



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101331210 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 31

(21) 申请号 200680046788. 3

(22) 申请日 2006. 12. 12

(30) 优先权数据

05028780. 4 2005. 12. 12 EP

60/749, 581 2005. 12. 13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FI2006/050551 2006. 12. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/068798 EN 2007. 06. 21

(73) 专利权人 耐思特石油公司

地址 芬兰埃斯波

(72) 发明人 E · 科伊武萨尔米 J · 亚库拉

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C10G 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1398364 A1, 2004. 03. 17, 全文.

EP 1396531 A2, 2004. 03. 10, 对比文件 1 的
说明书第 6 段, 第 3 页第 14- 第 4 页第 31 段, 说
明书第 10 页表 3.

审查员 扈智静

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

生产烃的方法

(57) 摘要

通过骨架异构化和脱氧将来源于可再生源的原料转化成在柴油燃料馏程内的不含杂原子的支链饱和烃, 所述脱氧由加氢脱氧或者由脱羧和脱羰的组合进行, 由此降低了氢消耗。

1. 一种生产支链饱和烃的方法,其特征在于使包括不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸与 C_1-C_5 醇的酯、或其混合物的原料进行骨架异构化步骤,然后是脱氧步骤,所述骨架异构化步骤在 $150-400^{\circ}\text{C}$ 的温度下, $0-5\text{MPa}$ 的压力下和在酸性催化剂的存在下进行,所述酸性催化剂选自硅铝磷酸盐和沸石,所述脱氧步骤通过脱羧 / 脱羰或加氢脱氧进行,所述脱羧和 / 或脱羰通过在 $100-400^{\circ}\text{C}$ 的温度下,在大气压 -20MPa 惰性气体 / 氢气混合物的压力下,使从骨架异构化步骤得到的产品和任选的溶剂或溶剂混合物与多相脱羧 / 脱羰催化剂接触来进行,所述多相脱羧 / 脱羰催化剂催化剂选自含一种或多种元素周期表的 VIII 族和 / 或 VIA 族金属的负载催化剂。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于原料包括至少 20% 重量的不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸与 C_1-C_5 醇的酯。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于原料包括至少 50% 重量的不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸与 C_1-C_5 醇的酯。

4. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于用作原料的不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸与 C_1-C_5 醇的酯的总碳数为 8-26。

5. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于用作原料的不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸与 C_1-C_5 醇的酯的总碳数为 12-20。

6. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于原料来源于生物原材料。

7. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于骨架异构化步骤在 $200-350^{\circ}\text{C}$ 的温度下, $0.1-5\text{MPa}$ 下进行。

8. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于骨架异构化步骤在酸性催化剂的存在下进行,所述催化剂选自硅铝磷酸盐和八面沸石、菱钾沸石、蒙脱石和丝光沸石。

9. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于将按全部反应混合物计 0-8% 重量的水或 C_1-C_5 醇添加到原料中。

10. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于将按全部反应混合物计 1-3% 重量的水或 C_1-C_5 醇添加到原料中。

11. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,当原料包括脂肪酸时,将按全部反应混合物计 1-3% 重量的水添加到原料中。

12. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,当原料包括脂肪酸酯时,将按全部反应混合物计 1-3% 重量的 C_1-C_5 醇添加到原料中。

13. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于在骨架异构化步骤后进行预加氢步骤。

14. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于预加氢步骤在含有一种或多种 VIII 族和 / 或 VIA 族金属的加氢催化剂的存在下,在 $50-400^{\circ}\text{C}$ 的温度下,在 $0.1-20\text{MPa}$ 的氢气压力下进行。

15. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于预加氢步骤在含有一种或多种 VIII 族和 / 或 VIA 族金属的加氢催化剂的存在下,在 $150-250^{\circ}\text{C}$ 的温度下,在 $1-10\text{MPa}$ 的氢气压力下进行。

16. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于当原料包括脂肪酸酯时,预加氢步骤在金属催化剂存在下,在 $25-30\text{MPa}$ 的氢气压力下和在 $200-230^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

17. 根据权利要求 13 的方法,其特征在于当原料包括脂肪酸酯时,预加氢步骤在铜-亚铬酸盐催化剂或铬、亚铁或铈活化的镍催化剂存在下,在 $25-30\text{MPa}$ 的氢气压力下和在

