



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118346** (13) **C2**  
(51) МПК (2018.01)

**C10G 3/00**

**C10G 9/00**

**C10L 1/04** (2006.01)

**C07C 1/207** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2015 10018</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Бресслер Девід (CA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>14.03.2014</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ДЗЕ ГАВЕРНЕС ОФ ДЗЕ ЮНІВЕРСІТІ ОФ АЛЬБЕРТА,</b> Suite 4000, 10230 Jasper Avenue, Edmonton, Alberta T5J 4P6, Canada (CA)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>10.01.2019</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>61/792,544</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 2012/0203042 A1, 09.12.2012 US 2010/0185021 A1, 22.07.2010 US 2008/0229654 A1, 25.09.2008 US 2011/0272326 A1, 10.11.2011 CS 275924 B6, 18.03.1992 WO 2007/068800 A2, 21.06.2007 US 2012/0289729 A1, 15.11.2012 US 2010/0160506 A1, 24.06.2010
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>15.03.2013</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>US</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>10.02.2016, Бюл.№ 3</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.01.2019, Бюл.№ 1</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>РСТ/IB2014/001595, 14.03.2014</b>	

**(54) РЕАКЦІЇ ПІРОЛІЗУ В ПРИСУТНОСТІ АЛКЕНУ**

**(57) Реферат:**

У даному документі описані способи отримання розгалужених алканів і розгалужених алкенів у результаті піролізу радикальних попередників у присутності одного або більше алкенів. Розгалужені алкани і розгалужені алкени мають численні застосування як палива, базові хімікати і розчинники.

UA 118346 C2



Перехресне посилання на споріднені заявки

[0001] Дана заявка запитує пріоритет попередньої заявки США 61/792544, яка подана 15 березня 2013 року. Дана заявка включена у всій повноті за допомогою посилання в дану заявку.

Рівень техніки

[0002] Існує зростаюча соціально-економічна потреба в розвитку поновлюваних джерел енергії, а також поновлюваних і біорозкладаних промислових і споживчих продуктів і матеріалів. Каталітична конверсія природної сировини в дорогі продукти привела до появи нових підходів і технологій, застосування яких охоплює традиційні сектори економіки. Актуальною є біологічна переробка, яка може бути представлена як переробка сільськогосподарської і лісгосподарської сировини, яка набуває все більшого значення в плані переробки сировини в різноманітні продукти, включаючи базові хімікати, палива і споживчі продукти. Раніше була досконало досліджена конверсія твердого тваринного жиру і інших органічних олій у біодизельне паливо. Традиційно дана конверсія включає переетерифікацію тригліцериду з утворенням трьох складних метилових ефірів жирних кислот і молекули вільного гліцерину. Також були докладно досліджені хімічні, реологічні властивості і характеристики згоряння "біодизеля", який утворюється. Було показано, що ці палива на основі складних метилових ефірів, на жаль, набагато чутливіші до окиснювання і мають нижчу теплотворну здатність, ніж традиційні дизельні палива на основі нафти. У результаті, традиційні біодизельні палива повинні бути змішані із існуючим асортиментом дизельного палива і також може бути необхідно додавати антиоксиданти для збільшення терміну придатності і щоб уникнути утворення відкладень у паливних баках, паливних системах і фільтрах.

[0003] Якщо етерифікацію із утворенням складних метилових ефірів можна розглядати як чітко контрольовану реакцію, то відносно грубою альтернативою, яка раніше використовувалася в промисловості, є піроліз. Піроліз включає використання термічної обробки сільськогосподарської сировини із утворенням рідкого паливного продукту. Більшість літературних джерел описує використання необроблених сільськогосподарських сировинних матеріалів для отримання дорогого палива. Багато різних підходів до піролізу як до механізму отримання рідкого палива були описані в літературі і стосуються різних режимів, які включають миттєвий, швидкий і повільний піроліз. Раніше був вивчений піроліз множини сільськогосподарських продуктів при цих різних режимах, зокрема рицинової олії, деревини хвойних порід, цукрового сорго і канолі. Залежно від застосовуваних умов, включаючи використовувану температуру, час перебування і чистоту субстрату, отримані продукти варіюють по співвідношенню між пароподібними, рідкими і залишковими твердими речовинами (деревне вугілля).

[0004] Одне із небагатьох досліджень, присвячених піролізу жирних кислот замість тригліцеридів або складніших субстратів, було зосереджене на піролізі солі жирної кислоти. Умови, використані у дослідженні, були такими, що однорідний продукт декарбоксилування не утворювався. Замість цього виходила суміш вуглеводневих продуктів розкладання, яка не була ідентифікована авторами. У цілому, у літературі немає чіткого розуміння процесу декарбоксилування карбонових кислот, які не містять інших взаємодіючих функціональних груп, при високих температурі і тиску. Досягнення глибшого фундаментального розуміння хімічних основ і методологічних підходів, необхідних для стимулювання реакції декарбоксилування жирних кислот або реакцій крекінгу до дрібніших молекул алканів і алкенів, може забезпечити можливість розвитку в майбутньому нових технологій отримання палива і розчинників. В одному аспекті в даному документі описується термічна обробка жирних кислот у безкисневих умовах. Процеси цього характеру є перспективними для виробництва палива вищої якості, ніж традиційні біодизельні палива, і при цьому могли б потенційно давати вищий вихід бажаних продуктів, ніж піроліз.

Суть винаходу

[0005] У даному документі описані способи отримання розгалужених алканів і розгалужених алкенів у результаті піролізу радикальних попередників. Розгалужені алкани і розгалужені алкени мають численні застосування як палива, базових хімікатів і розчинників. Переваги матеріалів, способів і продуктів, описаних у даному документі, будуть частково викладені в нижченаведеному описі або можуть бути виявлені при практичному здійсненні описаних нижче аспектів. Описані нижче переваги будуть реалізовані і досягнуті за допомогою елементів і комбінацій, конкретно зазначених у прикладеній формулі винаходу. Варто розуміти, що як вищенаведений загальний опис, так і наступний докладний опис є тільки ілюстративними і пояснювальними, і не є обмежувальними.

Короткий опис креслень

[0006] Прикладені фігури, які включені в даний опис і є його частиною, ілюструють деякі описані нижче аспекти.

[0007] На фіг. 1 показаний запропонований механізм утворення розгалужених алкенових сполук у результаті реакції алкільних радикалів із етиленом і пропіленом.

5 [0008] На фіг. 2 показаний запропонований механізм утворення розгалужених алкенових сполук у результаті реакції алкільних радикалів із етиленом і пропіленом.

[0009] На фіг. 3 показаний склад алканів (лінійних, розгалужених і циклічних) рідкого продукту піролізу олеїнової кислоти в результаті реакцій піролізу, які проведені при 410 °C протягом 2 год. при використанні азоту, етилену і пропілену.

10 [00010] На фіг. 4 показаний склад алкенів (лінійних, розгалужених і циклічних) рідкого продукту піролізу олеїнової кислоти в результаті реакцій піролізу, які проведені при 410 °C протягом 2 год. при використанні азоту, етилену і пропілену.

[00011] На фіг. 5 показаний вихід рідкого продукту при різних початкових тисках у вільному просторі в атмосферах азоту і етилену.

15 [00012] На фіг. 6 показані ГХ-ПІД-хроматограми рідкого продукту піролізу олеїнової кислоти, отриманого в результаті реакцій в атмосфері азоту (А) і етилену (В). Реакції здійснювали при 410 °C протягом 2 годин.

[00013] На фіг. 7 показаний загальний вміст розгалужених алканів і алкенів у рідкому продукті при різних початкових тисках у вільному просторі в атмосферах азоту і етилену.

20 [00014] На фіг. 8 показана ГХ-ПІД-хроматограма продукту піролізу олеїнової кислоти, отриманого в результаті реакцій, проведених при 430 °C протягом 2 год. при початковому тиску 500 фунт/кв. дюйм (3,45 МПа) при використанні азоту і етилену.

[00015] На фіг. 9 показаний вміст монооксиду вуглецю в газовому продукті в атмосфері азоту і етилену при різних початкових тисках. Стовпчики із однаковими номерами над ними суттєво не відрізняються при 95% довірчому рівні для даних газів у вільному просторі при одному і тому ж самому тиску. Стовпчики із однаковими буквами суттєво не відрізняються при 95% довірчому рівні для одного і того ж самого газу у вільному просторі при різних початкових тисках у вільному просторі.

30 [00016] На фіг. 10 показаний вміст діоксиду вуглецю в газовому продукті у вільних просторах із азотом і з етиленом при різних початкових тисках. Стовпчики із однаковими номерами над ними суттєво не відрізняються при 95% довірчому рівні для даних газів у вільному просторі при одному і тому ж самому тиску. Стовпчики із однаковими буквами суттєво не відрізняються при 95% довірчому рівні для одного і того ж самого газу у вільному просторі при різних початкових тисках у вільному просторі.

35 Докладний опис

[00017] Перш ніж будуть представлені і описані дані матеріали, продукти і/або способи, варто розуміти, що описані нижче аспекти не обмежуються конкретними сполуками, методами синтезу або їх застосуванням, оскільки вони, звичайно, можуть варіювати. Також повинно бути зрозуміло, що використовувана тут термінологія призначена тільки для мети опису конкретних аспектів і не припускає обмеження.

[00018] У даному описі і поданій нижче формулі винаходу буде зроблене посилання на ряд термінів, які повинні бути визначені, як такі, що мають наступні значення.

