



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201229028 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100133001

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C07C67/02 (2006.01)

C10L1/19 (2006.01)

B01J31/02 (2006.01)

B01J23/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/17 德國

102010040939.1

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：盧威 喬漢斯 RUWWE, JOHANNES (DE)；李頓赫德 馬汀 LICHTENHELDT, MARTIN (DE)；歐利亞 渥夫岡 ORLIA, WOLFGANG-WILHELM (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

生質柴油產製用觸媒系統

CATALYST SYSTEMS FOR BIODIESEL PRODUCTION

(57)摘要

本發明係關於包含轉酯化觸媒與至少一種該轉酯化觸媒以外之活化劑的觸媒系統用於催化轉酯化反應之用途，該轉酯化觸媒係選自鹼金屬與鹼土金屬烷氧化物及鹼金屬氫氧化物之群組，而該至少一種轉酯化觸媒以外的活化劑係選自包含鹽化合物、鈦酸酯及密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物的群組。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201229028 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100133001

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C07C67/02 (2006.01)

C10L1/19 (2006.01)

B01J31/02 (2006.01)

B01J23/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/17 德國

102010040939.1

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：盧威 喬漢斯 RUWWE, JOHANNES (DE)；李頓赫德 馬汀 LICHTENHELDT, MARTIN (DE)；歐利亞 渥夫岡 ORLIA, WOLFGANG-WILHELM (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

生質柴油產製用觸媒系統

CATALYST SYSTEMS FOR BIODIESEL PRODUCTION

(57)摘要

本發明係關於包含轉酯化觸媒與至少一種該轉酯化觸媒以外之活化劑的觸媒系統用於催化轉酯化反應之用途，該轉酯化觸媒係選自鹼金屬與鹼土金屬烷氧化物及鹼金屬氫氧化物之群組，而該至少一種轉酯化觸媒以外的活化劑係選自包含鹽化合物、鈦酸酯及密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物的群組。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含轉酯化觸媒與至少一種該轉酯化觸媒以外之活化劑的觸媒系統用於催化轉酯化反應之用途，該轉酯化觸媒係選自鹼金屬與鹼土金屬烷氧化物及鹼金屬氫氧化物之群組，而該至少一種轉酯化觸媒以外的活化劑係選自包含鹽化合物、鈦酸酯或密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物的群組。

【先前技術】

已知一元醇之脂肪酸酸烷酯在用作生質柴油（石化柴油的基於可再生原料之替代品）上之重要應用一段時間。

生質柴油通常係利用鹼催化轉酯化來產製（*The Biodiesel Handbook*, G. Knothe, J. van Gerpen, J. Krah, Ed. AOCS Press (2005); *Biodiesel – The comprehensive handbook*, M. Mittelbach, C. Remschmidt (2004); *Bioresource Technology* 2004, 92, 297; *Applied Energy* 2010, 87, 1083; *Chimica Oggi/Chemistry today* 2008, 26）。

最常使用的觸媒為甲氧化鈉（NaOMe）、氫氧化鈉（NaOH）、甲氧化鉀（KOMe）及氫氧化鉀（KOH）。該等觸媒通常作為溶解於所使用之一元醇（例如甲醇）中的均質觸媒來使用。

已描述之觸媒的替代物為可與相轉移觸媒合用的鹼性

觸媒（WO 2007/111604）。與沒有相轉移觸媒之鹼性觸媒相較，相轉移觸媒確使反應加速及獲致更完全之轉化。所述方法的缺點係該等相轉移觸媒昂貴且因含有氫離子、溴離子或其他離子，因而經常具有腐蝕性，通常用於產製生質柴油的鋼反應器對該等離子無抗性。此外，存在可能無法藉由處理而從生質柴油移除少量相轉移觸媒的風險。

