



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106590721 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(21)申请号 201610697074.4

(22)申请日 2007.07.12

(30)优先权数据

60/807358 2006.07.14 US

(62)分案原申请数据

200780033501.8 2007.07.12

(71)申请人 艾伯塔大学校董

地址 加拿大艾伯塔省

(72)发明人 D. 布雷斯勒

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 杨思捷

(51)Int. Cl.

C10G 3/00(2006.01)

C10L 1/04(2006.01)

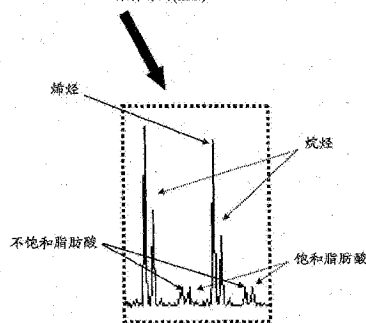
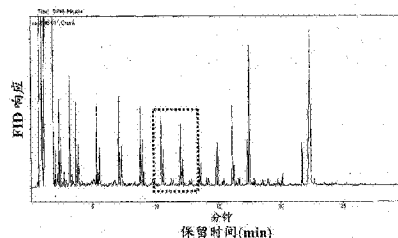
权利要求书1页 说明书19页 附图44页

(54)发明名称

制备燃料和溶剂的方法

(57)摘要

本申请涉及制备燃料和溶剂的方法。本发明描述了从脂肪酸资源制备燃料和溶剂的方法。本发明还公开了通过本文所述方法制备的燃料和溶剂。



1. 一种从脂肪酸资源制备燃料或溶剂的方法,所述方法包括:
  - a. 从脂肪酸资源分离一种或多种游离脂肪酸,其中所形成的游离脂肪酸组成具有大于90%重量的游离脂肪酸;和
  - b. 在脱羧催化剂不存在下的惰性气氛下加热步骤(a)产生的游离脂肪酸,以使所有或实质所有的游离脂肪酸转化成烷烃、烯烃或烷烃与烯烃的混合物,其中所述加热步骤在390℃至430℃的温度下进行以将芳族化合物的生成减到最少。
2. 权利要求1的方法,其中所述脂肪酸资源包括植物油、动物脂肪、废食用油、脂类、磷脂或甘油三酯。
3. 权利要求1的方法,其中所述步骤(a)包括(i)从植物油或动物脂肪分离一种或多种甘油三酯,和(ii)使甘油三酯水解产生游离的脂肪酸,及(iii)分离游离的脂肪酸。
4. 权利要求1的方法,其中所述游离脂肪酸包括饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸或其组合。
5. 权利要求1的方法,其中所述游离脂肪酸包括丁酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、 $\alpha$ -亚麻酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、亚油酸、花生四烯酸、油酸、芥酸、来自植物或动物源的天然衍生的脂肪酸或其组合。
6. 权利要求1的方法,其中所述脂肪酸资源在步骤(a)前进一步通过萃取或蒸馏纯化。
7. 权利要求1的方法,其中所述加热步骤在环境压力至2,000psi的压力进行两秒至12小时的时间。
8. 权利要求1的方法,其中所述加热步骤进行两秒至8小时。
9. 权利要求1的方法,其中所述惰性气氛包括氮气。
10. 权利要求1的方法,其中所述步骤(a)和/或(b)是连续的。

## 制备燃料和溶剂的方法

[0001] 本申请是申请号为200780033501.8母案的分案申请。该母案的申请日为2007年7月12日；发明名称为“制备燃料和溶剂的方法”。

[0002] 相关申请交叉引用

[0003] 本申请要求2006年7月14提交的美国临时申请60/807,358的优先权。此申请的所有教授全文通过引用结合到本文中。

### 背景技术

[0004] 开发可再生能源以及可再生和生物可降解工业品和消费品及材料的社会压力和经济压力日益增加。将天然原料催化转化成增值产品产生了其应用跨越传统经济部门的新的方法和技术。新的焦点集中在生物提炼上，可将生物提炼描述为通过加工成包含平台化学品、燃料和消费品的多种产品获得增值的农业和林业原料的加工。以前已深入研究了将牛油和其他有机油转化成生物柴油。此转化传统包括将甘油三酯酯基转移成三个甲酯化的脂肪酸和一个游离的甘油分子。所得“生物柴油”的化学、流变和燃烧性质也得到了广泛研究。遗憾的是，已表明这些甲酯基燃料比传统的石油基柴油燃料更易氧化，并且具有更低的热值。因此，传统的生物柴油必须与现有的柴油储料共混，也可能必须补加抗氧化剂，以延长储存期限，并避免在罐、燃料系统和过滤器中形成沉积物。

[0005] 如果甲酯化反应可被认为是清洁控制反应，则以前在工业中已利用的一种相对未成熟供选方法为热解。热解包括用热处理农业底物制备液体燃料产品。大多数文献报告利用粗的未加工农产品制备增值燃料。在文献中已报告了作为制备液体燃料机制热解的很多不同方法，这些方法落在包括迅速、快速和慢速热解的不同方案下。以前已研究了在这些不同方案下热解各种农产品，包括蓖麻油、松木、甜高粱和低芥酸菜子。根据使用条件，包括所用温度、停留时间和底物的纯度，产生的产物的平衡在蒸气、液体和残余固体(碳)之间变化。

[0006] 少数研究之一着眼于脂肪酸的热解，而不是甘油三酯或集中在脂肪酸盐热解的更多复杂底物。研究中使用的条件使得不产生均匀脱羧产物。而是产生烃分解产物的混合物，这种混合物还未由作者鉴定。通常，在高温和高压不包含其他相互作用官能团的羧酸的脱羧从文献很难了解。获得促进脂肪酸脱羧或较大较小烷烃和烯烃的裂化反应所需化学和方法的较佳基本理解可允许将来研发出新的燃料和溶剂技术。一方面，本文描述缺氧条件下质子化游离脂肪酸的热处理。此方法的性质确保有可能制备比传统生物燃料更高级别的燃料，又可能制备比热解更高产率的合乎需要的产物。

### 发明内容

[0007] 本发明描述了从脂肪酸资源制备燃料和溶剂的方法。本发明还公开了通过本文所述方法制备的燃料和溶剂。本文所述材料、方法和制品的优点部分在以下说明中阐述，或者可通过实施下述方面认识。通过在附加权利要求书中特别指出的要素及组合，将实现和获得以下所述的优势。应当了解，前述一般描述和以下详述两者仅为示例性和说明性，而非限

制性。

### 附图说明

- [0008] 结合到本说明书并组成本说明书一部分的附图说明了以下所述的数个方面。
- [0009] 图1显示 (a) 砂浴和吹洗系统和 (b) 微型反应器的示意图。
- [0010] 图2显示封闭微型反应器的示意图。
- [0011] 图3显示微型反应器吹洗系统的示意图。
- [0012] 图4显示砂浴系统。
- [0013] 图5显示Techne SBS-4砂浴的示意图。
- [0014] 图6显示测量反应器内温的改进的反应器的示意图。
- [0015] 图7显示测量反应器内压的改进的反应器的示意图。
- [0016] 图8显示液体分析的GC-FID温度分布。
- [0017] 图9显示气体分析的GC-TCD温度分布。
- [0018] 图10显示关于370°C、410°C和450°C控制器设定点温度的硬脂酸热解期间反应器内温作为时间的函数,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0019] 图11显示在350°C和500°C之间的温度30分钟反应时间后硬脂酸的戊烷可溶热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0020] 图12显示在400°C和550°C之间的温度5分钟反应时间后硬脂酸的戊烷可溶热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0021] 图13显示在500°C加热硬脂酸5分钟后生成的一般阶梯系列的鉴定(图12中的色谱图),其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0022] 图14显示通过运行外标校准的在500°C5分钟后硬脂酸的一般戊烷可溶热解产物,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0023] 图15为显示热解产物校准的外标试验的GC-FID色谱图,其中标准物为(1) 购得的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃混合物,和(2) 羧酸标准物。
- [0024] 图16为显示在400°C5分钟的热解产物在戊烷(第一萃取)和甲苯(第二萃取)中的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0025] 图17为显示在450°C5分钟的热解产物在戊烷(第一萃取)和甲苯(第二萃取)中的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0026] 图18为显示在450°C进行的1小时反应的在硬脂酸热解产物干燥和重新悬浮之前(a)和之后(b)的产物分布差异的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0027] 图19为显示萃取溶剂戊烷和内标溶液(在戊烷中的十九烷酸甲酯)的GC-FID色谱图。
- [0028] 图20为显示来自T=350°C和t=4和8小时分批反应的戊烷可溶硬脂酸热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0029] 图21为显示来自T=370°C和t=1-8小时分批反应的戊烷可溶硬脂酸热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0030] 图22为显示来自T=390°C和t=0.5-8小时分批反应的戊烷可溶硬脂酸热解产物

的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。

[0031] 图23为显示来自T=410℃和t=0.5-8小时分批反应的戊烷可溶硬脂酸热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。

[0032] 图24为显示来自T=430℃和t=0.5-8小时分批反应的戊烷可溶硬脂酸热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。

[0033] 图25为显示来自T=450℃和t=0.5-8小时分批反应的戊烷可溶硬脂酸热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。

[0034] 图26为显示来自T=500℃和t=0.5-4小时分批反应的戊烷可溶硬脂酸热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。

[0035] 图27显示作为温度和时间的函数的生成的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃的百分率。

[0036] 图28显示作为温度和时间的函数的生成的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烯烃的百分率。

[0037] 图29显示对于0.5小时反应的作为温度的函数的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃的摩尔产率。

[0038] 图30显示对于1小时反应的作为温度的函数的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃的摩尔产率。

[0039] 图31显示对于4小时反应的作为温度的函数的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃的摩尔产率。

[0040] 图32显示对于8小时反应的作为温度的函数的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃的摩尔产率。

[0041] 图33显示在T=390℃作为碳数和反应时间的函数的烷烃与烯烃的摩尔比率。

[0042] 图34显示在T=410℃作为碳数和反应时间的函数的烷烃与烯烃的摩尔比率。

[0043] 图35显示在T=430℃作为碳数和反应时间的函数的烷烃与烯烃的摩尔比率。

[0044] 图36显示在T=450℃作为碳数和反应时间的函数的烷烃与烯烃的摩尔比率。

[0045] 图37显示作为温度和时间的函数的C<sub>17</sub>的烷烃与烯烃的摩尔比率。

[0046] 图38显示根据GC-TCD分析来自410℃反应1小时的硬脂酸热解的一般气体组成。

[0047] 图39显示根据GC-TCD分析的甲烷(CH<sub>4</sub>)、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和空气标准物。

[0048] 图40显示作为温度的函数的1小时硬脂酸热解反应期间生成的气体产物的百分率,其中初始压力为大气压,并且反应在N<sub>2</sub>中进行。

[0049] 图41显示作为温度和时间的函数的硬脂酸热解期间生成的液体产物的百分率,其中初始压力为大气压,并且反应在N<sub>2</sub>中进行。

[0050] 图42显示作为温度的函数的1小时热解反应期间转化的初始硬脂酸进料的百分率,其中初始压力为大气压,并且反应在N<sub>2</sub>中进行。

[0051] 图43为显示在255℃反应4小时后硬脂酸热解产物的色谱图(GC-FID),其中初始压力为大气压,并且反应在N<sub>2</sub>中进行。

[0052] 图44为显示在255℃反应4小时后气态反应产物的色谱图(GC-TCD),其中初始压力为大气压,并且反应在N<sub>2</sub>中进行。

[0053] 图45为显示在410℃反应1小时后油酸热解产物的色谱图(GC-FID),其中初始压力为大气压,并且反应在N<sub>2</sub>中进行。

[0054] 图46显示在410℃反应1小时后油酸热解的主要产物。

[0055] 图47为显示来自410℃1小时后油酸热解的气体产物的重复色谱图(GC-TCD),其中初始压力为大气压,并且反应在N<sub>2</sub>中进行。

[0056] 图48为显示低芥酸菜子油水解产物的色谱图。

[0057] 图49为显示脱色精油(bleached fancy)水解产物的TLC-FID色谱图。

- [0058] 图50为显示油酸标准混合物的TLC-FID色谱图。
- [0059] 图51为显示用脱色精油水解产物增敏的油酸标准混合物(1:1体积比标准物:样品)的TLC-FID色谱图。
- [0060] 图52为显示用脱色精油水解产物增敏的油酸标准混合物(2:1体积比标准物:样品)的TLC-FID色谱图。
- [0061] 图53为显示来自410°C反应4小时的家禽脂肪(poultry tallow)热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0062] 图54为显示来自水萃取步骤后410°C反应4小时的家禽脂肪热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0063] 图55为显示来自410°C反应1小时的低芥酸菜子牛油热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0064] 图56为显示来自390°C反应1小时的脱色精油热解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0065] 图57为显示来自410°C反应1小时的溶于戊烷的脱色精油水解产物的GC-FID色谱图,其中反应在N<sub>2</sub>气氛中进行,并且初始在大气压力。
- [0066] 图58为显示在410°C反应1小时后脱色精油热解产物的衍生和非衍生样品的GC/MS谱图。
- [0067] 图59为显示在410°C反应1小时后的衍生的脱色精油热解产物的GC/MS谱图。
- [0068] 图60为显示在410°C反应1小时后的衍生的脱色精油热解产物的GC/MS谱图的放大区域。

### 具体实施方式

[0069] 在公开和描述本发明的材料、产品和/或方法之前,应了解,下述方面不限于具体的化合物、合成方法或用途,因而当然可以变化。还应了解,本文所用术语只为了描述具体方面,并不为限制性。

[0070] 在本说明书和以下权利要求书中引用了一些术语,这些术语被限定为具有以下含义:

[0071] 在本说明书中,除本文另外需要,应了解,词语“包括”或其变型例如“包含”或“含有”意味包括一个所述整体或步骤或多个整体或步骤的组,但不排除任何其他整体或步骤或多个整体或步骤的组。

[0072] 应注意到,如本说明书和附加权利要求书所用,单数形式“一”和“所述”包括复数个讨论对象,除非本文另外清楚地规定。因此,例如,对“油”的引用包括单一油或两种或多种油的混合物。

[0073] “任选”或“任选地”意味随后描述的事件或情况可发生或不发生,并且此描述包括事件或情况发生的事例和不发生的事例。

[0074] 本发明描述了从脂肪酸资源制备燃料和溶剂的方法。一方面,所述方法包括:

[0075] a. 从脂肪酸资源分离一种或多种脂肪酸;和

[0076] b. 使脂肪酸转化成一种或多种烷烃、烯烃或其混合物。

[0077] 本文所用术语“脂肪酸资源”为任何游离脂肪酸源或在随后处理时变成游离脂肪

酸的前体。例如,甘油三酯为游离脂肪酸的前体,在此甘油基水解产生游离脂肪酸。脂肪酸资源的实例包括但不限于植物油、动物脂肪、废食用油、脂类、磷脂、皂料或甘油三酯、甘油二酯或甘油单酯的其他源。在一个方面,植物油包括玉米油、棉子油、低芥酸菜子油、菜子油、橄榄油、棕榈油、花生油、野豆油(ground nut oil)、红花油、芝麻油、豆油、葵花油、藻油(algae oil)、扁桃仁油、杏仁油、摩洛哥坚果油(argan oil)、鳄梨油、山萘油、腰果油、蓖麻油、葡萄子油、榛子油、大麻子油、亚麻子油、芥子油、印度楝树油、棕榈仁油、南瓜子油、米糠油、核桃油、其组合。另一方面,动物脂肪包括鲸脂、鳕鱼肝油、印度酪脂、猪油、牛油、其衍生物(例如,混杂油脂(yellow grease)、用过的食用油等)或其组合。

[0078] 可设想在分离步骤(a)前进一步纯化脂肪酸资源。例如,可将脂肪酸资源蒸馏或萃取,以除去任何不合乎需要的杂质。或者,脂肪酸资源可原样使用并进行到分离步骤(a)。脂肪酸资源来源将决定是否需要预纯化步骤。

[0079] 分离步骤(a)包括从脂肪酸资源移除或分离一种或多种脂肪酸。在本领域已知分离和纯化脂肪酸的几种不同技术。例如,美国专利5,917,501公开了分离脂肪酸的方法。所述方法包括使包含磷脂、甘油三酯和甾醇的天然存在脂类混合物水解成双相产物,双相产物包括包含游离脂肪酸和甾醇的脂肪酸相和包含水、甘油和甘油磷酸酯的含水相。使含水相从脂肪酸相分离,并加热粗脂肪酸相,以使游离的甾醇转化成脂肪酸甾醇酯。从脂肪酸甾醇酯蒸馏出游离的脂肪酸,以得到不含胆甾醇和其他甾醇及磷化合物的纯化的脂肪酸。在其他方面,为了使脂肪酸资源中存在的脂肪酸前体水解产生相应的脂肪酸,使脂肪酸资源暴露于酸。例如,植物油富含甘油三酯,甘油三酯在酸水解时产生游离的脂肪酸和甘油。

[0080] 在分离步骤后,合乎需要制备纯或实质纯态的脂肪酸。本文所用短语“实质纯”被限定为大于90%重量脂肪酸含量。存在杂质可能不利影响燃料或溶剂的最终组成。例如,如果在步骤(b)前在脂肪酸中存在硫、氧或氮化合物,则在步骤(b)期间可能出现不合乎需要的产物性质结果,包括在燃烧或副反应期间高硫或高氮排放,例如生成不合乎需要的芳族化合物。

[0081] 脂肪酸的性质依脂肪酸资源而变。脂肪酸可以为饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸或其组合。脂肪酸的实例包括但不限于丁酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、 $\alpha$ -亚麻酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、亚油酸、花生四烯酸、油酸、芥酸、来自植物或动物源天然衍生的脂肪酸或其组合。可设想脂肪酸可为游离酸或其盐/酯。脂肪酸也可以为脂肪酸的混合物。

[0082] 第二步包括使脂肪酸转化成一种或多种烷烃、烯烃或其混合物。一般在转化步骤期间使脂肪酸脱羧和裂化,以产生 $\text{CO}_2$ 和烷烃或烯烃。烷烃或烯烃链的长度依脂肪酸和反应参数而变,这些将在以下详细讨论。通常,烷烃和烯烃为 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{20}$ 烃。例如,具有式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 的硬脂酸脱羧产生 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ 、较短烷烃和烯烃及 $\text{CO}_2$ 。

[0083] 在一个方面中,脂肪酸转化成烷烃和/或烯烃包括加热脂肪酸,以使所有或实质所有的脂肪酸转化成烷烃、烯烃或其混合物。加热步骤的温度可在不同参数之间变化。在一个方面,加热步骤的温度为 $220^\circ\text{C}$ 至 $650^\circ\text{C}$ , $300^\circ\text{C}$ 至 $650^\circ\text{C}$ , $350^\circ\text{C}$ 至 $650^\circ\text{C}$ , $350^\circ\text{C}$ 至 $600^\circ\text{C}$ 或 $250^\circ\text{C}$ 至 $500^\circ\text{C}$ 。要考虑的其他参数为加热步骤的时间和进行加热步骤所处的压力。压力可以为环境压力至 $2,000\text{psi}$ ,加热步骤的时间可以为数秒至12小时。在一个方面,加热步骤为2秒至8小时。另一方面,加热步骤在惰性气氛下进行,例如氮气或氩气。

[0084] 通过在脂肪酸转化成烷烃/烯烃期间改变反应条件,本领域的技术人员可制备用于燃料和溶剂的短或长链烷烃/烯烃。例如,在升高温度延长加热可制备用作燃料的短链烷烃/烯烃。或者,可通过减少加热时间和降低温度由本领域的技术人员制备长链烷烃/烯烃。如果制备短链烷烃或烯烃,可控制反应条件,以使这些产物为能够容易从反应器移除的气体(例如甲烷、丙烷、丁烷等)。

[0085] 另一方面,可用脱羧催化剂促进脂肪酸转化成烷烃或烯烃。根据脱羧催化剂的选择,催化剂可减少加热温度和时间。这在某些情况下合乎需要,特别是在要避免烷烃/烯烃降解或副反应(例如芳构化)时。脱羧催化剂的实例包括但不限于活化的氧化铝催化剂。

[0086] 步骤(a)和/或(b)可以间歇、半间歇或连续操作模式进行。例如,对于步骤(b),可使用利用未反应酸再循环的连续反应器系统,通过限制烷烃/烯烃在高温反应器中的时间和暴露提高合乎需要烷烃/烯烃的产率。可回收二氧化碳和小烃产物,并且气相烃用作反应器的燃料或其他应用。在使用连续反应器系统时,为了使产物产率和组成最高,可优化工艺条件,以使反应温度最低并且时间最少。由于能够为了优选碳链长度(长、短或中间)选择调节反应,这种技术具有对具体产物组增浓的能力。可从这些组回收、纯化并作为纯平台化学物质销售单独的化学物质。

[0087] 本文所述方法提供超过目前制备生物燃料技术的许多优点。如上所述,可用本文所述方法制备溶剂或类似于传统柴油燃料的燃料。所述方法利用可再生资源产生不含芳族化合物的非石油基可持续燃料源。生成的产物比目前使用的其他高温方法在化学上均匀得多。例如,本发明制备的燃料或溶剂实质不含芳族化合物,在此将“实质不含”限定为小于5%重量芳族化合物。也可设想在燃料或溶剂中不存在芳族化合物。预料本文所述方法比其他热解技术提供更高产率,并且产生比生物柴油更类似于柴油的燃料。产物没有生物柴油问题在于它们氧化稳定,并且具有类似于普通柴油的倾点。最后,与竞争、现有生物柴油技术比较,预料用本文所述方法的估算成本更低。具体地讲,所述方法不需要对工艺增加显著成本的产生烃的氢化步骤。

#### [0088] 实施例

[0089] 提出以下实施例为本领域的技术人员提供如何产生和评价本文所述和要求保护的物质、产品和方法的完全公开和说明,并且旨在为纯示例性,并不限制发明人认为是其发明的范围。虽然已努力保证与数字(例如量、温度等)有关的精确度,但应考虑一些误差和偏差。除非另外指明,份数为重量份,温度为°C或在环境温度,压力在或接近大气压。有许多反应条件的变化和组合,例如,组分浓度、所需溶剂、溶剂混合物、温度、压力和可用于优化产物纯度和从所述方法得到的产率的其他反应范围和条件。优化这些方法条件只需要合理和常规试验。

#### [0090] I. 材料和化学物质

[0091] 在表1中列出了在研究中使用的化学药品,不包括以下反应器原料在内。

[0092] 在这些试验中使用的原料包括:

[0093] (1) 硬脂酸(95%),购自Sigma(St.Louis,MO)

[0094] (2) 油酸,购自Sigma(St.Louis,MO)

[0095] (3) 家禽脂肪,购自Lomax Inc.(Montreal,Quebec)

[0096] (4) 脱色精油(BF)



[0097] (5) 混杂油脂 (YG)

[0098] (5) 低芥酸菜子油, 购自 Canadian Department Store。

[0099] 表2显示进料脂肪和油的脂肪酸组成。表3显示进料脂肪和油中饱和和不饱和脂肪酸的百分率。

[0100] II. 试试设备

[0101] 微型反应器和砂浴

[0102] 在用图1所示的流化砂浴加热的15ml间歇式微型反应器(也被称为反应器)中进行热解反应。试验装置由三个主要部分组成, 包括:

[0103] (1) 不锈钢微型反应器;

[0104] (2) 微型反应器吹洗系统; 和

[0105] (3) 用于加热的流化砂浴系统。

[0106] 间歇式微型反应器

[0107] 在这些试验中使用的15ml微型反应器用不锈钢(S.S.) Swagelok®配件和管构造。在图2中显示封闭微型反应器的示意图。微型反应器由底盖、中心管和具有1/4"开口的顶盖组成。将长度约15cm的不锈钢管(1/8")用异径接头连接到此开口, 针阀位于接近此管的末端(高于反应器顶部约13cm), 以便将反应器打开和关闭。同样将支架(在图中未显示)连接到此管, 以便能够将微型反应器连接到砂浴系统。

[0108] 更换反应器

[0109] 微型反应器使用到它们不能够在反应期间完全密封或卡住, 并且不能打开, 此时要将它们更换。一般微型反应器持续10-20次反应。

[0110] 微型反应器吹洗系统

[0111] 微型反应器设计允许连接到用于加压或吹洗的气瓶。在图3中显示在此工作中使用的微型反应器吹洗系统的示意图。压力通过读出P1并调节罐调节器来设定。微型反应器连接到吹洗系统, 并且V<sub>1</sub>、V<sub>2</sub>和微型反应器阀(在图中未显示)打开, 以允许氮气进入反应器。

[0112] 砂浴系统

[0113] 微型反应器在Techne Model SBS-4流化砂浴(Burlington, NJ)中加热。砂浴系统的主要部分在图4中突出显示, 包括砂浴、电动机和臂、气源和温度控制器。在图5中显示砂浴的示意图, 其尺寸在表4中提供。砂浴用氧化铝砂填充到低于顶部约1-2"。为了使砂流化, 将压缩空气吹入接近底部的浴中, 并通过多孔板, 用于使空气更均匀分布。在整个反应中用Techne TC-8D温度控制器(Burlington, NJ)保持砂浴处于恒温。砂浴的温度由位于接近砂浴中心的K-型热电偶测量。加热元件位于砂浴底部的多孔板之上。偏心轮连接到电动机和臂, 并用于反应期间搅拌微型反应器。

[0114] 用于检测内部反应条件的改进的反应器

[0115] 改进间歇式微型反应器, 以允许在反应进行期间测量反应器内的温度和压力。将1/16"K型热电偶(Aircom Industries, Edmonton, AB)插过反应器之一的顶部, 使得尖端位于高于反应器底部约1mm。热电偶如图6所示用Swagelok®配件连接到反应器装配管上。将热电偶连接到Digi-Sense Dual JTEK热电偶温度计(Cole-Parmer Instrument Company, Vernon Hills, IL), 以测量温度。图7显示用于测量压力的第二种改进型反应器。用Swagelok®配件将Swagelok®压力计(Swagelok, Edmonton, AB)连接到反应器装配管。

[0116] III. 试验步骤

[0117] 热解反应

[0118] 所有热解反应在微型反应器中进行。在装载反应器之前,将流化砂浴接通,并将温度控制器设定到具体反应所需的温度。调节进入反应器的气流,以便使砂流化足以形成直径1-2"的气泡,或刚好与砂浴顶部平齐。使砂浴加热,直到达到稳态温度至少15分钟,如在控制器上读取的稳定温度确定。根据设定温度,加热时间在1.5至2.5小时之间。随着砂浴加热,空气也加热和膨胀,并使流化的量和泡大小增加。为了保持泡大小恒定,在整个加热过程中手动调节气流。

[0119] 在反应之间,将微型反应器彻底用金属刷擦洗,用皂和水洗涤,用蒸馏水和洗涤丙酮清洗,以保证它们完全洁净,并且不含来自前面反应的剩余物。在微型反应器完全干燥后,将原料称入反应器。将防卡润滑剂施加到反应器盖上的车螺纹上,将反应器封闭并拧紧。将微型反应器连接到氮气吹洗系统,所有的阀全部打开,并用Swagelok Snoop®试验微型反应器的渗漏。如果检测到渗漏,从吹洗系统移除微型反应器,并重新拧紧。如果在重新拧紧数次后不能得到密封,则更换微型反应器。一旦微型反应器完全密封并且不渗漏,在重新关闭微型反应器阀和从吹洗系统断开之前吹洗三次(填充和排空)。

[0120] 一旦为反应准备好微型反应器,就将微型反应器连接到砂浴棒上,并下降到砂浴的中心。使微型反应器在棒上的位置保持不变,以便微型反应器总是在砂浴中接近相同位置。微型反应器定位成它们不接触任何砂浴的部分,并且完全浸没在砂中。将电动机接通,并在臂开始搅拌时开始反应计时。在反应完成时,从砂浴提升微型反应器,并立即在室温水桶中骤冷,以使反应终止。使反应器在通风橱中排放,以释放在反应期间生成的任何气态产物,并打开萃取,除非收集气体产物用于下述分析。

[0121] 为了测量反应器内温和内压,填充反应器并照常吹洗,然而使用下述改进的反应器装配。通过反应的前10分钟每30秒读数字式温度计一次,10-15分钟每分钟读一次,然后在30、45和60分钟各读数字式温度计一次记录温度。在整个试验及猝灭反应后记录压力,以确定由气态产物生成产生的压力的量。

[0122] 反应产物萃取

[0123] 用经内标增敏的10ml戊烷从微型反应器萃取反应产物,除非另外指明。十九烷酸甲酯用作内标,并用戊烷以约0.5或1mg/ml的浓度制备。用移液管将戊烷/内标混合物量入微型反应器并搅拌,以使微型反应器中的任何固体物质从微型反应器侧擦去并且裂开。约15分钟后,将液体萃取物转移到小样品瓶。所有产物储存在具有螺旋盖和Teflon®衬里的打兰(dram)瓶,并在4°C储存。

[0124] 选择十九烷酸作为内标是因为它的结构类似于起始化合物。在GC-FID上运行此标准物时,它得到尖锐清晰的峰,并且不与任何可能的热解产物重叠。

[0125] 气相色谱(GC)

[0126] 液体萃取物

[0127] 戊烷萃取物在装配有Varian 8200自动进样器(Palo Alto,CA)的Varian 3400气相色谱仪上分析,自动进样器与在320°C工作的火焰离子化检测器(FID)偶合。所有分析使用购自Rose Scientific(Mississauga,Ontario,CA)的RH1柱,注射体积保持恒定在1 $\mu$ l。温度分布显示于图8中。初始柱温设定在35°C,并以10°C/min的速率程序化升高到280°C。将柱

温保持在最终温度5.4分钟,总共29.9分钟运行时间。

[0128] 运行两种外标用于产物检验。这些外标为(1) C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃混合物(Fluka)和(2)用购自Sigma的羧酸室内制备的C<sub>3:0</sub>-C<sub>20:0</sub>羧酸混合物。这些内标在整个GC分析中运行,以说明峰的潜在迁移。