45 [00019] По всьому описі, якщо контекст не передбачає іншого, слово "містити", або його варіанти, такі як "містить" або "який містить", будуть розумітися як такі, що припускають включення зазначеного цілого числа або стадії, або групи цілих чисел або стадій, але не як виключення будь-якого іншого цілого числа або стадії, або групи цілих чисел або стадій.

[00020] Потрібно зазначити, що використовувані в даному описі і прикладеній формулі винаходу форми однини включають посилання на множину, якщо із контексту явно не випливає інше. Так, наприклад, посилання на "олію" включають одну олію або суміші із двох або більше олій.

[00021] "Необов'язковий" або "необов'язково" означає, що описувана далі подія або обставина може відбуватися або може не відбуватися, і що опис включає приклади, де подія або обставина має місце, і приклади, де вона не має місця.

55 [00022] У даному документі описані способи отримання розгалужених алканів і розгалужених алкенів із радикального попередника. В одному аспекті спосіб включає нагрівання джерела, яке має один або більше радикальних попередників, у присутності одного або більше алкенів. Вираз "джерело радикального попередника" визначається тут як будь-який матеріал, який містить молекули на основі вуглецю, які можуть бути перетворені у вільні радикали при піролізі у присутності алкену. В одному аспекті джерелом радикального попередника може бути важка нафта, сировина біомаси або джерело жирних кислот.

[00023] Терміном "важка нафта", як визначено в даному документі, називається будь-яке джерело або форма в'язкої нафти. Наприклад, джерело важкої нафти включає смоляний пісок. Смоляний пісок, який також називається нафтоносним піском або бітумінозним піском, являє собою сполучення глини, піску, води і бітуму.

5 [00024] Термін "сировина біомаси", як визначено в даному документі, стосується матеріалу із біологічного джерела, такого як, наприклад, рослина, яка може бути перетворена в джерело енергії. У деяких аспектах джерело енергії є поновлюваним. В одному аспекті сировиною біомаси є лігноцелюлозний матеріал. "Лігноцелюлозний матеріал" означає будь-який сухий матеріал із рослин і містить, як мінімум, вуглеводи, такі як целюлоза і геміцелюлоза, і/або поліфенольні сполуки, такі як лігнін. Лігноцелюлозний матеріал може бути отриманий із сільськогосподарських залишків, таких як, наприклад, кукурудзяні стебла або пшенична солома; із побічних продуктів переробки деревини або паперу, таких як, наприклад, тирса або відходи целюлозно-паперового комбінату; із зернових культур, вирощуваних для виробництва біомаси; із муніципальних відходів, таких як, наприклад, папір; або із їх сполучення.

15 [00025] Терміном "джерело жирних кислот", як визначено в даному документі, називається будь-яке джерело жирної кислоти. Жирна кислота може включати вільну жирну кислоту або відповідну їй сіль. Терміном "вільна жирна кислота" у даному документі називається кислотна форма жирної кислоти (тобто із кінцевою групою -COOH), а не відповідна сіль. Як альтернативу, джерело жирних кислот може включати попередники жирних кислот. Наприклад, попередником жирної кислоти може бути ліпід, тригліцерид, дигліцерид або моногліцерид.

20 [00026] Приклади джерел жирних кислот включають без обмеження рослинну олію, тваринні жири, ліпіди із твердих біологічних речовин, використаний кулінарний жир, ліпіди, фосфоліпіди, сировину для виробництва мила, або інші джерела тригліцеридів, дигліцеридів або моногліцеридів. В одному аспекті рослинна олія включає кукурудзяну олію, бавовняну олію, канолову олію, рапсову олію, оливкову олію, пальмову олію, арахісову олію, олію земляного горіха, сафлорову олію, кунжутну олію, соєву олію, соняшникову олію, олію із водоростей, мигдальну олію, абрикосову олію, арганову олію, олію авокадо, бегенову олію, олію кеш'ю, рицинову олію, олію із виноградних кісточок, олію лісового горіха, конопляну олію, лляну олію, гірчичну олію, олію німа, кісточкову пальмову олію, олію із насіння гарбуза, талову олію, олію із рисових висівок, олію волоського горіха, їх сполучення. В іншому аспекті тваринний жир включає жир морських тварин, рибачий жир, пряжене масло, свиняче сало, твердий жир, їх похідні (наприклад, жовтий жир, використаний кулінарний жир і т. д.), або їх сполучення.

25 [00027] Передбачається, що джерело жирних кислот може бути додатково очищене перед наступною обробкою. Наприклад, джерело жирних кислот може бути піддане перегонці або екстрагуванню для видалення будь-яких небажаних домішок. В альтернативному варіанті джерело жирних кислот може бути використане як є. Походження джерела жирних кислот буде визначати, чи потрібні які-небудь стадії попереднього очищення. Джерело жирних кислот може бути згодом підданим піролізу в присутності алкену із використанням описаних нижче способів.

30 [00028] У деяких аспектах джерело жирних кислот може бути додатково оброблене перед піролізом, щоб перетворити визначені компоненти, які є присутніми у джерелі жирних кислот, в інші речовини. В одному аспекті спосіб включає:

a. виділення однієї або більше жирних кислот із джерела жирних кислот;

i

45 b. нагрівання жирної кислоти в присутності одного або більше алкенів для отримання палива або розчинника, який включає один або більше алканів, алкенів, або їх суміш.

[00029] В одному аспекті стадія (a) виділення включає видалення або виділення однієї або більше жирних кислот із джерела жирних кислот. В галузі техніки відомий ряд різних способів виділення і очищення жирних кислот. Наприклад, у патенті США № 5917501 описаний спосіб виділення жирних кислот. Спосіб включає в себе гідроліз суміші ліпідів природного походження, яка містить фосфоліпіди, тригліцериди і стерини, із утворенням двофазного продукту, який містить фазу жирних кислот, яка складається із жирних кислот і стеринів, і водну фазу, яка включає воду, гліцерин і складні ефіри гліцерину і фосфорної кислоти. Водну фазу відокремлюють від фази жирних кислот, і неочищену фазу жирних кислот нагрівають для перетворення вільних стеринів у складні ефіри стеринів і жирних кислот. Вільні жирні кислоти відганяють із складних ефірів стеринів і жирних кислот для отримання очищених жирних кислот, які не містять холестерину і інших стеринів, і сполук фосфору. В інших аспектах джерело жирних кислот піддають дії кислоти, щоб гідролізувати попередник жирної кислоти, який присутній у джерелі жирних кислот, для отримання відповідної вільної жирної кислоти. Наприклад, рослинні олії багаті тригліцеридами, які при кислотному гідролізі утворюють вільну жирну кислоту і гліцерин.

[00030] У деяких аспектах після стадії виділення може бути бажано отримати жирну кислоту у чистій або по суті чистій формі. Вираз "по суті чистий", який вживається в даному документі, визначається як вміст жирної кислоти, яка перевищує 90% за масою. Присутність домішок може впливати на кінцевий склад палива або розчинника. Наприклад, якщо в жирній кислоті перед

5 стадією (b) присутні сполуки сірки, кисню або азоту, проявляються небажані характеристики продукту, зокрема високі рівні викидів сірки або азоту при згорянні, або можуть відбуватися побічні реакції під час стадії (b), такі як утворення небажаних ароматичних сполук.

[00031] Природа жирної кислоти буде варіювати залежно від джерела жирної кислоти. Жирна кислота може являти собою насичену жирну кислоту, ненасичену жирну кислоту або їх

10 сполучення. Приклади жирних кислот включають без обмеження масляну кислоту, лауринову кислоту, міристинову кислоту, пальмітинову кислоту, стеаринову кислоту, арахінову кислоту, альфа-ліноленову кислоту, докозагексаєнову кислоту, ейкозапентаєнову кислоту, лінолеву кислоту, арахідонову кислоту, олеїнову кислоту, ерукову кислоту, жирну кислоту природного походження із рослинного або тваринного джерела, або їх сполучення. Жирна кислота також

15 може бути сумішшю вільних жирних кислот.

[00032] Джерело радикального попередника нагрівають у присутності одного або більше алкенів для отримання розгалуженого алкану, розгалуженого алкену або їх сполучення. У більшості випадків джерело радикального попередника вводиться в реактор піролізу, який

20 являє собою закриту посудину, яка може витримувати високі внутрішні тиски і температури. В одному аспекті, мікрореактори, описані в патенті США № 8067653, який включений за допомогою посилання, можуть використовуватися тут для проведення стадії піролізу.

[00033] Після того, як джерело радикального попередника було введено в реактор піролізу, систему продувають інертним газом, таким як, наприклад, азот або аргон. Потім алкен

25 вводиться в реактор піролізу. Термін "алкен" являє собою органічну молекулу, яка має один подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок. В одному аспекті алкен являє собою лінійну або розгалужену молекулу, яка складається винятково із вуглецю і водню. Алкен може бути газом або рідиною при температурі навколишнього середовища. В іншому аспекті алкен є етиленом, пропіленом, бутеном або їх ізомерами (наприклад, ізобутеном), або їх сумішшю.

[00034] Кількість алкену, який вводиться в реактор піролізу, може змінюватися. У деяких

30 аспектах може використовуватися молярний надлишок алкену відносно джерела радикального попередника. Наприклад, молярне відношення джерела жирної кислоти до алкену становить від 1:1 до 1:5, від 1:1 до 1:4, від 1:1 до 1:3, або від 1:1 до 1:2, де кількість моль газу розраховується для реальних газів за допомогою рівняння стану Ван-дер-Ваальса. В інших аспектах може бути суттєво вищий вміст джерела радикального попередника відносно алкену. Таким чином,

35 залежно від умов процесу і кінетики реакції відносний вміст алкену і джерела радикального попередника можуть бути змінені відповідним чином.