改質該反應混合物的其他方式係於公開案 DE 332506、DE 3415529、DE 102006044467 及 DE 102007056703 中具體說明，該等公開案揭示將轉酯化方法中所獲得之甘油的一部分回收並加入由三甘油酯、一元醇及鹼性觸媒所組成的反應混合物。該方法可省卻觸媒；其缺點係添加甘油使得轉酯化反應之均衡移至反應物一側，在某些狀況下獲致不充分轉化。

另外還有藉由在轉酯化之後將可加速移除所釋出之甘油的相分離作用的添加劑添加至反應混合物來改善產製生質柴油方法的可能性之敘述。

Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2008, 110, 347 描述添加水以達此目的。該方法的缺點係添加水可能造成不必要的水解反應，當鹼性觸媒未事先中和時，這會降低生質柴油之產率。

CN 101423773 描述在轉酯化之後將鈣鹽或鎂鹽添加至反應混合物，其目的同樣在於加速相分離。使用部分上述之鹽，可能存在因不良溶解性而形成不想要的固體之問題。

添加水之情況及添加鈣鹽或鎂鹽之情況二者較不利之處係僅在反應之後添加該添加劑，此意指額外之裝置複雜性及時間需求。

使用均質觸媒改善生質柴油產製之另一方法係使用共溶劑，例如於 *Chemical Engineering Journal* 2009, 146, 302; *Energy&Fuels* 2008, 22, 2702 或 *Biomass&Bioenergy* 1996, 11, 43 中所述。雖然該等共溶劑加加速反應，但其使得用以移除甘油之相分離惡化或防止相分離。此外，必須以高成本且不方便之方式從生質柴油移除該等共溶劑。

【發明內容】

因此，本發明目的係提出一種以一元醇轉酯化甘油酯之簡化方法，其造成更快速且更完全之反應。

已意外發現多組分觸媒（即，不同觸媒之混合物）或具有適當添加之慣用觸媒可加速轉酯化反應及/或改善相分離。

因此，本發明首先提出包含轉酯化觸媒與至少一種該轉酯化觸媒以外之活化劑的觸媒系統用於催化轉酯化反應之用途，該轉酯化觸媒係選自鹼金屬與鹼土金屬烷氧化物及鹼金屬氫氧化物之群組，而該至少一種轉酯化觸媒以外的活化劑係選自包含鹽化合物、鈦酸酯及密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物的群組。

相較於只含有一種組分之先前技術觸媒，所述之多觸媒組分具有加速轉酯化反應及/或所釋出之甘油的相分離

之優點，因此獲致更快速且更完全之方法及/或簡化之生質柴油處理。由於更快速之相分離使得生質柴油產製更為合理化，故該更快速之相分離成為相當重要的優點。由於形成之甘油相具有較高密度及/或較大極性，故所使用之觸媒系統造成更快速且更完全的釋出之甘油的相分離。

觸媒系統係整體用於轉酯化，不必要高成本且不方便之後續添加劑的添加。

所使用之本發明觸媒系統具有至少兩種組分：轉酯化觸媒及至少一種活化劑。

轉酯化觸媒係實際轉酯化的原因，且係選自鹼金屬及鹼土金屬烷氧化物及鹼金屬氫氧化物之群組。較佳之轉酯化觸媒為甲氧化鈉、甲氧化鉀、乙氧化鈉、乙氧化鉀、氫氧化鈉或氫氧化鉀。尤佳係使用甲氧化鈉或甲氧化鉀作為轉酯化觸媒。

典型地，轉酯化觸媒係存在溶液中，且溶液尤其包含醇溶液，較佳為甲醇溶液或乙醇溶液。最佳地，所使用之醇對應於所使用之烷氧化物。因此，所使用之轉酯化觸媒尤其是在甲醇中之甲氧化鈉或在甲醇中之甲氧化鉀。

此外，觸媒系統含有至少一種轉酯化觸媒以外之活化劑。該活化劑係選自包含鹽化合物、鈦酸酯及密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物的群組。