[0129] 气态样品

[0130] 为了从微型反应器收集气体样品进行分析,将具有隔片的1/4 Swagelok®管配件拧入用于将微型反应器连接到吹洗系统的配件。通过隔片插入玻璃注射器和针头,并将反应器阀打开。用注射器从反应器抽出4ml气体,并排入5ml真空容器(vacutainer)中。在各5ml真空容器中重复总共8ml气体产物。在耦合到设定在80℃的TCD(总组成检测器)的Hewlett Packard Series II 5890气相色谱仪上分析气体级分。将100μL样品人工注射到0.53μm I.D.的30m Agilent HP-plotq柱上。所用温度程序显示于图8中。也在下述条件在GC-FID上运行选择的气体样品。

[0131] 气相色谱-质谱(GC-MS)

[0132] 在阿尔伯塔大学化学系(University of Alberta's Chemistry Department),使用装配有HP5890Series II GC的Waters(以前为Micromass,Milford,MA) Trio 2000,对选择的样品进行初步GC-MS分析。所用温度分布与图8所示相同。

[0133] 反应程度

[0134] 为了确定反应程度,有必要将反应器中剩余的所有硬脂酸进料溶解。将氯仿用作萃取溶剂,因为硬脂酸在此溶剂中的溶解度比在戊烷中高。将反应产物用氯仿从微型反应器洗入圆底烧瓶,直到在反应器内没有剩余的产物。然后由旋转蒸发除去氯仿。在蒸发/干燥过程中可能损失一些挥发性产物,但由于只有硬脂酸将要被定量,这应当不会影响结果。将用内标增敏的30ml氯仿吸移到具有剩余产物的烧瓶中并回荡,直到全部产物溶解。根据硬脂酸在氯仿中的溶解度,30ml远足以溶解最大可能的硬脂酸产物(1克,如果没有反应发生)。将样品取出,并储存在4℃具有Teflon®衬里的打兰瓶中,直至分析。用没有热处理的萃取步骤进行对照。

[0135] 用重氮甲烷衍生

[0136] 在将室内制备的过量重氮甲烷加入到1打兰小瓶之前,将250μl等分试样加入到所述小瓶中,并在N<sub>2</sub>下完全干燥。在反应完全(即,不再形成泡)后,将样品再次用N<sub>2</sub>干燥,并在GC上分析前用已知体积的氯仿重新悬浮。

[0137] 液体和气体级分的百分率

[0138] 为了得到对液体产率的粗略估计,将反应器打开,将液体产物用Pasteur吸移管提取并称重。为了得到对气体产物质量的粗略估计,在排出气体之前和之后将反应器称重。这些反应用5.0g硬脂酸作为进料,而不使用一般的1.0g,以便能够容易地测量差异。

[0139] 水解反应

[0140] 在使粗的植物油热解之前,首先使它们水解。在与热解反应相同的微型反应器中进行小规模水解反应。对于1:2(重量)的油/脂与水,将约3克脂或油和6克蒸馏水加入到微型反应器。将反应器如前述密封,并用N<sub>2</sub>加压到3.48MPa(500PSI)。水解反应在250℃进行4小时。在反应器打开时,将它们放入热水的烧杯中,以使产物保持在液态,并用Pasteur吸移管转移到小玻璃样品瓶中。使脂肪层从甘油/水层分离,并吸移到单独的小玻璃瓶中。将样

品在4℃储存,直至热解或衍生反应。假定如果在样品中剩余水,则水解速率在此低温可以忽略。在本文中,将此脂肪或油层称为油或脂肪水解产物,以免将这些产物与热解后生成的产物(即热解物或热解油)混淆。

[0141] 进料的脂肪酸组成

[0142] 混杂油脂、脱色精油、家禽脂肪和低芥酸菜子油的脂肪酸组成通过用三氟化硼使样品衍生并在GC-FID上分析来测定。以下概述衍生方法,GC分析为上述标准脂肪酸规程。

[0143] 用三氟化硼衍生

[0144] 为了用三氟化硼衍生,将约30mg样品称入试管中,并加入5mL14%三氟化硼-甲醇/甲醇/己烷混合物(35:45:20 V:V:V)。将管紧紧密封,并在沸水中加热45分钟。在使管冷却后,加入4mL水和4mL己烷,并将管振摇1-2分钟。使各层分离,将己烷层用Pasteur吸移管提取,在4℃具有Teflon衬里的打兰瓶中储存,直至分析。

[0145] 用TLC-FID分析水解产物

[0146] 用FID检测器偶合的薄层色谱(TLC-FID)测定水解产物的组成。通过将约0.03g脂肪水解产物称入螺口小瓶,并加入5mL HPLC级己烷制备分析样品。用针头和注射器以0.2μL增量将特定体积的样品点在硅胶Chromarods-SIII上。然后将条放入包含己烷/乙醚/乙酸(80:20:1 V:V:V)混合物的展开槽中20分钟,并在120℃干燥10分钟。利用113kPa氢气压力,2000mL/min的空气流速和30s/条的扫描速度,用Iatroscan TH-10 (IARON-Laboratories Inc.,Tokyo,Japan)进行脂分析。参比标准分别包含25% (w/w)的油酸、单烯烃、二烯烃和三烯烃,得自Nu-Chek Prep Inc. (Elysian,MN)。

[0147] 用GC-FID分析水解产物

[0148] 为了测定未反应或未水解进料(如果有的话)的组成,用衍生化的样品进行GC-FID分析。通过四种不同的方法衍生脱色精油水解产物,这些方法只使特定基团甲基化,如表5中所列。用上述方法进行重氮甲烷衍生反应。另外三种方法以下讨论。

[0149] 用甲醇钠和甲醇HCL衍生

[0150] 利用相同的方法用甲醇钠和甲醇HCL进行衍生。将10-30mg油或脂肪样品称入具有50μL苯的试管底部,以使样品溶解。在将2mL甲醇钠或甲醇HCL加入到试管之前,使样品静置20-30分钟。然后在50℃水浴中(对于甲醇钠30分钟,对于甲醇HCL 50分钟)加热样品。在将100μL水和2mL己烷加入到试管之前使样品冷却。振摇试管并静置,同时形成有机层和含水层。将己烷(有机)层萃取并储存在4℃具有Teflon®衬里的小瓶中。

[0151] IV. 对于TECHNE SBS-4砂浴的反应器内温和内压

[0152] 在图10中显示代表在370、410和450℃加热微型反应器的温度分布。数据代表重复试验之间的平均,误差棒(不可见)代表这些试验之间的标准误差。反应器内物质的加热速率似乎相当快,因为反应器温度 $T_{\text{反应器}}$ 对于三个设定温度分别在3.5、3和4分钟内达到设定温度(从起始温度在时间0参照,并在图10上显示为虚线)的95%。如所预料地那样,在反应器落入砂浴后,控制器温度(实线)在所有三个温度下降。在370℃砂浴加热回升到370℃需要约6分钟,而在410℃需要5.5分钟。在450℃进行试验期间,砂浴加热回升到所述温度需要12-14分钟。

[0153] 在整个反应试验中检查压力计,然而装置由于搅拌使压力计难以读出。在370℃,反应试验之一在反应期间不产生加压,但第二试验产生1,034kPa (150PSI) 最大压力。在两

种情况下,压力计在猝灭反应后指示0压力。在450℃,在单独试验期间达到的最大压力为2,586kPa (375PSI) 和3,103kPa (450PSI)。在猝灭反应后,在反应器中有约689kPa (100PSI) 的压力。在410℃,试验之一在试验结束显示达到4482kPa (650PSI) 的极大增压。在猝灭反应后,反应器内的压力为689kPa (100PSI)。根据其他试验的结果,这似乎异常。在410℃的第二试验得到基于其他温度预料的结果。达到1379kPa (200PSI) 的最大压力,但在猝灭反应后压力计指示反应器内零压力。

[0154] V. 模型化合物工作

[0155] 初步热解研究

[0156] 用于初步热解反应的试验设置显示于表6中。所有反应在氮气中进行,并且初始在大气压力。刚好在猝灭反应后打开反应器,并将10ml戊烷加入产物,回荡,戊烷溶解的产物用吸移管提取到烧瓶中。在将等分试样转移到具有Teflon®衬里螺旋盖的样品小瓶之前,同样进行随后两个10ml萃取,总共3×10ml萃取。这一组试验不加入内标,但分析未反应的硬脂酸作为对照。液体萃取物在GC-FID上分析。所有温度的重复色谱(未示出)非常类似,表明反应试验间的良好一致性。

[0157] 图11和12显示产物分布实质随温度和时间变化。在350℃反应30分钟(图11)产生很小反应,如与其他试验相比缺乏峰和识别为原料硬脂酸的相对较大峰所示。这通过比较无热处理的硬脂酸在戊烷中的样品的保留时间确定。在400℃,不同的阶梯系列开始形成,而在450℃,这些阶梯系列继续扩大。在500℃,这些阶梯开始退化,产生在低保留时间杂乱的多个峰。5分钟反应的趋势同样明显,但在略高温。在400℃(图12),阶梯刚好正开始发展,并且在450℃和500℃两个温度大小增加。虽然阶梯在500℃仍然存在,但更多峰开始在小于5分钟的保留时间形成。在550℃,这些阶梯已完全退化,并产生与在500℃反应30分钟相似外观的分布。

[0158] 峰的识别

[0159] GC/MS分析

[0160] 通过质谱分析以下样品:(1)在500℃反应5分钟后的硬脂酸分解产物(色谱显示于图12中)和(2)在550℃反应5分钟后的硬脂酸分解产物(色谱显示于图12中)。用NIST(National Institute of Standards and Technology)(国家标准技术协会)质谱库进行检索,并确定最佳谱图匹配。结果显示,在500℃5分钟后形成四个系列或阶梯,包括烷烃系列、烯烃系列、羧酸系列和具有一个双键的不饱和羧酸系列。谱图表明,可能在烯烃中的双键在一个位置,在不饱和羧酸中在与羧基相对的末端位置,然而这不能由NMR(核磁共振)证明。这些阶梯显示于图13中。在550℃NIST检索的结果表明很多化合物可能为芳族。

[0161] 在GC-FID上使用外标检验产物

[0162] 图14显示在500℃反应5分钟后硬脂酸的分解产物的色谱。标记的化合物用与来自GC/MS的结果配合的外标检验。用相同条件在GC-FID上运行两种外标,包括(1)购自Fluka的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃的混合物,和(2)用购自Sigma的羧酸室内制备的羧酸的混合物。得到的色谱显示于图15中。在热解混合物中识别辛烷(C<sub>8</sub>)到十七烷(C<sub>17</sub>)的烷烃系列以及C<sub>7:0</sub>(庚酸)和C<sub>18:0</sub>(硬脂酸)之间的羧酸系列。

[0163] 使用甲苯利用第二萃取的热解

[0164] 在戊烷萃取后,在反应器中仍有一些物质。可能这种物质不溶于戊烷或已达到戊

烷的溶解度限度。换句话说讲,它用产物饱和,并且不能再溶解任何物质。硬脂酸只稍微溶于戊烷,因此可能在戊烷萃取后未反应的进料也存在于反应器中。为了确定在戊烷萃取后哪种类型产物仍在微型反应器中,对5分钟试验进行随后3x10ml甲苯萃取,并收集用于分析。选择的色谱图显示于图16和17中。图16显示甲苯萃取物只含起始硬脂酸化合物。在最大峰任一侧的较小峰为原料中的杂质(不用热处理通过运行对照确定),在小于10分钟保留时间的峰为甲苯中的杂质(通过GC运行甲苯确定)。反应器在甲苯萃取后似乎是空的,表明除了一些未反应的酸进料外,戊烷溶解了所有的反应产物。在450℃结果类似(色谱未示出)。在500℃产生更多产物,并且有很少未反应的进料。在这些条件,戊烷溶解了大部分反应器产物,包括所有未反应的进料,如甲苯级分中缺乏任何化合物所示。

[0165] 干燥样品对产物分布的影响

[0166] 对于物料衡算和定量,戊烷溶解产物的重量最容易通过在氮气下干燥样品,然后称重来测定。利用此方法的问题是很多反应产物挥发,并且有可能在干燥过程中蒸发。在研发萃取方法之前,有利确定是否在氮气下干燥影响产物分布。在450℃和500℃进行重复反应1小时。反应器用氮气吹洗,并且初始在大气压力。用10ml戊烷萃取反应产物,将两个4ml等分试样转移到小样品瓶。一个样品原样分析,另一个样品用氮气干燥,然后在分析前用4ml戊烷重新悬浮。图18显示在450℃干燥之前和之后的色谱图。产物的量和分布实质随干燥变化,尤其是较低保留的化合物。在500℃,在产物大部分为轻质和可能的芳族化合物时,干燥过程使大部分化合物蒸发。

[0167] 在不同时间和温度热解

[0168] 在不同的温度和时间进行多个反应。进行这些反应是看在较宽条件范围时间和温度对热解产物的影响以及修改萃取步骤。在350–500℃和1至6小时时间进行多个试验。从这些试验的结果有助于选择较大时间/温度试验所用的条件。

[0169] 时间和温度对硬脂酸的热解产物的影响

[0170] 根据初步试验的结果,有利研究在较宽范围温度和时间硬脂酸的热解产物,以确定在这些条件范围内生成有利产物。在此试验中,反应在350–500℃温度和0.5–8小时时间进行。为此研究选择的时间和温度基于初步结果,并在表7中列出。条件从温和(此时有很小反应发生)到更剧烈(此时有实质产物分解,并且此时在前面部分中讨论的阶梯系列已经退化)。生成有利产物在这些条件内。所有反应在氮气气氛中进行,并且微型反应器初始在大气压力。

[0171] 在不同时间和温度的产物分布

[0172] 对于这些反应加入已知浓度的十九烷酸甲酯作为内标。在本试验使用的GC条件,十九烷酸甲酯在约22.6分钟从柱中洗脱,如图19所示。图20–26显示来自表7所列条件进行反应的色谱图。这些色谱得到在不同条件产物分布的良好“瞬时测定分布”。由于萃取溶剂和萃取方法的性质,可能不是所有的硬脂酸(不易溶于戊烷)和十七烷(C<sub>17</sub>烷烃)(在室温为固体)溶于戊烷。这些峰可能被低估。就在不同条件生成的产物的类型而言,重复色谱(未示出)实质相同。来自此试验的结果证明了前面的结果。时间和温度两者均显示对产物分布具有实质影响。在350℃(图20),主要产物为十七烷(C<sub>17</sub>烷烃)。烷烃阶梯恰好开始在4小时形成,并且在8小时略微更大发展。也有一些剩余的原料,然而不能从峰面积的大小估计实际量,如前面解释。在不同条件未反应进料的量的分析在以后部分讨论。随着温度和时间增

加,阶梯系列的发展也很明显。在390℃和8小时、410℃和1、4和8小时及在430℃和0.5和1小时,这些阶梯似乎最大发展。在430℃,低保留化合物,可能是芳族化合物,有开始发展的迹象。在450℃4小时后和在500℃,阶梯系列已经退化。

#### [0173] C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃和烯烃的评价

[0174] 有利的主要产物为烷烃和烯烃。这些化合物形成热解产物中两个最显著的阶梯系列。C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃和烯烃在色谱上用GC/MS数据和外标识别。用峰面积相对于已知浓度的内标对产物混合物中各化合物的量半定量测定。可能在较温和反应条件低估十七烷(C<sub>17</sub>),如前面部分所述。虽然可能不完全精确,但数据仍最差提供产率的保守估计。图27和图28分别显示在不同温度和时间生成的C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃和烯烃的百分率。重要的是注意到,被定量的烯烃为直接先于烷烃峰的烯烃峰。如较前解释,自GC/MS的数据暗示那可能是1-烯烃,然而这还未由其他方法证实。自GC/MS的数据还暗示,在烷烃后的小峰(另一“阶梯”)也是在不同位置具有双键的烯烃。在首先分析数据时,这些峰被淡出。在分析前稀释GC小瓶,因为在分析更浓样品时C<sub>17</sub>峰使GC过载。图20-26代表自更浓样品(即,所有反应产物溶于10ml戊烷)的分析,然而用稀释的样品进行峰积分。由于对化合物定量的方法是相对于萃取来自反应器的产物期间加入的内标,因此应不影响结果。因此,在色谱中的烷烃后出现的小烯烃峰在此分析中不考虑,但将在以后简单讨论。数据代表重复试验的平均,误差棒代表两个试验之间的标准误差。查看图27和28,很明显与烯烃相比生成更多烷烃。同样,在更剧烈反应条件的误差棒小于已在其他结果中观察的较温和条件。

[0175] 在350、370、390和410℃,生成的烷烃和烯烃的量随时间增加。在430℃及以上温度,在C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>范围烷烃和烯烃的量开始随反应时间增加而减少。例如,在430℃4小时反应得到25.2% C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃和烯烃组合量,而在8小时反应后,此值降低到10.7%。在450℃且长于4小时的反应及500℃,生成C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>范围较少产物。C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃和烯烃的最大量在410℃4小时(32.7%)和8小时(32.1%)反应后及在390℃8小时(32.9%)后生成。

#### [0176] C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub>烃的裂化谱图

[0177] 来自谱图的数据提供产率的恰当评估,但也可用于研究裂化特性。摩尔选择性和烷烃与烯烃比两者均可给予裂化特性的良好理解。此部分将集中在烷烃的摩尔产率,而下一部分将着眼于摩尔比。将自GC积分的峰面积转化成C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>烷烃的摩尔产率。此数据显示于图29-32中。这些图代表重复试验的平均,误差棒代表这些试验之间的标准误差。为了清楚,图示的较低温度(350-390℃)具有开口数据点标志和虚线,而图示的较高温度(430-500℃)具有实心数据点标志和实线。图示的中间温度410℃具有x和较长虚线(见图例)。烷烃的裂化谱图很重要,因为烷烃是有利的主要产物。烯烃的裂化特性也很重要,在下一部分关于烷烃和烯烃的摩尔比提出。

[0178] 在图29-32中,在0.5、1、4和8小时各反应时间出现类似趋势,然而它们出现在不同温度。在最温和条件(低温,低时间)生成很少反应产物。例如,在350℃,产物直到4小时才开始生成。

#### [0179] 烷烃:烯烃比

[0180] 可用来自此试验的数据分析烷烃与烯烃的摩尔比,烃裂化中的一个重要参数。用峰面积计算烷烃:烯烃比。图33-36显示在不同反应温度作为碳数和时间的函数的烷烃与烯烃的摩尔比率。具有17个碳的链(十七烷/十七碳烯比)被排除在这些图之外,因为比率太

大,以致于难以看到 $C_8$ - $C_{16}$ 比变化。此比率单独讨论于下一部分。如前面部分,这些图代表重复试验的平均,误差棒代表这些试验之间的标准误差。此数据的误差一般小于产率的估计值。可能两个样品之间误差的高百分比是由于萃取方法和萃取的化合物的量。这可能影响萃取中化合物的量,但不可能影响烷烃与烯烃的比率,烷烃与烯烃的比率应独立于浓度。

[0181] 重要的是注意到,由于此数据代表只重复试验的平均,因此不能进行显著性检验。一般趋势基于曲线图,但是否所述任何差异具有真正统计学价值未知。对于此组试验,摩尔比几乎总是大于1,意味着比烯烃产生更多烷烃。回顾初始研究的结果(图11),很清楚在 $500^\circ\text{C}$ 的5分钟反应期间,烯烃以比烷烃更大的量产生。对于在 $450^\circ\text{C}$ 的0.5小时反应也很明显,但程度较小。当前试验的结果显示,摩尔比在仅数个条件小于1,最显著在 $450^\circ\text{C}$ 的4和8小时反应,并且只对于某些碳数,即 $C_{12}$ - $C_{14}$ 和 $C_{16}$ 。

[0182] 摩尔比经时间变化

[0183] 在图30-33中,趋势是在 $390^\circ\text{C}$ 和 $410^\circ\text{C}$ 摩尔比随时间增加。更高摩尔比表明相对于烯烃产生更多烷烃,或者烷烃优先于烯烃产生。例如,在 $390^\circ\text{C}$ , $C_8$ 的摩尔比从0.5小时后的 $1.69 \pm 0.07$ 增加到8小时后的 $5.55 \pm 0.09$ 。同样, $C_{16}$ 的摩尔比从0.5小时后的 $0.69 \pm 0.11$ 增加到8小时后的 $4.17 \pm 0.22$ 。对其之间的碳数观察到类似趋势。在 $430^\circ\text{C}$ ,一些化合物( $C_8$ 、 $C_{10}$ 、 $C_{11}$ 和 $C_{15}$ )显示随时间增加的摩尔比,然而其他化合物( $C_9$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{14}$ 和 $C_{16}$ )显示在4小时和8小时反应之间摩尔比减小。在 $450^\circ\text{C}$ ,看起来似乎摩尔比开始在1小时和4小时反应之间更早减小。概括地讲,摩尔比在0.5-8小时随时间增加,直到较长反应时间导致摩尔比减小的某一温度。

[0184] 摩尔比随温度的变化

[0185] 温度在 $390^\circ\text{C}$ 至 $430^\circ\text{C}$ 的温度不象时间那样对摩尔比有太大的影响。在各反应时间,似乎在某一温度有最大比,并且随着反应时间增加,出现最大比的温度降低。例如,对于0.5分钟反应,最大比似乎在 $410^\circ\text{C}$ 或 $430^\circ\text{C}$ ,而对于8小时反应,最大比出现在 $370^\circ\text{C}$ 或 $390^\circ\text{C}$ 左右的更低温度。

[0186] 时间和温度影响

[0187] 虽然未进行统计学分析,但很清楚温度和ación均影响摩尔比。最温和的条件(低温和时间)导致相对较低摩尔比,最剧烈的条件也是如此(最长时间和最高温度)。最佳比在这两个极限之间的某处。在试验条件,8小时反应的最大比出现在 $370^\circ\text{C}$ 。在 $350^\circ\text{C}$ 的8小时反应确实产生略低摩尔比,然而由于反应不在长于8小时的时间进行,可能在 $350^\circ\text{C}$ 或 $370^\circ\text{C}$ 长于此时间的反应能够产生更高摩尔比。

[0188] 摩尔比随碳数的变化

[0189] 要考虑的另一个变量是烷烃和烯烃链具有的碳数。对此分析研究 $C_8$ - $C_{16}$ 碳。除了在更高温度( $430^\circ\text{C}$ 及以上温度) $C_8$ 和 $C_9$ 的摩尔比相对于其他化合物降得更低外,各化合物相互的摩尔比分布似乎在不同时间和温度一致。对于大多数温度, $C_8$ - $C_{11}$ 和 $C_{15}$ 比 $C_{12}$ - $C_{14}$ 和 $C_{16}$ 具有更大摩尔比。显然 $C_{15}$ 具有最高摩尔比,而 $C_{16}$ 具有最低摩尔比。例如,在 $410^\circ\text{C}$ 1小时反应对于 $C_{15}$ 产生 $4.75 \pm 0.06$ 的摩尔比,对于 $C_{16}$ 只产生 $1.20 \pm 1.16$ 的摩尔比。在 $390^\circ\text{C}$ 8小时反应对于 $C_{15}$ 产生 $8.86 \pm 0.07$ 的摩尔比,而对于 $C_{16}$ 产生 $4.17 \pm 0.02$ 的摩尔比。

[0190]  $C_{17}$ 的摩尔比

[0191] 图37显示 $C_{17}$ 或十七烷与十七碳烯的摩尔比。已确定十七烷为主要反应产物,并且



有很少的十七碳烯。此摩尔比,  $C_{17}$  实质比  $C_8-C_{16}$  更高, 反映了这一点。在  $C_8-C_{16}$  范围,  $C_{15}$  具有最高摩尔比。在  $390^\circ\text{C}$  8 小时反应后的摩尔比为  $8.86 \pm 0.07$ 。相比之下, 在相同条件对于  $C_{17}$  的摩尔比为  $39.0 \pm 0.71$ 。同样, 由于不进行长于 8 小时的反应, 可能最大摩尔比位于试验条件外。对于  $C_{17}$  的最大摩尔比为  $43.53 \pm 3.59$ , 出现在  $410^\circ\text{C}$  8 小时反应。数据表明  $C_{17}$  遵循与  $C_8-C_{16}$  烃一样的趋势。例如, 在  $390-430^\circ\text{C}$ , 摩尔比随时间增加, 但在较高温度, 如  $450^\circ\text{C}$ , 较长时间 (4 小时和 8 小时) 导致降低的比率。在  $500^\circ\text{C}$ , 试验的所有时间的比率全部很低。

[0192] 轻质产物 (气体级分) 分析

[0193] 组成

[0194] 在图 38 中提供显示在 GC-TCD 上分析的气体级分组成的一般色谱。甲烷 ( $\text{CH}_4$ )、二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ ) 和室内空气标准物同样分析并显示于图 39 中。由于检测器的灵敏度,  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  被检测为单峰。这意味着在色谱图中的第一峰可为  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、空气或这三种物质的任何组合。为简单起见, 将此称为“ $\text{N}_2/\text{O}_2$  峰”。来自样品的峰保留时间 (图 37) 与来自标准的峰保留时间 (图 38) 比较, 显然气态级分包含“ $\text{N}_2/\text{O}_2$ ”、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ 。大部分  $\text{N}_2/\text{O}_2$  峰可能归于反应器内的  $\text{N}_2$  气体和来自样品真空容器或注射器的少量空气。在  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  标准物中存有少量空气 (图 39), 表明少量空气可能正通过注射器进入 GC。在较后保留时间也有两组较小峰, 这些似乎在双峰中。这些峰可能为轻烃气体, 如乙烷和丙烷, 然而这未分析证明。多次分析气态级分, 在  $390^\circ\text{C}$  和  $410^\circ\text{C}$  的 1 小时反应及在  $500^\circ\text{C}$  的 30 分钟反应后的级分得到的组成均得到类似结果。

[0195] 进料的百分率

[0196] 图 40 显示在 1 小时反应期间在不同温度生成的气体的百分率。对于此试验, 反应用约 5.0g 的硬脂酸进料进行, 而不是通常的 1.0g。使用更多原料, 使得可在实验室可用的天平上通过在排气之前和之后称量反应器重量测量气体的重量差。图 40 显示随着温度增加, 生成的气体产物的量同样增加。在  $370^\circ\text{C}$  只生成 0.50% 重量气体, 但在  $430^\circ\text{C}$  生成平均 7.89% 重量气体产物。反应在  $450^\circ\text{C}$  进行, 然而, 由于利用非常多进料, 压力积累过高, 以致于反应器的两个渗漏, 两个反应器在排放期间喷涌出油, 尽管使样品冷却过夜, 并且排气阀缓慢转动。由于这导致油损失, 因此不能得到精确数据。此曲线图的形状表明, 在所试验的温度范围, 气体的生成与温度不为线性关系。

[0197] 液体产率估计

[0198] 为了得到对液体产率的粗略估计, 液体产物用 Pasteur 吸移管从反应器提取 (不加溶剂) 并称重。结果显示于图 41 中。在  $390^\circ\text{C}$ , 在反应器中没有液体产物。产物由白棕色粉末组成。在  $410^\circ\text{C}$ , 在 1 小时反应后, 三个试验 (数据未示出) 同样没有得到液体产物, 然而另外三个试验得到 58-71% 液体产物。

[0199] 反应程度

[0200] 一般脂肪酸不在 GC 上产生尖锐峰。它们有在柱上扩展的倾向, 产生难以定量的宽“鱼翅”峰。因此, 在 GC 分析前, 首先使脂肪酸衍生成甲酯。为了避免其他样品产物的结构变化, 在分析前不使样品衍生。因此, 基于非衍生样品的未反应进料的定量可能不是精确的。另外用戊烷作为主要萃取溶剂, 此溶剂不是溶解脂肪酸的最佳选择。硬脂酸峰可能不完全代表未反应物质的实际量。图 42 显示在反应期间硬脂酸进料转化成产物的百分率 (即 100% 未反应的硬脂酸)。数据代表四个试验的平均。如所预料地那样, 随着温度增加, 有更多进料转化。在最低温度  $350^\circ\text{C}$ , 只有 31.70% 硬脂酸转化。在最高温度  $450^\circ\text{C}$ , 将近 95% 产物转化。

同样值得注意的是,在较高温度,误差棒比在较低温度小得多。这可能是由于反应产物的性质和萃取方法。在产物大部分为固体的较低温度,它粘到反应器上,并且难以萃取。尽管在萃取期间搅拌此物质,也更可能一些化合物未溶于戊烷。在较高温度,当反应产物为液体时,它们容易溶入戊烷中。

#### [0201] 最低裂化温度

[0202] 为了确定脱羧发生所在的最低温度,进行4小时反应,反应在350℃开始并且从其降低。在255℃的重复试验仍显示C<sub>17</sub>峰(图43)。分析从此反应取的气体样品显示极小但明显的CO<sub>2</sub>峰,如图44所示。

#### [0203] 油酸热解

[0204] 看出是否不饱和脂肪酸的裂化特性与饱和脂肪酸不同是有利的。利用标准反应和萃取方法在410℃使油酸(在9-位具有顺式双键的游离脂肪酸)热解1小时。GC-FID色谱显示于图45中。利用GC-FID色谱并将它们与外部烷烃和脂肪酸混合物及GC/MS比较识别主要产物。不同化合物的量半定量测定,并显示于图46中。此曲线图显示四个试验的平均,误差棒代表标准误差。图46显示由油酸在410℃热裂化1小时后得到的主要反应产物。生成的最大量的产物为8-十七碳烯。两个棒显示8-十七碳烯,可能是由于构象差异。这表明脱羧可能为油酸热裂化的初始步骤。油酸和硬脂酸裂化之间最值得注意的差异是在较高碳数缺乏显著的烷烃/烯烃阶梯系列。此阶梯在较低碳数C<sub>9</sub>和更低碳数明显,图46显示庚烷/庚烯、辛烷/辛烯和壬烷/壬烯在生成的主要反应产物之中。这与在脱羧链的双键处裂化一致。同样有意义的是注意分别存在 $11.31 \pm 0.52$ 和 $18.41 \pm 1.01$ mg/g进料浓度的壬酸和癸酸。

