

⑫

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

⑬ Date of publication of patent specification: **30.03.88**

⑭ Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/02**

⑮ Application number: **84201445.8**

⑯ Date of filing: **09.10.84**

⑰ **Method for preparing a synthetic fuel and/or sythetic components for fuels, and the product obtained thereby.**

⑱ Priority: **10.11.83 IT 2365983**

⑲ Date of publication of application:
29.05.85 Bulletin 85/22

⑳ Publication of the grant of the patent:
30.03.88 Bulletin 88/13

㉑ Designated Contracting States:
AT BE CH DE FR GB LI LU NL SE

㉒ References cited:
DE-A-2 701 062
FR-A-2 352 049

㉓ Proprietor: **ENI-Ente Nazionale Idrocarburi**
P.le E.Mattei 1
I-00144 Roma (IT)

㉔ Inventor: **Girardi, Ermanno**
Via Libertà 70/B
I-20097 S. Donato Milanese Milan (IT)
Inventor: **Mansani, Riccardo**
Piazzale 24 Maggio 4
I-20123 Milan (IT)

㉕ Representative: **Roggero, Sergio et al**
Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A. Via
Borgonuovo 10
I-20121 Milano (IT)

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European patent convention).

Description

This invention relates to a method for preparing a synthetic fuel and/or synthetic components for fuels, and the product obtained by said method.

Various methods are known in the art for preparing synthetic fuels, in particular starting from coal by hydroliquefaction or pyrolysis, or starting from synthesis gases.

However, all the known methods suffer from the drawback of involving high plant and/or operating costs.

Numerous methods exist for oxidising coal with oxygen, oxygen-containing gases or oxidising substances in an aqueous alkaline medium.

A large percentage of the product of this oxidation consists of polycarboxylic acid mixtures.

Examples of methods for producing carboxylic acids by oxidising coal include those described in French patent 1,347,213 and in German patents 841,140, 864,992 and 879,103.

The polycarboxylic acids obtained by known methods cannot be used as fuels because of their acidic nature, so that their use is practically limited to the chemical field.

It has been surprisingly found that polycarboxylic acid mixtures can be converted into fuels and/or components for fuels by transforming them into oleophilic compounds in a simple and economical manner. Besides polycarboxylic acid mixtures obtained by oxidising coal, polycarboxylic acid mixtures of any origin can obviously be used for transformation into oleophilic compounds provided that their elementary compositions, molecular weight and acidity lie within the limits indicated hereinafter.

A first subject matter of the present invention is a method for transforming polycarboxylic acid mixtures into oleophilic compounds which can be used as synthetic fuel and/or synthetic components for fuels.

The method for preparing a synthetic fuel and/or synthetic components for fuels according to the present invention starts with a polycarboxylic acid mixture obtained in any manner, and is characterised by the polycarboxylic acids having the following elementary composition:

carbon from 42% to 70% by weight
hydrogen from 1.5% to 6% by weight
oxygen from 14.0% to 52.7% by weight,

a mean molecular weight of between 120 and 800, and an acidity of between 5 and 18 meq/g, and preferably between 8 and 14 meq/g, the mixture of polycarboxylic acids or their salts being subjected to decarboxylation which in the case of acids is carried out by heat treatment over catalysts constituted by transition metal oxides, and in the case of salts by simple heat treatment, the decarboxylated product being finally subjected to esterification with one or more alcohols or one or more olefins.

The decarboxylation can be effected by heating, in aqueous solution, for a time of between 10 and 30 minutes, preferably 20 minutes, to a temperature of between 300° and 350°C, preferably 315°C,

in the presence of one or more alkaline and/or alkaline earth carbonates. Alternatively, the decarboxylation can be effected in the absence of water at a temperature of between 350° and 550°C, preferably 500°C, for a time of between 10 and 30 minutes, preferably 20 minutes.

The esterification is preferably effected with alcohols comprising 1 to 10 carbon atoms, the alcohols being in H₂SO₄ solution at a concentration of between 5% and 20% by weight, or with olefins comprising between 2 and 10 carbon atoms.

A second subject matter of the present invention is the synthetic fuel and/or the synthetic components for fuels, when obtained by the aforesaid method.