應瞭解本發明之內容中的鹽化合物意指具有陽離子及陰離子之化合物。該等鹽化合物尤其是鈉、鉀、鎂、鈣、鋅或鐵之氯化物、溴化物、氟化物、乙酸鹽、甲酸鹽、磷

酸鹽、磷酸氫鹽、硫酸鹽、硫酸氫鹽、硝酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、氰化物、氰酸鹽、硫氰酸鹽、硼酸鹽、矽酸鹽、鋁酸鹽、烷氧化物或六氰鐵酸鹽。「烷氧化物」一詞包括對應之甲氧化物、乙氧化物、正丙氧化物、異丙氧化物、三級丁氧化物或三級戊氧化物。

較佳係使用甲氧化物及乙氧化物，尤佳係使用甲氧化物。

同樣亦可使用鈦酸酯，尤其是鈦酸四甲酯 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ 、鈦酸四乙酯 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 或鈦酸四異丙酯 $\text{Ti}(\text{O-iso-Pr})_4$ 。

另外適用的為密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物。該密度係藉由熟悉本技術之人士習知的方法測定，例如利用量氣計法（例如 DIN EN ISO 3675）或比重計法測定。

所提及之化合物為有機化合物，較佳為乙二醇、二乙二醇、甲醯胺、二甲基甲醯胺、N-甲基甲醯胺、乙醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、丙醯胺、N-甲基丙醯胺、N-乙基丙醯胺、N-甲基吡咯啉酮及/或二甲亞砷，最佳為二甲基甲醯胺。

在所提及之活化劑當中，尤佳係使用甲氧化鉀、甲酸鉀、磷酸鉀或二甲基甲醯胺。所提及活化劑具有價廉且容易取得之優點，且在所使用之濃度下於形成之甘油相中的溶解性良好。

所使用之觸媒系統的基本特徵為轉酯化觸媒與活化劑彼此不同。此更特別關於轉酯化觸媒及活化劑二者均為鹼金屬或鹼土金屬烷氧化物之本發明具體實例。使用甲氧化

鈉作為轉酯化觸媒時，可使用甲氧化鉀作為活化劑。反之，使用甲氧化鉀作為轉酯化觸媒時，可使用甲氧化鈉作為活化劑。

尤佳之觸媒系統包含甲氧化鈉與甲氧化鉀、甲氧化鈉與甲酸鉀、甲氧化鈉與二甲基甲醯胺、甲氧化鉀與甲酸鉀，以及甲氧化鉀與二甲基甲醯胺。

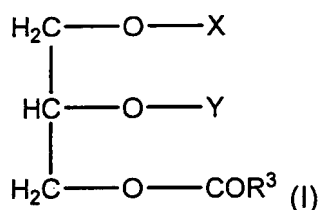
所提及之觸媒系統適用於轉酯化觸媒，且有關轉酯化反應類型方面並無基本限制。應瞭解本發明內容中之轉酯化反應意指反應物酯及醇在觸媒系統之存在下彼此反應，使得該醇與反應物酯之酸組分反應形成對應之新產物酯，釋放出該反應物酯之醇組分。較佳係該觸媒系統用於藉由將單甘油酯、二甘油酯或三甘油酯之轉酯化來製備脂肪酸烷酯。此將單甘油酯、二甘油酯或三甘油酯轉化成對應之脂肪酸烷酯，同時產生游離甘油。

因此，本發明另外提出一種製備脂肪酸烷酯之方法，其包括在至少一種一元醇之存在下的至少一種單甘油酯、二甘油酯或三甘油酯的轉酯化，該方法之特徵在於將包含轉酯化觸媒與至少一種該轉酯化觸媒以外之活化劑的觸媒系統用於催化，該轉酯化觸媒係選自鹼金屬與鹼土金屬烷氧化物及鹼金屬氫氧化物之群組，而該至少一種轉酯化觸媒以外的活化劑係選自包含鹽化合物、鈦酸酯及密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物的群組。