[00035] Після завантаження в реактор піролізу джерела радикального попередника і алкену, реактор нагрівається зсередини для перетворення радикального попередника в розгалужений

40 алкан або розгалужений алкен. Температура стадії нагрівання може варіювати серед різних параметрів. В одному аспекті температура стадії нагрівання становить від 220 °C до 650 °C, від 300 °C до 650 °C, від 350 °C до 650 °C, від 350 °C до 600 °C, або від 250 °C до 500 °C. В іншому аспекті стадія нагрівання проводиться при 450 °C.

[00036] Тривалість стадії нагрівання також може варіювати залежно від вмісту

45 використовуваного джерела радикального попередника і алкену і тиску всередині реактора піролізу. В одному аспекті тиск у реакторі піролізу може знаходитися у діапазоні від навколишнього тиску до 2000 фунт/кв. дюйм (13,8 МПа), як, наприклад, 130 фунт/кв. дюйм (0,90 МПа), 200 фунт/кв. дюйм (1,38 МПа) або 500 фунт/кв. дюйм (3,45 МПа), і тривалість стадії нагрівання може становити від секунд до 12 годин. В одному аспекті стадія нагрівання протікає від 2 секунд до 8 годин. В іншому аспекті стадія нагрівання продовжується протягом 2 годин. У

50 ще одному аспекті час реакції і температуру вибирають для максимального збільшення конверсії сировини жирних кислот і виходу рідкого продукту при зведенні до мінімуму утворення газу, ароматичних сполук і твердих речовин.

[00037] За допомогою варіювання умов реакції під час конверсії джерела радикального

55 попередника в розгалужені алкани і розгалужені алкени фахівець у даній галузі може отримувати коротко- або довголанцюгові алкани/алкени для палив і розчинників. Наприклад, при тривалому нагріванні при підвищених температурах можуть утворюватися коротколанцюгові алкани/алкени, які можуть використовуватися як палива. Як альтернативу, довголанцюгові алкани/алкени можуть бути отримані фахівцем у даній галузі техніки при зменшенні часу нагрівання і температури. Якщо утворюються коротколанцюгові алкани або

алкени, умови реакції можна відрегулювати таким чином, що ці продукти будуть газами (наприклад, метаном, пропаном, бутаном і т. д.), які можуть бути легко вилучені із реактора.

[00038] Описані в даному документі способи приводять до утворення розгалужених алканів і алкенів. Не ґрунтуючись на якій-небудь теорії, механізми утворення розгалужених алканів і алкенів показані на фіг. 1 і фіг. 2. На фіг. 1 показана можлива схема утворення розгалужених алкенових сполук у результаті реакції алкільних радикалів із етиленом (або, як альтернатива, із пропіленом). В одному аспекті утворення розгалужених сполук при піролізі вільної жирної кислоти, проведене у присутності етилену, є багатостадійним процесом, який йде за термічним дезоксигенуванням жирної кислоти. Одним із можливих продуктів дезоксигенування жирної кислоти є загальна органічна сполука "а" у реакції (1), де R являє собою алкільну групу. Відомо, що ці сполуки піддаються крекінгу при 350-450°C від 1 до 4 годин, як описано в даному документі, із утворенням радикалів, позначених відповідно "b" і "с". У реакції (2) радикал "b" піддається молекулярному перегрупуванню із утворенням радикала "d". Реакція (3) показує етилен (відзначений як "е"), що взаємодіє з радикалом "с", що приводить до утворення розгалуженого радикала "f".

[00039] На фіг. 2 показана можлива схема утворення розгалужених алкенових сполук у результаті реакції алкільних радикалів із етиленом (або, як альтернатива, із пропіленом). Одним із можливих продуктів дезоксигенування жирної кислоти і крекінгу, за яким йде переміщення водню в стабільнішу структуру (типово в рідкофазних системах із вільними радикалами), є загальна органічна сполука "а" у реакції (4) і (5), де R є алкільною групою. Ці радикали, утворені в результаті крекінгу алкану при 350-450°C від 1 до 4 годин, як описано в даному документі, можуть реагувати із етиленом "b" або пропіленом "d" із утворенням алкенових сполук "с" і "е" із розгалуженими радикалами. Усі кінцеві продукти, ідентифіковані на фіг. 1 і фіг. 2 за допомогою аналізу продуктів, можуть бути отримані наступним відщепленням водню від інших молекул у рідкій фазі.

[00040] В одному аспекті описані в даному документі способи дають суміш продуктів, яка включає C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 1-алкени, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> внутрішні алкени, C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> n-алкани, ароматичні розгалужені вуглеводні, циклічні вуглеводні, C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> жирні кислоти і додаткові неідентифіковані продукти. У цьому аспекті використання алкенового газу у вільному просторі може збільшити частку бажаних продуктів, таких як, наприклад, розгалужені вуглеводні.

[00041] У паливних композиціях алкани і алкени із розгалуженим ланцюгом є переважними, оскільки вони менш схильні до явища детонації (за рахунок їхнього високого октанового числа) порівняно з їх гомологами із нерозгалуженим ланцюгом. Крім того, розгалужені алкани і алкени знаходять широке застосування в промисловості як розчинники для неполярних хімічних сполук. Алкани і алкени із нерозгалуженим ланцюгом традиційно перетворюються в розгалужені ізомери в промислових процесах, таких як риформінг і ізомеризація, у присутності металевих каталізаторів. Крім того, описані тут способи не вимагають додавання додаткового водню (тобто водню, який додається в реакцію до і/або під час піролізу жирної кислоти). Додатковий водень. Однак, додатковий водень не включає водень, який може бути отриманий *in situ* під час піролізу жирної кислоти в присутності алкену. Ці способи також вимагають чистої сировини. Одна із суттєвих переваг описаних тут способів полягає в тому, що розгалужені алкани можуть бути утворені без використання яких-небудь каталізаторів, що знижує капітальні і експлуатаційні витрати, а також дозволяє використовувати відносно брудну сировину порівняно із традиційними операціями на нафтовій сировині.

[00042] Як показано нижче в прикладах, описані способи дають вищі концентрації розгалужених алканів і алкенів у рідкому продукті порівняно із піролізом тієї ж самої жирної кислоти в інертній атмосфері.

[00043] В іншому аспекті для полегшення конверсії жирної кислоти в алкан або алкен може бути передбачене застосування каталізатора декарбоксилювання. Залежно від вибору каталізатора декарбоксилювання каталізатор може знижувати температуру і тривалість нагрівання. Це є бажаним у деяких випадках, зокрема, якщо потрібно уникнути розкладання алкану/алкену або побічних реакцій (наприклад, ароматизації). Приклади каталізаторів декарбоксилювання включають без обмеження каталізатори на основі активованого оксиду алюмінію. Використання каталізатора декарбоксилювання є необов'язковим; таким чином, описані тут способи не вимагають присутності каталізатора декарбоксилювання.

[00044] Описані тут способи можуть здійснюватися в періодичному, напівперіодичному або безперервному режимах роботи. Наприклад, відносно піролізу вільної жирної кислоти, система реактора безупинної дії із рециркуляцією кислоти, що не прореагувала, може застосовуватися для підвищення виходу бажаного алкану/алкену шляхом обмеження тривалості перебування алкану/алкену у високотемпературному реакторі. Діоксид вуглецю і низькомолекулярні

вуглеводневі продукти можуть бути витягнуті із газозафазними вуглеводнями, використовуваними як паливо для реактора або для інших застосувань. Коли використовується реакторна система безперервної дії, умови процесу можуть бути оптимізовані для зведення до мінімуму температур реакції і часу перебування, щоб максимально збільшити вихід і склад продуктів.

5 Оскільки умови реакції можуть бути відрегульовані для вибору кращої довжини вуглецевого ланцюга (довгого, короткого або середнього), спосіб дає можливість збагачення продуктами конкретної групи. З цих груп індивідуальні хімічні реагенти можуть бути виділені, очищені і продані як чисті базові хімікати.

10 [00045] Описувані тут способи дають численні переваги над сучасними способами отримання поновлюваного біопалива. Описані тут способи дають більшу кількість рідких вуглеводнів, що продемонстровано в прикладах. Як зазначено вище, описані тут способи можуть використовуватися для отримання вищих концентрацій розгалужених алканів і алкенів, які використовуються в сучасних паливних сумішах. У способах використовуються поновлювані джерела для створення екологічно раціонального джерела палива на безнафтовій основі із

15 низькими рівнями ароматичних сполук.

[00046] Утворені тут вуглеводні є хімічно набагато одноріднішими, ніж продукти інших високотемпературних процесів, використовуваних у наш час. Наприклад, отримувані тут палива або розчинники по суті не містять ароматичних сполук, де термін "по суті не містить" визначається як такий, що містить менше 5% за масою ароматичних сполук. Також

20 передбачається, що палива або розчинники не містять ароматичних сполук.

[00047] Очікується, що описані тут способи будуть забезпечувати вищі виходи продуктів, ніж інші технології піролізу, і дозволять робити паливо, набагато подібніше до дизельного палива, ніж біодизель. В одному аспекті вихід рідкого продукту в масових відсотках сировини жирної кислоти становить від 75% до 110%. В іншому аспекті вихід рідкого продукту в масових

25 відсотках сировини жирної кислоти становить від 95% до 110%, або приблизно 98%, або приблизно 107%. Продукти не будуть мати проблем, характерних для біодизельного палива, у тому плані, що вони будуть стійкіші до окиснювання і будуть мати температури застигання, аналогічні традиційному дизельному паливу.