200-230℃的温度下进行。

18. 根据权利要求1的方法,其特征在于在脱羧和/或脱羰中,在250-350℃的温度下,在0.1-5MPa惰性气体/氢气混合物的压力下,使产品和任选的溶剂或溶剂混合物与多相脱羧/脱羰催化剂接触,所述催化剂选自含一种或多种元素周期表的VIII族和/或VIA族金属的负载催化剂。

19. 根据权利要求1或18的方法,其特征在于多相脱羧和/或脱羰催化剂为在碳上的Pd或在氧化铝上的硫化NiMo。

20. 根据权利要求1的方法,其特征在于在加氢脱氧中,在1-20MPa压力下,和在200-500℃的温度下,使产品和任选的溶剂或溶剂混合物与加氢催化剂接触,所述催化剂含有元素周期表的VIII族和/或VIA族金属。

21. 根据权利要求1的方法,其特征在于在加氢脱氧中,在2-10MPa压力下,和在250-350℃的温度下,使产品和任选的溶剂或溶剂混合物与加氢催化剂接触,所述催化剂含有元素周期表的VIII族和/或VIA族金属。

22. 根据权利要求20或21的方法,其特征在于加氢脱氧催化剂是负载的Pd、Pt、Ni、NiMo或CoMo催化剂,并且载体为氧化铝和/或二氧化硅。

23. 根据权利要求20或21的方法,其特征在于加氢脱氧催化剂是NiMo/Al₂O₃或CoMo/Al₂O₃。

24. 根据权利要求1的方法,其特征在于在脱羧/脱羰和/或加氢脱氧步骤中,溶剂选自烃,和含烃的循环加工料流,及其混合物。

25. 根据权利要求1的方法,其特征在于在脱羧/脱羰和/或加氢脱氧步骤中,溶剂选自沸程为150-350℃的链烷烃、异链烷烃、环烷烃和芳族烃,和含烃的循环加工料流,及其混合物。

生产烃的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种由可再生源生产烃特别是支链烃的方法,和涉及一种生产适用于柴油池的烃的方法。所述方法包括骨架异构化步骤和通过脱羧/脱羰或加氢脱氧进行的脱氧步骤。

[0002] 发明背景

[0003] 脂肪酸作为原材料在化学工业中已用于各种用途中,典型地用于生产从润滑剂、聚合物、燃料和溶剂到化妆品范围的产品。脂肪酸通常从木制浆方法或由植物或动物来源的甘油三酯的水解获得。天然产生的甘油三酯通常为甘油和直链的、具有 10-26 个碳原子的偶数羧酸的酯。最常见的脂肪酸包含 16、18、20 或 22 个碳原子。脂肪酸可以是饱和的或者它们可以包含一个或多个不饱和键。不饱和脂肪酸通常是具有碳-碳双键的顺式构型的烯属类。不饱和中心存在于碳链的优选位中。最常见的位置是 ω 9,如在油酸 (C18:1) 和芥酸 (C22:1) 中。多不饱和酸通常具有亚甲基间断的顺式烯属双键排列。

[0004] 饱和长直链脂肪酸 (C10:0 和更高) 在室温下是固体,这使得它们在许多用途中难以加工和使用。不饱和长链脂肪酸例如油酸在室温下是容易加工的液体,但它们因为双键而不稳定。

[0005] 支链脂肪酸在许多方面具有与直链不饱和脂肪酸相仿的性能,但它们更稳定。例如被称为异硬脂酸的支链 C18:0 脂肪酸在室温下是液体,但它不象 C18:1 酸那样不稳定,因为支链 C18:0 中没有不饱和键。因此,在许多用途中,支链脂肪酸比直链脂肪酸更合乎需要。

[0006] 基于生物材料的柴油燃料通常是指生物柴油。原始设备制造商 (OEM) 准则中提供的“生物柴油”的定义如下:生物柴油是从植物油或动物脂肪获得的长链脂肪酸的单烷基酯,这与下列表 1 中描述的柴油发动机中使用的 ASTM D6751 或 EN 14214 规格一致。生物柴油在与柴油燃料混合之前是指纯净燃料 (B100)。