前文已提及可使用之觸媒系統。

本發明方法之起始材料為通式 (I) 之單甘油酯、二

甘油酯或三甘油酯或此等甘油酯之所希望混合物：



其中， $\text{X} = \text{COR}^1$ 或 H ， $\text{Y} = \text{COR}^2$ 或 H ，而 R^1 、 R^2 及 R^3 可相同或不同，各為具有 3 至 23 個碳原子之脂族烴基，該等基團可隨意地經 OH 基取代。

如此，式 (I) 中之甘油酯當中，一或兩個脂肪酸酯可經氫置換。脂肪酸酯 $\text{R}^1\text{CO}-$ 、 $\text{R}^2\text{CO}-$ 及 $\text{R}^3\text{CO}-$ 衍生自烷基鏈中具有 3 至 23 個碳原子之脂肪酸。當化合物為二甘油酯或三甘油酯時，上式中之 R^1 及 R^2 或 R^1 、 R^2 及 R^3 可相同或不同。 R^1 、 R^2 及 R^3 基屬於以下群組：

a) 烷基，其可為支鏈但較佳為直鏈，且具有 3 至 23，較佳具有 7 至 23 個碳原子；

b) 烯烴不飽和脂族烴基，其可為支鏈但較佳為直鏈，且具有 3 至 23，較佳具有 11 至 21，尤其是具有 15 至 21 個碳原子，且其含有 1 至 6，較佳含有 1 至 3 個可共軛或隔離之雙鍵；

c) a) 及 b) 類型之經單烴基取代基團，較佳為具有 1 至 3 個雙鍵之烯烴不飽和烯烴基，尤其是蓖麻油酸之基。

適於用作本發明方法之起始材料的甘油酯之醯基 $\text{R}^1\text{CO}-$ 、 $\text{R}^2\text{CO}-$ 及 $\text{R}^3\text{CO}-$ 衍生自下列脂族羧酸（脂肪酸）之群組：

a) 烷酸或其烷基支鏈（尤其是甲基支鏈）衍生物，其具有 4 至 24 個碳原子，例如，丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、十七酸、十八酸、十九酸、二十酸、二十二酸、二十四酸、2-甲基丁酸、異丁酸、異戊酸、三甲基乙酸、異己酸、2-乙基己酸、位置異構甲基己酸、甲基十二酸及甲基十八酸、12-己基十八酸、異十八酸或 3,3-二甲基十八酸。

b) 烯酸、二烯酸、三烯酸、四烯酸、五烯酸及六烯酸，及烷基支鏈（尤其是甲基支鏈）衍生物，其具有 4 至 24 個碳原子，例如巴豆酸、異巴豆酸、己烯酸、3-十二烯酸、十四烯酸、十六烯酸、油酸、反油酸、芥子酸、反芥子酸、2,4-癸二烯酸、亞麻油酸、11,14-二十碳二烯酸、油硬脂酸、次亞麻油酸、假油硬脂酸、花生油酸、4,8,12,15,18,21-二十四碳六烯酸或反-2-甲基-2-丁烯酸。

c₁) 一羥基烷酸，其具有 4 至 24 個碳原子，較佳係具有 12 至 24 個碳原子，較佳為非支鏈，例如羥基丁酸、羥基戊酸、羥基己酸、2-羥基十二酸、2-羥基十四酸、15-羥基十五酸、16-羥基十六酸、羥基十八酸。

c₂) 以及一羥基烯酸，其具有 4 至 24，較佳係具有 12 至 22，尤佳係具有 16 至 22 個碳原子（較佳為非支鏈），且具有 1 至 6，較佳係具有 1 至 3 個乙烯雙鍵，尤佳係具有一個乙烯雙鍵，例如蓖麻油酸或反蓖麻油酸。