[00048] В одному аспекті може бути визначена елементний склад рідкого продукту. В одному аспекті рідкий продукт містить вищу масову частку вуглецю, ніж сировина. У цьому аспекті вміст вуглецю у вихідній сировині може становити 70-80% за масою, 75-79% за масою, або може бути

30 приблизно 76,7% за масою. Крім того, у цьому аспекті вміст вуглецю в рідкому продукті може становити 80-90% за масою, 83-85,5% за масою, або може бути приблизно 84% за масою.

[00049] В іншому аспекті рідкий продукт містить нижчу масову частку кисню, ніж сировина. У цьому аспекті вміст кисню у вихідній сировині може становити 5-15% за масою, 8-13% за масою, або може бути приблизно 11,3% за масою. Крім того, у цьому аспекті вміст кисню в рідкому

35 продукті може бути менше 5% за масою, або може становити приблизно 2,1%, приблизно 2,8%, приблизно 3,0%, приблизно 3,1% або приблизно 3,6% за масою.

[00050] У ще одному аспекті в ході описаних тут способів відбувається дезоксигенування жирної кислоти. Описані тут способи збільшують швидкість декарбоксілювання жирних кислот порівняно із проведенням такої ж реакції піролізу в інертній атмосфері (наприклад, азоту).

40

[00051] В одному аспекті швидкість дезоксигенування може збільшуватися в міру збільшення початкового тиску у вільному просторі. Під час описаних тут способів виділяється діоксид вуглецю і/або монооксид вуглецю. Крім того, у цьому аспекті утворення діоксиду вуглецю може збільшуватися в міру підвищення початкового тиску у вільному просторі. У ще

45 одному аспекті вміст азоту і сірки в сировині і рідкому продукті (продуктах) становить менше 10 ч/млн. У цьому аспекті вважається, що сировина і рідкий продукт "по суті не містять" азоту і сірки.

[00052] Нарешті, очікується, що при використанні описаних тут способів виробничі витрати будуть нижчими порівняно із конкуруючими існуючими технологіями отримання біодизельного палива. Зокрема, спосіб не вимагає стадії гідрування для отримання вуглеводнів, що суттєво

50 підвищує вартість. Крім того, як показано в прикладах, описані тут способи швидше декарбоксілюють вільну жирну кислоту порівняно із іншими способами, що в кінцевому рахунку скорочує час реакції і витрати.

55 Приклади

[00053] Наступні приклади наводяться, щоб надати фахівцям у даній галузі техніки повне розкриття і опис того, як отримують і оцінюють матеріали, продукти і способи, описані і заявлені в даному документі, і призначені винятково для ілюстративних цілей і не припускають обмеження об'єму того, що заявники вважають своїм винаходом. Були прикладені зусилля для

60 забезпечення точності відносно багатьох значень (наприклад, кількостей, температури і т. д.),



але варто враховувати деякі помилки і похибки. Якщо не обговорене інше, частини є масовими частинами, температура зазначена в °C або є температурою навколишнього середовища, і тиск є атмосферним або близьким до такого. Існують численні варіації і комбінації умов реакції, наприклад концентрації компонентів, бажані розчинники, суміші розчинників, температури, тиски і інші діапазони і умови, які можуть бути використані для оптимізації чистоти і виходу продуктів, отримуваних у результаті описаного способу. Для оптимізації таких технологічних умов буде потрібне тільки розумне необхідне і загальноприйняте експериментування.

[00054] Лабораторні методики підготовки зразків, реакторна установка, протоколи реакції, обробка продукту, аналітичні процедури для хімічної характеристики і кількісної оцінки, описані в патенті США № 8067653 B2, який виданий 29 листопада 2011 року, були використані нижче. Температуру і час реакції вибирали на основі попередніх експериментів із термічним крекінгом олеїнових кислот (див. Asomaning et al., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2014, 105: 1-7). Умови, вибрані для даного дослідження, максимально збільшували конверсію сировини жирних кислот і вихід рідкого продукту при одночасному зведенні до мінімуму утворення газів, ароматичних сполук і твердих речовин. Реакції проводили за допомогою завантаження вільної жирної кислоти в мікрореактор, герметизації мікрореактора і продування мікрореактора із вільною жирною кислотою азотом. Тиск усередині реактора на початку реакції піролізу регулювали завантаженням мікрореактора газом.

[00055] У таблиці 1 показано, що із мікрореакторів, завантажених олеїновою кислотою і азотом, при проведенні реакції протягом 2 годин при 410 °C можна витягти 81,39% загальної початкової маси у вигляді рідкого продукту. Експерименти з піролізу, проведені в присутності коротколанцюгових насичених вуглеводнів, таких як етан, пропан, не дають виходів рідкого продукту, які статистично відрізняються від контрольного експерименту, описаного вище. У випадку метану, виміряний вихід рідких продуктів був нижче, ніж для порівняльного тесту із азотом, і становив приблизно 76%. З іншого боку, експеримент з піролізу, проведений із ненасиченими коротколанцюговими вуглеводнями, такими як етилен і пропілен, давав суттєво вищі виходи рідких продуктів (приблизно 98% і 107%, відповідно).

[00056]

Таблиця 1

Вихід рідкого продукту при піролізі олеїнової кислоти (410°C, 2 години) у присутності азоту і вуглеводневих газів

Газ вільного простору (130 фунт/кв. дюйм (0,90 МПа))	Молярне відношення (сировина:газ) <sup>1</sup>	Вихід рідкого продукту (% мас. сировини олеїнової кислоти)
Азот	1:1,8	81,4±2,6 <sup>a</sup>
Етилен	1:1,9	98,2±0,9
Етан	1:1,9	83,0±1,4 <sup>a</sup>
Пропілен	1:2,0	107,4±2,6
Пропан	1:2,0	83,8±1,1 <sup>a</sup>
Метан	1:1,8	76,7±1,1

<sup>1</sup>Кількість моль газу вираховували за допомогою рівняння стану Пенга-Робінсона.

<sup>a</sup>Значення із однаковим верхнім буквеним індексом суттєво не відрізняються при 95% довірчому рівні

[00057] Хімічна характеристика рідкого продукту піролізу за ГХ-МС і ГХ-ПІД підтвердила описані вище результати за виходом рідких продуктів і показала, що вища концентрація алканів і алкенів може бути отримана при реакції олеїнової кислоти із ненасиченими коротколанцюговими вуглеводнями порівняно із інертними газами.

[00058] На фіг. 3 і фіг. 4 показано, що, за винятком алканів із кількістю атомів вуглецю 14, реакція вільних жирних кислот у присутності етилену дає систематично вищі концентрації як алканів, так і алкенів. На фіг. 5 показано, що ці вищі концентрації алканів і алкенів утворюються при використанні етилену як газу вільного простору, незалежно від початкового тиску газу у вільному просторі.

[00059] Методи характеризації рідкого продукту за ГХ-МС і ГХ-ПІД показали, що жирні кислоти, які реагували із ненасиченими коротколанцюговими вуглеводнями, давали вищу концентрацію розгалужених алканів у рідкому продукті порівняно із аналогічними реакціями,

проведеними в атмосфері інертного газу. На фіг. 6 показана частина двох типових ГХ-ПІД-хроматограм для рідких зразків продукту піролізу олеїнової кислоти, отриманого в результаті реакцій в атмосфері, відповідно, азоту і етилену. На фіг. 6 чітко показана присутність розгалуженого алкану із 8 атомами вуглецю у випадку піролізу олеїнової кислоти в присутності етилену. Та ж сама сполука практично відсутня у випадку піролізу в присутності азоту. На фіг. 7 показано, що використання етилену як газу вільного простору приводить до підвищення виходу розгалужених алканів і алкенів, і що цей вихід збільшується із підвищенням початкового тиску у вільному просторі, у той час як для азоту вихід розгалужених сполук залишається приблизно однаковим незалежно від величини початкового тиску у вільному просторі.

[00060] Ретельний аналіз типових ГХ-ПІД-хроматограм для рідкого продукту піролізу олеїнової кислоти показав, що реакції, які проводилися в присутності етилену, приводили до швидшого дезоксигенування жирної кислоти порівняно із аналогічними реакціями, які проводилися в атмосфері азоту. На фіг. 8 показана типова ГХ-ПІД-хроматограма рідких продуктів піролізу олеїнової кислоти в присутності, відповідно, азоту і етилену. Із порівняння піків внутрішнього стандарту із піками, суміжними із піком стеаринової кислоти (C18:0), відразу видно, що у випадку піролізу олеїнової кислоти в присутності етилену сировина конвертується швидше порівняно із піролізом в інертній атмосфері.

[00061] Вода/водна фракція не спостерігалася в рідкому продукті, отриманому у всіх умовах. Це не означає, що вода не утворювалася. Вода могла не спостерігатися через малу масу сировини, яка використовується у даному дослідженні (1 г). Попереднє дослідження із зразками більшої маси продемонструвало утворення води/водної фракції при піролізі вільних жирних кислот. Склад рідкого продукту, отриманого при використанні різних газів у вільному просторі, наведений у таблиці 2.

