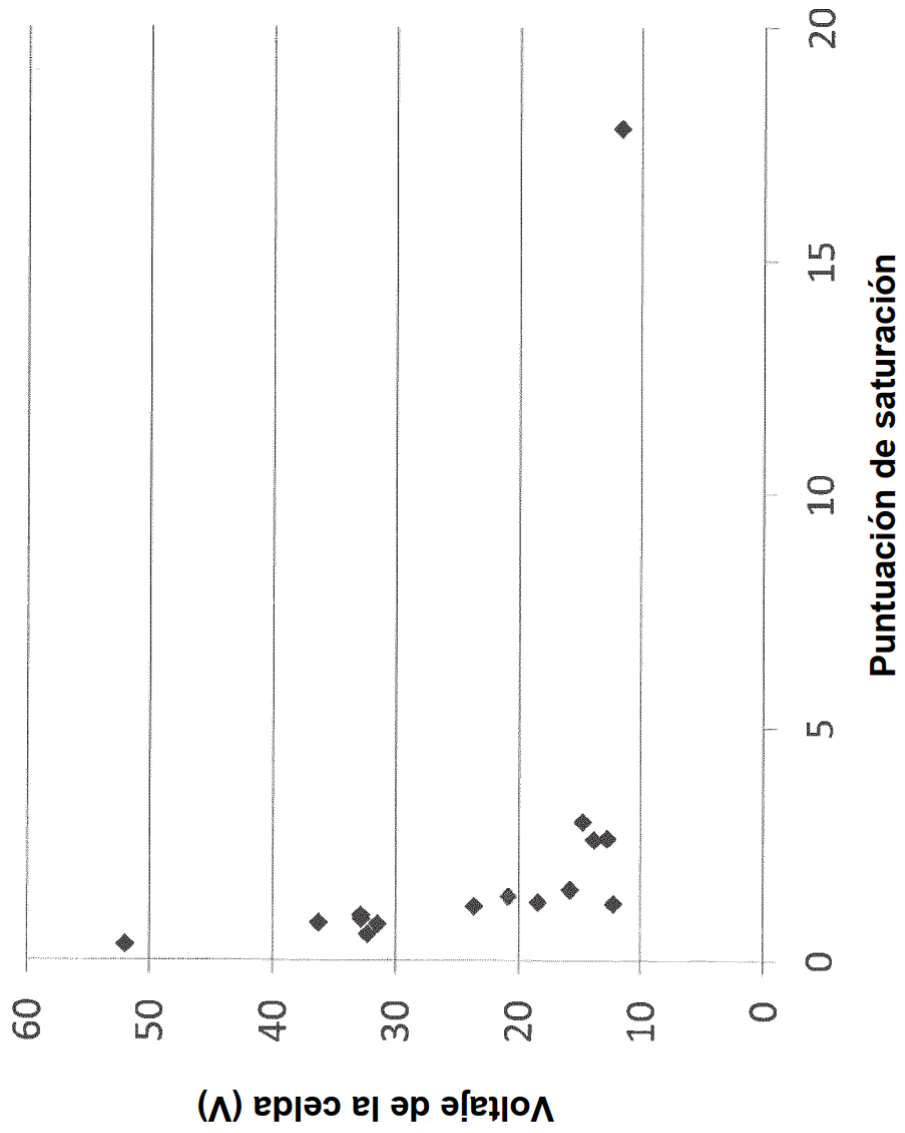


FIG. 7

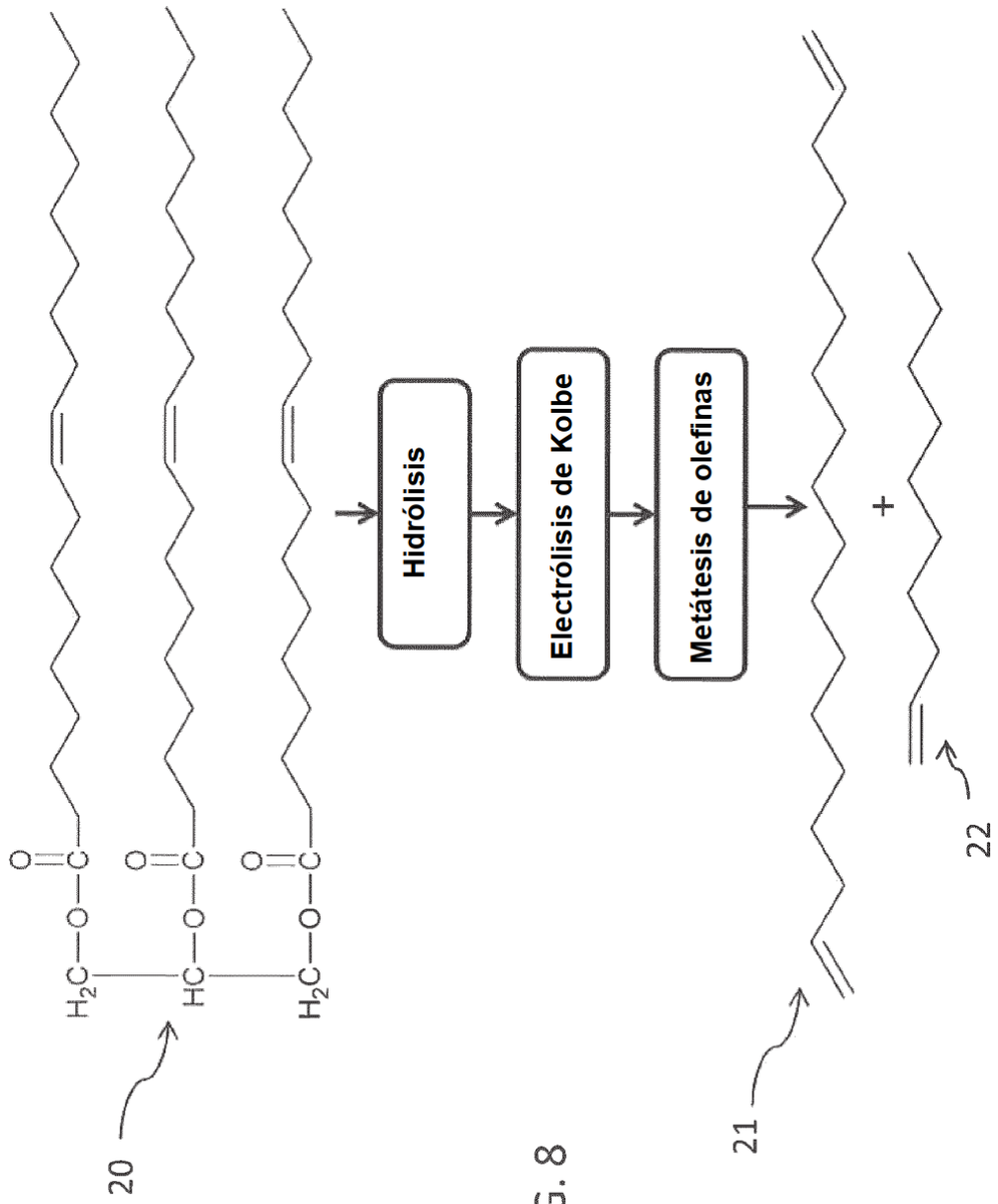