本發明方法之較佳起始材料尤其是天然脂肪，其為主

要是三甘油酯及少部分二甘油酯及/或單甘油酯的混合物，該等甘油酯亦經常為混合物且含有上述範圍內之不同類型脂肪酸基，尤其是具有 8 或更多個碳原子者。實例包括植物油，諸如橄欖油、椰子油、棕櫚仁脂、巴巴蘇油、棕櫚油、棕櫚仁油、花生甲、菜籽油、蓖麻油、芝麻油、葵花籽油、黃豆油、大麻油、罌粟籽油、酪梨油、棉籽油、小麥胚芽油、玉米油、南瓜籽油、菸草油、葡萄籽油、麻風樹油、海藻油、卡蘭加油（karanja oil，水黃皮的油）、亞麻薺油（camelina oil，亞麻仁油（linseed dotter oil））、可可脂或者其他植物脂，以及動物脂肪，諸如牛脂、豬脂肪、雞脂肪、骨脂、羊脂、日本蠟、鯨油及其他魚油，以及海產動物油。然而，同樣亦可能使用均勻三甘油酯、二甘油酯及單甘油酯，不論其係從天然脂肪分離出或藉由合成途徑獲得。此處之實例包括：甘油三丁酸酯、甘油三己酸酯、甘油三辛酸酯、甘油三癸酸酯、甘油三月桂酸酯、甘油三肉豆蔻酸酯、甘油三棕櫚酸酯、甘油三硬脂酸酯、甘油三油酸酯、甘油三反油酸酯、甘油三亞麻油酸酯、甘油三次亞麻油酸酯、甘油單棕櫚酸酯、甘油單硬脂酸酯、甘油單油酸酯、甘油單癸酸酯、甘油單月桂酸酯、甘油單肉豆蔻酸酯或混合甘油酯，例如甘油棕櫚酸二硬脂酸酯、甘油二硬脂酸油酸酯、甘油二棕櫚酸油酸酯或甘油肉豆蔻酸硬脂酸酯。

應瞭解本發明內容中之一元醇意指僅具有一個 OH 基之醇。一元醇之實例為甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇及正

丁醇、異丁醇、第二丁醇或第三丁醇，以及支鏈或較長鏈、隨意地同樣為支鏈之醇，例如戊醇、第三戊醇、正己醇及/或 2-乙基己醇。較佳係使用甲醇及乙醇。所提及之醇可單獨或呈混合物用於本發明方法中。

轉酯化觸媒之濃度根據所使用之單甘油酯、二甘油酯或三甘油酯的量計為 0.001 至 20 重量%，較佳係具有 0.01 至 5 重量%，更佳為 0.1 至 2 重量%。

所使用之活化劑的量根據所使用之轉酯化觸媒的量計為 0.01 至 30 重量%，較佳係具有 0.1 至 20 重量%，最佳為 1 至 15 重量%。

本發明方法可以熟悉本技術之人士習知之所有方式進行。在本發明方法進行過程中，較佳係攪拌反應混合物。然而，反應混合物之較佳徹底混合亦可藉由熟悉本技術之人士熟知的其他方法獲致。

反應時間較佳係選自 1 至 120 分鐘之範圍內。此獲致至少 98%，較佳係至少 99%之轉化率。反應之轉化率係根據於反應結束或停止之後仍存在之甘油酯比例（=三甘油酯、二甘油酯及單甘油酯之總和）計，該甘油酯比例係根據所使用之油或脂肪中所有該等組分的起始含量計。轉化率可以簡單方式藉由氣體層析術測定，及藉由將烷酯含量除以烷酯加上甘油酯之含量總和計算。可藉由本發明方法獲得之脂肪酸烷酯可用作生質柴油。根據 DIN EN 14214 之說明，根據測試方法 EN 14105，生質柴油可不含多於 0.2%之甘油酯。在使用等莫耳量之 NaOH 但無其他活化劑