[00062]

Таблиця 2

Склад рідкого продукту при початковому тиску 130 фунт/кв. дюйм (0,90 МПа)  
в атмосферах інертного газу і газоподібних легких вуглеводнів

Клас сполук	% за масою рідкого продукту					
	Газ вільного простору					
	Азот	Метан	Етан	Пропан	Етилен	Пропілен
C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> 1-алкени	3,5±0,2	4,1±0,4	3,4±0,2	3,3±0,4	3,8±0,4	4,9±1,5
C <sub>6</sub> -C <sub>18</sub> внутрішні алкени	11,3±0,7	11,7±0,9	12,5±0,5	12,6±1,3	11,2±0,2	10,6±1,4
C <sub>6</sub> -C <sub>19</sub> n-алкани	23,6±1,9 <sup>a</sup>	23,3±2,5 <sup>a</sup>	22,4±2,6 <sup>a</sup>	23,5±1,1 <sup>a</sup>	23,9±0,9 <sup>a</sup>	19,5±0,9 <sup>a</sup>
Ароматичні сполуки	4,7±0,3 <sup>a</sup>	4,4±0,4 <sup>a</sup>	4,6±0,5 <sup>a</sup>	4,7±0,1 <sup>a</sup>	5,5±0,2 <sup>a</sup>	6,1±0,3 <sup>b</sup>
Розгалужені вуглеводні	3,5±0,4 <sup>a</sup>	3,4±0,4 <sup>a</sup>	3,0±0,7 <sup>a</sup>	2,8±0,6 <sup>a</sup>	7,8±1,5 <sup>b</sup>	6,9±0,9 <sup>b</sup>
Циклічні вуглеводні	9,8±0,7 <sup>a</sup>	9,2±0,4 <sup>a</sup>	10,2±0,5 <sup>a</sup>	10,9±0,7 <sup>a</sup>	10,8±0,3 <sup>a</sup>	11,2±0,4 <sup>a</sup>
C <sub>4</sub> -C <sub>18</sub> жирні кислоти	15,5±0,8 <sup>a</sup>	12,6±2,4 <sup>a</sup>	11,7±1,7 <sup>a</sup>	13,8±1,3 <sup>a</sup>	10,9±1,9 <sup>b</sup>	9,0±0,2 <sup>b</sup>
Сировина, що не прореагувала + ізомери	2,1±0,6	2,5±0,8	2,8±1,9	2,5±0,8	1,0±0,3	1,0±0,5
Не ідентифіковано	18,5±2,8	17,2±1,8	15,9±0,2	16,0±1,9	18,1±2,9	19,9±1,8
Не враховано	8,8±3,4	11,5±4,3	13,6±1,1	9,9±1,9	6,9±2,0	10,6±3,1

<sup>a,b</sup> Значення в одному і тому ж ряді не відрізняються суттєво від азотної атмосфери при 95% довірчому рівні, якщо вони мають однакові буквені індекси.

[00063] Ці експерименти показують, що ефективність і економічна цінність пропозиції конверсії ліпідів у вуглеводні за допомогою двостадійного підходу (гідроліз ліпідів із наступним піролізом жирних кислот) можуть бути покращені за допомогою проведення другої стадії в присутності коротколанцюгових ненасичених вуглеводнів, таких як етилен. Коли такі сполуки присутні, сировина жирної кислоти конвертується швидше, даючи вищу долю рідкого продукту в дорогому діапазоні бензинового, дизельного і реактивного палива. Крім того, описані тут способи приводять до утворення розгалужених алканів і алкенів, які є найважливішими елементами в сучасних паливних сумішах.

[00064] Елементний склад рідкого продукту визначали за допомогою елементного аналізатора Carlo Erba EA1108 у контрольно-аналітичній лабораторії хімічного факультету Університету Альберти. Результати представлені в таблиці 3.

5 [00065]

Таблиця 3

Елементний склад рідкого продукту і сировини олеїнової кислоти

Тиск газу вільного простору (фунт/кв. дюйм/МПа)	Елемент (% мас.)				
	Вуглець	Водень	Азот	Сірка	Кисень*
Сировина	76,7±0,1	12,1±0,0	BDL	BDL	11,3±0,1
Азот (130/0,9)	83,8±0,2	12,6±0,0	BDL	BDL	3,6±0,1
Етилен (130/0,9)	83,8±0,2	12,6±0,0	BDL	BDL	3,6±0,3
Азот (200/1,38)	84,4±0,2	12,2±0,1	BDL	BDL	3,0±0,3
Етилен (200/1,38)	84,3±0,2	12,6±0,0	BDL	BDL	3,1±0,1
Азот (500/3,45)	84,5±0,3	12,7±0,1	BDL	BDL	2,8±0,3
Етилен (500/3,45)	85,1±0,2	12,8±0,0	BDL	BDL	2,1±0,1

\*Вираховано окремо.

BDL: нижче межі виявлення (10 ч/млн).

[00066] Результати, представлені в таблиці 3, показують, що і азот, і сірка були нижче межі виявлення 10 ч/млн у сировині і, як наслідок, у рідкому продукті вміст азоту і сірки також були

10

нижче межі виявлення. Крім того, результати демонструють дезоксигенування під час реакції піролізу, незалежно від використовуваного у вільному просторі газу. Також результати показують збільшення дезоксигенування при збільшенні початкового тиску у вільному просторі.

[00067] Як видно на фіг. 9 і фіг. 10, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю утворюються при використанні як азоту, так і етилену як газів вільного простору.

15

[00068] По всій даній заявці згадуються різні публікації. Зміст цих публікацій у всій їхній повноті включено в дану заявку за допомогою посилання, щоб повніше розкрити описані тут сполуки, складі і способи.

[00069] Різні модифікації і варіанти можуть бути здійснені відносно матеріалів, способів і продуктів, описаних у даному документі. Інші аспекти описаних у даному документі матеріалів, способів і продуктів будуть зрозумілі при розгляді опису і практичній реалізації описаних тут матеріалів, способів і продуктів. Передбачається, що опис і приклади варто розглядати як ілюстрацію.

20

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

25

1. Спосіб виробництва палива або розчинника, що містить суміш розгалужених вуглеводнів, який включає в себе нагрівання жирної кислоти або солі жирної кислоти в присутності одного або більше алкенів при температурі від 350 °C до 600 °C в атмосфері алкену при тиску від навколишнього до 2000 фунт/кв. дюйм (13,8 МПа) без використання якого-небудь каталізатора для отримання палива або розчинника, де жирну кислоту або сіль жирної кислоти і один або декілька алкенів вводять в реактор до нагрівання жирної кислоти або солі жирної кислоти.

30

2. Спосіб виробництва палива або розчинника, що містить суміш розгалужених вуглеводнів, який включає нагрівання жирної кислоти або солі жирної кислоти в присутності одного або більше алкенів при температурі від 350 °C до 600 °C в атмосфері алкену при тиску від навколишнього до 2000 фунт/кв. дюйм (13,8 МПа) без використання якого-небудь каталізатора, в якому жирну кислоту або сіль жирної кислоти виділяють з джерела жирних кислот перед нагріванням в присутності одного або декількох алкенів, де жирну кислоту або сіль жирної кислоти і один або декілька алкенів вводять в реактор до нагрівання жирної кислоти або солі жирної кислоти.

35

3. Спосіб за п. 2, де спосіб виділення жирної кислоти або солі жирної кислоти з джерела жирних кислот включає (а) виділення одного або більше тригліцеридів з джерела жирних кислот, (b) гідроліз тригліцериду з отриманням вільної жирної кислоти або солі жирної кислоти, і (c) виділення вільної жирної кислоти або солі жирної кислоти.

40

4. Спосіб за п. 2, в якому джерело жирних кислот містить моногліцериди, дигліцерид, тригліцерид, ліпід, вільну жирну кислоту або її сіль, або будь-яку їх суміш.
5. Спосіб за п. 2, в якому джерело жирних кислот включає рослинну олію, тваринні жири, використаний кулінарний жир, ліпіди з твердих біологічних речовин, ліпіди, фосфоліпіди, тригліцериди або біонафту.
6. Спосіб за п. 5, в якому рослинна олія включає кукурудзяну олію, бавовняну олію, канолову олію, рапсову олію, оливкову олію, пальмову масло, арахісову олію, олію земляного горіха, сафлорову олію, кунжутну олію, соєву олію, соняшникову олію, олію із водоростей, мигдальну олію, абрикосову олію, арганову олію, олію авокадо, бегенову олію, олію кеш'ю, рицинову олію, олію із винограду кісточок, олію лісового горіха, конопляну олію, лляну олію, гірчичну олію, олію німа, кісточкову пальмову олію, олію із насіння гарбуза, олію із рисових висівок або олію волоського горіха, талову олію, їх суміш.
7. Спосіб за п. 5, в якому тваринний жир включає жир морських тварин, рибацький жир, пряжене масло, свиняче сало, твердий жир, їх похідне або їх суміш.
8. Спосіб за п. 1 або п. 2, в якому жирна кислота включає насичену жирну кислоту, ненасичену жирну кислоту або їх суміш.
9. Спосіб за п. 1 або п. 2, в якому жирна кислота включає масляну кислоту, лауринову кислоту, міристинову кислоту, пальмітинову кислоту, стеаринову кислоту, арахінову кислоту, альфа-ліноленову кислоту, докозагексаєнову кислоту, ейкозапентаєнову кислоту, лінолеву кислоту, арахідонову кислоту, олеїнову кислоту, ерукову кислоту, жирну кислоту природного походження з рослинного або тваринного джерела, або їх суміш.
10. Спосіб за п. 1 або п. 2, в якому алкен є етиленом, пропіленом, бутеном або їх ізомером, або будь-якою їх сумішшю.
11. Спосіб за п. 1 або п. 2, в якому стадія нагрівання здійснюється при температурі від 350 °C до 500 °C протягом періоду часу від 2 секунд до 8 годин.
12. Спосіб за п. 1 або п. 2, в якому стадія нагрівання здійснюється під час відсутності додаткового водню.