[0205] 在图46中识别的产物之和只代表生成的总产物的18.4%(包括气体产物)。见色谱图(图45),显然有一些较小峰。由GC/MS分析这些峰表明,数个峰可能为环状组分,如具有连接的不同甲基和乙基的环戊烷和环己烷。

[0206] 同样从油酸热解收集气体样品。在图47中显示来自GC-TCD分析的重复色谱。结果类似于在油酸热解期间生成的气体产物。结果显示N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>大峰、CH<sub>4</sub>(甲烷)小峰及CO<sub>2</sub>(二氧化碳)峰。

#### [0207] VI. 纯油和脂肪的水解和热解

##### [0208] 水解产物分析

##### [0209] TLC-FID分析

[0210] 图48-52显示来自水解产物级分的TLC-FID分析的选择色谱图。图49显示脱色精油水解产物的色谱图,图48显示低芥酸菜子油水解产物的色谱图。显然产生单峰,可能表示只存在一个类型或一类脂。重复色谱(未示出)显示同样结果。由于条件剧烈且单峰明显,很可能所有的TAG转化成FFAs。为了证明这一点,通过用相同方法分析油酸TAG、DAG、MAG和FFA的标准混合物测定不同类型脂类的保留时间。这些结果显示于图50中。色谱棒分析应使得FID检测器向下扫描该棒。这意味着在色谱图上出现的第一峰(最低扫描时间)为在TLC期间在棒之上移动最远的峰。在此情况下,应首先出现TAG级分,随后是FFA、DAG,然后是MAG。将此在标准曲线上标出,并在其他研究中检验数次。DAG峰和MAG峰明显,然而在TAG峰和FFA峰之间没有大的分离。显然有两个分离峰,并且TAG峰大于FFA峰。在重复样品中显示同样趋势。比较来自样品和标准物的单峰,显然单峰与TAG峰和FFA峰对准,然而由于分离较差,不能结论性地称样品包含接近100%FFA。

[0211] 由于结果显示没有中间DAG或MAG,唯一的其他可能性是峰代表未反应的甘油三酯。为了证明单峰确实代表FFA,关于色谱棒对样品作图,然后用标准增敏。图51和52显示在用标准物使样品增敏时,FFA峰的高度相对于甘油三酯峰的高度增加。在图51中,关于色谱棒上对等体积的样品和标准物作图。同样没有良好分离,然而,它确实看起来象有两个峰,并且第二个峰太大,以致于几乎完全覆盖第一峰。这表明来自样品的单峰自身加到标准物的第二FFA峰。图52显示利用标准物以2:1体积比标准物/样品绘制的标准。在此情况下,在TAG峰和FFA峰之间有较好的分离,并且峰似乎在大小上接近相等。将此与标准色谱图比较,在TAG峰明显大于FFA峰时,显然单峰自身加到来自标准的第二FFA峰。这表明低芥酸菜子油和脱色精油水解产物几乎完全由FFA组成。假定家禽脂肪和混杂油脂的水解产物也主要由FFA组成。虽然没有对这些水解产物进行脂分析,但所有四种油和脂肪的热解级分的分析似乎相似。

[0212] GC-FID分析

[0213] 开始按照标准方法,将来自家禽脂肪的水解产物在410℃热解4小时。然后在GC-FID上分析萃取物。色谱图显示于图53和54中。低芥酸菜子油和牛脂的两个级别(脱色精油(BF)和混杂油脂(YG))在410℃热解,但热解1小时(图55)。脱色精油水解产物也在390℃热解1小时。来自这些反应色谱图显示于图55和56中。注意样品以不同的浓度制备。查看附图,烷烃/烯烃阶梯显著。

[0214] 色谱图显示在这些阶梯之间有许多化合物。纯油和脂肪的色谱图不象来自硬脂酸热解的色谱图干净。水解产物的大量分析表明原料主要包含游离脂肪酸。没有可产生图56所示峰的大量污染物的迹象。为了证实这一点,将水解产物溶于戊烷,并在GC-FID上运行(图57)。产生围绕在保留时间的大峰。由于沿着基线扩展,可能这个峰由脂肪酸的混合物组成。没有其他峰是明显的。要看是否热解产物中的化合物为水溶性污染物,对热解油进行简单的水萃取。在用水洗涤后,将有机样品分离并重新在GC-FID上分析(图57)。图非常类似,表明水萃取对萃取产物有很小的作用。这些简单试验显示,峰为有机性质,并且可能为热解反应的结果。可能峰为未反应的进料或低碳数游离脂肪酸。由于这些有在基线上扩展的倾向,因此它们难以分离并产生不良的基线。其次,油酸分析的结果显示,不饱和和游离脂肪酸的热解可导致大量环状化合物生成。

[0215] 在用重氮甲烷衍生后的GC/MS分析

[0216] 由于前面提到的未衍生脂肪酸不在GC柱和在此工作中用于分析烃产物的条件产生干净的尖峰,并且由于它们在柱上扩展,因此它们可能重叠其他化合物。由于在衍生过程中改变产物分布的潜在危险,也由于硬脂酸进料在脂肪酸和烃清楚分离时产生相对干净的色谱,产物未按常规衍生。对衍生这些产物的优点是得到更精确的脂肪酸含量估计。为了估计未反应进料,如前所述采用此方法,然而在这些情况下考虑烃用于分析。由于来自纯脂肪和油的热解产物包含很多未识别的化合物,因此有利在GC/MS上对它们进行分析。为了试图纯化样品并估计沿基线扩展的脂肪酸,首先用重氮甲烷衍生脱色精油热解油(不用干燥),并由GC/MS分析。同样运行未衍生化的样品,以确定运行衍生化样品而没有干燥步骤的任何影响。这些色谱图显示于图58-60中。

[0217] 在整个本申请中引用了不同的公布。为了更充分地描述本文所述的化合物、组成和方法,这些公布的全部公开内容通过引用结合到本申请中。

表1. 研究中使用的化学药品的清单.

名称	分类编号	制造商	供应商
戊烷 (HPLC 级)	P399-4	Fisher Chemicals	Fisher Scientific (Fair Lawn, NJ)
甲苯 (HPLC 级)	T290-4	Fisher Chemicals	Fisher Scientific (Fair Lawn, NJ)
十九烷酸甲酯 (min 98%, GC)	N5377	Sigma	Sigma-Aldrich Co. St. Louis, MO
烷烃标准溶液 C <sub>8</sub> -C <sub>20</sub>	04070	Fluka	Sigma-Aldrich Co. St. Louis, MO
羧酸标准(GC)溶液	N/A	Sigma	Sigma-Aldrich Co. St. Louis, MO
氧化铝, 干燥剂 H-152 级	A-2935	Sigma	Sigma-Aldrich Co. St. Louis, MO
压缩氮气 P.P.4.8	N/A	Praxair	Praxair, Edmonton, AB
氯仿, HPLC 级	C606-4	Fisher Chemicals	Fisher Scientific (Fair Lawn, NJ)
己烷, HPLC 级	H302-4	Fisher Chemicals	Fisher Scientific (Fair Lawn, NJ)
冰乙酸 ACS 试剂级	A-0808	Sigma	Sigma-Aldrich Co. St. Louis, MO
TLC 标准, 油酸、单烯烃、 二烯烃和三烯烃各 25%(w/w)	-	Nu-Chek Prep Inc.	Elysian, MN
乙醚		Fisher Chemicals	Fisher Scientific (Fair Lawn, NJ)

表2. 进料脂肪和油的脂肪酸组成

进料	脂肪酸(%)										
	C14:0	C16:0	C16:1顺式	C17:0	C18:0	C18:1反式	C18:1顺式	C18:2	C20:0	C18:3	C22:0
脱色精油	2.56	24.98	3.13	1.05	16.52	2.61	37.82	5.87	0.18	0.61	-
混杂油脂	1.14	15.39	2.45	0.36	7.45	4.43	46.19	15.48	0.30	2.26	0.18
低芥酸菜子油	0.07	5.10	0.29	0.06	2.21	-	63.63	17.33	0.62	6.91	0.30
家禽脂肪	0.76	22.54	7.25	0.14	5.67	0.68	43.92	14.66	0.10	1.16	0.03

表3. 进料脂肪和油中饱和和不饱和脂肪酸的百分率

进料	饱和物质 (%)	单不饱和物质 (%)	多不饱和物质 (%)
脱色精油	46.22	44.76	7.24
混杂油脂	25.37	54.18	18.43
低芥酸菜子油	8.62	65.55	24.57
家禽脂肪	29.62	52.55	16.95

表4. 砂浴规格

Techne SBS-4 砂浴规格	
总尺寸(直径×高度), in	13.2×18.2
工作体积(直径×高度), in	7.0×5.5
温度, °C	50-600
温度稳定性@50°C, TC-8D	±0.3°C
空气压力, PSI	3
空气流速 CFM	3
介质重量, lbs	19.8

表5. 由不同衍生化合物甲基化的基团

衍生化合物	甲基化化合物的类型
三氯化硼	• TAG, DAG, MAG, FFA
重氮甲烷	• FFA
甲醇钠	• TAG, DAG, MAG, FFA
甲醇 HCL	• TAG, DAG, MAG

表6. 初步热解反应所用的试验条件。X表示反应在规定条件进行。

时间(min)	温度(°C)				
	350	400	450	500	550
30	XX	XX	XX	XX	-
5	-	XX	XX	XX	XX

表7. 硬脂酸热解的试验条件。X表示进行的反应

时间(小时)	温度(°C)						
	350	370	390	410	430	450	500
0.5	-	-	XX	XX	XX	XX	XX
1	-	XX	XX	XX	XX	XX	XX
4	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
8	XX	XX	XX	XX	XX	XX	-

[0218] 可对本文所述的材料、方法和产品作出各种改进和变化。通过研究说明书和实践本文公开的材料、方法和产品, 本文所述的材料、方法和产品的其他方面将显而易见。说明书和实施例应认作为示例。