的慣用轉酯化方法中，僅在延長時間之後獲致>99.8%之轉化率量級。由於 NaOH 可能水解單甘油酯、二甘油酯或三甘油酯或對應之烷酯而形成對應的皂，此先導致產物鬆散且亦具有乳化作用，故慣用轉酯化方法中不希望提高 NaOH 濃度以增強反應速率。反應已結束後將烷酯相與甘油相分離之相分離複雜或因而避免之。然後產物之處理可能極困難。

本發明方法可分批或連續（例如在管式反應器、攪拌槽、攪拌槽串級或熟悉本技術之人士已知之其他程序）進行。

較佳係在本發明方法中建立 3:1 至 20:1 範圍中之莫耳比（一元醇：單甘油酯、二甘油酯、三甘油酯）。4:1 至 8:1 之比尤佳。

觸媒系統較佳係作為在所使用之一元醇中的溶液使用，實際之轉酯化觸媒完全溶解，同時活化劑可以完全或僅部分溶解形式存在。

轉酯化係在 0 至 200℃，較佳係在 10 至 100℃，更佳係在 20 至 80℃之溫度範圍中進行。

轉酯化係在 0.1 至 100 巴，較佳係在 0.5 至 50 巴，最佳係在 1 至 5 巴之壓力範圍中進行。

觸媒系統係與單甘油酯、二甘油酯或三甘油酯及隨意的其他一元醇混合，該一元醇被消耗並釋出甘油。基本上，在轉酯化反應開始時，整體觸媒系統（即轉酯化觸媒及活化劑）係作為混合物形式存在。所使用之反應觸媒及活

化劑大部分分布在形成之較重質甘油相中。

可以不同方式處理反應混合物。一旦轉酯化已進行至所希望轉化率，較佳係至 98%或更高，通常形成脂肪酸烷酯相及甘油相，熟悉本技術之人士藉由已知方法步驟（例如傾析）可容易分離該等相。本發明之觸媒系統加速相分離，此顯著使處理變容易並提高空間-時間產率。

本發明另外提出可藉由該方法獲得之脂肪酸烷酯用作生質柴油成分的用途（例如根據說明 DIN EN 14214）。

即使無其他細節，咸信熟悉本技術之人士可以最廣範圍的方式來利用上述說明。因此較佳具體實例及實例應僅以說明性揭示來看待而非強加任何類型之限制。

【實施方式】

以下茲參考實例說明本發明。本發明之其他具體實例可以類似方法獲得。

實施例：

實施例 1 及 1b（非本發明）：

將 500 g 海藻油（約 0.57 mol）、58 g 甲醇（1.81 mol）及 7 g 之 30%甲氧化鈉的甲醇溶液（0.04 mol 之轉酯化觸媒）加熱至 60℃，混合並攪拌一小時。

然後，將該混合物導入分液漏斗，並測量出現澄清下層甘油相所花費的時間。在所述實驗中，此花費 8 分 15 秒及 8 分 54 秒。

實施例 2 至 20（本發明）：

將 500 g 海藻油（約 0.57 mol）、58 g 甲醇（1.81 mol）及 7 g 含有各種不同活化劑之 30% 甲氧化鈉的甲醇溶液（0.04 mol 之轉酯化觸媒）加熱至 60℃，混合並攪拌一小時。

然後，將該混合物導入分液漏斗，並測量出現澄清下層甘油相所花費的時間。

結果可見表 1。

實施例	活化劑	濃度 [%]	相分離之時間 [分:秒]
1	-		8:45
1b	-		8:15
2	氯化鉀(KCl)	15	4:30
3	氯化鉀(KCl)	30	5:00
4	甲氧化鉀(KOMe)	11	5:00
5	甲氧化鉀(KOMe)	17	4:00
6	乙氧化鉀(KOEt)	12	6:00
7	三級丁氧化鉀(KOt-Bu)	12	5:00
8	硬脂酸鉀	12	5:30
9	碳酸鉀(K ₂ CO ₃)	12	6:30
10	氯化銣(RbCl)	12	6:00
11	乙酸鉀(KOAc)	12	6:30
12	甲酸鉀(KO ₂ CH)	12	4:30
13	K ₃ [Fe(CN) ₆]	12	3:30
14	K ₄ [Fe(CN) ₆]	12	5:30
15	氯化銫(CsCl)	12	4:30
15	磷酸鉀(K ₃ PO ₄)	12	4:30
16	硫氰酸鉀(KSCN)	12	5:00
17	乙二醇	12	4:00
18	二甲基甲醯胺	12	3:30
19	丙醯胺	12	4:00
20	甘油	30	4:10