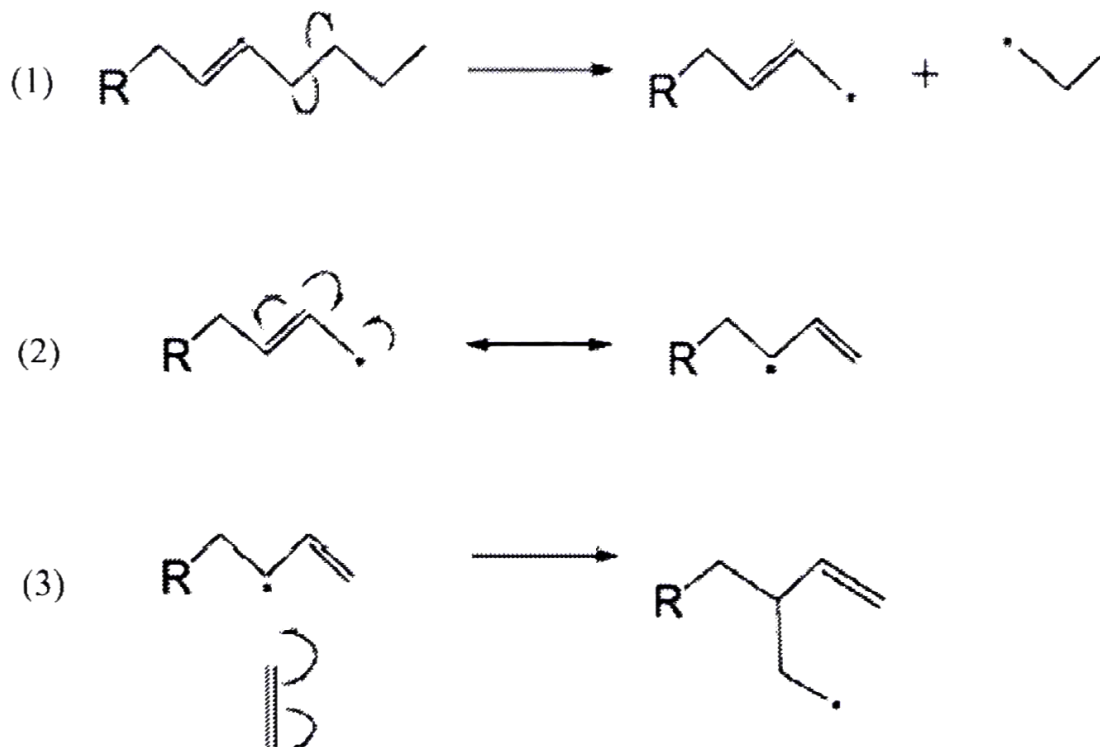
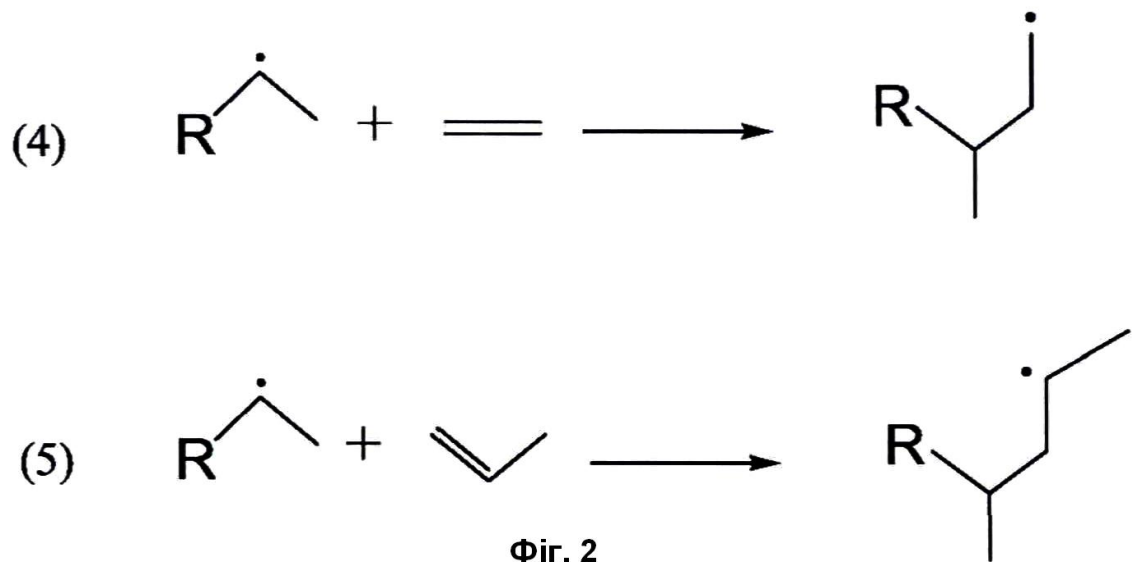
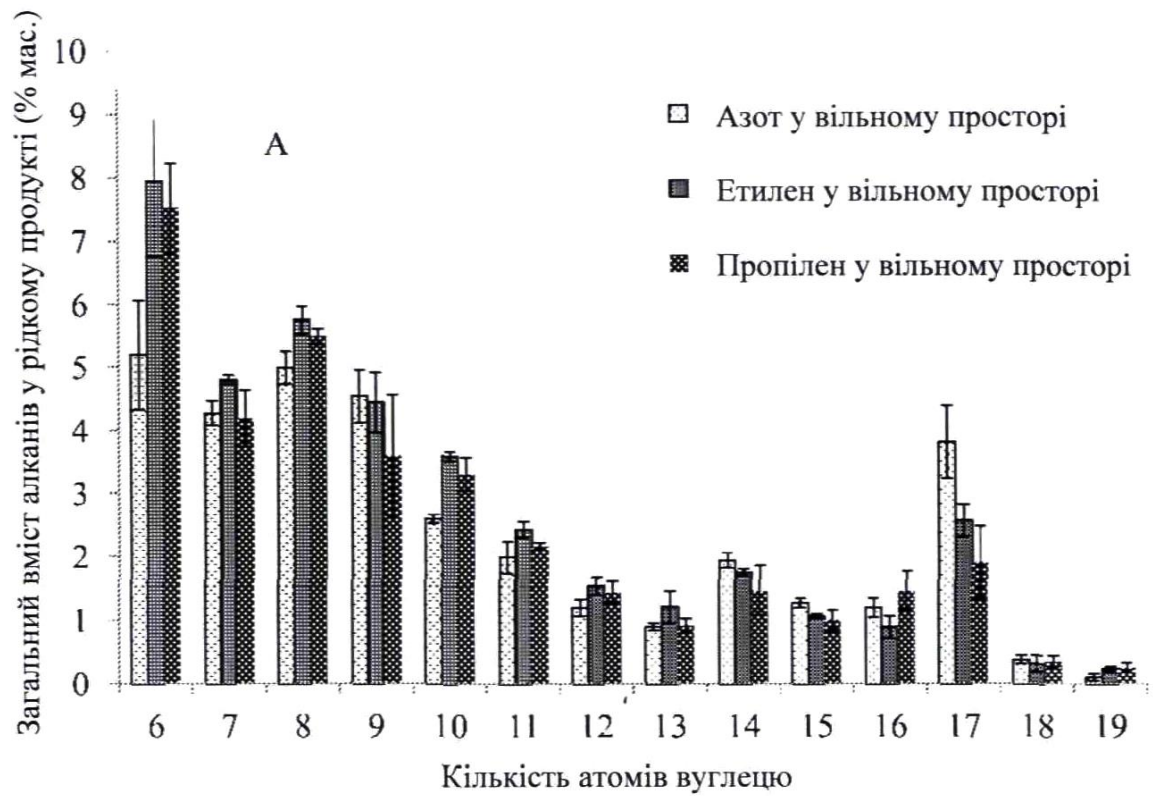