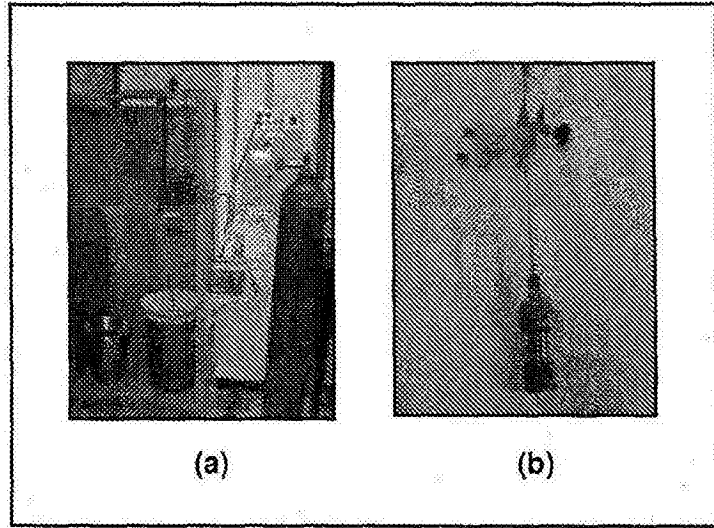


图1

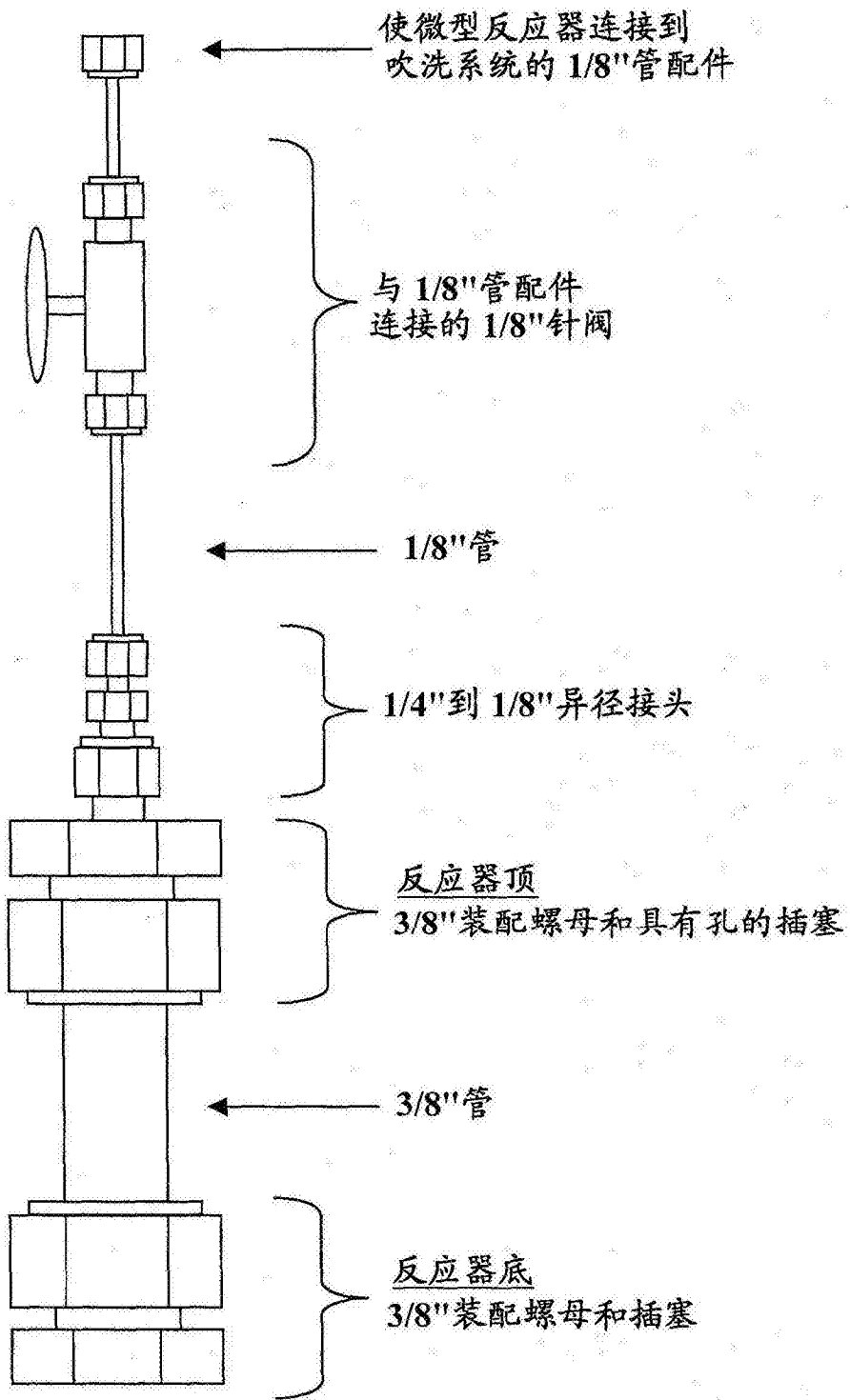


图2

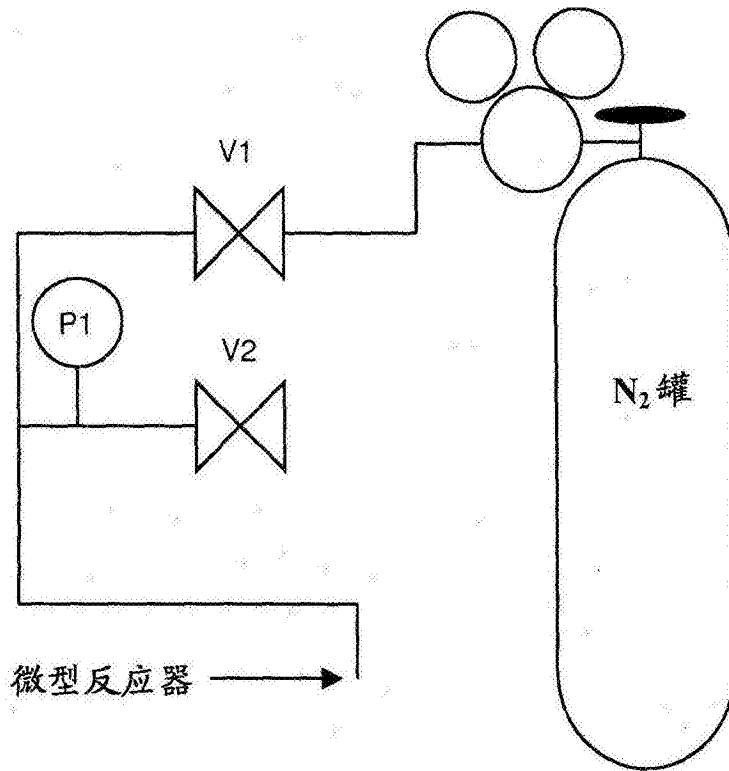


图3

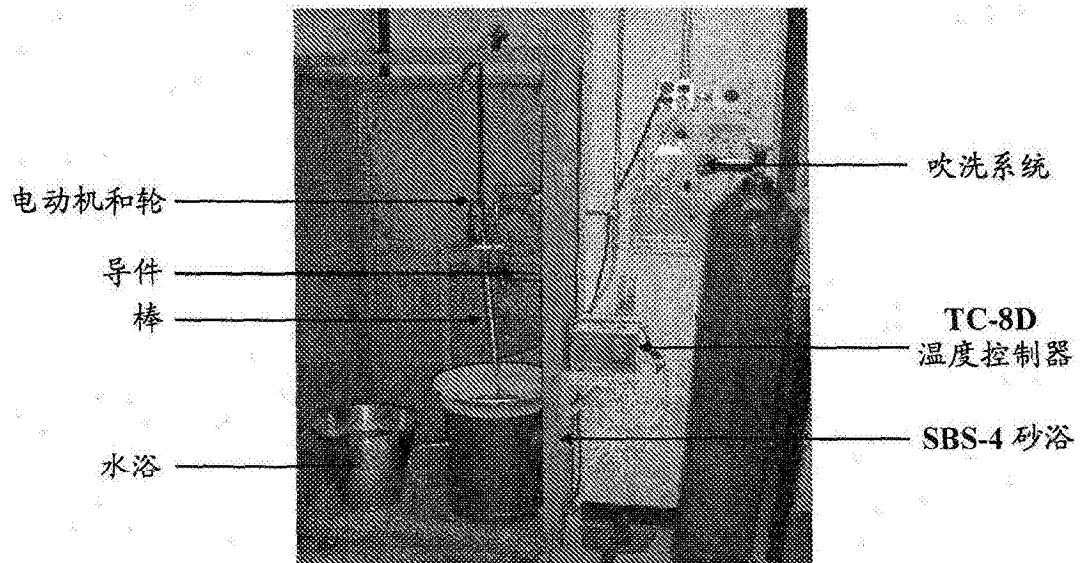


图4



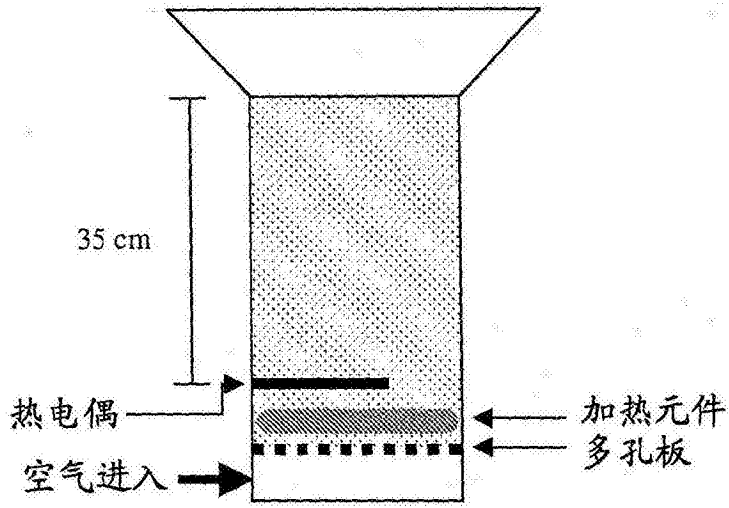


图5

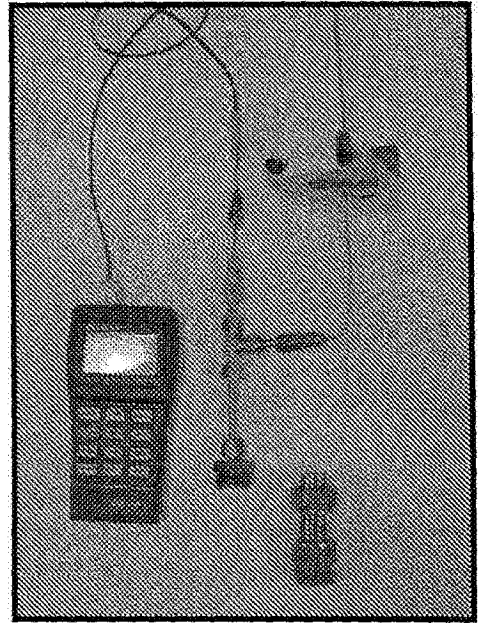


图6

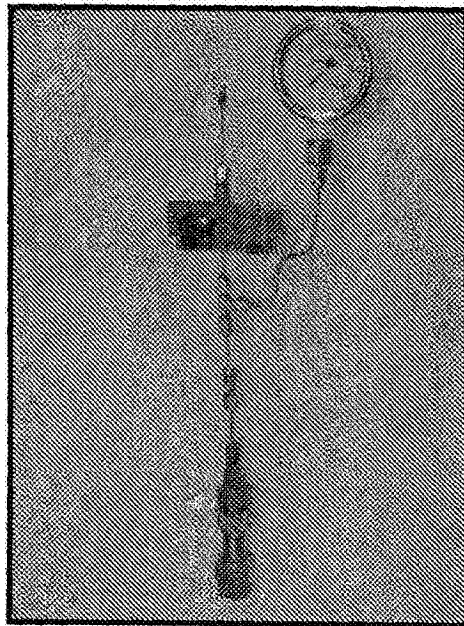


图7

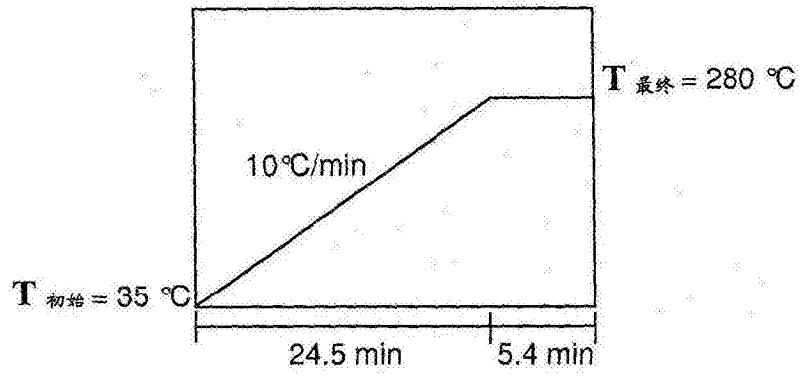


图8

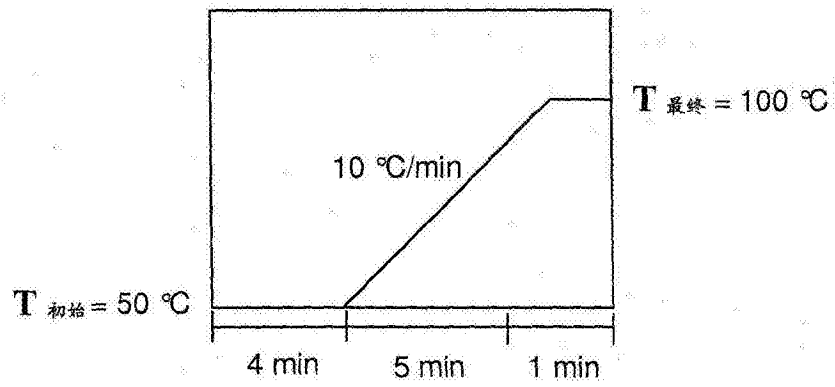


图9

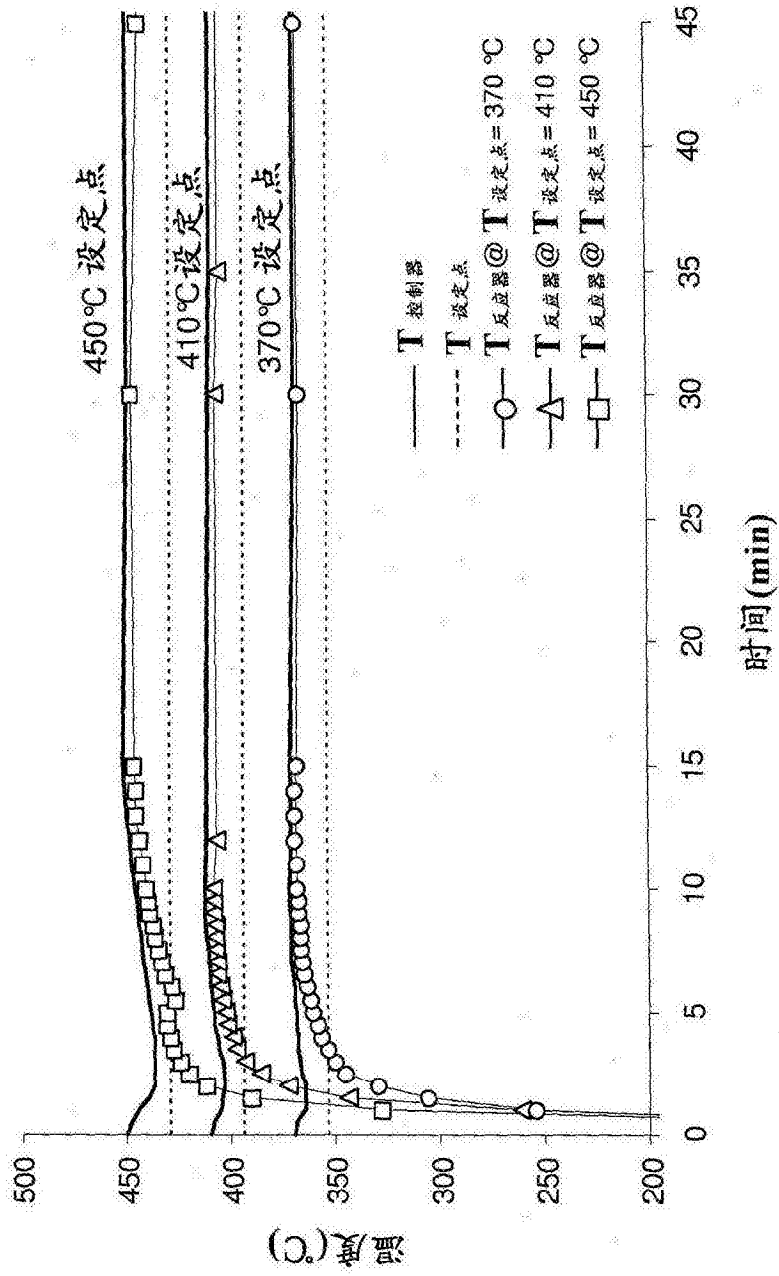


图10

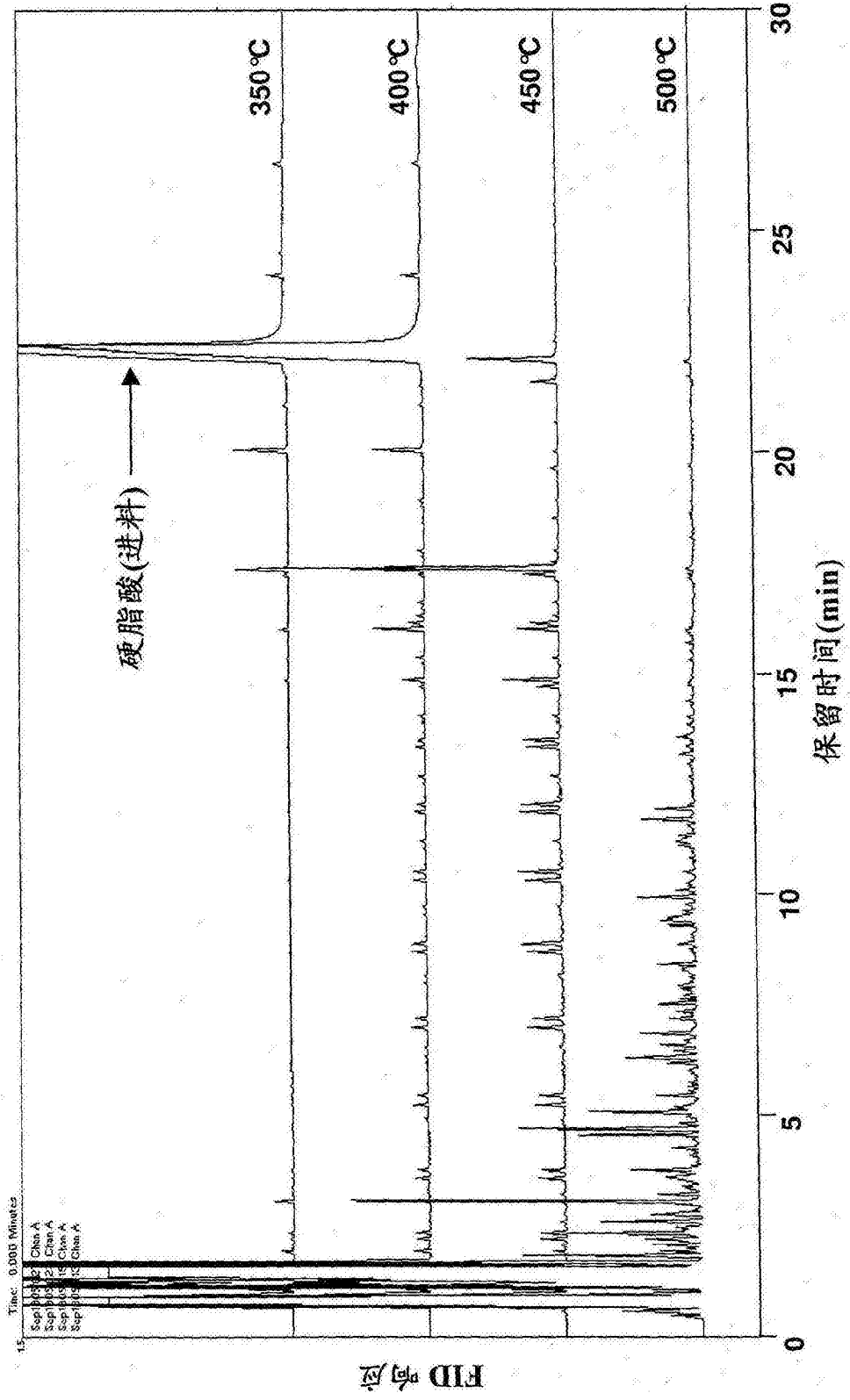


图11

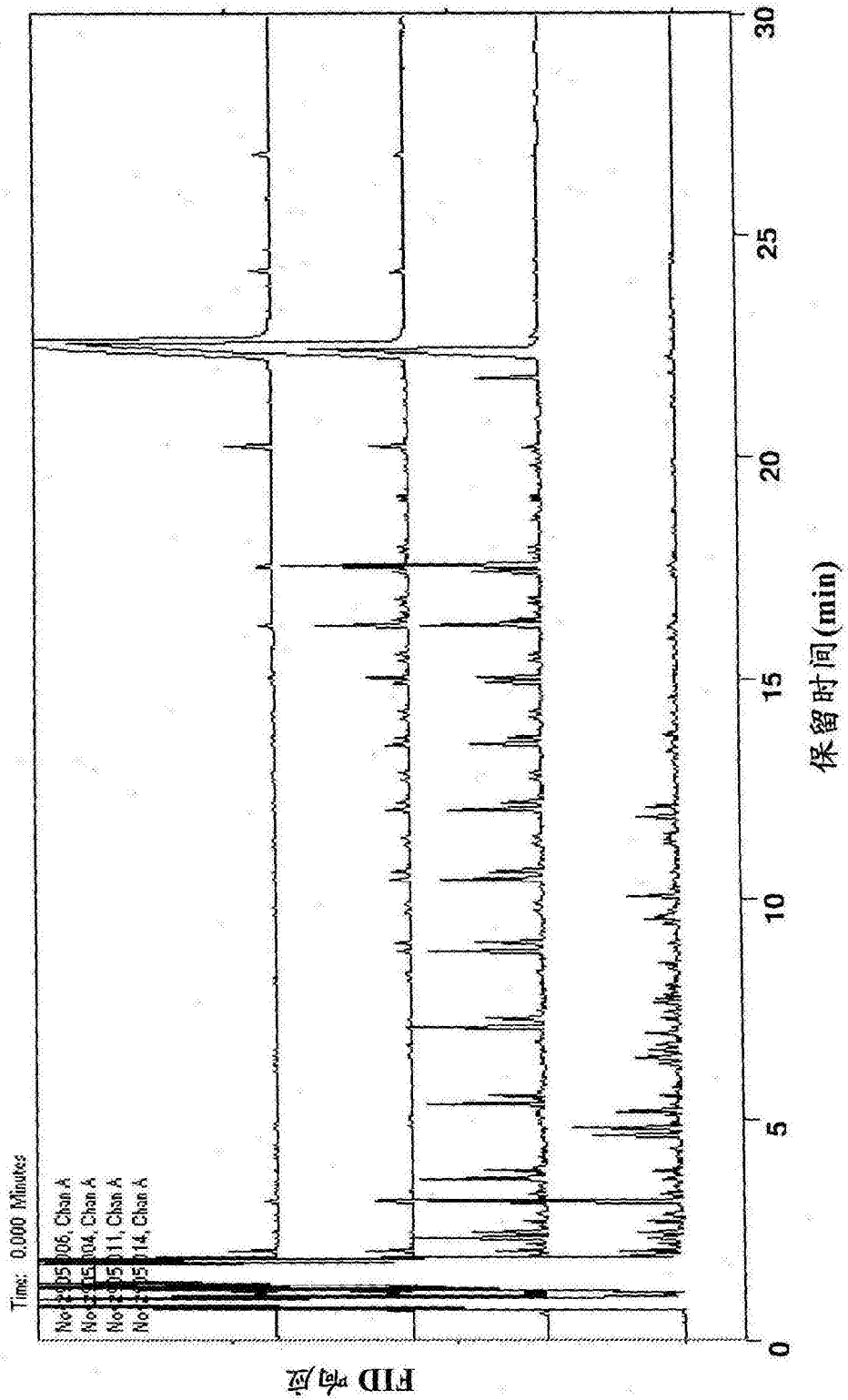


图12

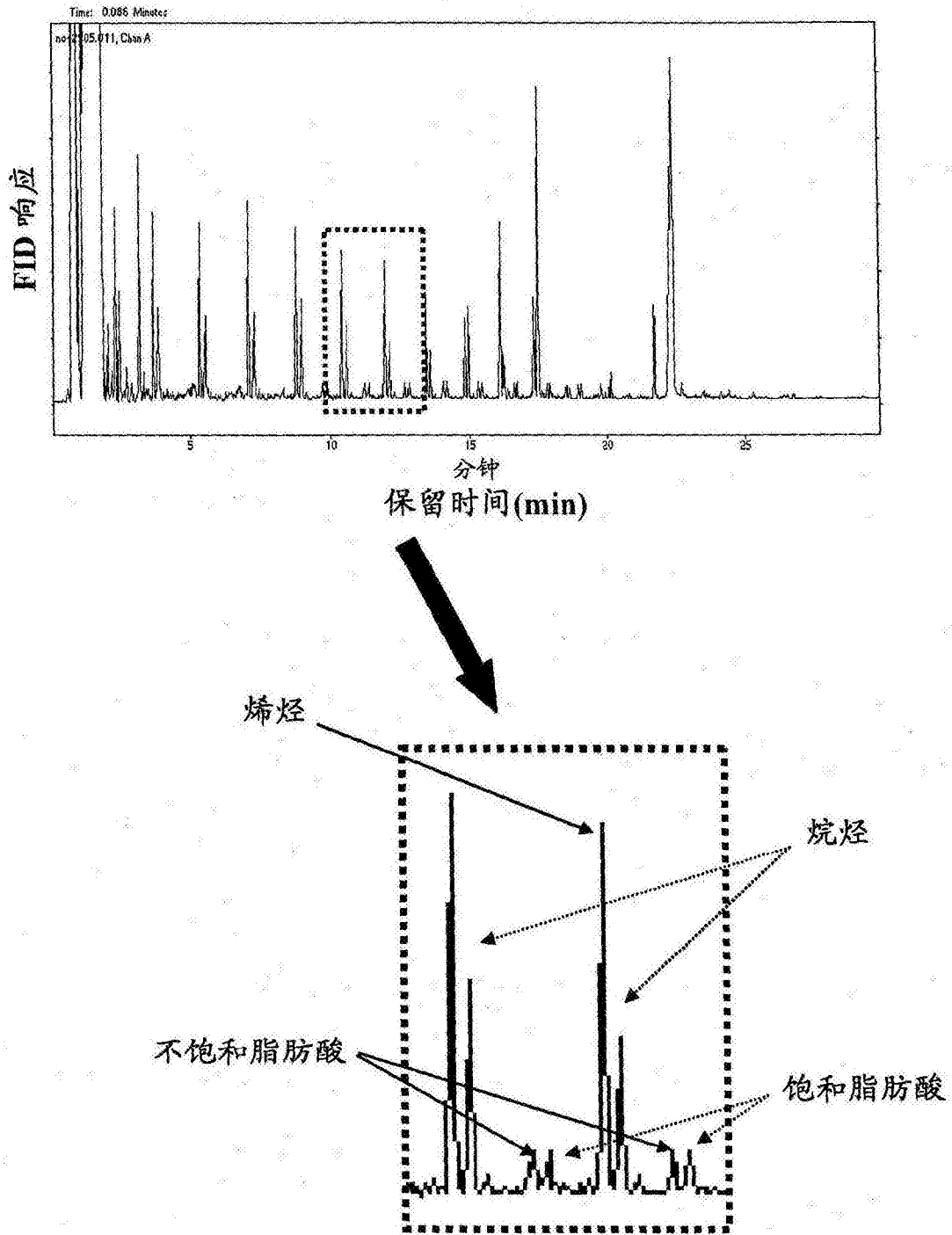


图13

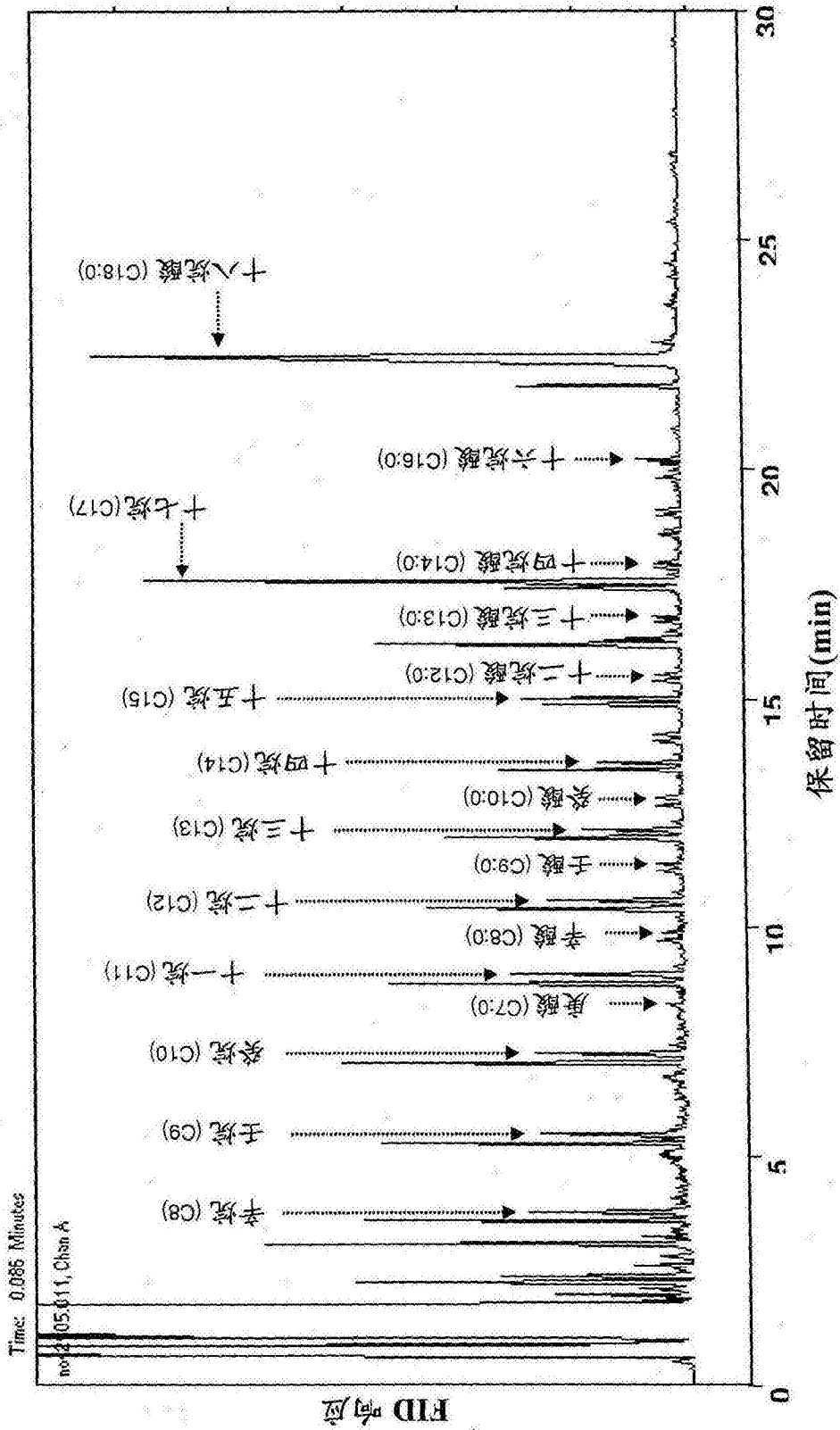


图14

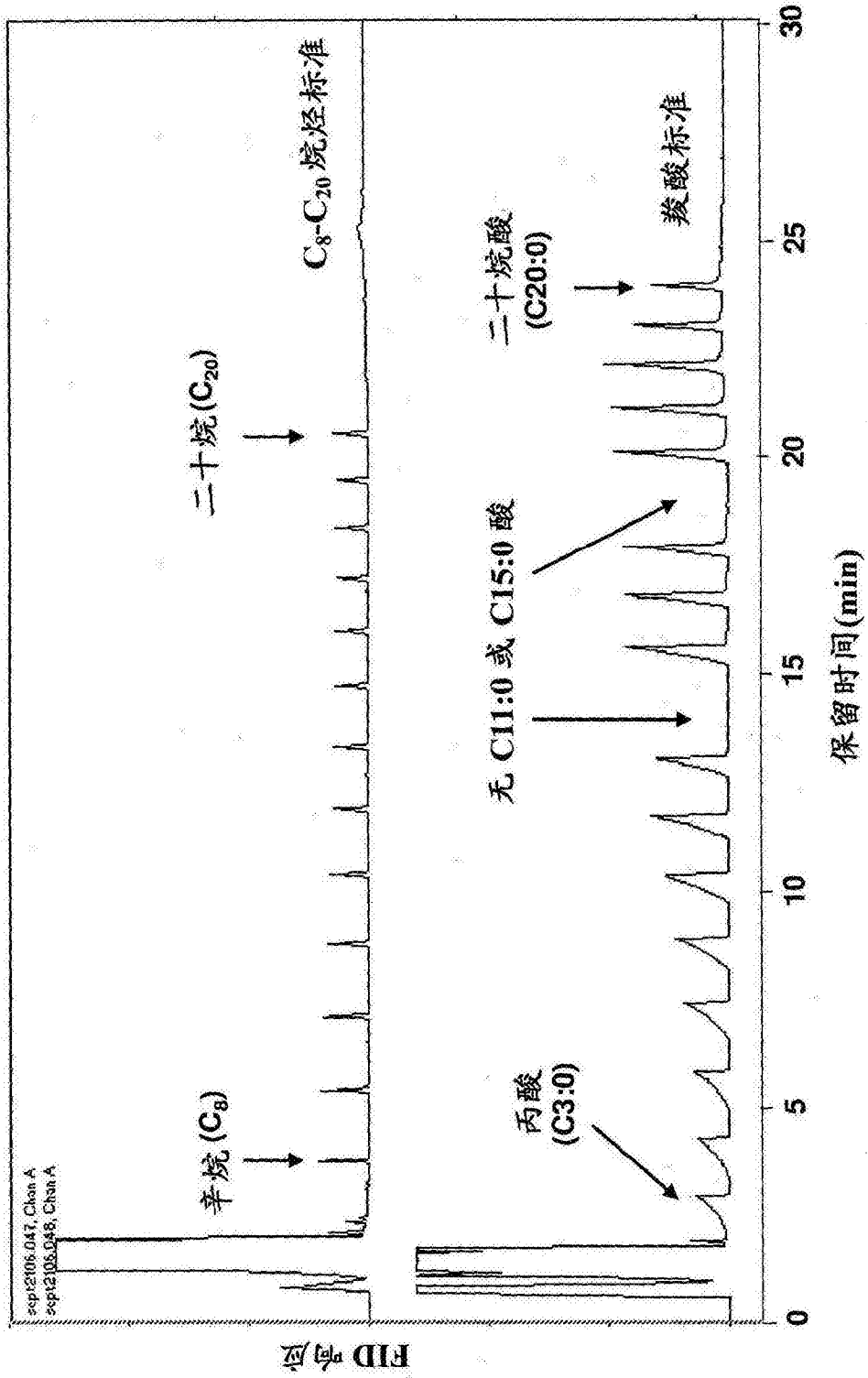


图15



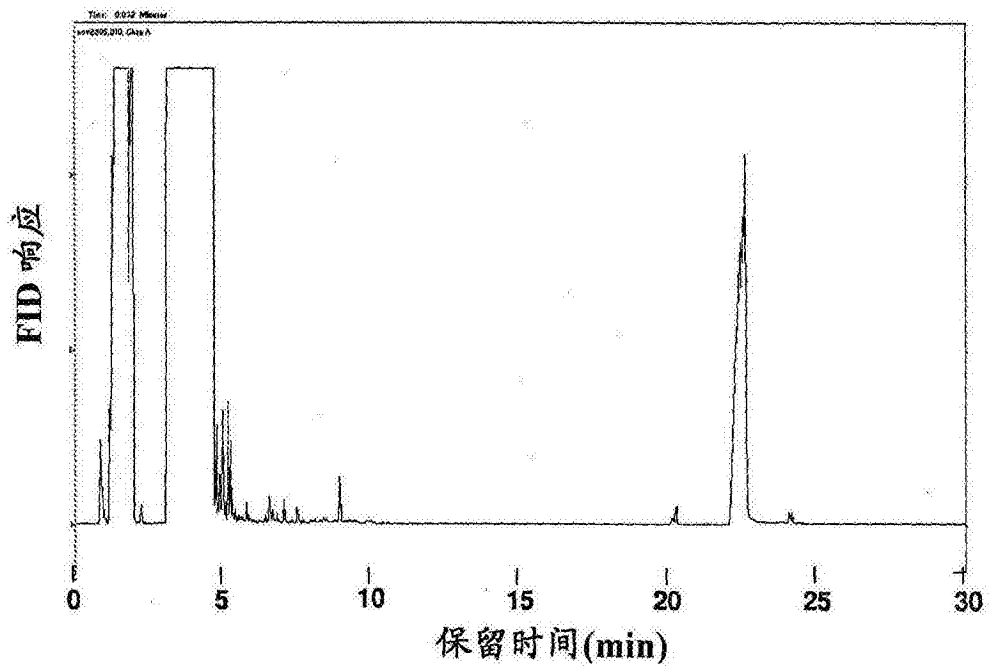
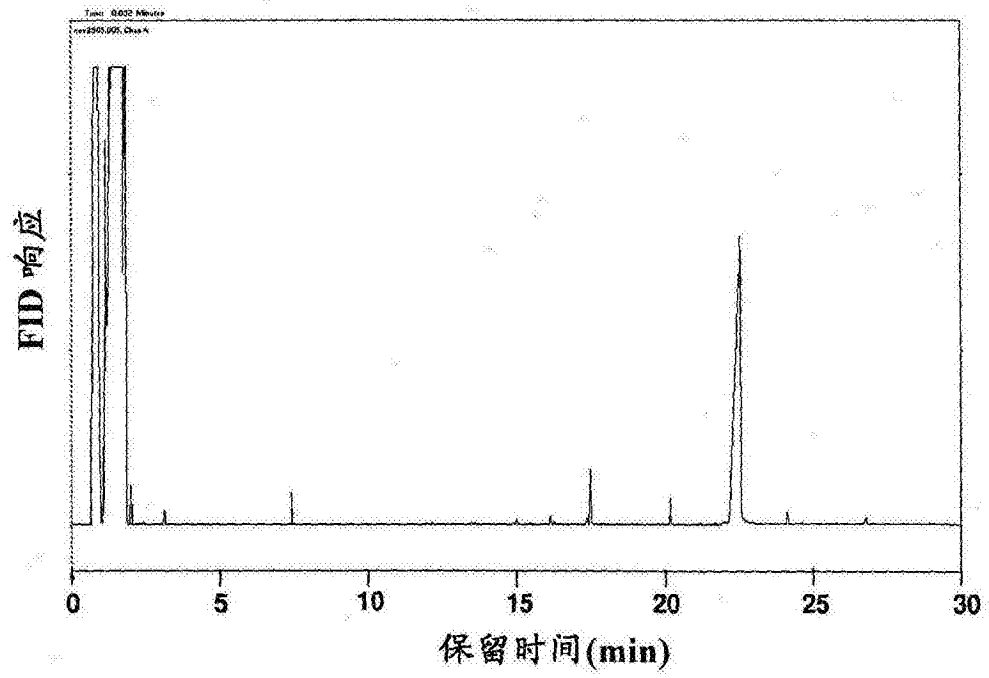


图16

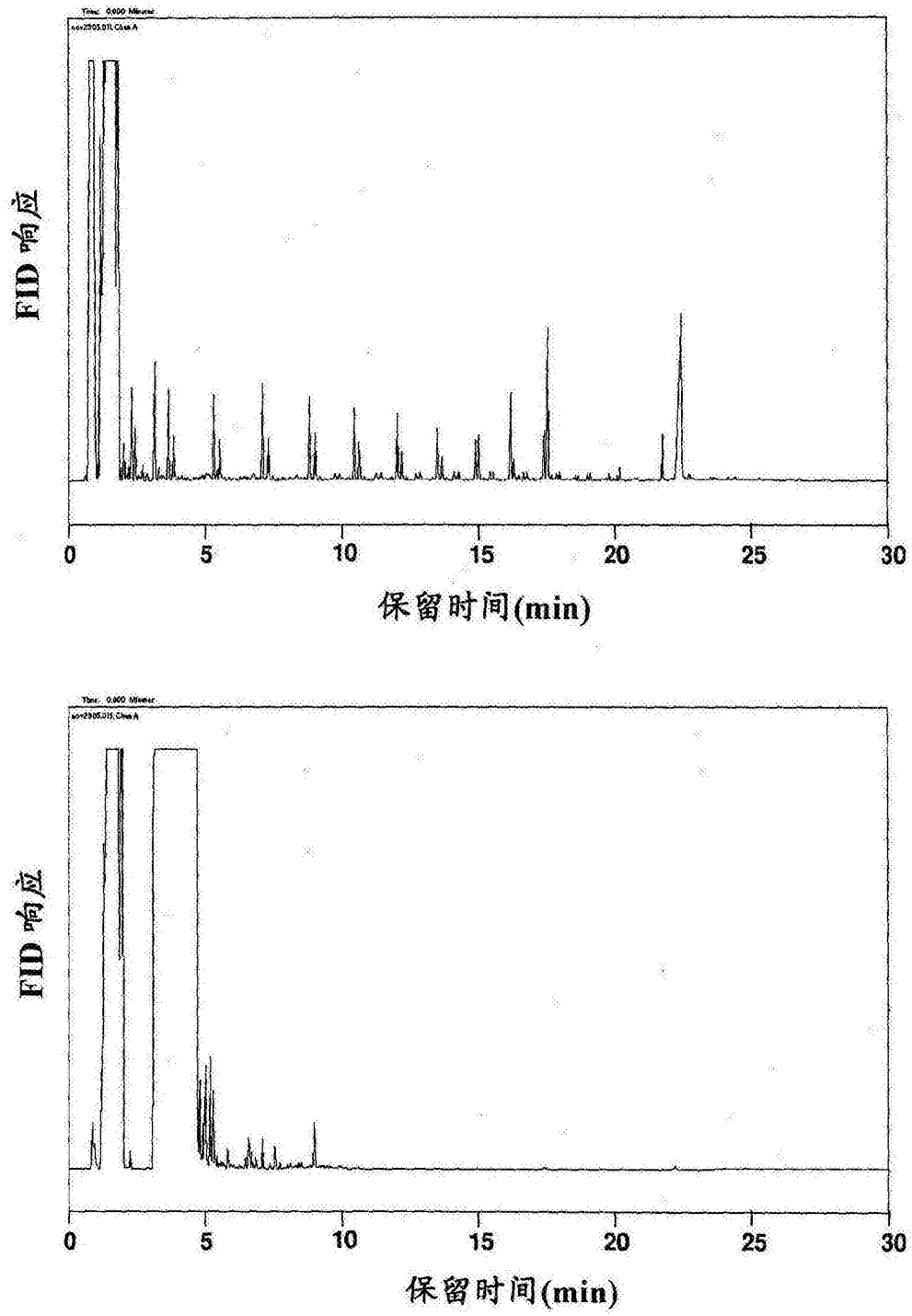


图17

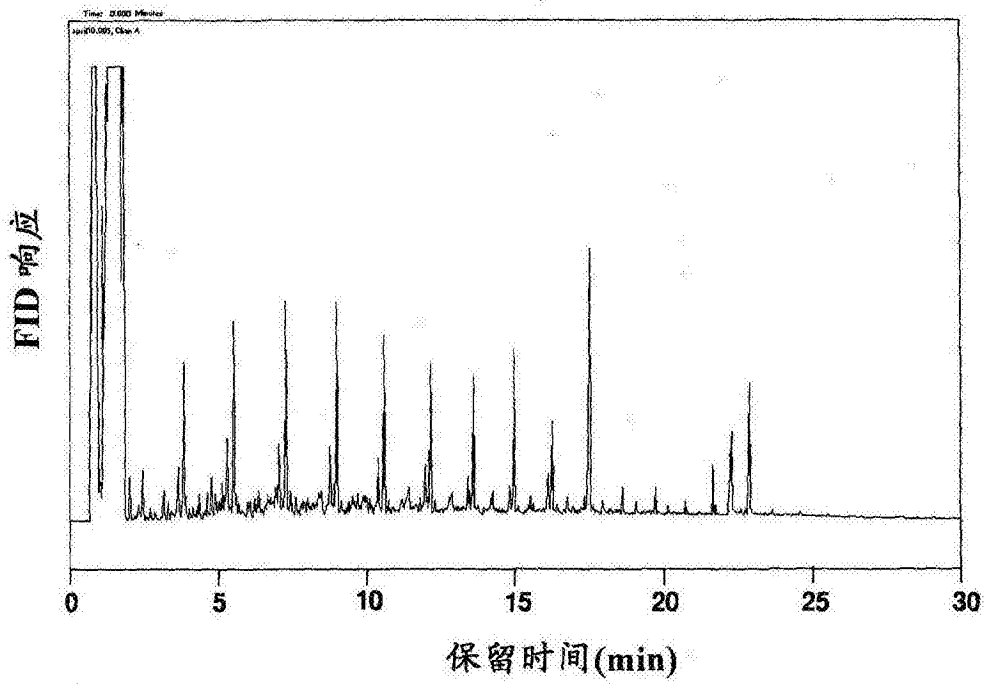
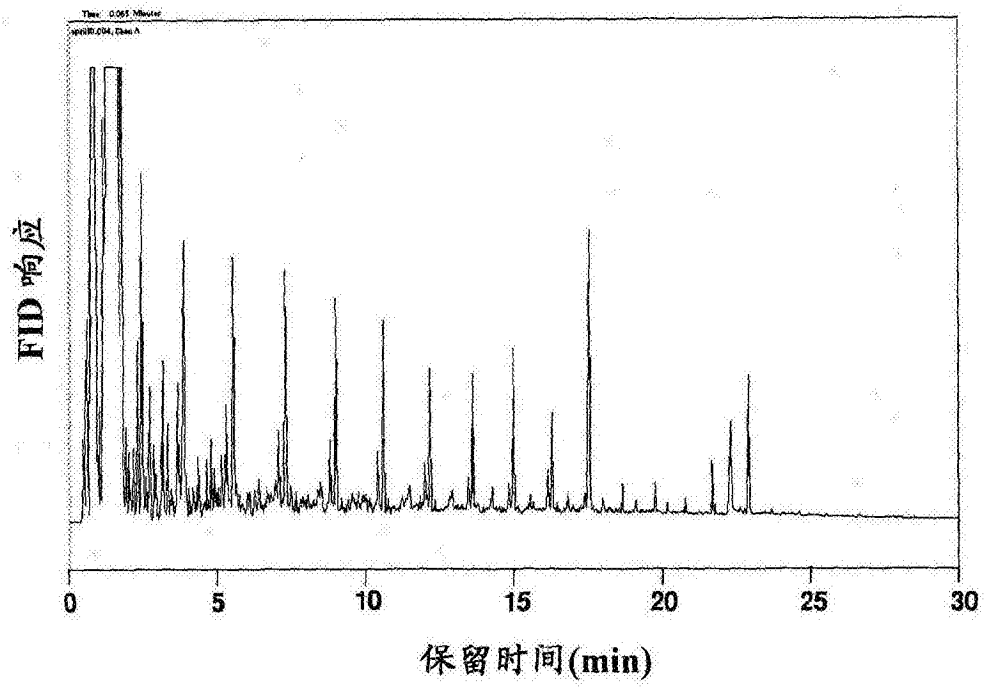