表 1

實施例 21 (非本發明) :

將 500 g 菜籽油 (約 0.57 mol) 、 58 g 甲醇 (1.81 mol) 及 8.5 g 之 32% 甲氧化鉀的甲醇溶液 (0.04 mol 之轉酯化觸媒) 加熱至 60℃ , 混合並攪拌一小時。

然後 , 將該混合物導入分液漏斗 , 並測量出現澄清下

層甘油相所花費的時間。在所述實驗中，此花費 8 分鐘。

實施例 22 至 24（本發明）：

將 500 g 菜籽油（約 0.57 mol）、58 g 甲醇（1.81 mol）及 8.5 g 含有各種不同活化劑之 32%甲氧化鉀的甲醇溶液（0.04 mol 之轉酯化觸媒）加熱至 60℃，混合並攪拌一小時。

然後，將該混合物導入分液漏斗，並測量出現澄清下層甘油相所花費的時間。

結果可見表 2。

實施例	活化劑	濃度 [%]	相分離之時間 [分:秒]
21	-		8:00
22	氯化銣 (RbCl)	11	3:30
23	氯化鉀 (KCl)	11	4:00
24	乙二醇	11	4:00

表 2

實施例 25（非本發明）：

將 300 g 菜籽油（約 0.34 mol）及 35 g 含有 0.94 g（0.02 mol）之 NaOH 的甲醇（1.09 mol）加熱至 60℃，混合並攪拌一小時。

然後，將該混合物導入分液漏斗，並測量出現澄清下層甘油相所花費的時間。在所述實驗中，此花費 18 分鐘。

。

實施例 26（本發明）：

將 300 g 菜籽油（約 0.34 mol）、35 g 含有 0.94 g（0.02 mol）之 NaOH 的甲醇（1.09 mol）及 0.6 g 之 32% 甲氧化鉀的甲醇溶液加熱至 60℃，混合並攪拌一小時。

然後，將該混合物導入分液漏斗，並測量出現澄清下層甘油相所花費的時間。在所述實驗中，此花費 16 分鐘。

實施例 27（非本發明）：

將 300 g 菜籽油（約 0.34 mol）及 35 g 含有 1.50 g（0.02 mol）之 KOH 的甲醇（1.09 mol）加熱至 60℃，混合並攪拌一小時。

然後，將該混合物導入分液漏斗，並測量出現澄清下層甘油相所花費的時間。在所述實驗中，此花費 21 分鐘。

實施例 28（本發明）：

將 300 g 菜籽油（約 0.34 mol）及 35 g 含有 1.50 g（0.02 mol）之 KOH 和 0.6 g 用作活化劑的氯化鉀的甲醇（1.09 mol）加熱至 60℃，混合並攪拌一小時。

然後，將該混合物導入分液漏斗，並測量出現澄清下層甘油相所花費的時間。在所述實驗中，此花費 19 分鐘。

在所有實施例中，當使用本發明之觸媒系統時，至相分離之時間明顯縮短。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100133001

※申請日：100 年 09 月 14 日

※IPC 分類：

C07C 67/02 (2006.01)

C10L 1/19 (2006.01)

B01J 31/62 (2006.01)