A third subject matter of the present invention is the fuel obtained by mixing the synthetic fuel and/or synthetic components according to the invention with products chosen from a medium petroleum distillate, a medium distillate from coal hydroliquefaction, the product of coal pyrolysis and particularly the mixture of benzene, toluene and xylenes, a fuel oil of petroleum origin, a mixture of aromatic hydrocarbons or a mixture of C₁—C₁₀ aliphatic alcohols.

Claims for the Contracting States: BE CH DE FR GB LI LU NL SE

1. A method for preparing a synthetic fuel and/or synthetic components for fuels from a polycarboxylic acid mixture obtained in any manner, characterised by the polycarboxylic acid mixture having the following elementary composition:

carbon from 42% to 70% by weight
hydrogen from 1.5% to 6% by weight
oxygen from 14.0% to 52.7% by weight,

a mean molecular weight of between 120 and 800, and an acidity of between 5 and 18 meq/g, the mixture of polycarboxylic acids or their salts being subjected to decarboxylation, the decarboxylated product being finally subjected to esterification with one or more alcohols or one or more olefins.

2. A method for preparing a synthetic fuel and/or synthetic components for fuels as claimed in claim 1, characterised in that the polycarboxylic acid mixture has an acidity of between 8 and 14 meq/g.

3. A method for preparing a synthetic fuel and/or synthetic components for fuels as claimed in claim 1, characterised in that the decarboxylation is effected by heating in aqueous solution for a time of between 10 and 30 minutes to a temperature of between 300° and 350°C in the presence of one or more alkaline and/or alkaline earth carbonates.

4. A method as claimed in claim 3, characterised in that the heating is effected to a temperature of 315°C.

5. A method as claimed in claim 3, characterised in that the decarboxylation time is 20 minutes.

6. A method for preparing a synthetic fuel and/

or synthetic components for fuels as claimed in claim 1, characterised in that the decarboxylation takes place in the absence of water at a temperature of between 350° and 550°C for a time of between 10 and 30 minutes.

7. A method as claimed in claim 6, characterised in that the decarboxylation time is 20 minutes.

8. A method as claimed in claim 6, characterised in that the decarboxylation temperature is 500°C.

9. A method for preparing a synthetic fuel and/or synthetic components for fuels as claimed in claim 1, characterised in that the esterification is effected with alcohols comprising from 1 to 10 carbon atoms, said alcohols being used in H₂SO₄ solution at a concentration of between 5% and 20% by weight.

10. A method for preparing a synthetic fuel and/or synthetic components for fuels as claimed in claim 1, characterised in that the esterification is effected with olefins comprising between 2 and 10 carbon atoms.

11. A synthetic fuel and/or synthetic component for fuels when obtained by the method of the preceding claims.

12. A fuel obtained by mixing synthetic fuel and/or the synthetic components for fuels, when obtained in accordance with claims 1 to 10, with a product chosen from:

- a) medium petroleum distillate;
- b) medium distillate from coal hydroliquefaction;
- c) coal pyrolysis product, and in particular the mixture of benzene, toluene and xylenes;
- d) fuel oil of petroleum origin;
- e) mixture of aromatic hydrocarbons; or
- f) mixture of C₁—C₁₀ aliphatic alcohols.

Claims for the Contracting State: AT

1. A method for preparing a synthetic fuel and/or synthetic components for fuels from a polycarboxylic acid mixture obtained in any manner, characterised by comprising the steps of decarboxylating a polycarboxylic acid mixture composed of:

carbon from 42% to 70% by weight
hydrogen from 1.5% to 6% by weight, and
oxygen from 14.0% to 52.7% by weight,
and having a mean molecular weight of between 120 and 800, and an acidity of between 5 and 18 milliequivalents (meq) per gram, and subjecting the so decarboxylated product to esterification with one or more alcohols, or with one or more olefins.

2. A method according to claim 1, wherein the starting polycarboxylic acid mixture has an acidity of between 8 and 14 meq/g.

3. A method according to claim 1, wherein the decarboxylation stage is carried out by heating the mixture to be decarboxylated in an aqueous solution, for a time of between 10 and 30 minutes, to a temperature of between 300°C and 350°C, in the presence of one or more

alkali carbonates and/or alkaline earth carbonates.