图18

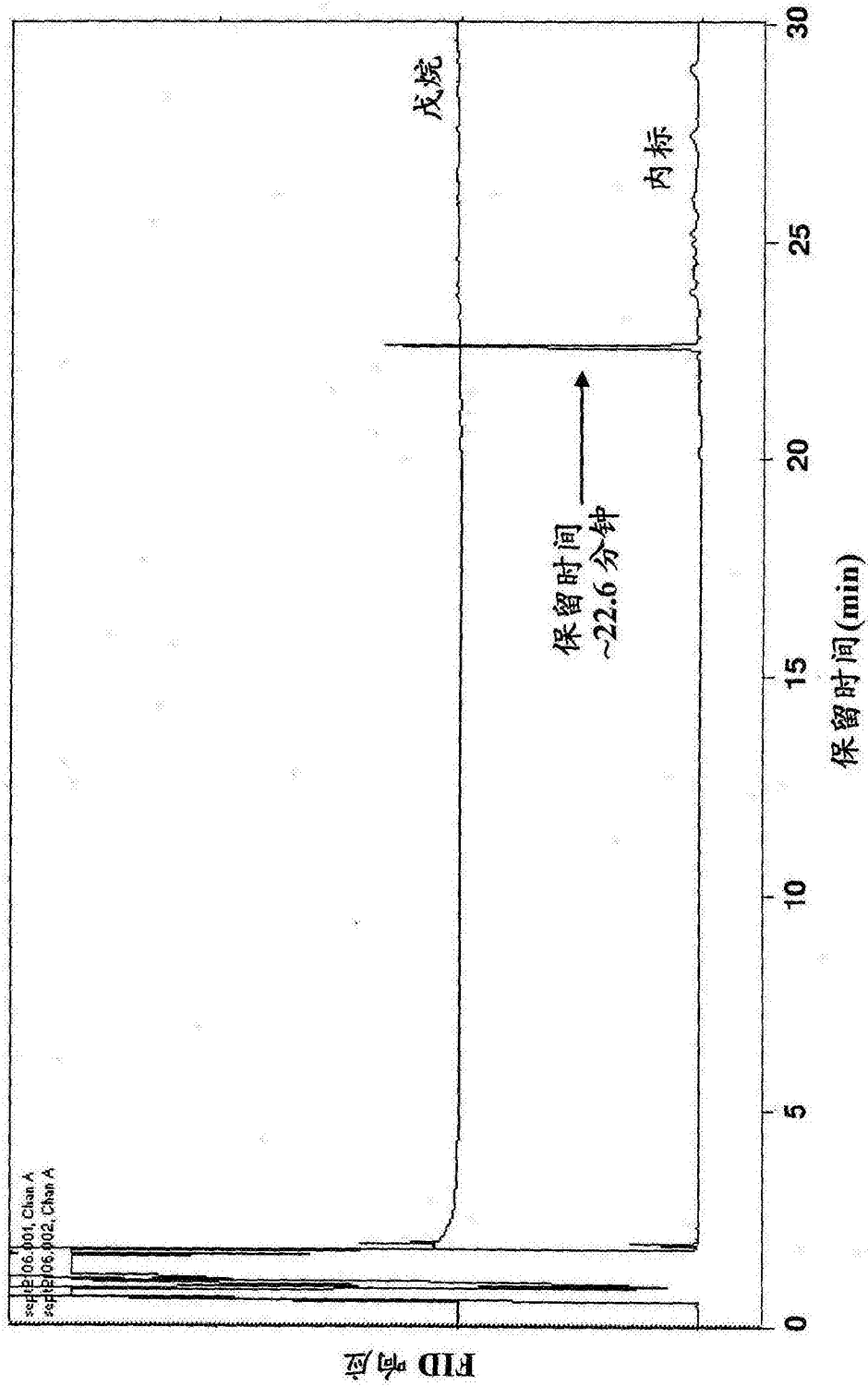


图19

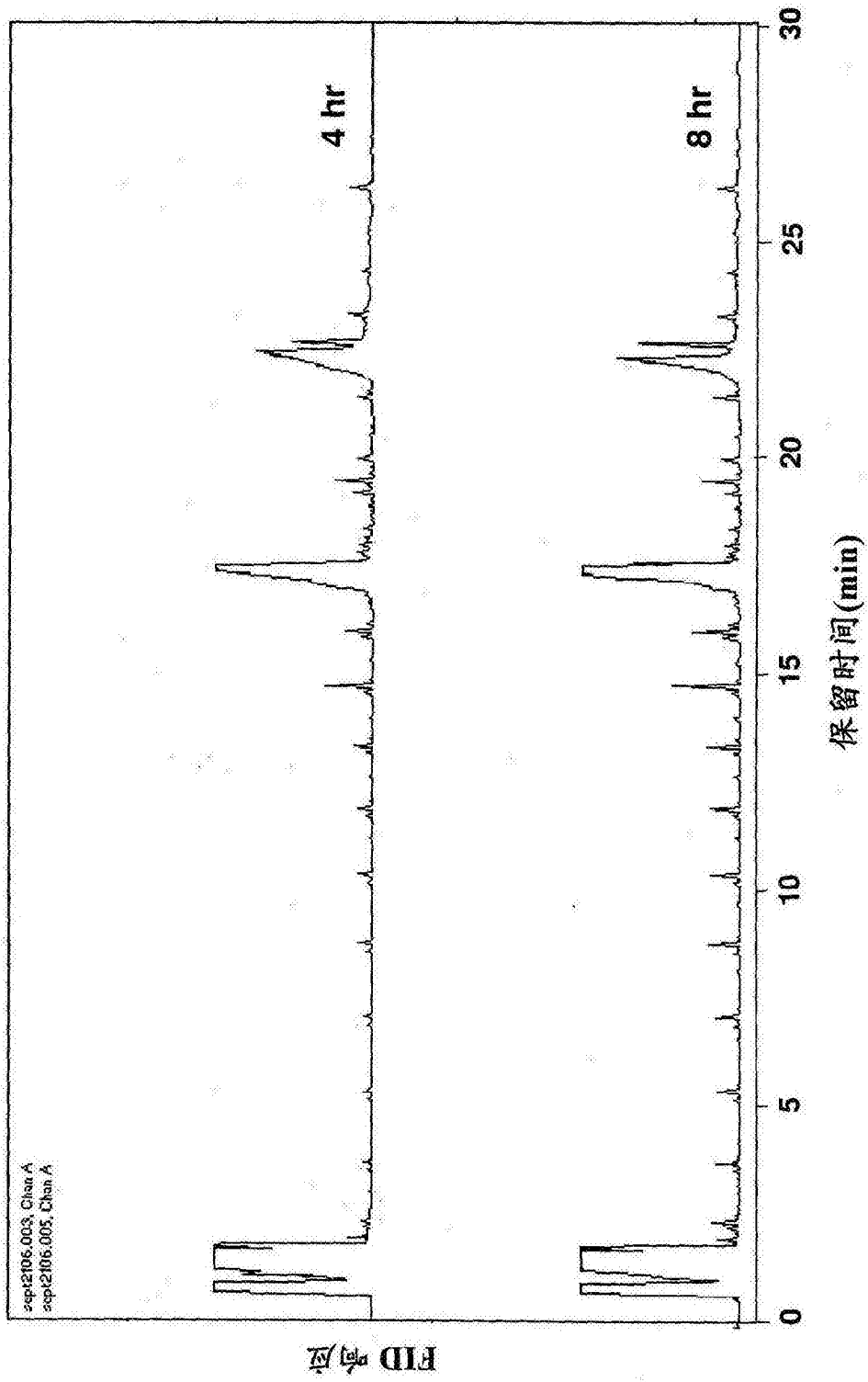


图20

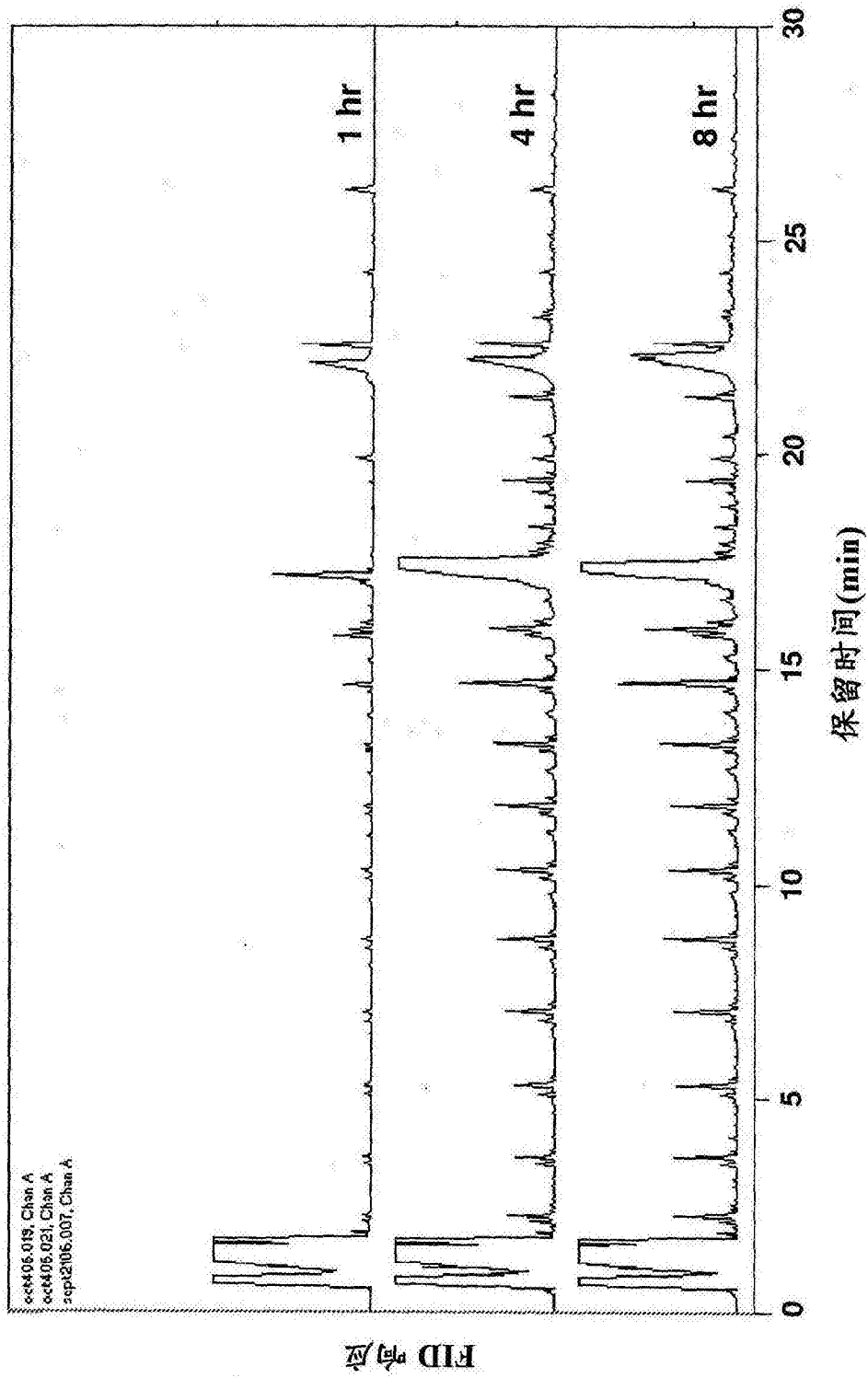


图21

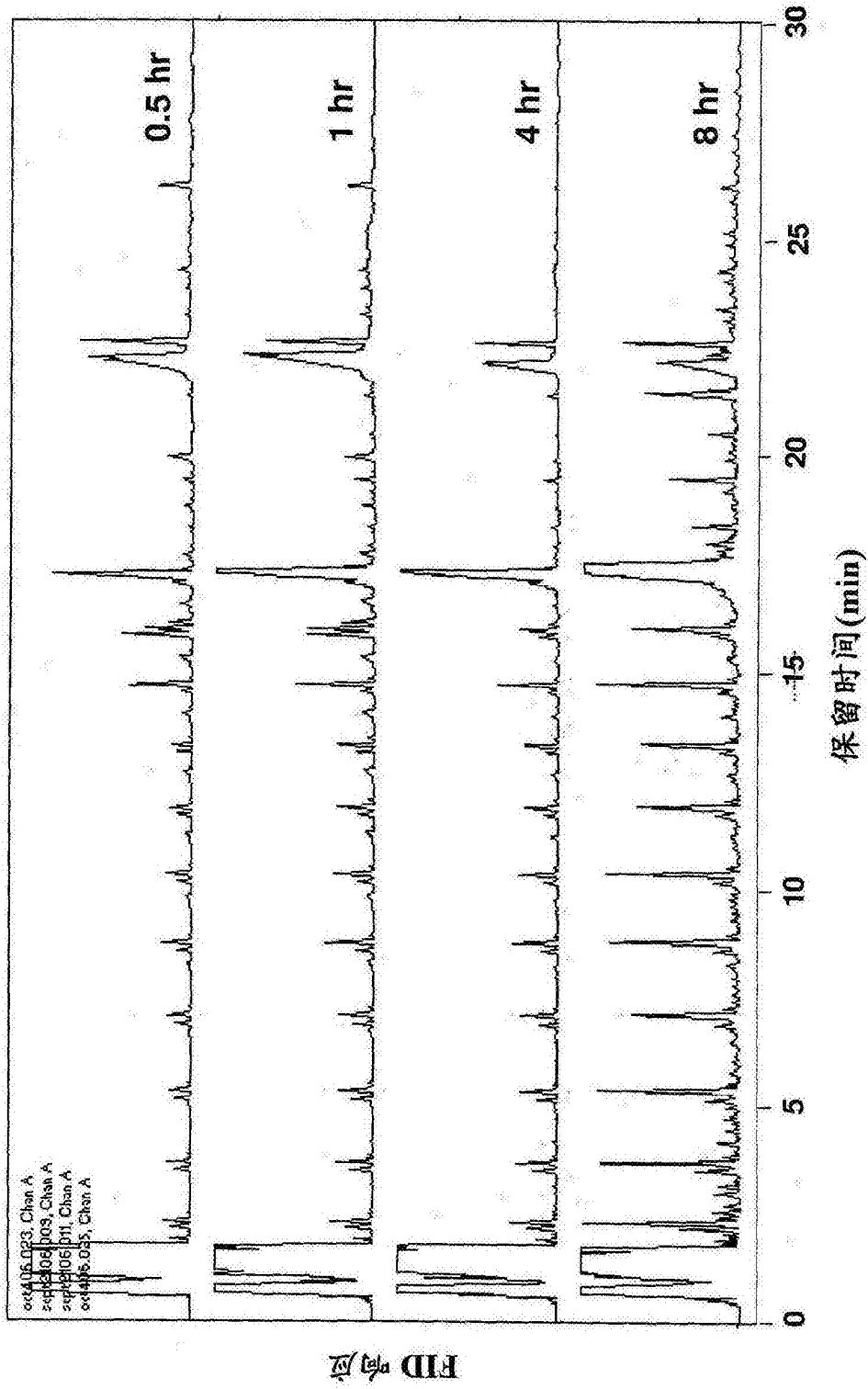


图22

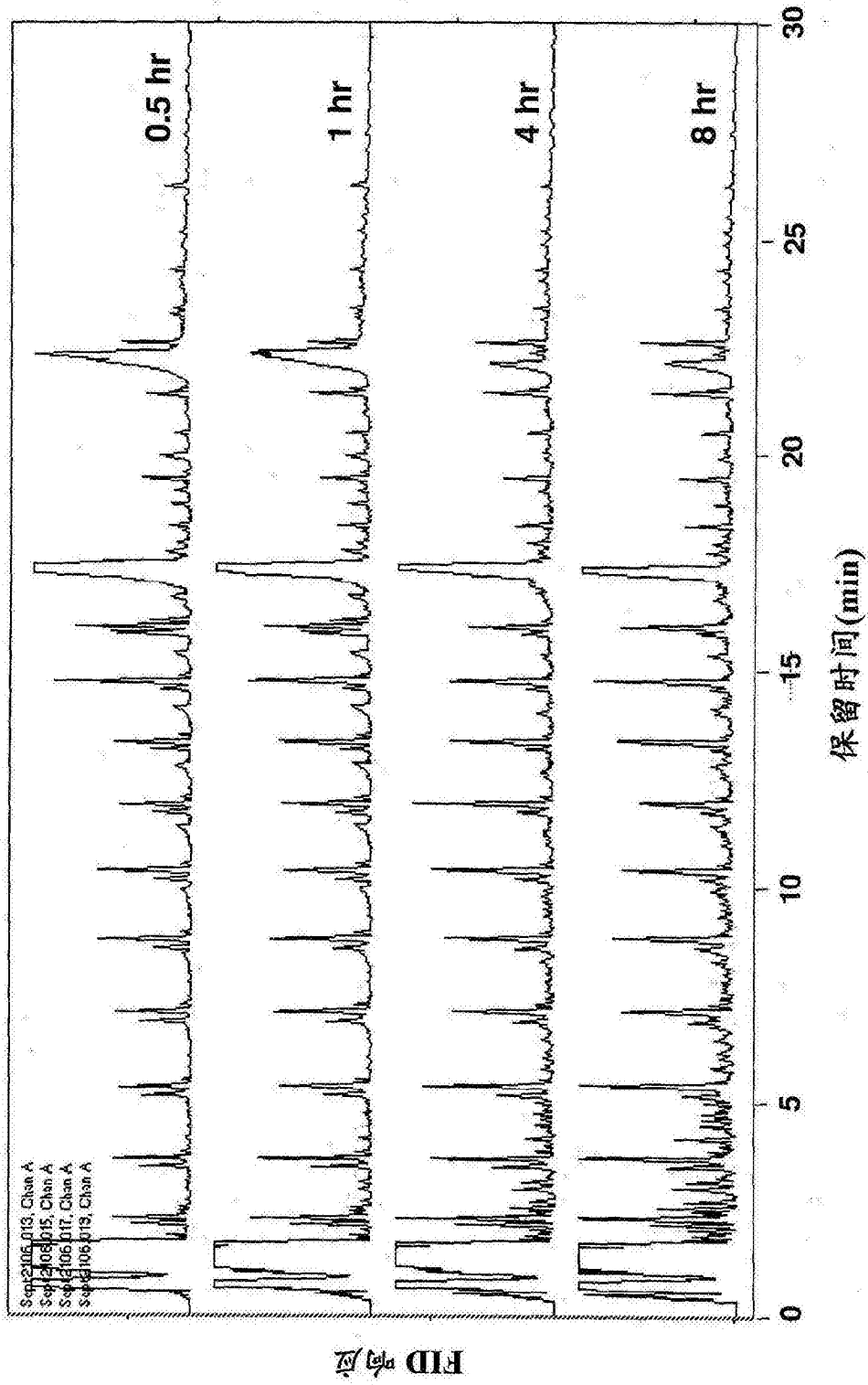


图23



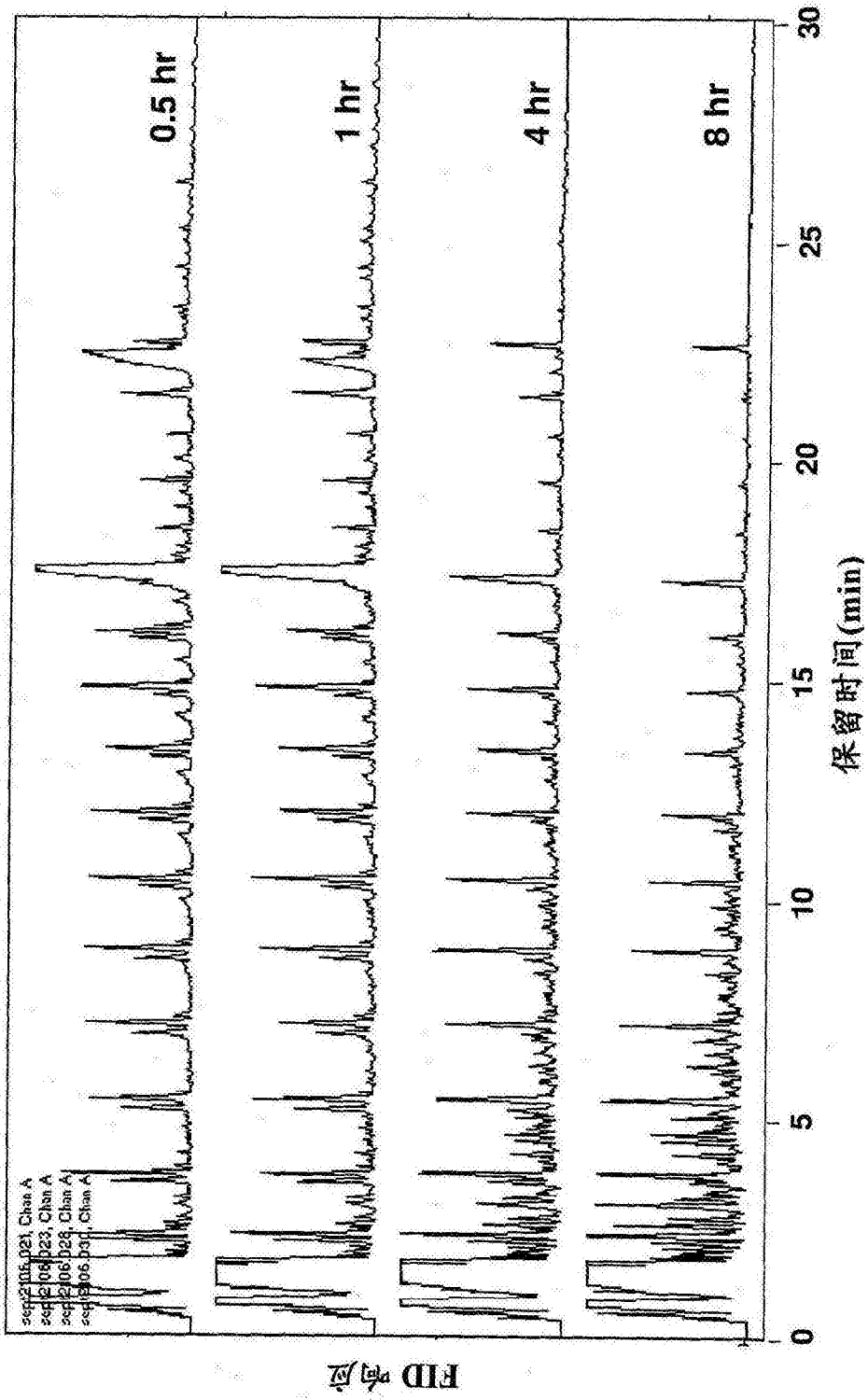


图24

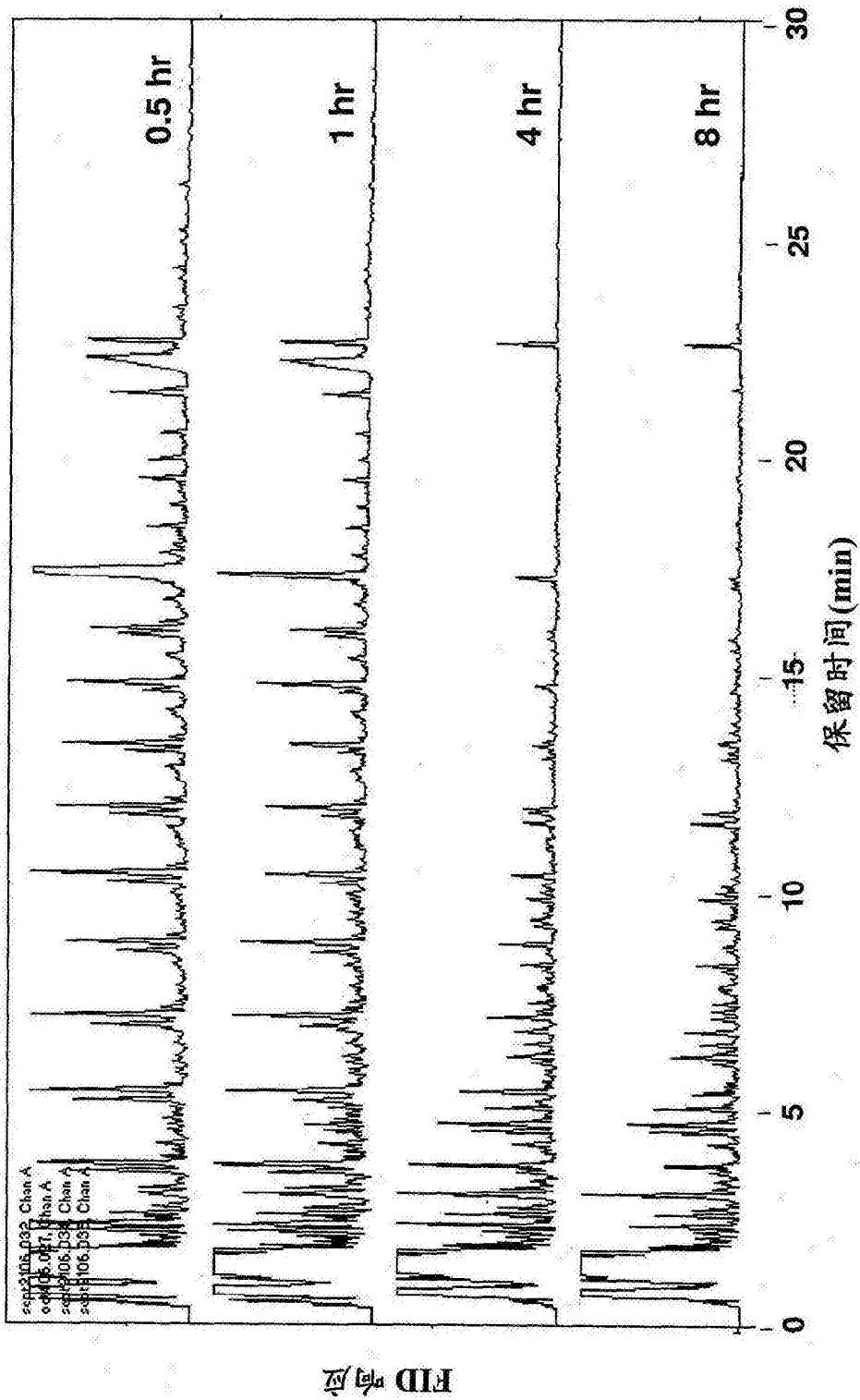


图25

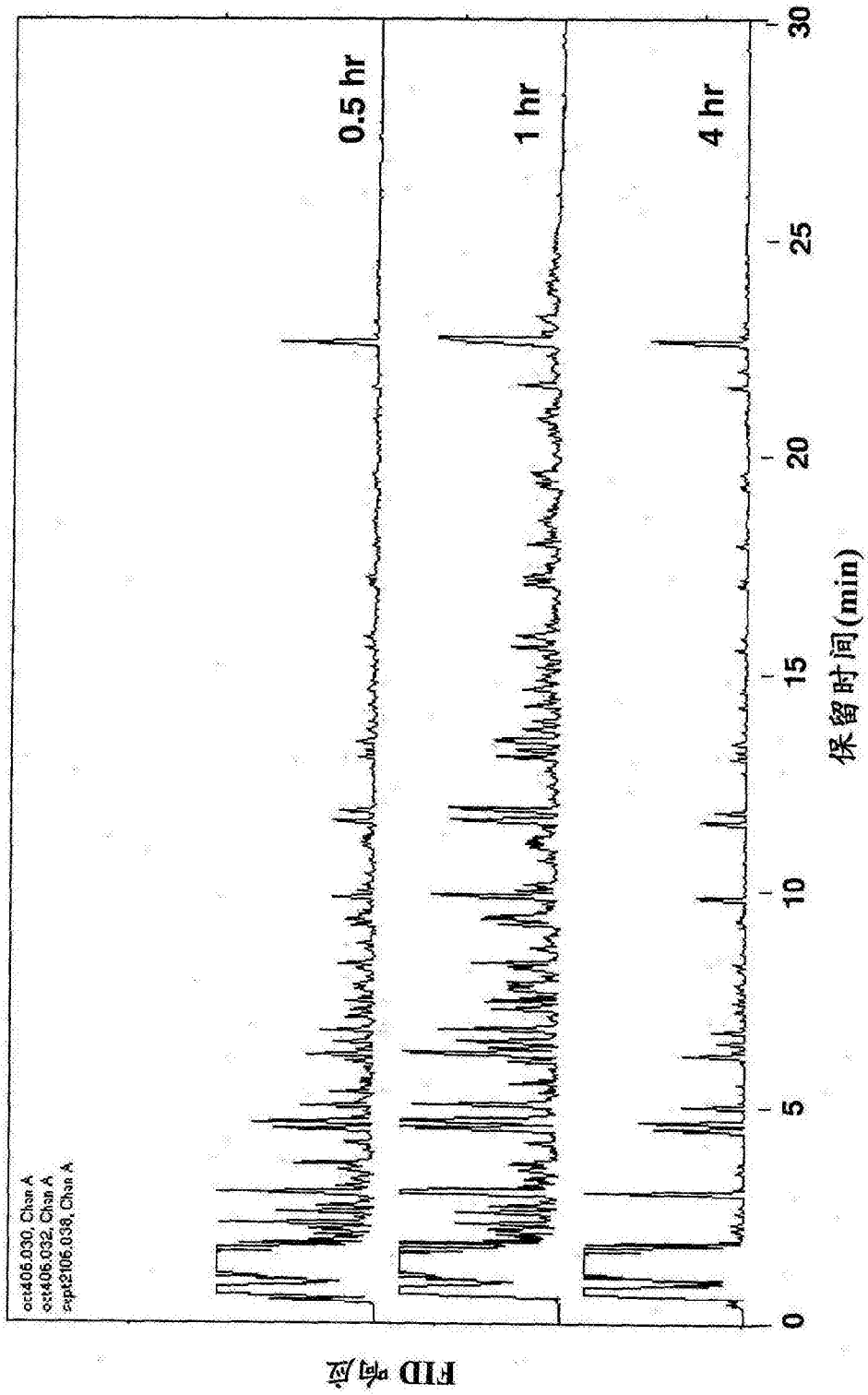


图26

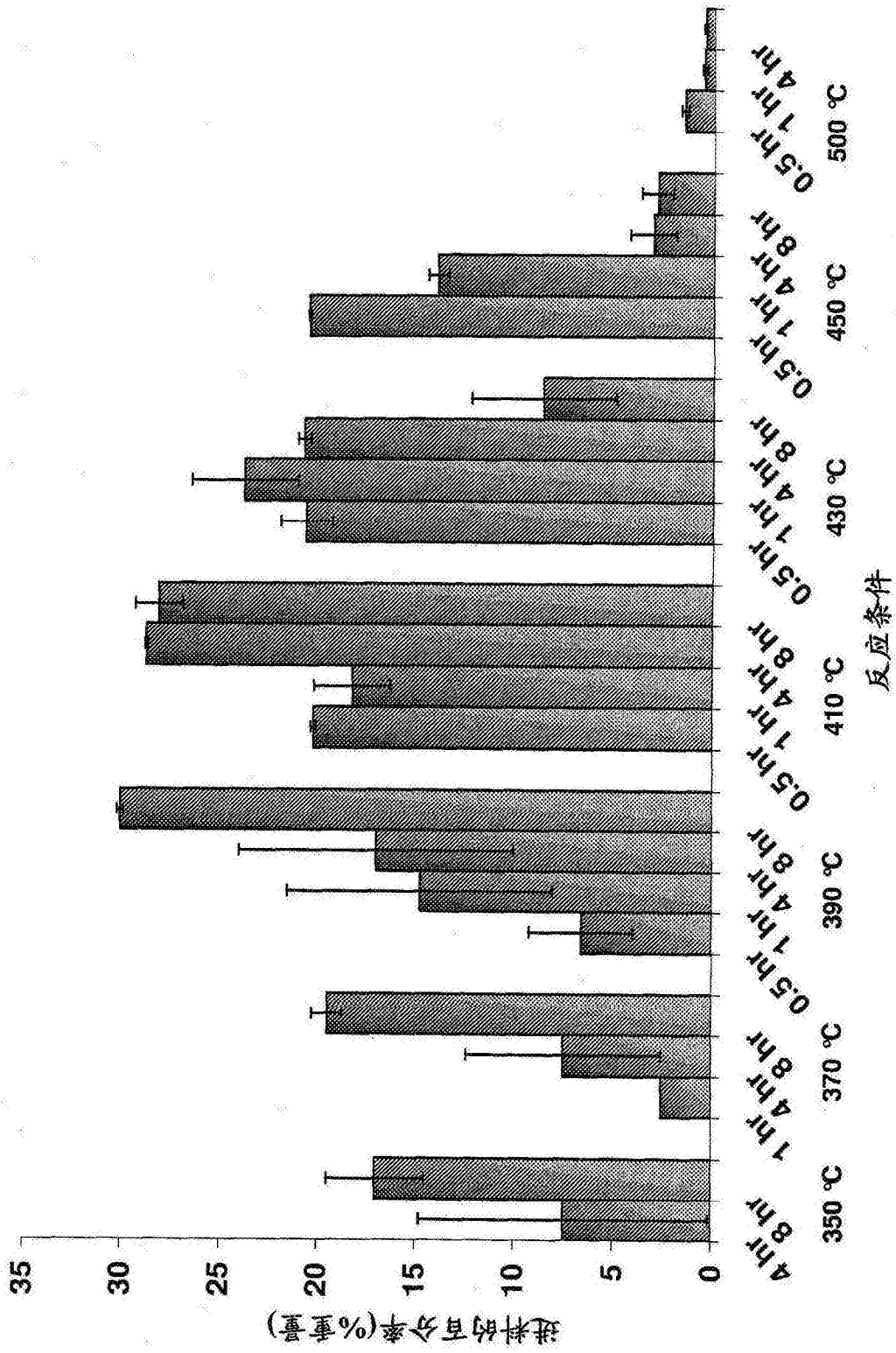


图27

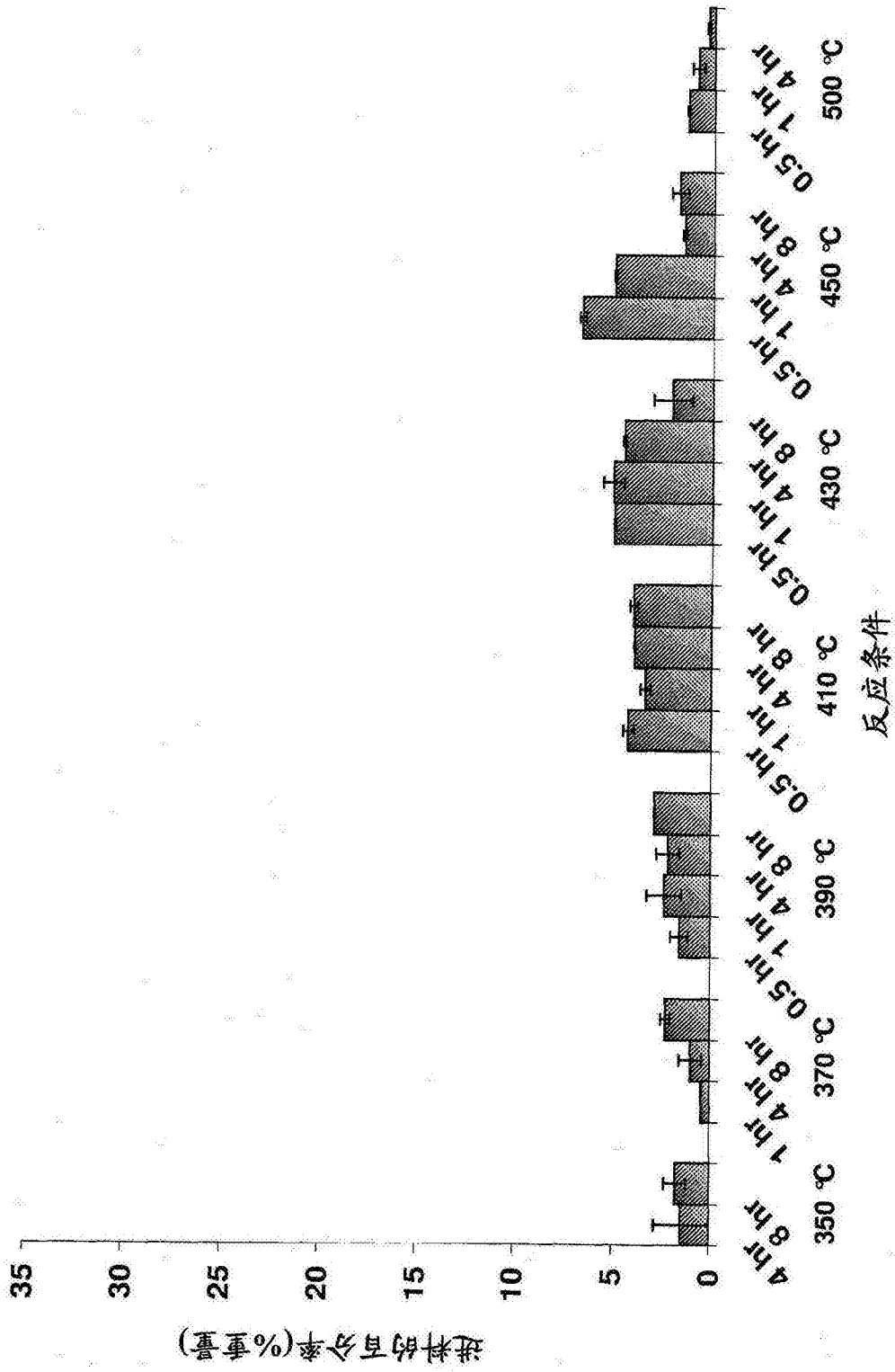


图28