[0007] 表 1. 生物柴油 (B100, 100%) 的规格

[0008] 性能	ASTM D6751	EN 14214	单位
[0009] 15℃的密度		860-900	kg/m ³
[0010] 闪点 (闭合杯)	130	≥ 120	℃
[0011] 水和沉积物	≤ 0.050	≤ 0.050	%
[0012] 运动粘度 40℃	1.9-6.0	3.5-5.0	mm ² /s
[0013] 硫酸化灰分	≤ 0.020	≤ 0.020	%质量
[0014] 硫	≤ 0.05	≤ 0.001	%质量
[0015] 十六烷值	≥ 47	≥ 51	
[0016] 炭渣	≤ 0.050		%质量
[0017] 10%塔底馏分的炭渣		≤ 0.3	%质量
[0018] 酸值	≤ 0.80	≤ 0.5	mg KOH/g
[0019] 游离甘油	≤ 0.020	≤ 0.02	%质量

[0020]	全部甘油	≤ 0.240	≤ 0.25	%质量
[0021]	磷含量	≤ 0.001	≤ 0.001	%质量

[0022] 良好的柴油燃料需要具有高十六烷值、适当的粘度范围和良好的低温性能。设立的十六烷值 (CN) 用于描述柴油燃料或其组分的着火性。支链和链长度影响 CN, CN 随着链长度的减少和支链的增加而减少。十六烷 $C_{16}H_{34}$ 的 CN 为 100, 而 2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷 $C_{16}H_{34}$ 的 CN 为 15。根据结构特征,双键也使 CN 减少。此外,不饱和化合物可以导致发动机结胶。

[0023] 除了 CN,化合物的总燃烧热 (HG) 对于用作柴油燃料的化合物的适用性是必不可少的。链烷生物柴油和酯生物柴油的 HG 比较如下:十六烷的 HG 在 20℃ 下为 2559kg cal/mol 和棕榈酸甲酯 (C16:0) 的 HG 为 2550kg cal/mol。

[0024] 浊点表示当在如 ASTM D2500 标准中描述的标准试验条件下冷却时,石油产品刚好呈现蜡晶云斑或薄雾的温度。浊点衡量所用的燃料在寒冷气候中不堵塞过滤器和补给线的能力。

[0025] 流点是当在如 ASTM D97 标准中描述的条件下试验时,燃料刚好流动的最低温度。发动机制造商建议浊点应当低于使用温度且不超过流点 6℃ 以上。支链、饱和度和链长度也影响浊点和流点,并且它们随着链长度的减少、不饱和度的增加和支链的增加而减少。

[0026] 植物油的粘度比常规柴油燃料大约大一个数量级。高粘度导致燃烧室中差的雾化,由此导致喷嘴焦化和沉积。

[0027] 生物柴油是由可再生源产生的替代燃料并且它不包含石油。它可以以少量与石油柴油混和,从而产生生物柴油混合物,此外它是无毒的并且基本不含硫和芳烃。它可以在很少改变或不改变的情况下用于压缩-点火(柴油)发动机中。

[0028] 就减少全球变暖影响、减少排放、更大的能量独立性和对农业的正面影响而言,已经证明基于生物材料的柴油燃料具有显著的环保效益。

[0029] 已经证明使用基于生物材料的柴油燃料将导致二氧化碳排放显著减少。由美国能源部和美国农业部于 1998 年共同发起的生物柴油生命周期研究得出如下结论,与石油柴油相比,生物柴油使纯 CO_2 的排放减少了 78%。这是由于生物柴油的封闭碳循环。当生物柴油燃烧时向大气中释放的 CO_2 由生长的植物循环,随后将其加工成燃料。因而,加大基于生物材料的柴油燃料的使用表示符合在京都协议下达成的排放减少目标的一个重要步骤。还认为减少了微粒排放及其它有害排放,如氧化氮,减轻了人类健康问题。

[0030] 长链酸的甲酯比相应的甘油三酯和常规柴油燃料具有更高的浊点和流点。当发动机在较冷的环境中运行时,浊点和流点是重要的特征。

[0031] 已经提出了几种用于从植物油及其它三酰甘油基原料获得柴油燃料的方法,例如酯交换、稀释、微乳化和共溶剂混和以及裂解。所述方法的目的是减少纯植物油的高运动粘度,所述高运动粘度可以导致严重的运行问题和不合适的燃料雾化。

[0032] 在酯交换中,使用醇将成为植物油中主要组分的甘油三酯在催化剂的存在下转变为相应的酯。由于甲醇的低成本和容易从得到的甲酯和甘油相中分离,它是最经常使用的醇。