4. A method according to claim 3, wherein the heating is carried out to a temperature of 315°C.

5. A method according to claim 3, wherein the decarboxylation time is 20 minutes.

6. A method according to claim 1, wherein the decarboxylation is carried out in the absence of water, at a temperature of between 350°C and 550°C for a time of between 10 and 30 minutes.

7. A method according to claim 6, wherein the decarboxylation time is 20 minutes.

8. A method according to claim 6, wherein the decarboxylation temperature is 500°C.

9. A method according to claim 1, wherein the esterification stage is carried out with alcohols containing from 1 to 10 carbon atoms, said alcohols being used in an H₂SO₄ solution at a concentration of between 5% and 20% by weight.

10. A method according to claim 1, wherein the esterification stage is carried out with olefins having between 2 and 10 carbon atoms.

11. A method for preparing a fuel characterized by comprising the step of mixing a synthetic fuel and/or a synthetic component for fuel as obtained with the method of claim 1, with a product selected from among:

- a) medium petroleum distillates;
- b) medium distillates from coal hydroliquefaction;
- c) coal pyrolysis products, more particularly mixtures of benzene, toluene and xylenes;
- d) fuel oils of petroleum origin;
- e) mixtures of aromatic hydrocarbons, and
- f) mixtures of C₁—C₁₀ aliphatic alcohols.

Patentansprüche für die Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB LI LU NL SE

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Brennstoff und/oder synthetischen Komponenten für Brennstoff aus einem in beliebiger Weise erhaltenen Polycarbonsäuregemisch, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonsäuregemisch die nachfolgende Elementarzusammensetzung aufweist:

Kohlenstoff von 42 bis 70 Gew.-%

Wasserstoff von 1,5 bis 6 Gew.-%

Sauerstoff von 14,0 bis 52,7 Gew.-%,

ein mittleres Molekulargewicht zwischen 120 und 800 und eine Azidität zwischen 5 und 18 Milliäquivalente/g hat, daß das Gemisch aus Polycarbonsäuren oder ihren Salzen einer Decarboxylierung unterworfen wird und das decarboxylierte Produkt schließlich einer Veresterung mit einem oder mit mehreren Alkoholen oder mit einem oder mit mehreren Olefinen unterworfen wird.

2. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Brennstoff und/oder von synthetischen Komponenten für Brennstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das

Polycarbonsäurengemisch eine Azidität zwischen 8 und 14 Milliäquivalente/g aufweist.

3. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Brennstoff und/oder von synthetischen Komponenten für Brennstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Decarboxylierung durch Erhitzen in wäßriger Lösung während einer Zeit zwischen 10 und 30 Minuten auf eine Temperatur zwischen 300 und 350°C in Gegenwart eines oder mehrerer Alkali- und/oder Erdalkalicarbonate bewirkt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen auf eine Temperatur von 315°C vorgenommen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Decarboxylierungszeit 20 Minuten beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Brennstoff und/oder von synthetischen Komponenten für Brennstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Decarboxylierung in Abwesenheit von Wasser bei einer Temperatur zwischen 350 und 550°C während einer Zeitdauer zwischen 10 und 30 Minuten erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Decarboxylierungszeit 20 Minuten beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Decarboxylierungstemperatur 500°C beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Brennstoff und/oder von synthetischen Komponenten für Brennstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen aufweisenden Alkoholen ausgeführt wird, welche Alkohole in H₂SO₄-Lösung bei einer Konzentration von 5 bis 20 Gew.-% angewendet werden.

10. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Brennstoff und/oder von synthetischen Komponenten für Brennstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung mit 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisenden Olefinen ausgeführt wird.

11. Synthetischer Brennstoff und/oder synthetische Komponente für Brennstoffe, erhalten nach dem Verfahren der vorstehenden Ansprüche.

12. Brennstoff, erhalten durch Vermischen von synthetischem Brennstoff und/oder den synthetischen Komponenten für Brennstoffe, erhalten gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, mit einem Produkt, ausgewählt unter:

- a) Erdölmitteldestillat;
- b) Mitteldestillat aus der Kohleverflüssigung;
- c) Kohlepyrolyseprodukt, insbesondere das Gemisch aus Benzol, Toluol und Xylenen;
- d) Brennstofföl auf Erdölbasis;
- e) Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen; oder
- f) Gemisch von C₁—C₁₀ aliphatischen Alkoholen.