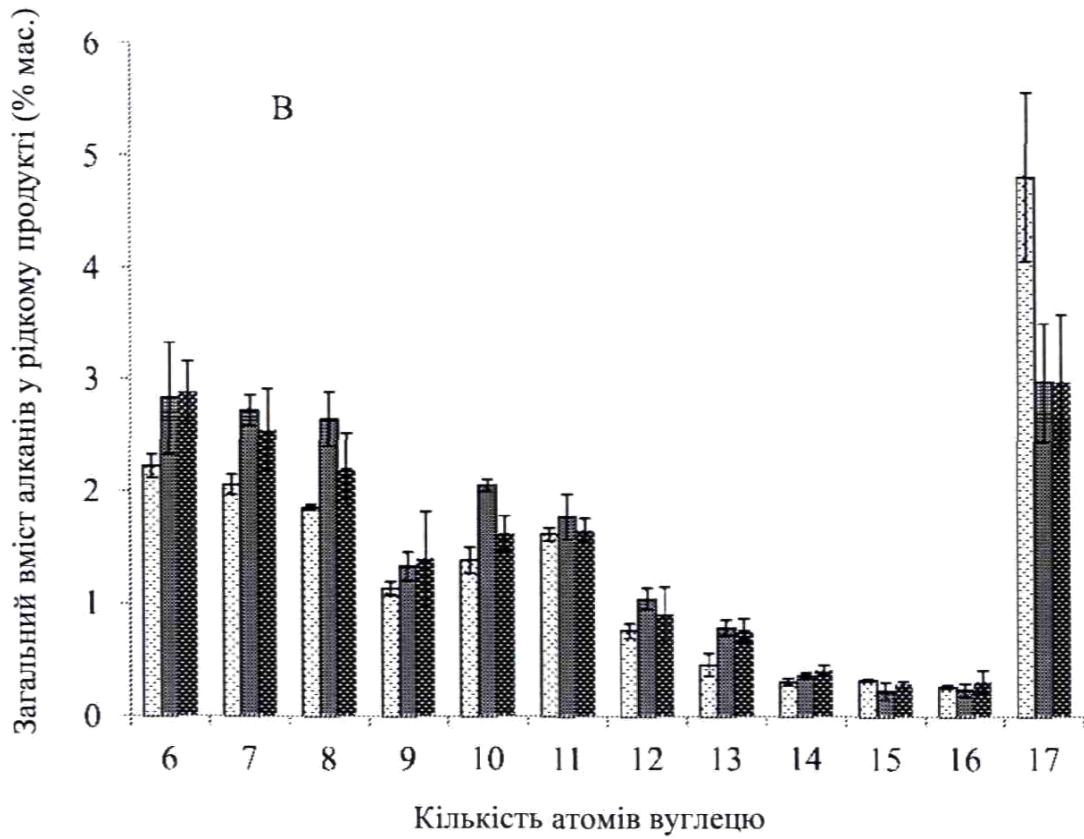
Fig. 1



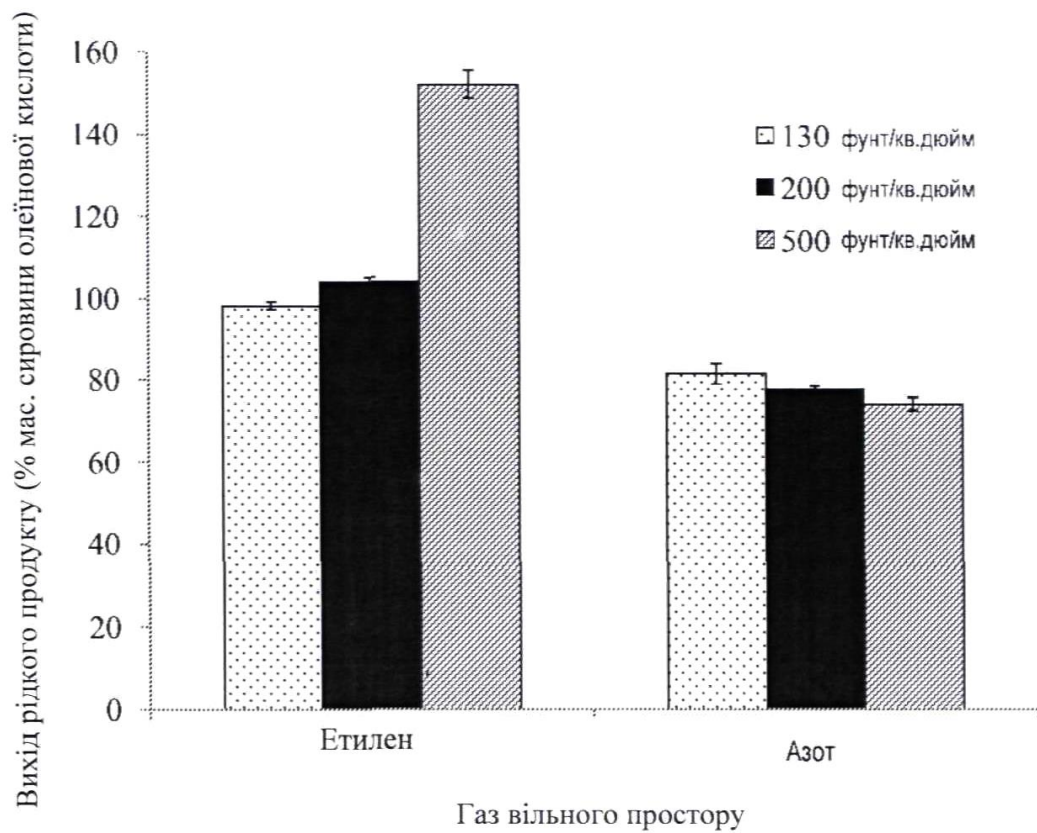
Фіг. 2



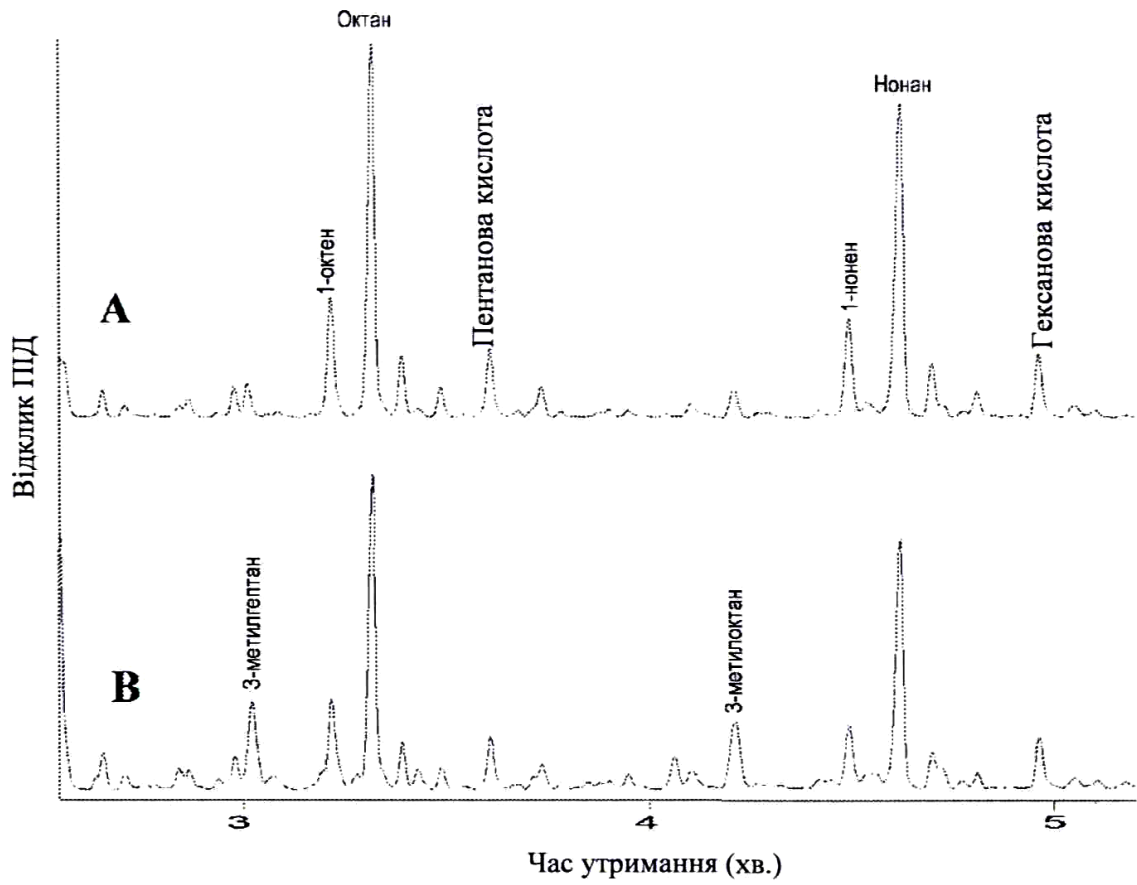
Фіг. 3



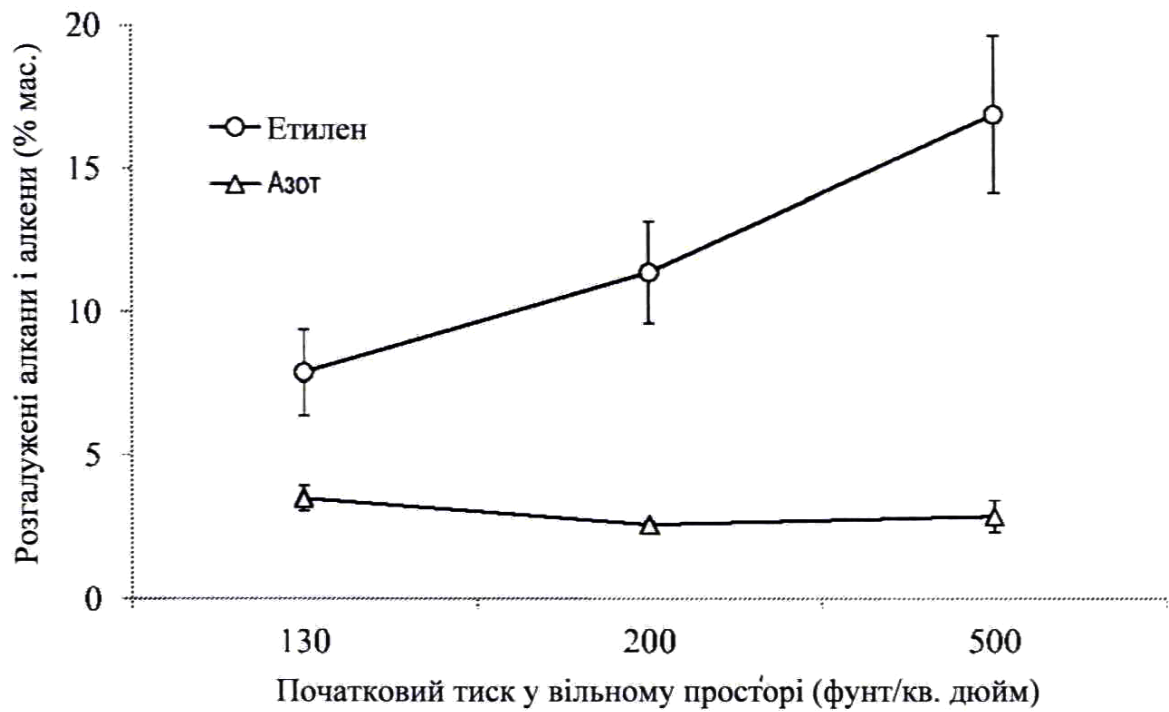
Фіг. 4



Фіг. 5