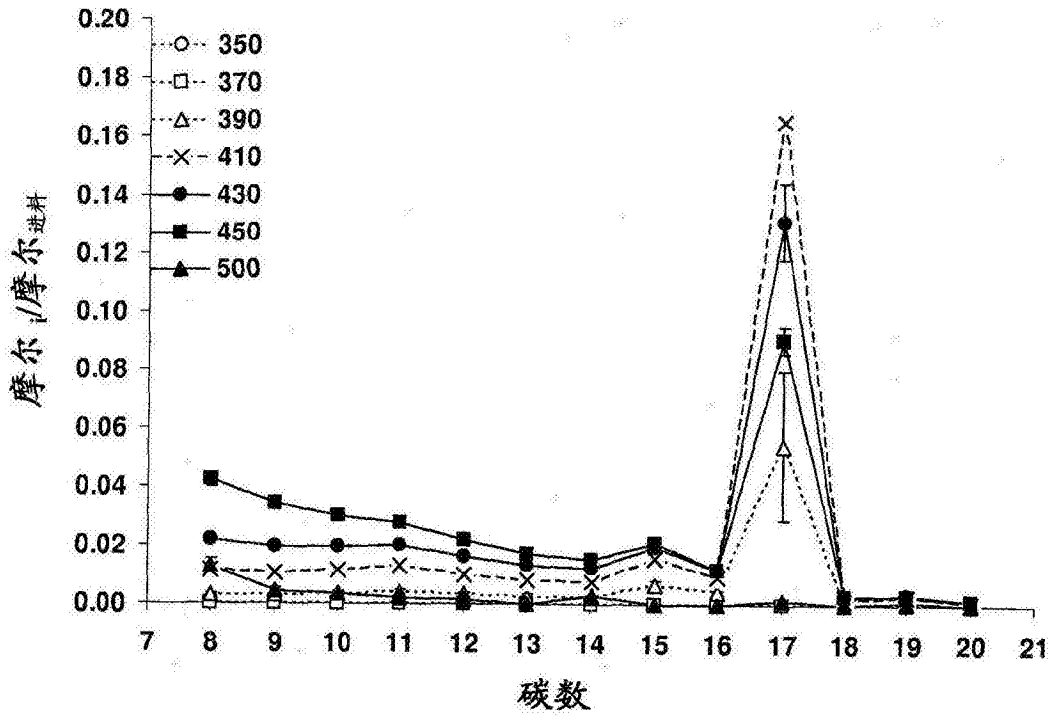


图29

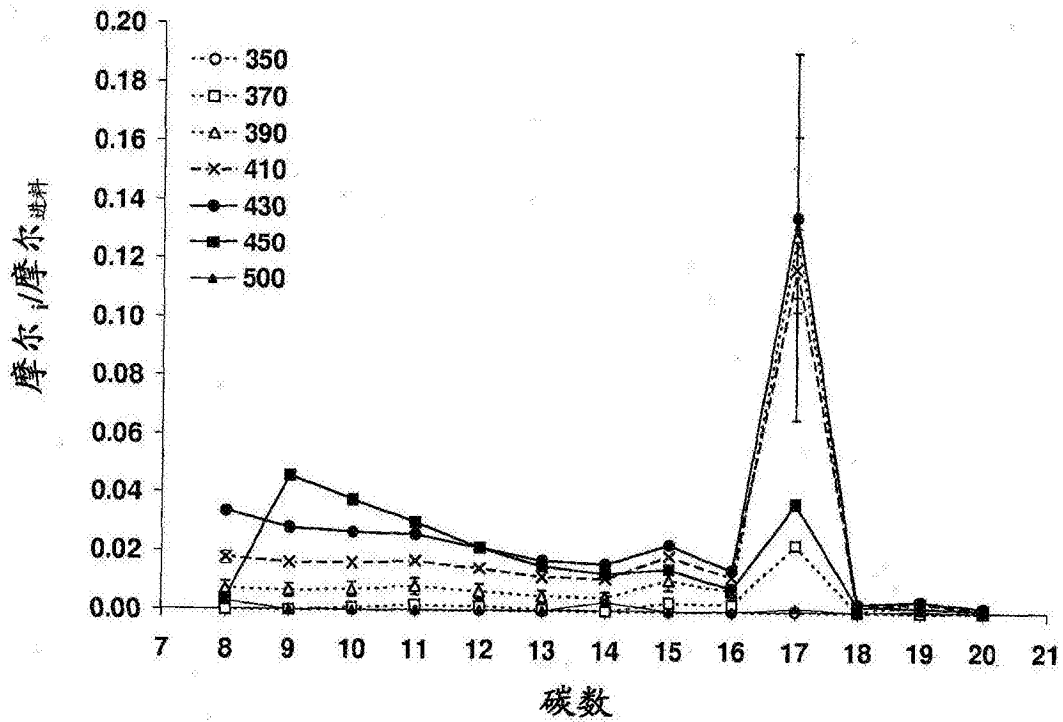


图30

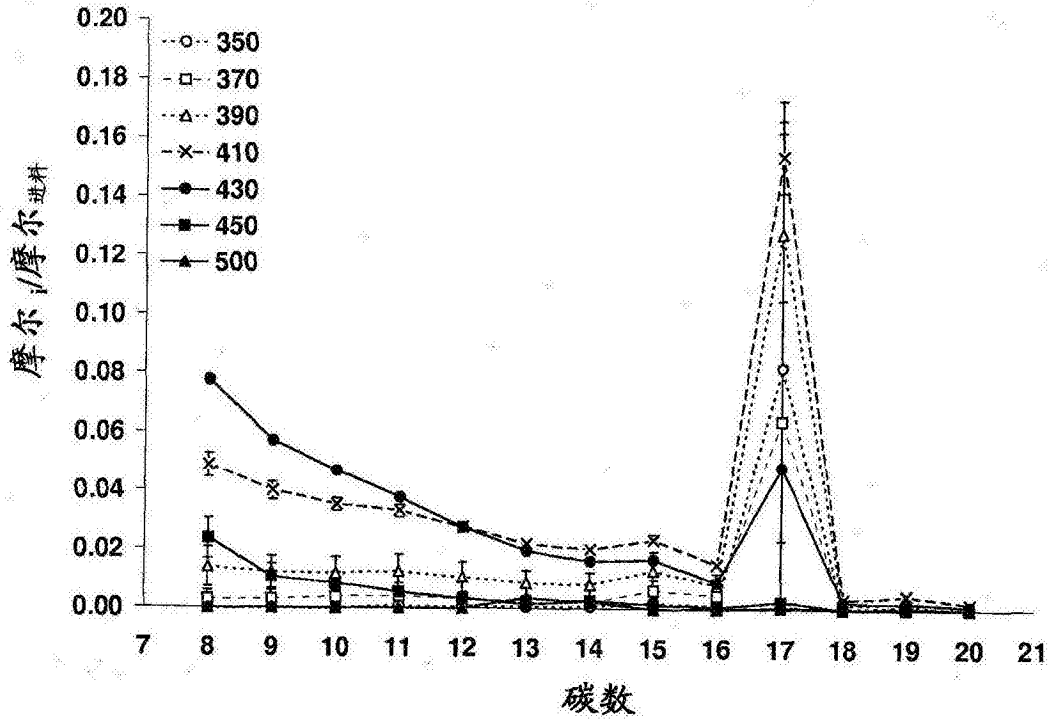


图31

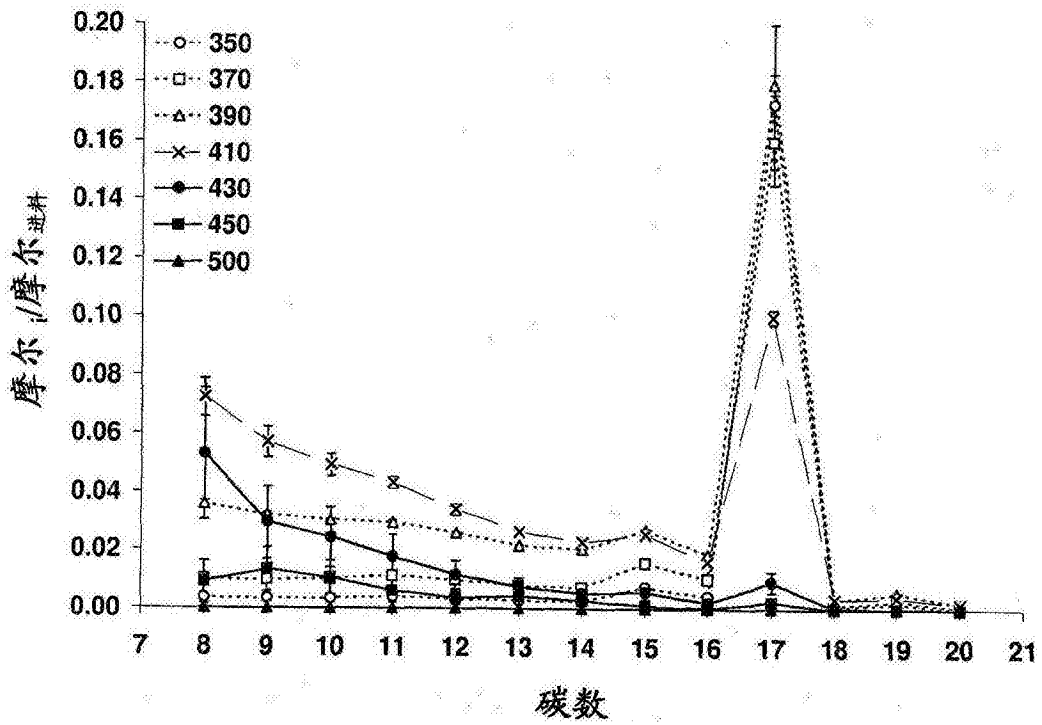


图32

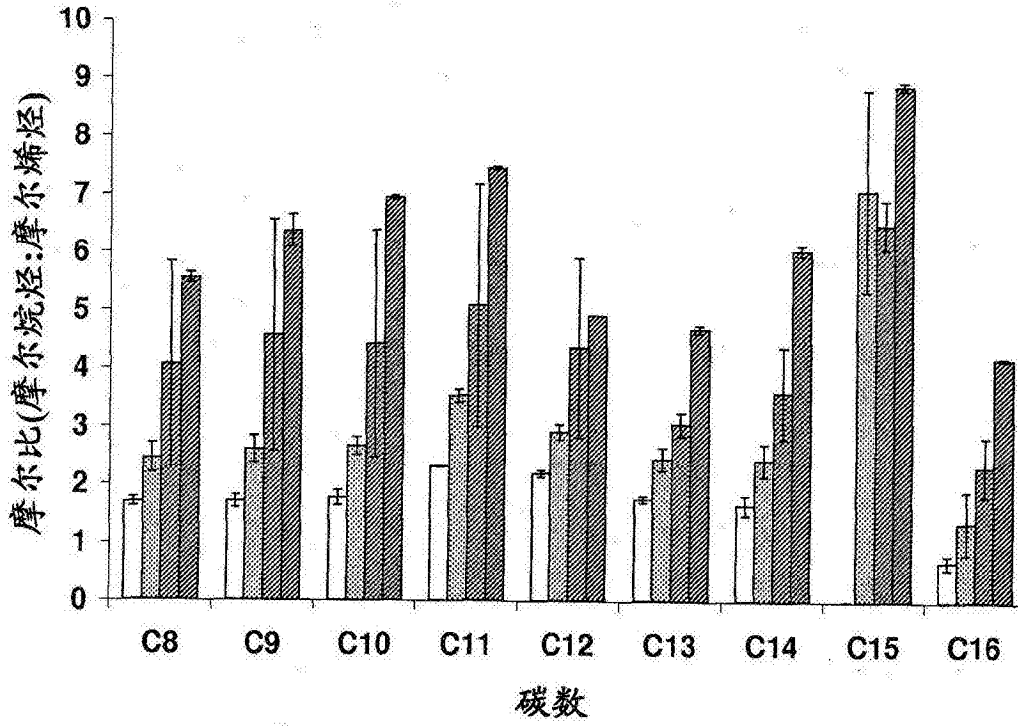


图33

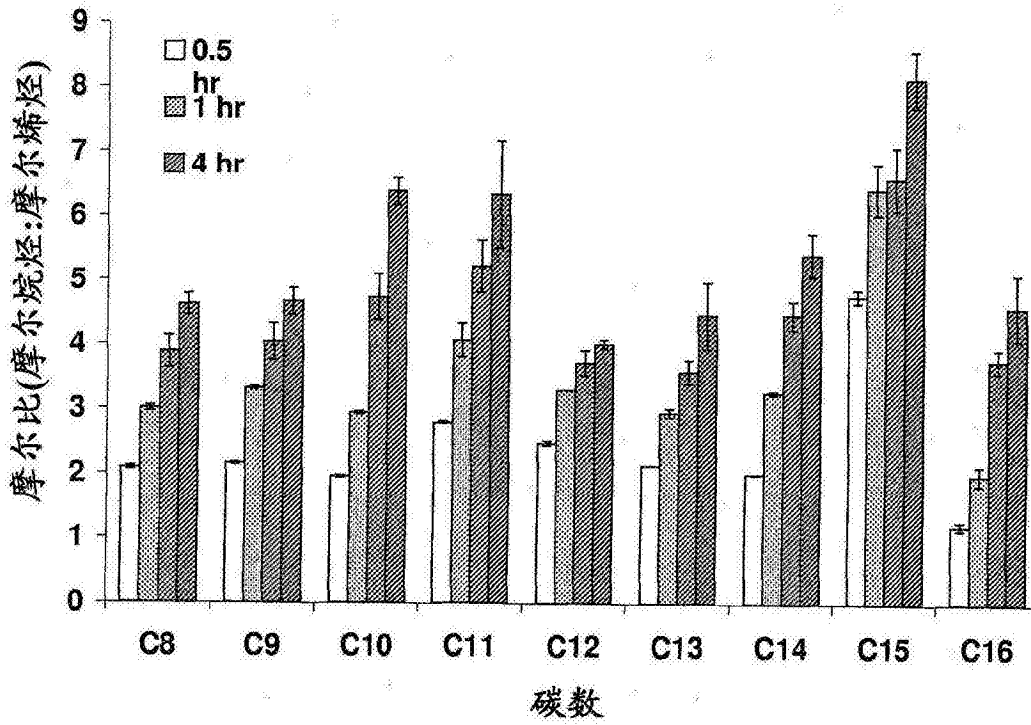


图34



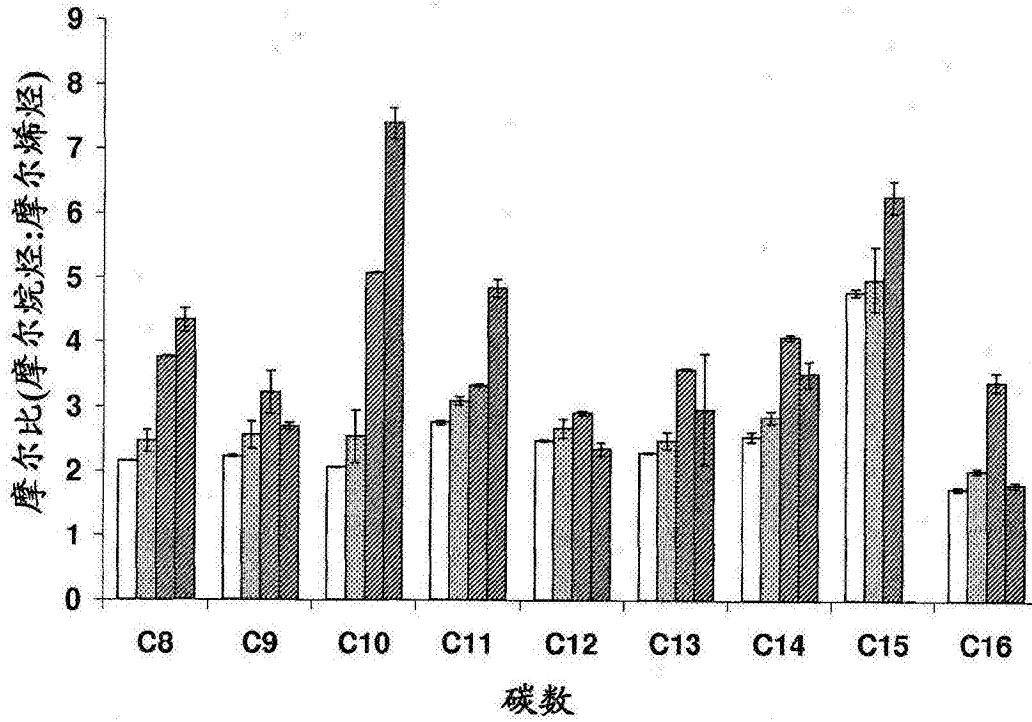


图35

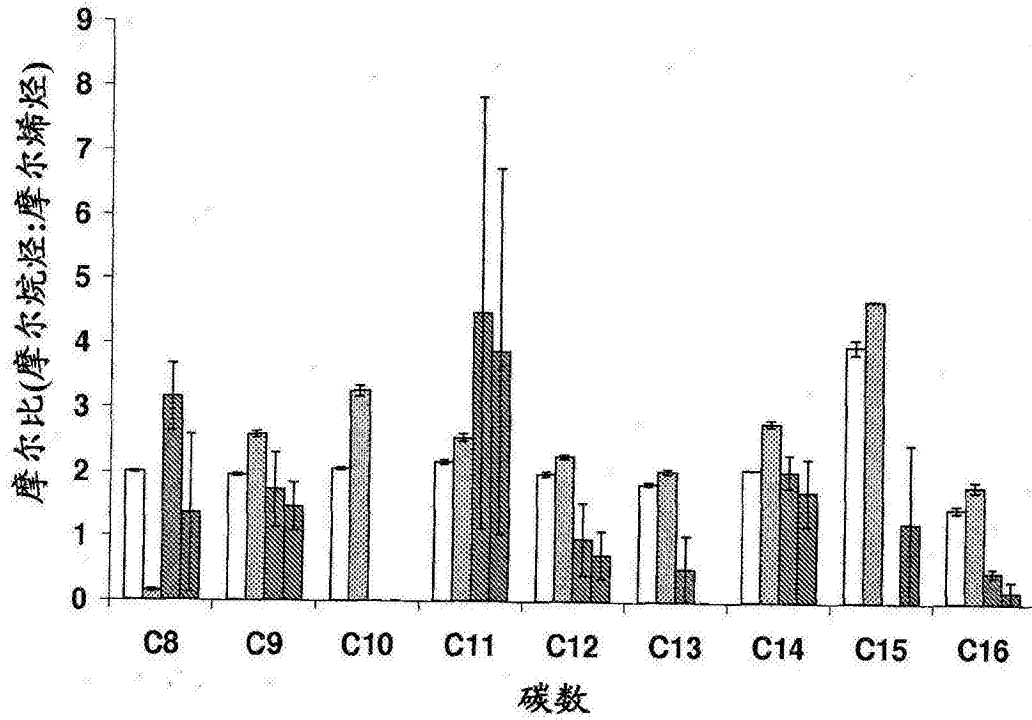


图36

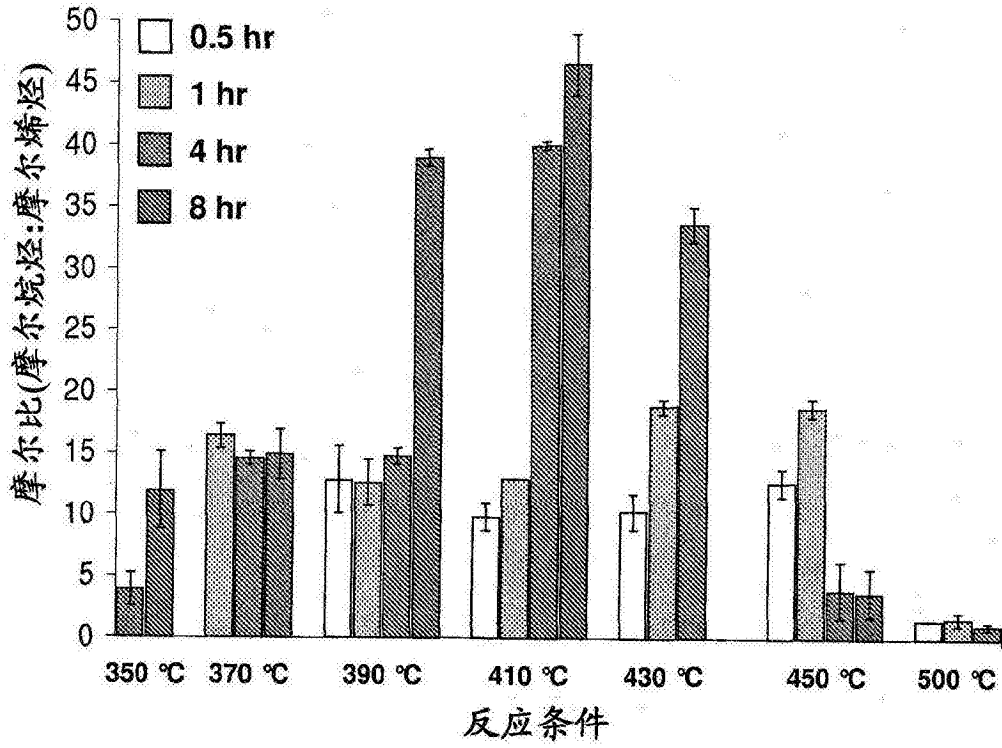


图37

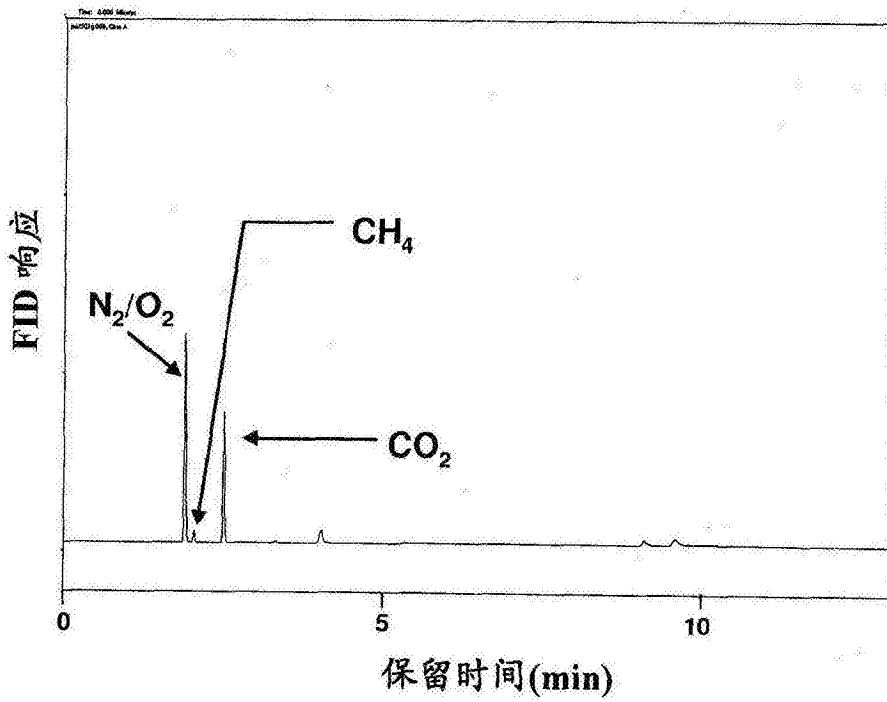


图38

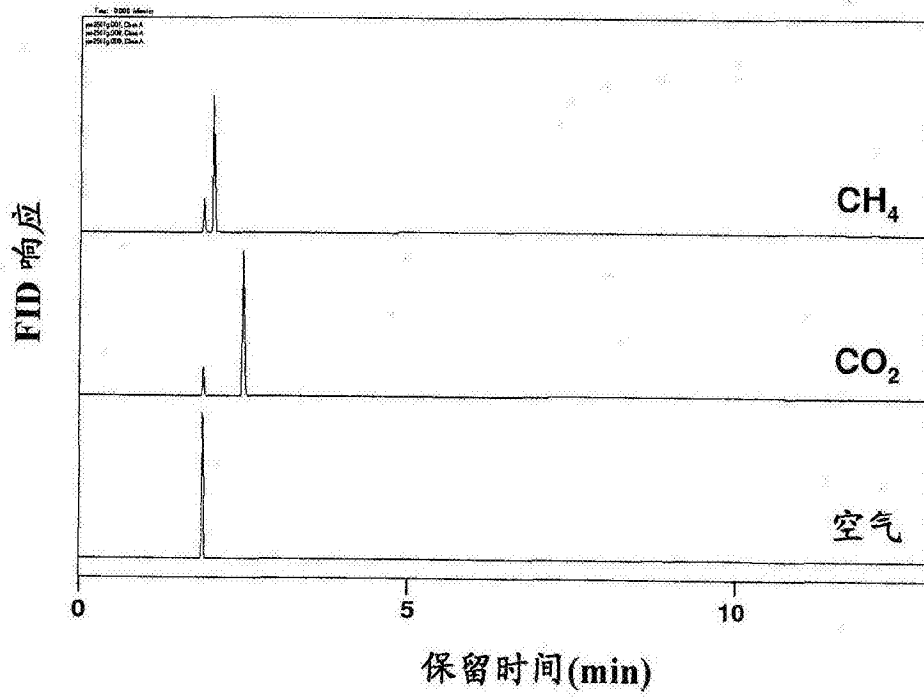