B01J 23/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

生質柴油產製用觸媒系統

Catalyst systems for biodiesel production

二、中文發明摘要：

本發明係關於包含轉酯化觸媒與至少一種該轉酯化觸媒以外之活化劑的觸媒系統用於催化轉酯化反應之用途，該轉酯化觸媒係選自鹼金屬與鹼土金屬烷氧化物及鹼金屬氫氧化物之群組，而該至少一種轉酯化觸媒以外的活化劑係選自包含鹽化合物、鈦酸酯及密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物的群組。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to the use of a catalyst system comprising a transesterification catalyst selected from the group of the alkali metal and alkaline earth metal alkoxides and the alkali metal hydroxides, and at least one activator other than the transesterification catalyst, selected from the group comprising salt compounds, titanates and non-salt compounds having a density of at least 0.9 g/ml, for catalysis of transesterification reactions.

七、申請專利範圍：

1.一種包含轉酯化觸媒與至少一種該轉酯化觸媒以外之活化劑的觸媒系統用於催化轉酯化反應之用途，該轉酯化觸媒係選自鹼金屬與鹼土金屬烷氧化物及鹼金屬氫氧化物之群組，而該至少一種轉酯化觸媒以外的活化劑係選自包含鹽化合物、鈦酸酯及密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物的群組。

2.如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該轉酯化觸媒為甲氧化鈉、甲氧化鉀、乙氧化鈉、乙氧化鉀、氫氧化鈉或氫氧化鉀。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之用途，其中所使用之鹽化合物為鈉、鉀、鎂、鈣、鋅或鐵之氯化物、溴化物、氟化物、乙酸鹽、甲酸鹽、磷酸鹽、磷酸氫鹽、硫酸鹽、硫酸氫鹽、硝酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、氰化物、氰酸鹽、硫氰酸鹽、硼酸鹽、矽酸鹽、鋁酸鹽、烷氧化物或六氰鐵酸鹽。

4.如申請專利範圍第 1 項之用途，其中所使用之鈦酸酯為鈦酸四甲酯、鈦酸四乙酯或鈦酸四異丙酯。

5.如申請專利範圍第 1 項之用途，其中所使用之密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物為乙二醇、二乙二醇、甲醯胺、二甲基甲醯胺、N-甲基甲醯胺、乙醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、丙醯胺、N-甲基丙醯胺、N-乙基丙醯胺、N-甲基吡咯啉酮及/或二甲亞砜。

6.如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該觸媒系統係

用於藉由將單甘油酯、二甘油酯或三甘油酯之轉酯化來製備脂肪酸烷酯。

7.一種製備脂肪酸烷酯之方法，其包括在至少一種一元醇之存在下的至少一種單甘油酯、二甘油酯或三甘油酯的轉酯化，該方法之特徵在於將包含轉酯化觸媒與至少一種該轉酯化觸媒以外之活化劑的觸媒系統用於催化，該轉酯化觸媒係選自鹼金屬與鹼土金屬烷氧化物及鹼金屬氫氧化物之群組，而該至少一種轉酯化觸媒以外的活化劑係選自包含鹽化合物、鈦酸酯及密度為至少 0.9 g/ml 之非鹽化合物的群組。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該轉酯化觸媒為甲氧化鈉、甲氧化鉀、乙氧化鈉、乙氧化鉀、氫氧化鈉或氫氧化鉀。

9.如申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，其中該轉酯化觸媒之濃度以所使用之單甘油酯、二甘油酯或三甘油酯之數量計為 0.001 至 20 重量%。

10.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該活化劑之濃度以轉酯化觸媒之數量計為 0.01 至 25 重量%。

11.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該轉酯化係在 0 至 200℃之溫度範圍中進行。

12.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該轉酯化係在 0.1 至 100 巴 (bar) 之壓力範圍中進行。

13.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中所使用之一元醇為甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、

二級丁醇或三級丁醇、戊醇、三級戊醇、正己醇及/或 2-乙基己醇。

14.一種藉由申請專利範圍第 7 至 13 項中之一或多項的方法所製備之脂肪酸烷酯的用途，其係用作生質柴油之成分。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無