Patentansprüche für den Vertragsstaat: AT

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischem

Brennstoff und/oder synthetischen Komponenten für Brennstoffe aus einem in beliebiger Weise erhaltenen Polycarbonsäuregemisch, dadurch gekennzeichnet, daß es die Stufen einer Decarboxylierung eines Polycarbonsäuregemisches, bestehend aus:

- Kohlenstoff von 42 bis 70 Gew.-%
- Wasserstoff von 1,5 bis 6 Gew.-% und
- Sauerstoff von 14,0 bis 52,7 Gew.-%,

und mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 120 und 800 und einer Azidität zwischen 5 und 18 Milliäquivalente/g, und einer Veresterung des solcherart decarboxylierten Produktes mit einem oder mit mehreren Alkoholen oder mit einem oder mit mehreren Olefinen umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Ausgangs-Polycarbonsäuregemisch eine Azidität zwischen 8 und 14 Milliäquivalente/g aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Decarboxylierungsstufe durch Erhitzen des zu decarboxylierenden Gemisches in einer wäßrigen Lösung während einer Zeit zwischen 10 und 30 Minuten auf eine Temperatur zwischen 300 und 350°C in Gegenwart eines oder mehrerer Alkalicarbonate und/oder Erdalkalicarbonate ausgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin das Erhitzen auf eine Temperatur von 315°C vorgenommen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, worin die Decarboxylierungszeit 20 Minuten beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Decarboxylierung in Abwesenheit von Wasser bei einer Temperatur zwischen 350°C und 550°C während einer Zeit zwischen 10 und 30 Minuten ausgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Decarboxylierungszeit 20 Minuten beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Decarboxylierungstemperatur 500°C beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Veresterungsstufe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkoholen ausgeführt wird, welche Alkohole in einer H₂SO₄-Lösung bei einer Konzentration von 5 bis 20 Gew.-% angewendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Veresterungsstufe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisenden Olefinen ausgeführt wird.

11. Verfahren zur Herstellung eines Brennstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß es die Stufe eines Vermischers von synthetischem Brennstoff und/oder einer synthetischen Brennstoffkomponente, erhalten nach dem Verfahren von Anspruch 1, mit einem Produkt, ausgewählt unter:

- a) Erdölmitteldestillate;
- b) Mitteldestillate aus der Kohleverflüssigung;
- c) Kohlepyrolyseprodukte, insbesondere Gemische aus Benzol, Toluol und Xylenen;
- d) Brennstofföle auf Erdölbasis;
- e) Gemische von aromatischen Kohlenwasserstoffen, und
- f) Gemische von C₁—C₁₀ aliphatischen Alkoholen, umfaßt.

**Revendications pour les Etats contractants: BE
CH DE FR GB LI LU NL SE**

1. Procédé pour la préparation d'un combustible de synthèse et/ou de composants de synthèse pour combustibles, à partir d'un mélange d'acides polycarboxyliques obtenu d'une façon quelconque, caractérisé en ce que le mélange d'acides polycarboxyliques a la composition élémentaire suivante:

carbone: de 42 à 70% en poids,
hydrogène: de 1,5 à 6% en poids,
oxygène: de 14,0 à 52,7% en poids,

une masse moléculaire moyenne comprise entre 120 et 800, et une acidité comprise entre 5 et 18 mEq/g, le mélange d'acides polycarboxyliques ou de leurs sels étant soumis à une décarboxylation, le produit décarboxylé étant finalement soumis à une estérification avec un ou plusieurs alcools ou une ou plusieurs oléfines.

2. Procédé pour la préparation d'un combustible de synthèse et/ou de composants de synthèse pour combustibles selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange d'acides polycarboxyliques a une acidité comprise entre 8 et 14 mEq/g.

3. Procédé pour la préparation d'un combustible de synthèse et/ou de composants de synthèse pour combustibles selon la revendication 1, caractérisé en ce que la décarboxylation est effectuée par chauffage en solution aqueuse pendant une durée comprise entre 10 et 30 minutes, à une température comprise entre 300 et 350°C, en présence d'un ou plusieurs carbonates alcalins et/ou alcalino-terreux.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le chauffage est effectué à une température de 315°C.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la durée de décarboxylation est 20 minutes.