图39

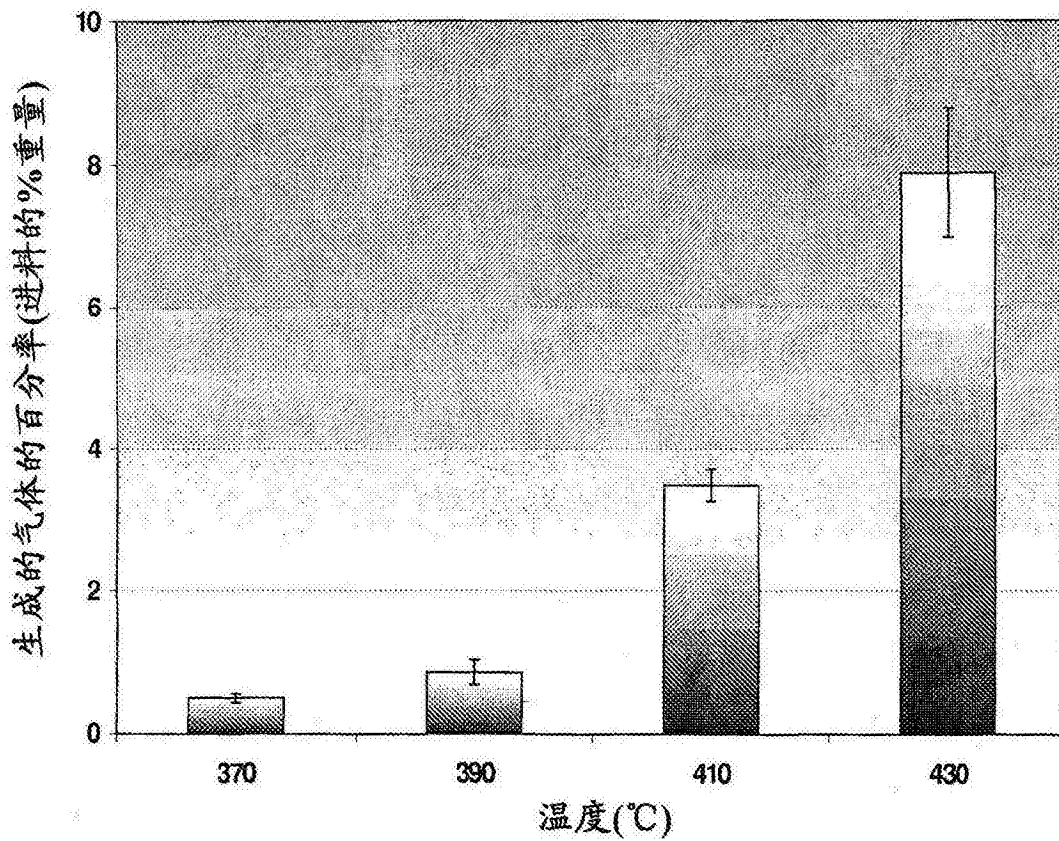


图40

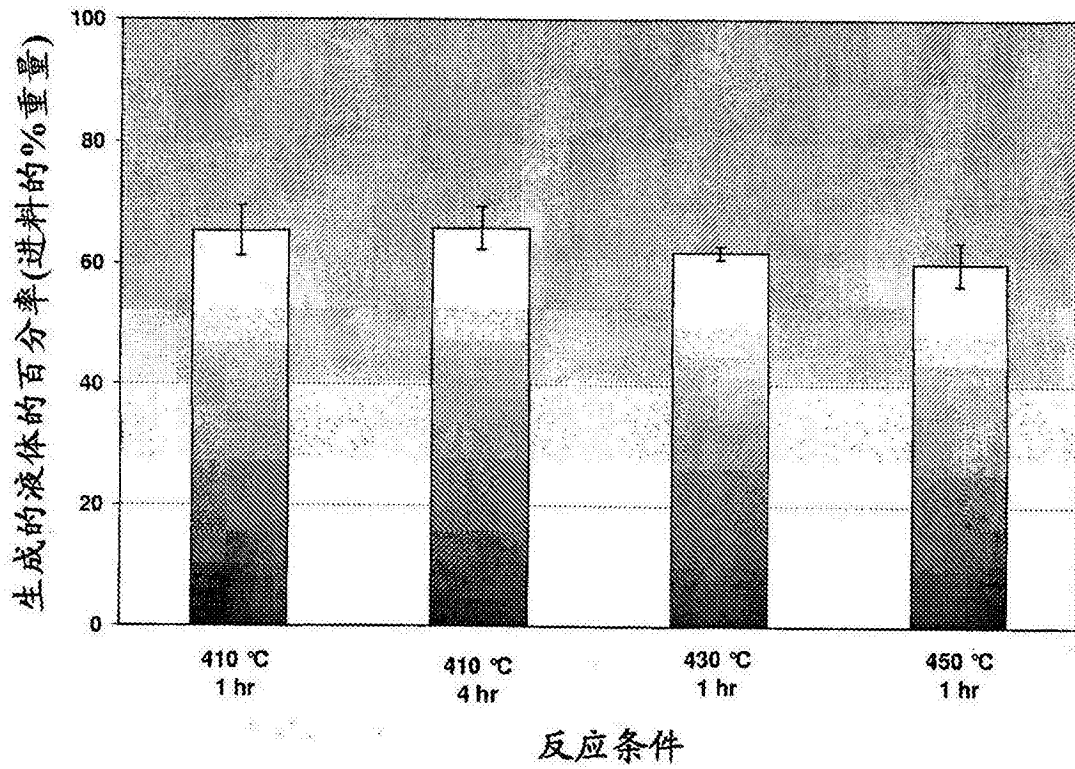


图41

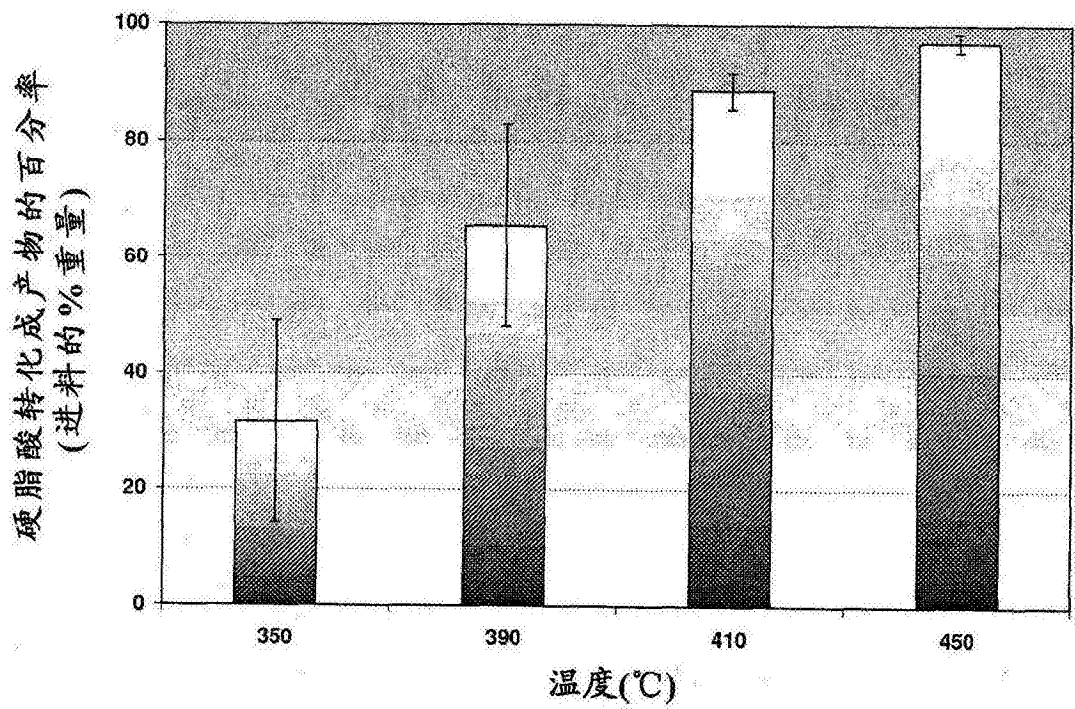


图42

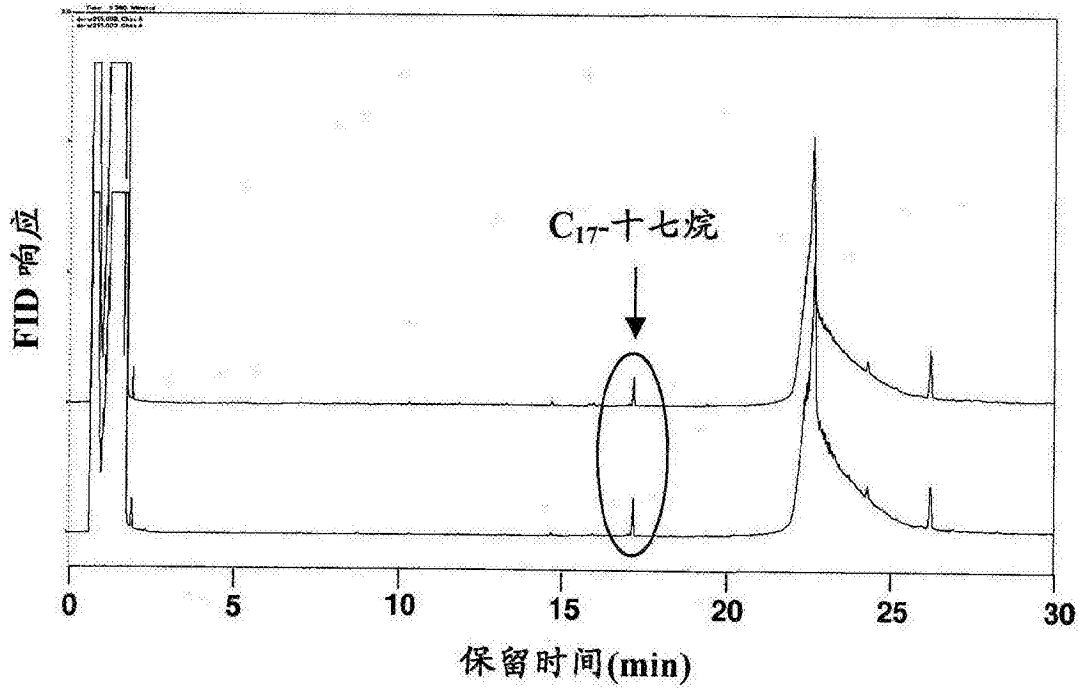


图43

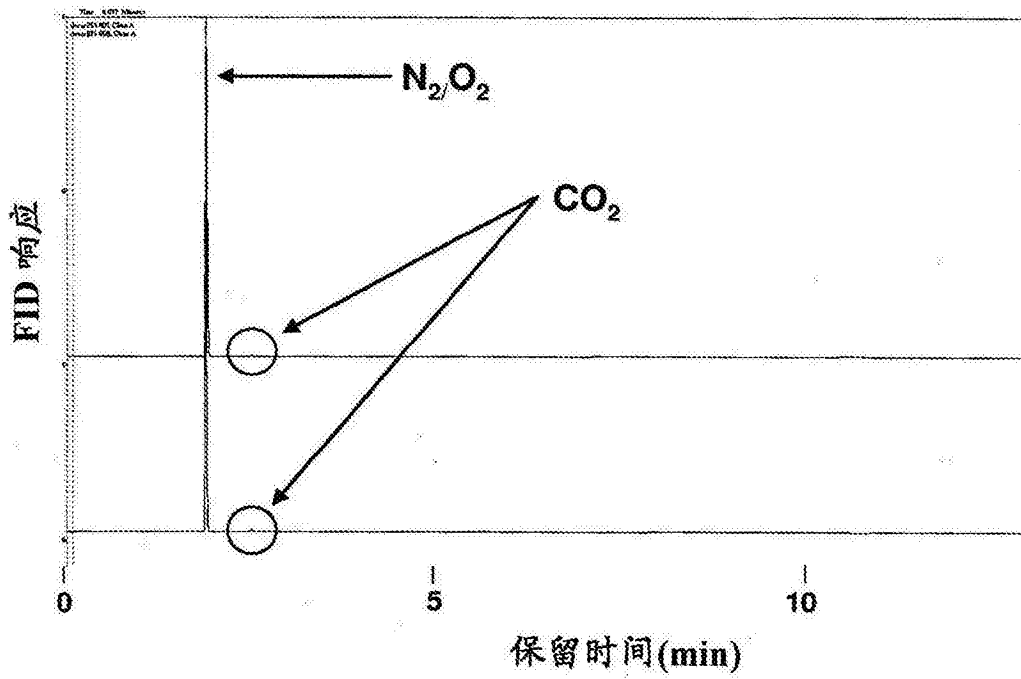


图44

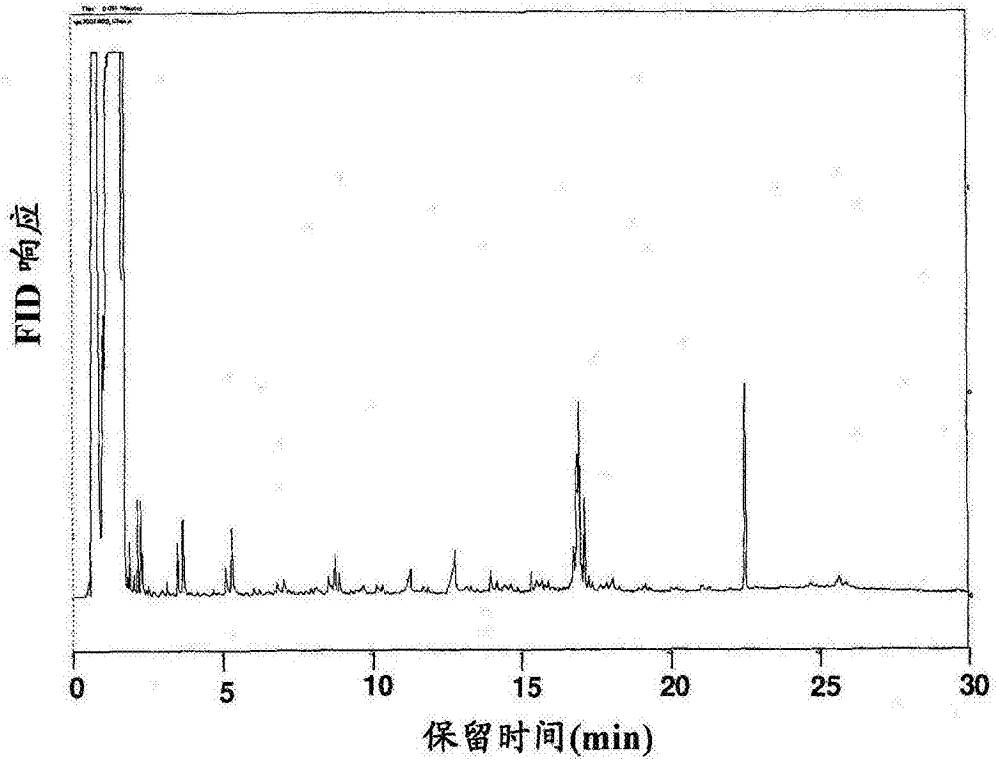


图45

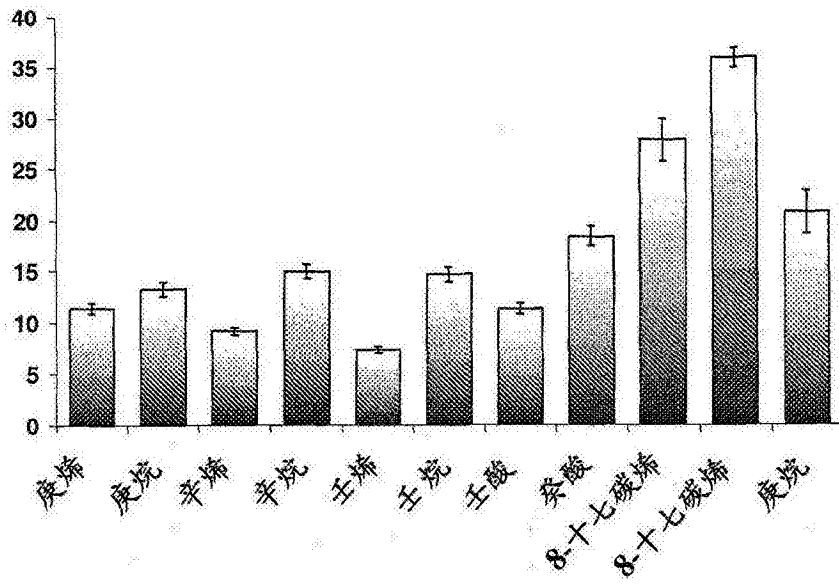


图46

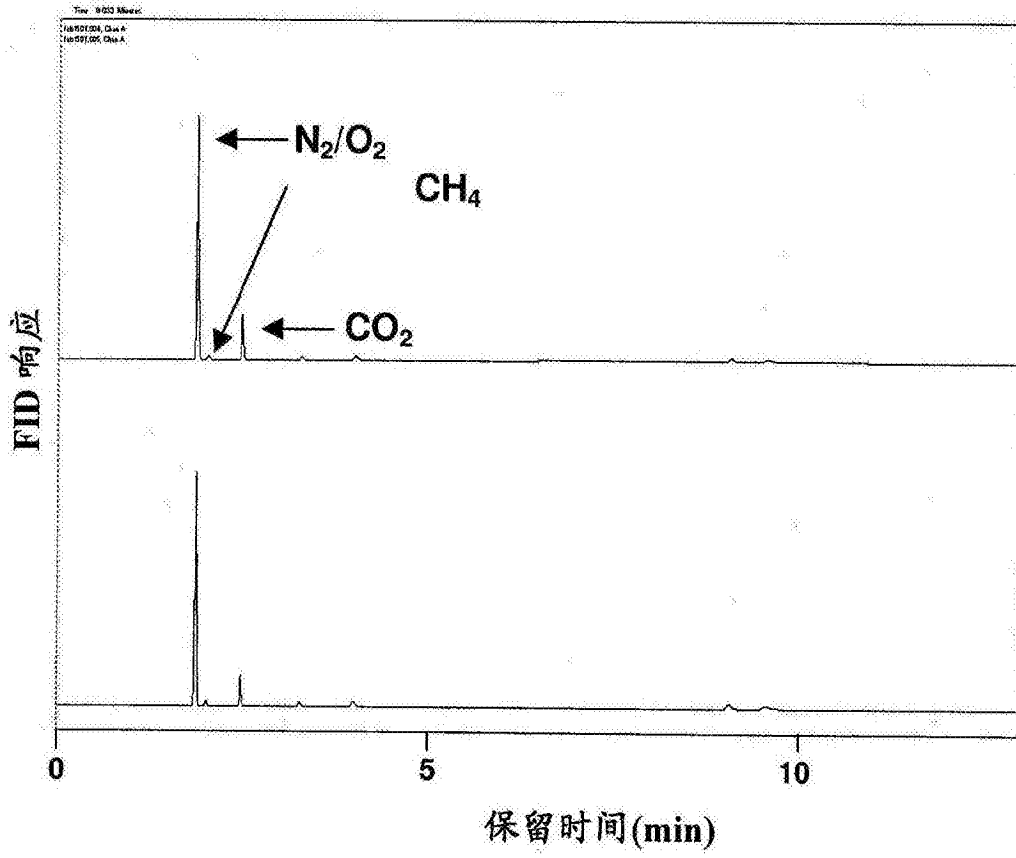


图47

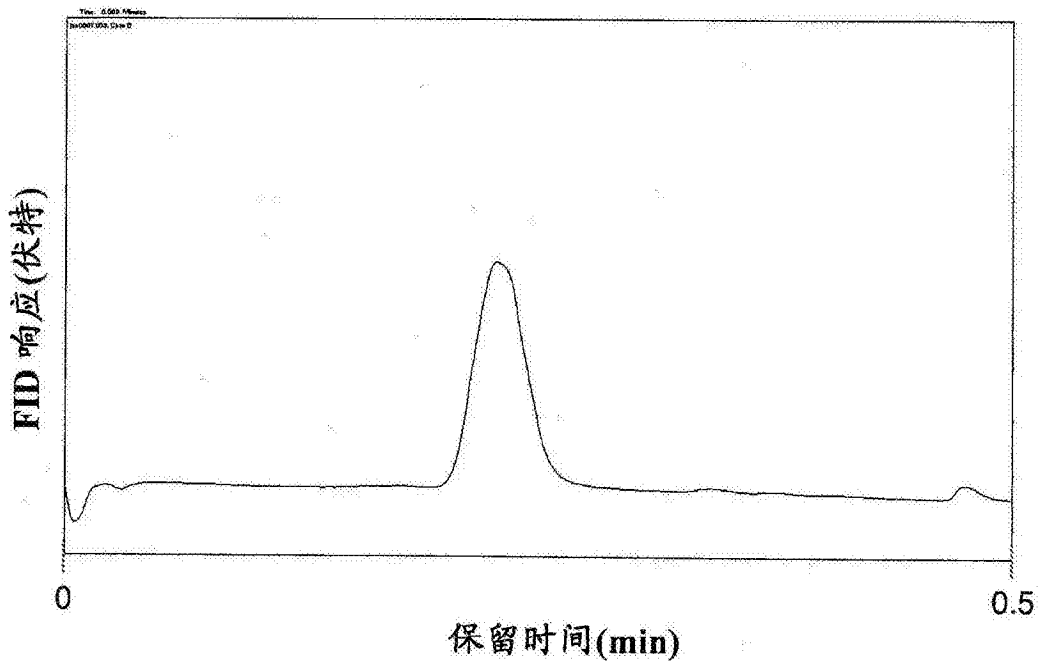


图48

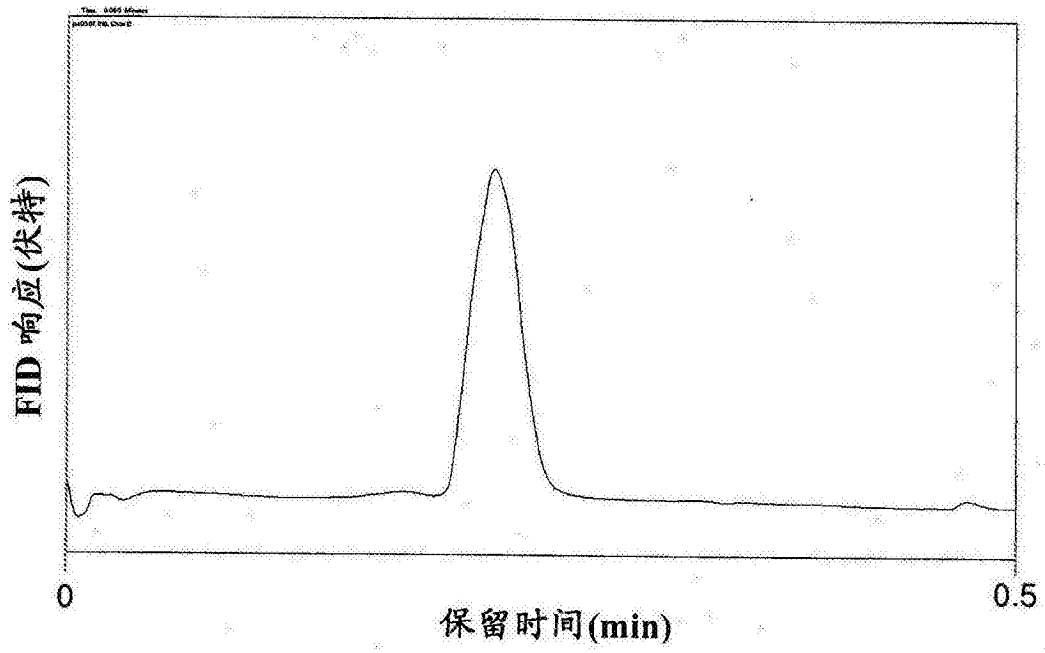


图49

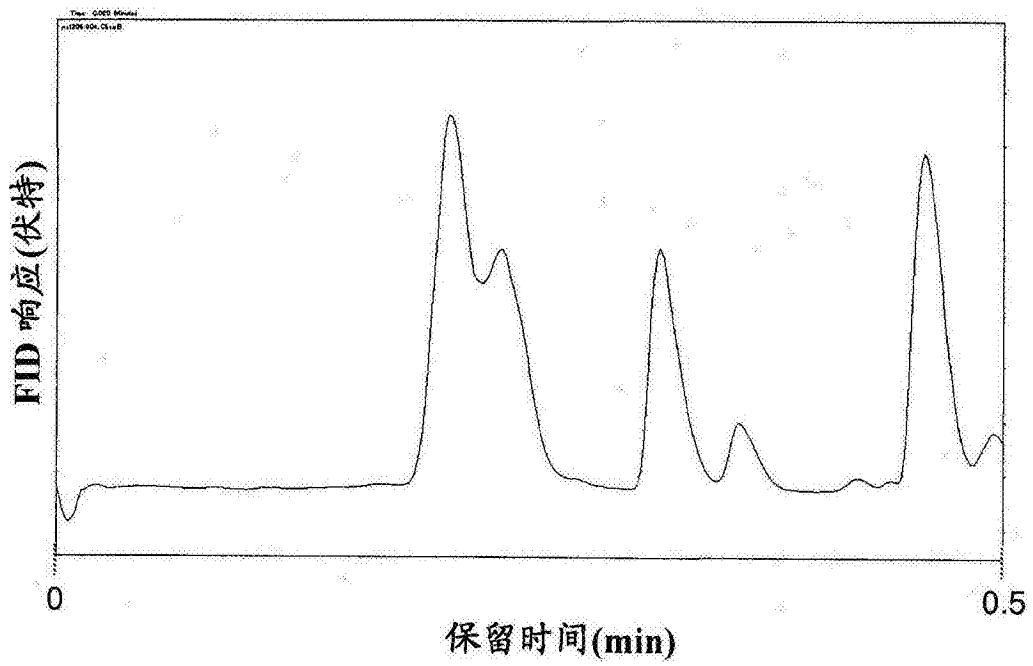