FIG. 8

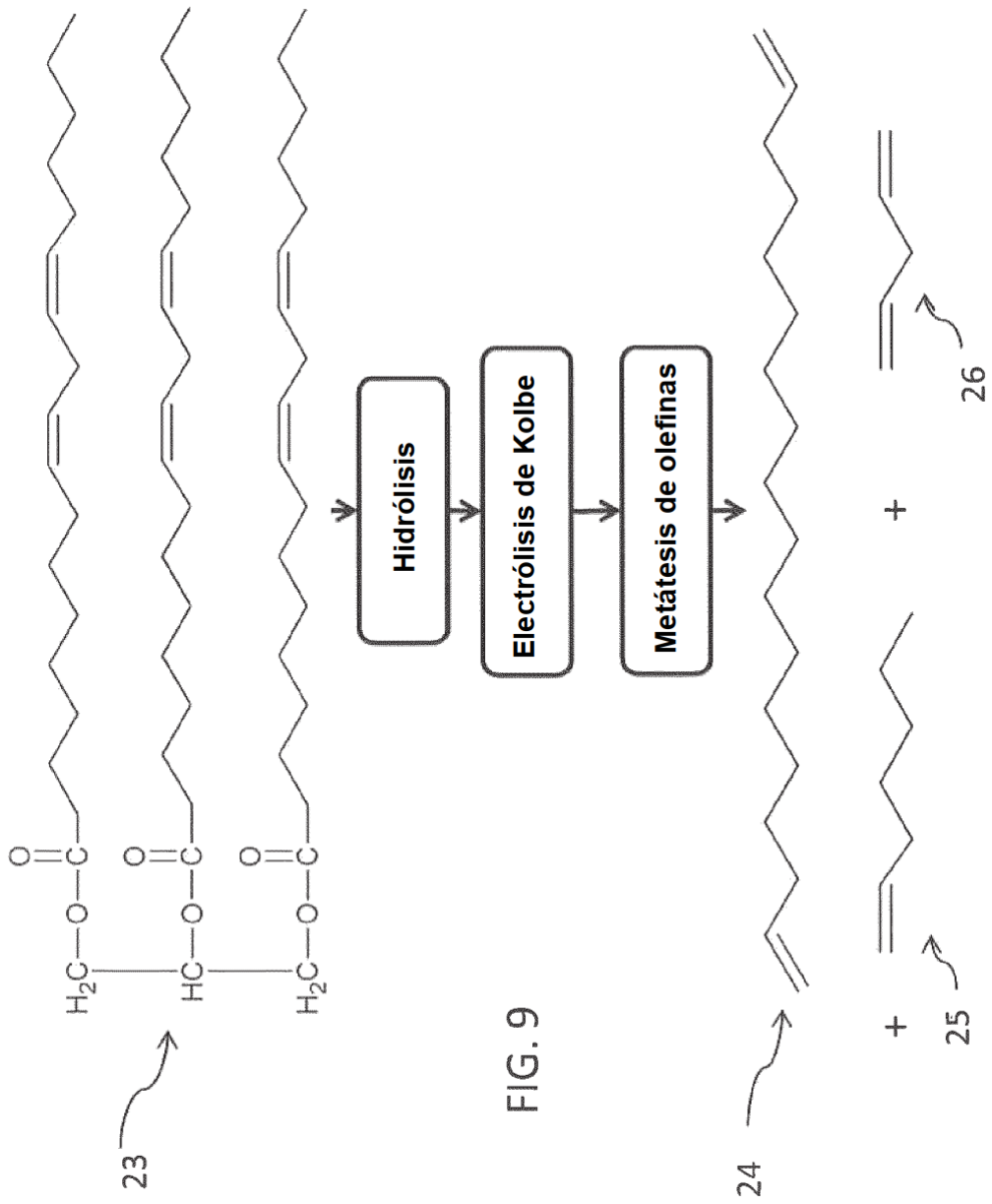


FIG. 9