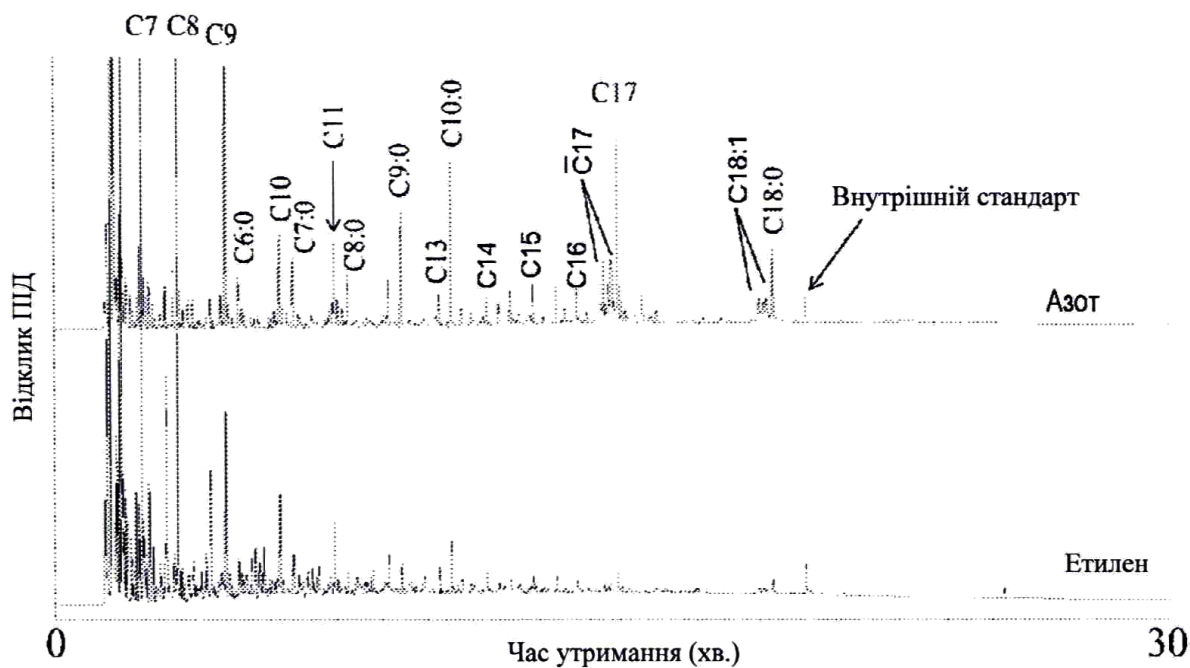


Фіг. 6

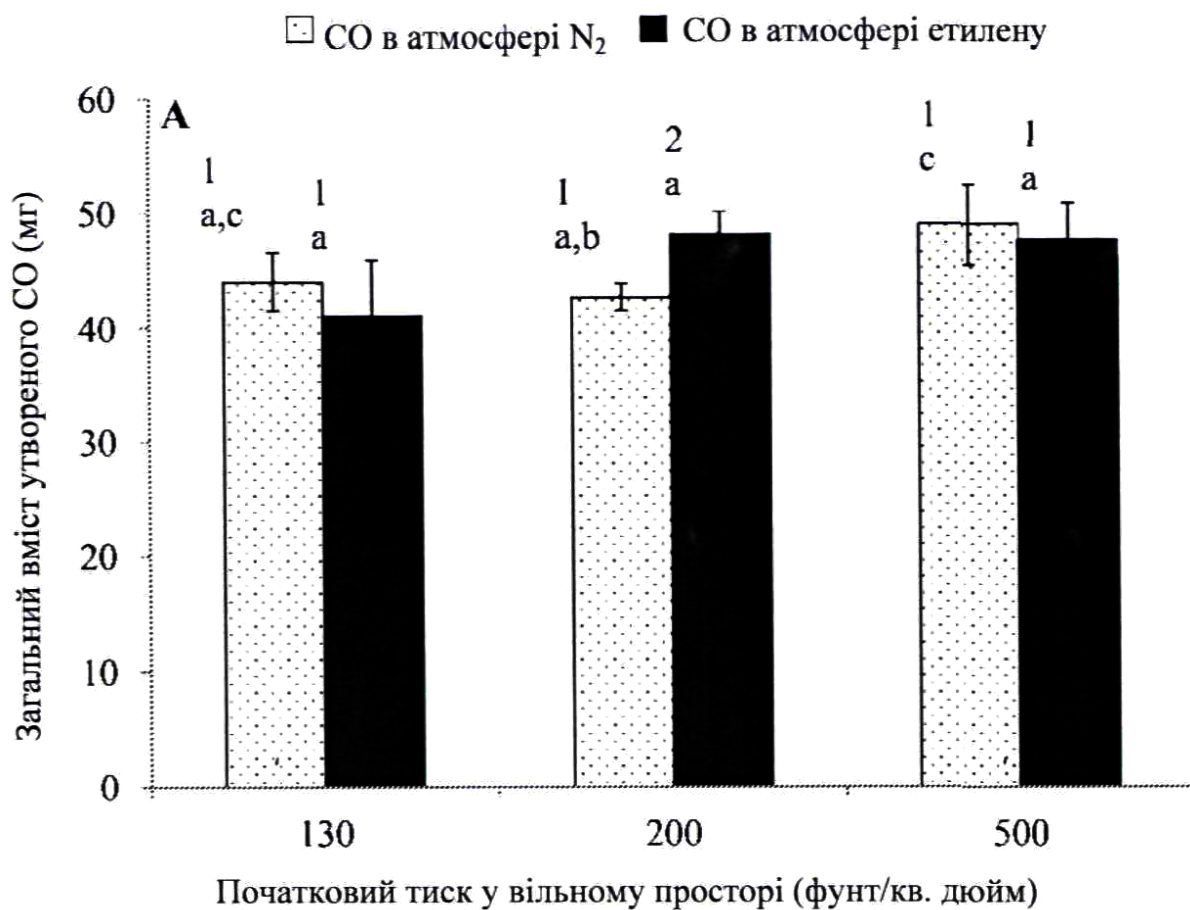


Фіг. 7



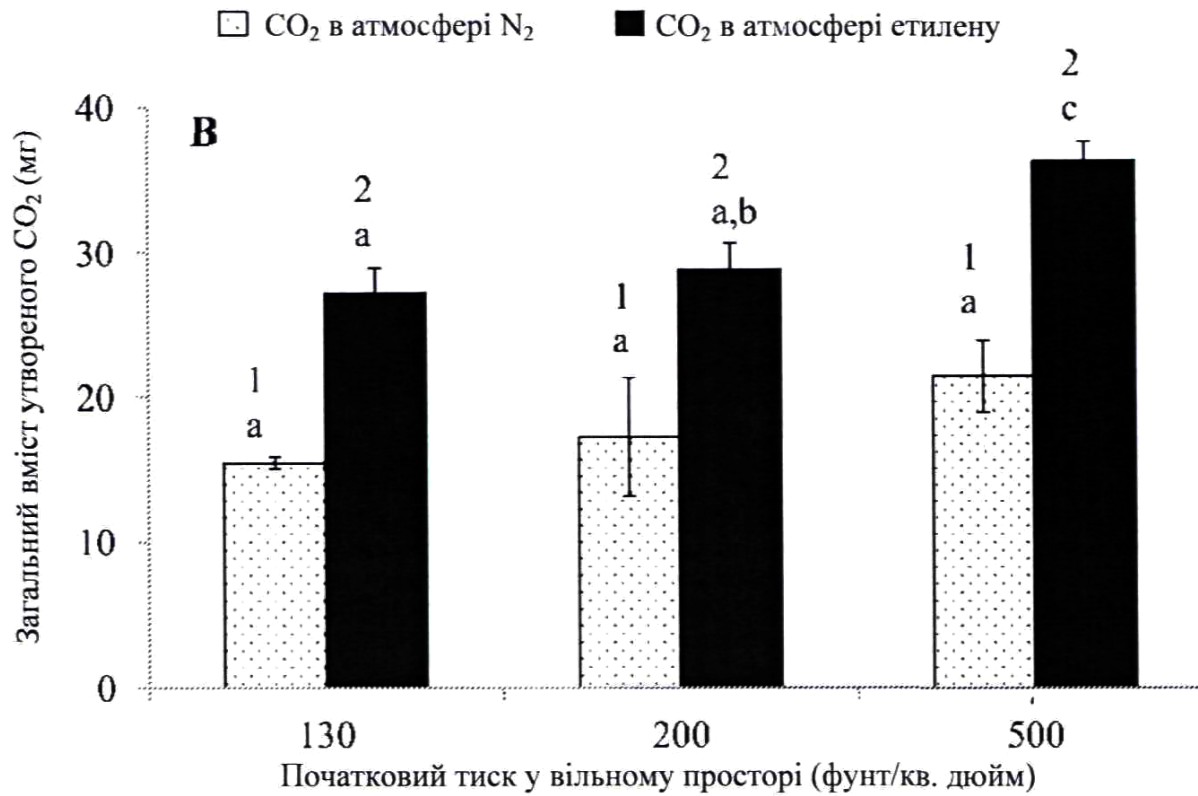


Фіг. 8



Фіг. 9





**Фіг. 10**

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601