图50



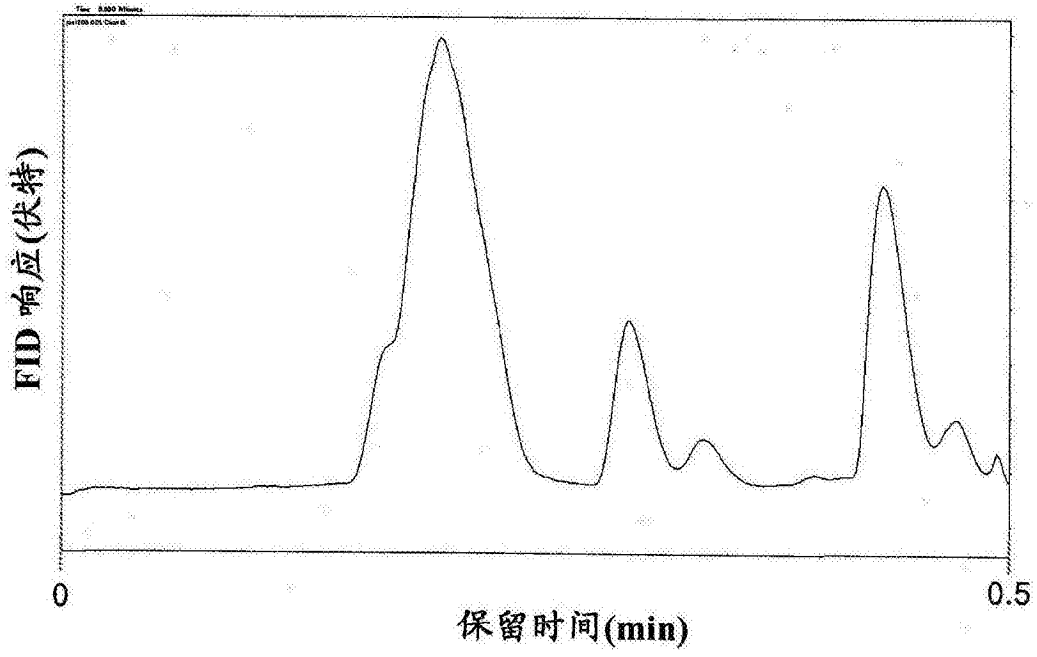


图51

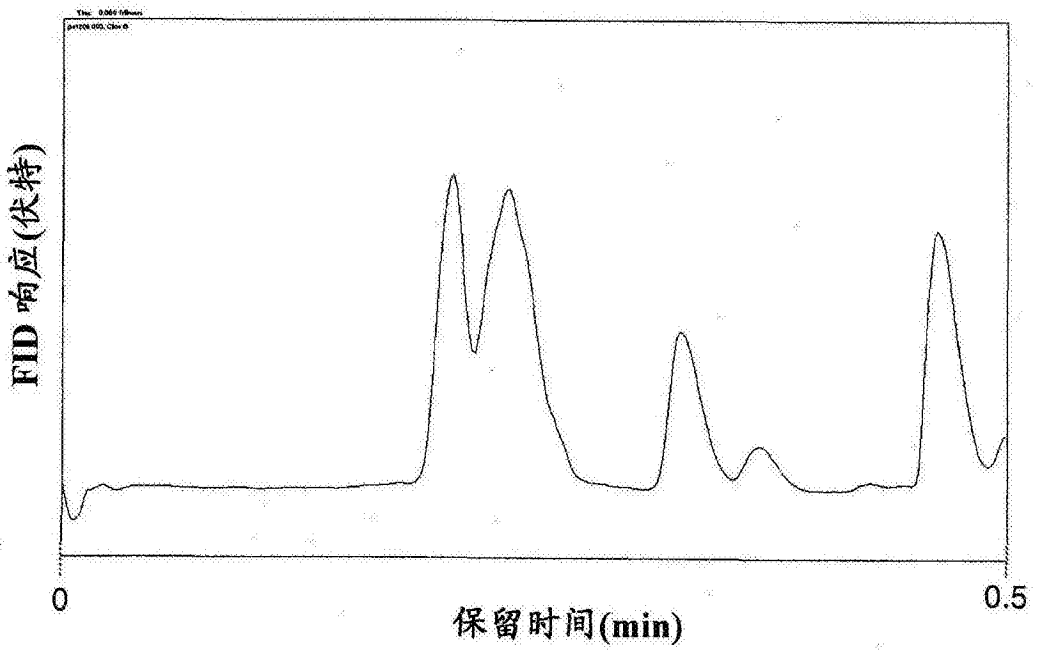


图52

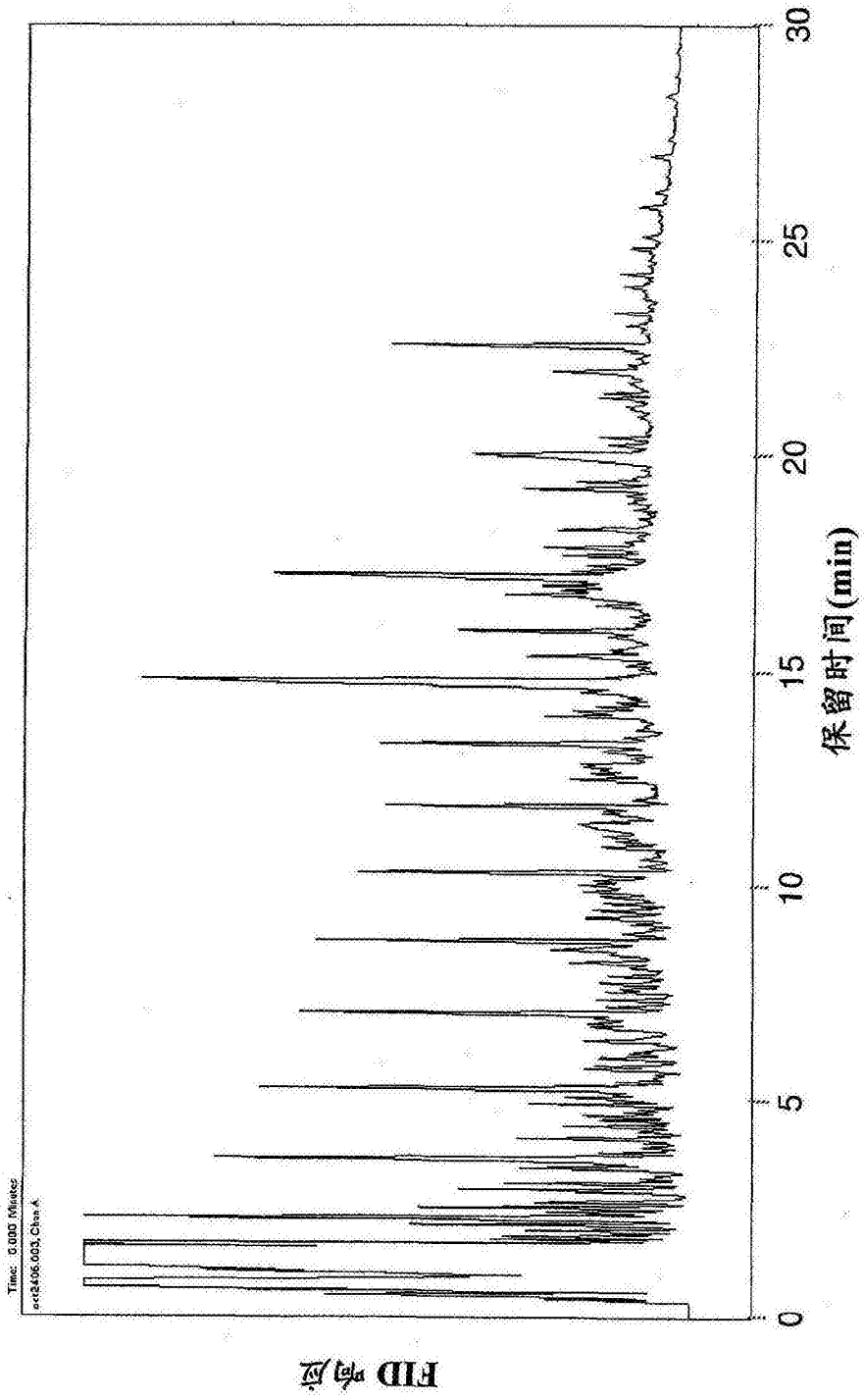


图53

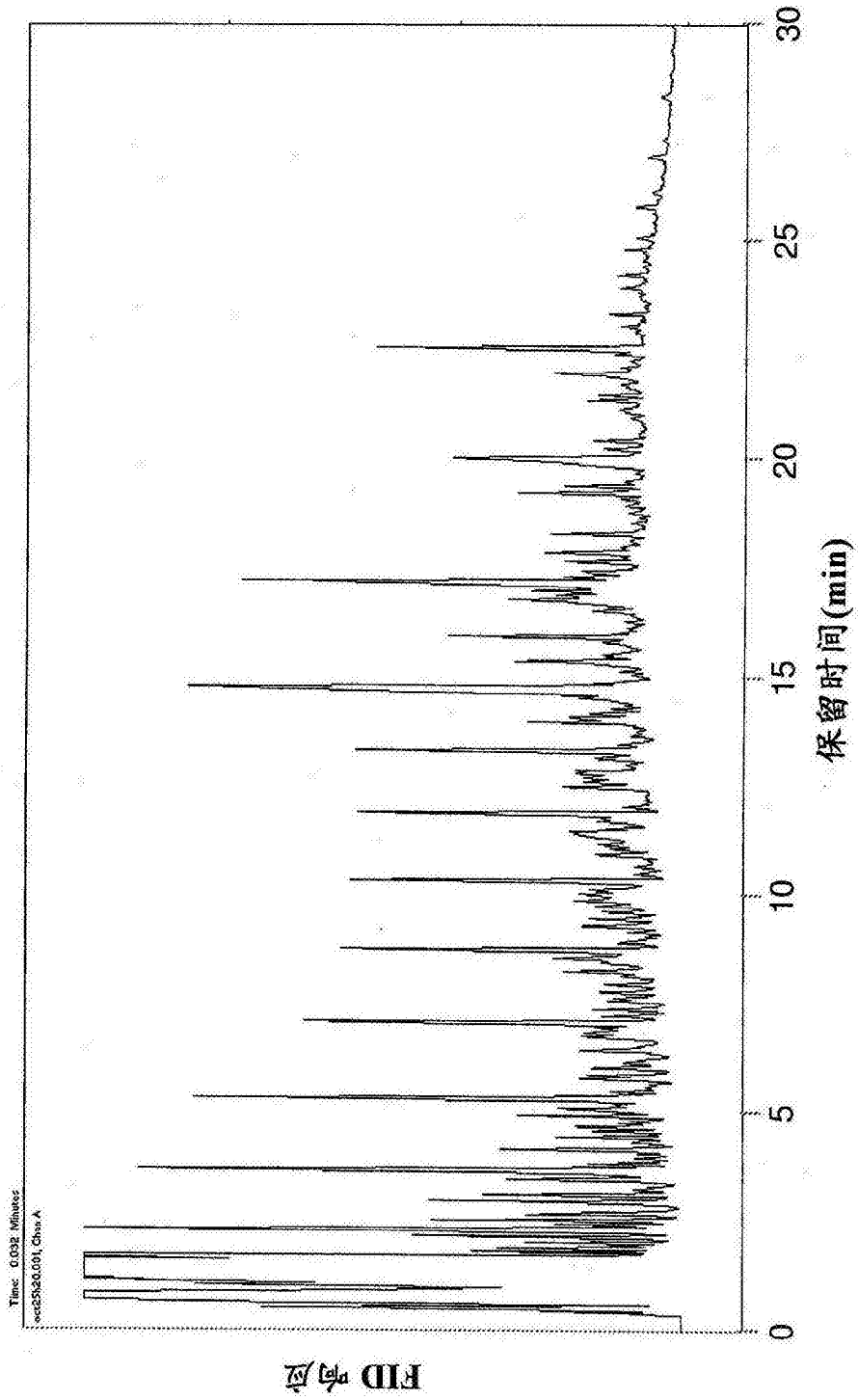


图54

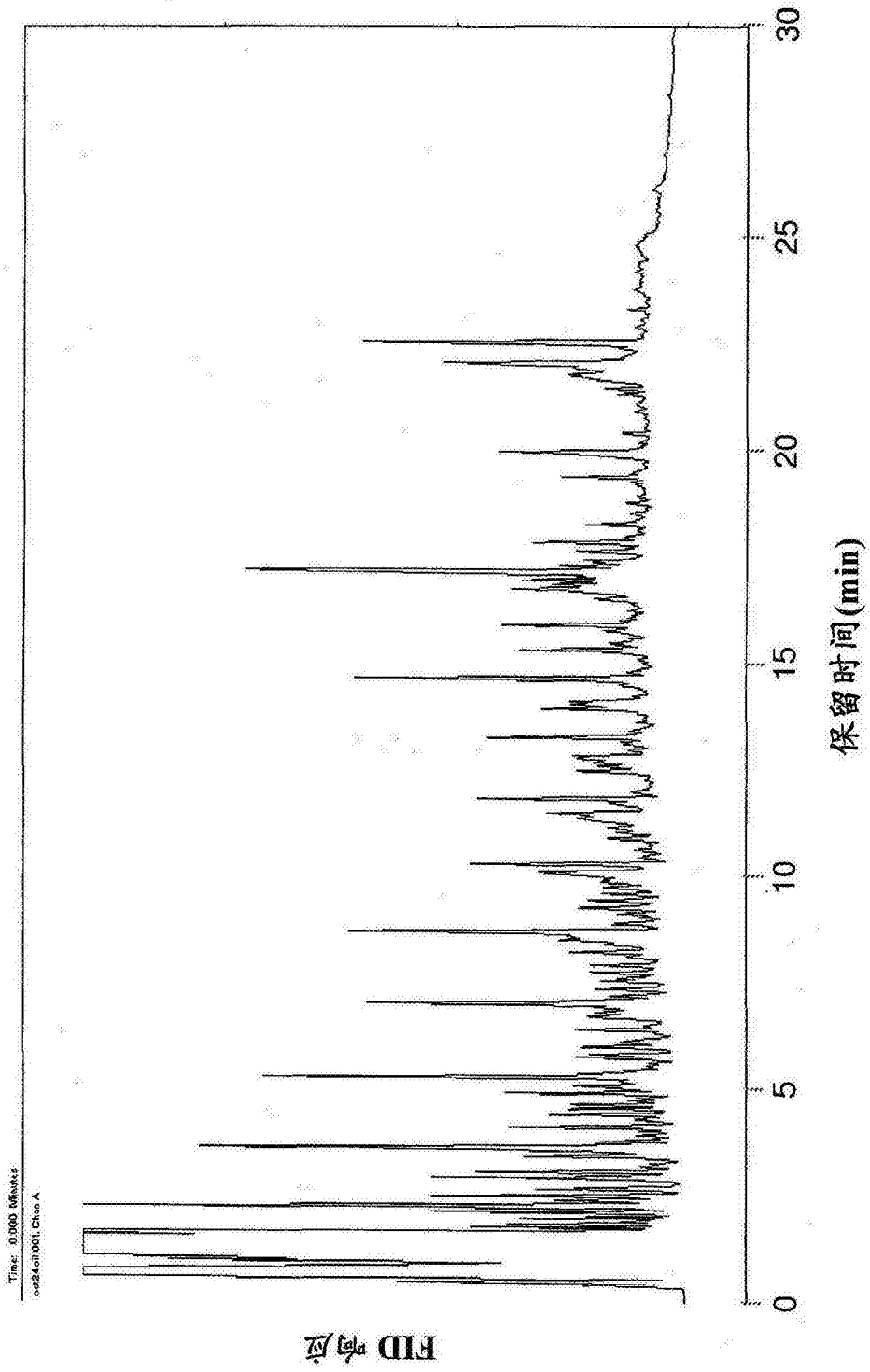


图55

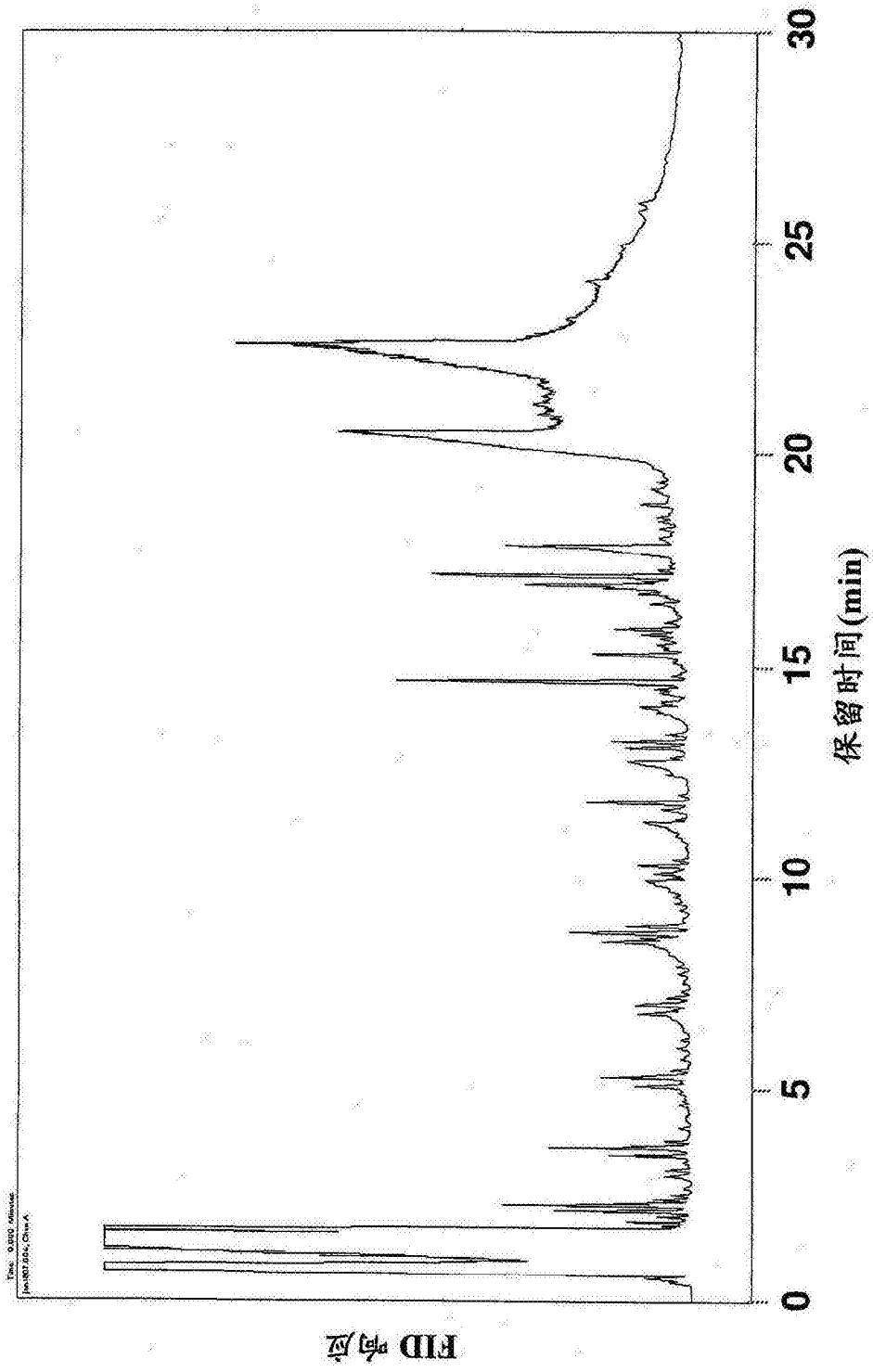


图56

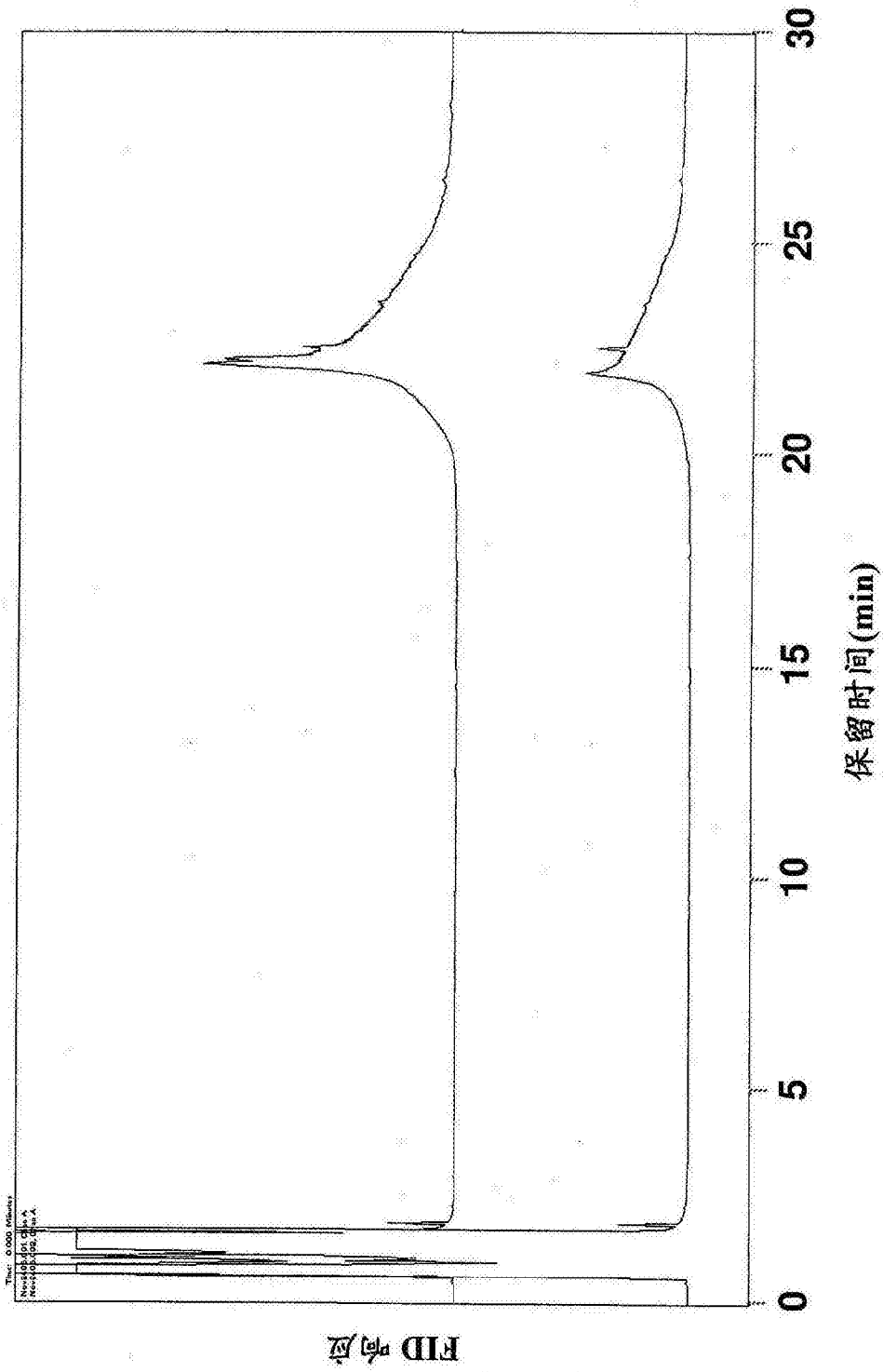


图57

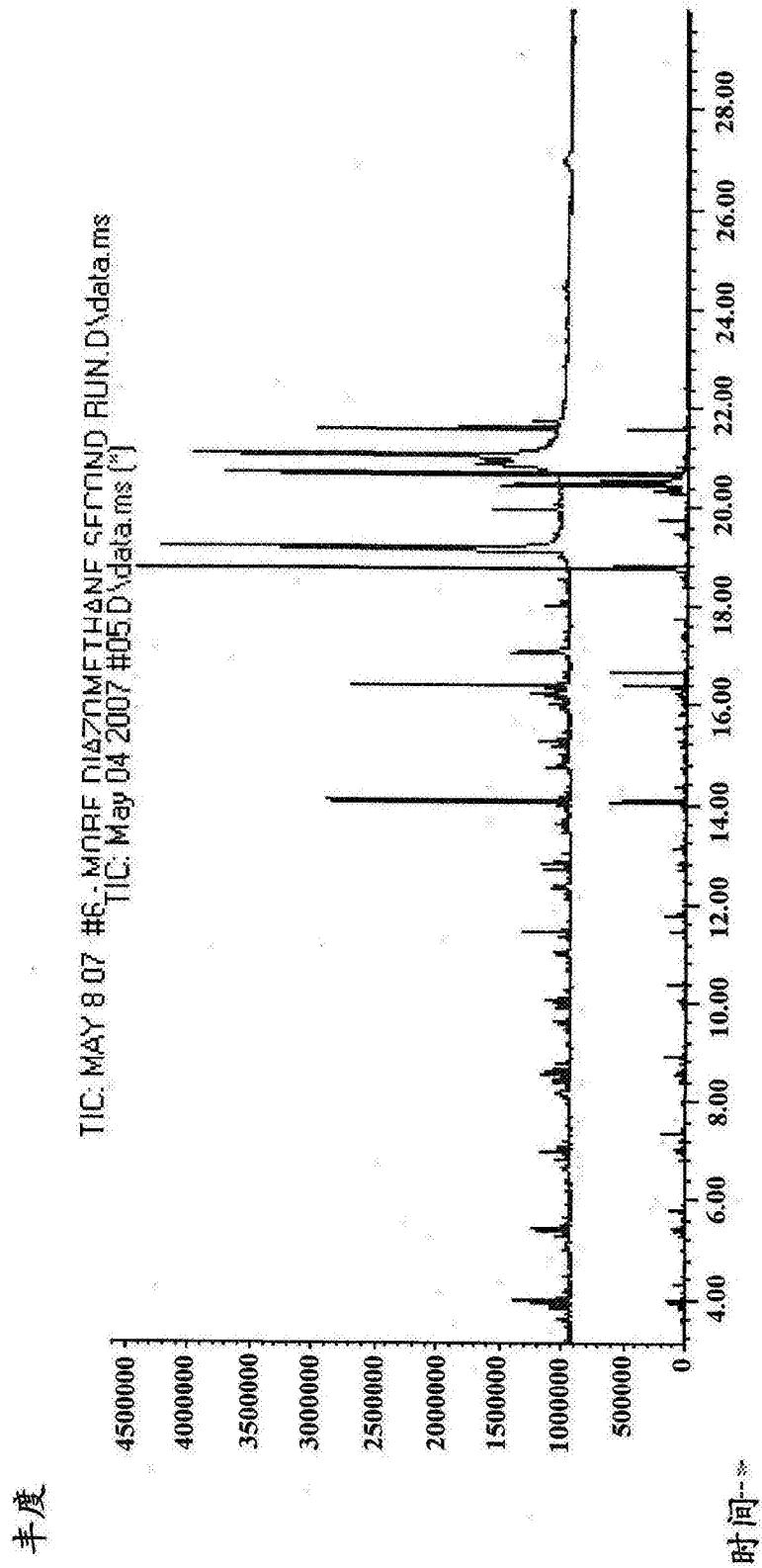


图58

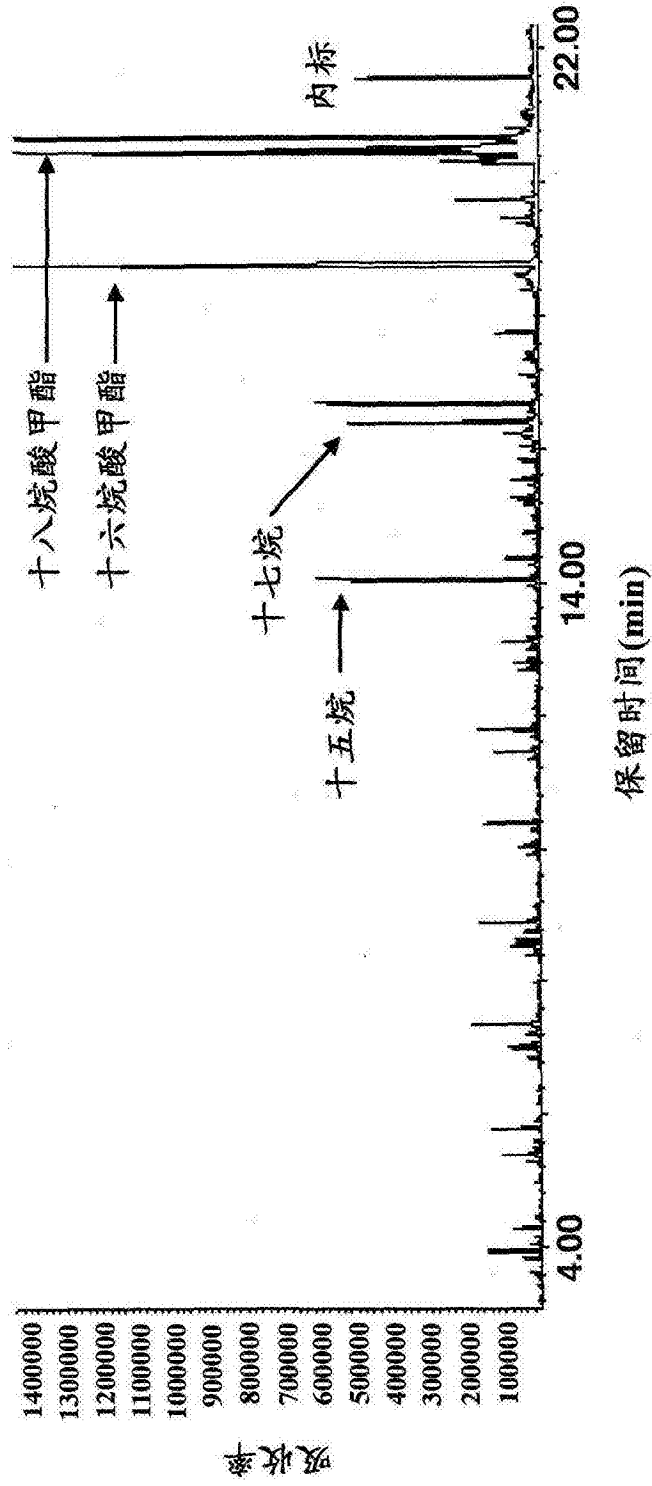


图59



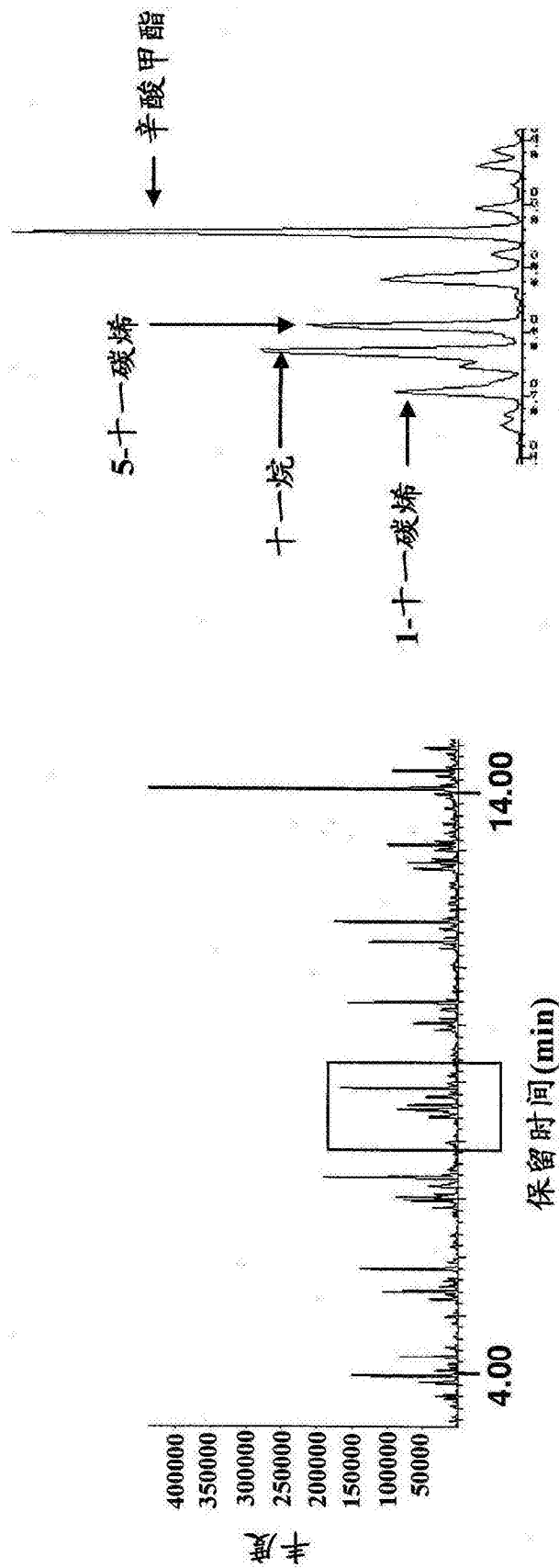


图60