6. Procédé pour la préparation d'un combustible de synthèse et/ou de composants de synthèse pour combustibles selon la revendication 1, caractérisé en ce que la décarboxylation a lieu en l'absence d'eau, à une température comprise entre 350 et 550°C, pendant une durée comprise entre 10 et 30 minutes.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la durée de décarboxylation est 20 minutes.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la température de décarboxylation est 500°C.

9. Procédé pour la préparation d'un combustible de synthèse et/ou de composants de synthèse pour combustibles selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'estérification est effectuée avec des alcools ayant de 1 à 10 atomes de carbone, lesdits alcools étant utilisés en solution de H₂SO₄, à une concentration comprise entre 5 et 20% en poids.

10. Procédé pour la préparation d'un combustible de synthèse et/ou de composants de synthèse pour combustibles selon la revendication 1,

caractérisé en ce que l'estérification est effectuée avec des oléfines ayant entre 2 et 10 atomes de carbone.

11. Combustible de synthèse et/ou composant de synthèse pour combustibles, obtenus par le procédé des revendications précédentes.

12. Combustible obtenu par mélange d'une combustible de synthèse et/ou de composants de synthèse pour combustible, obtenus selon les revendications 1 à 10, avec un produit choisi parmi:

a) un distillat moyen de pétrole,

b) un distillat moyen provenant d'hydroliquéfaction de charbon,

c) un produit de pyrolyse de charbon, et en particulier un mélange de benzène, toluène et xylènes,

d) une huile combustible d'origine pétrolière,

e) un mélange d'hydrocarbures aromatiques,

ou
f) un mélange d'alcools aliphatiques en C₁—C₁₀.

Revendications pour l'Etat contractant: AT

1. Procédé pour la préparation d'un combustible de synthèse et/ou de composants de synthèse pour combustibles, à partir d'un mélange d'acides polycarboxyliques obtenu d'une façon quelconque, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de décarboxylation d'un mélange d'acides polycarboxyliques composé de:

carbone: de 42 à 70% en poids,
hydrogène: de 1,5 à 6% en poids, et
oxygène: de 14,0 à 52,7% en poids,

et ayant une masse moléculaire moyenne comprise entre 120 et 800 et une acidité comprise entre 5 et 18 mEq/g, et d'exposition du produit ainsi décarboxylé à une estérification par un ou plusieurs alcools ou par une ou plusieurs oléfines.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le mélange d'acides polycarboxyliques de départ a une acidité comprise entre 8 et 14 mEq/g.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de décarboxylation est effectuée par chauffage du mélange à décarboxyler en solution aqueuse, pendant une durée comprise entre 10 et 30 minutes, à une température comprise entre 300 et 350°C, en présence d'un ou plusieurs carbonates alcalins et/ou carbonates alcalino-terreux.

3. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le chauffage est effectué à une température de 315°C.

5. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la durée de décarboxylation est 20 minutes.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la décarboxylation est effectuée en l'absence d'eau, à une température comprise entre 350 et 550°C, pendant une durée comprise entre 10 et 30 minutes.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la durée de décarboxylation est 20 minutes.

8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la température de décarboxylation est 500°C.

9. Procédé selon la revendication 1, dans lequel

l'étape d'estérification est effectuée avec des alcools contenant de 1 à 10 atomes de carbone, lesdits alcools étant utilisés en solution de H_2SO_4 , à une concentration comprise entre 5 et 20% en poids.

10. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'estérification est effectuée avec des oléfines ayant entre 2 et 10 atomes de carbone.

11. Procédé pour la préparation d'un combustible, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de mélange d'un combustible de synthèse et/ou d'un composant de synthèse pour combustible, tel

qu'obtenu par le procédé de la revendication 1, avec un produit choisi parmi:

- a) des distillats moyens de pétrole,
- b) des distillats moyens provenant d'hydroliquéfaction de charbon,
- c) des produits de pyrolyse de charbon, plus particulièrement des mélanges de benzène, toluène et xylènes,
- d) des huiles combustibles d'origine pétrolière,
- e) des mélanges d'hydrocarbures aromatiques, et
- f) des mélanges d'alcools aliphatiques en C_1-C_{10} .

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

6