[0033] 使用常规柴油燃料稀释 0-34% 的植物油导致适当的雾化,但导致发动机产生与使用纯植物油类似的问题。

[0034] 微乳化燃料由常规柴油燃料和 / 或植物油、单一醇、两亲性化合物如表面活性剂和十六烷改进剂组成。微滴乳状液的形成通常需要痕量的水。

[0035] 生物材料如植物油、其甲酯和动物脂肪的裂解方法、Kolbe 电解和热催化裂化导致产生宽范围的产品,如烷烃、烯烃、芳烃和羧酸。该反应通常是无选择性的并且还形成较少价值的副产品。

[0036] 存在于液体馏分中的不饱和芳族烃使得由上述方法获得的产品不令人满意地用于柴油机池。产品的差低温性能限制了它们在更冷的气候条件地区中作为生物柴油的广泛应用。此外,酯中存在的氧导致与常规柴油燃料相比,产生不希望的更高氧化氮(NO_x) 排放。

[0037] 需要无硫燃料以便获得在现代交通工具中的新且有效的防污染技术的全部效果,和减低氧化氮、挥发性烃和颗粒的排放,以及实现二氧化硫在排出气体中的直接还原。欧盟已经颁布了这些产品从 2005 年起必须是可从市场购得的,且从 2009 年起必须是待售的唯一形式。这些新要求将减少来自于机动车燃料的每年的硫排放。

[0038] 专利 US 5,856,539 公开了通过直链不饱和脂肪酸和具有相应链长度的直链不饱和脂肪酸酯的异构化获得支链脂肪酸和支链脂肪酸酯,主要是甲酯和乙酯。例如,支链 C18:0 酸由直链 C18:1 酸或还由 C18:2 酸制备。

[0039] Maier, W.F. 等人:Chemische Berichte(1982),115(2),808-12 提出了通过使羧酸与多相催化剂接触而将羧酸脱羧成烃。他们测试了用于将一些羧酸脱羧的 Ni/ Al_2O_3 和 Pd/ SiO_2 催化剂。在反应期间,反应物的蒸汽与氢一起在 180℃ 和 0.1MPa 下通过催化床。己烷代表庚酸脱羧的主要产品。当使用氮而不是氢时,观察不到脱羧。

[0040] US 4,554,397 公开了一种通过使用催化体系脱羧从饱和脂肪酸或酯生产线性烯烃的方法,所述催化体系由镍和至少一种选自铅、锡和锆的金属组成。上述催化剂中可以含有添加剂,例如可以添加硫衍生物从而降低镍的加氢能力并使反应对于烯烃生成反应更有选择性。必需存在氢来保持催化剂的活性。反应在 300-380℃ 的温度下进行并且压力为大气压或更高。

[0041] 伴有氧基化合物的加氢的脱羧在 Laurent, E., Delmon, B.:Applied Catalysis, A: General(1994),109(1),77-96 和 97-115 中进行了描述,其中对在硫化 CoMo/ Al_2O_3 和 NiMo/ Al_2O_3 催化剂上生物资源衍生的裂解油的加氢脱氧进行了研究。加氢处理条件为 260-300℃ 和在氢中 7MPa。硫化氢的存在促进了脱羧,特别是当使用 NiMo 催化剂时。

[0042] 在上述方法副反应中产生的不饱和芳族烃使得获得的产品不能令人满意的用于柴油机池。此外,无支链且高度饱和的结构导致差的低温性能。

[0043] FI 100248 公开了一种由植物油通过以下步骤生产中间馏分油的两步方法:通过使用市售脱硫催化剂(NiMo 和 CoMo)对植物油的脂肪酸或甘油三酯加氢从而得到正链烷烃,然后通过使用含分子筛或沸石的金属将所述正链烷烃异构化从而得到支链链烷烃。加氢处理在 330-450℃ 的反应温度下进行。

[0044] 基于以上所述可以看出,在此需要由可再生源制备适用作高质量生物柴油的饱和支链烃的新的替换方法。

[0045] 发明目的

[0046] 本发明的一个目的是由可再生源生产支链饱和烃的方法。

[0047] 本发明的另一个目的是生产适用于柴油燃料池的支链饱和烃的方法。

[0048] 根据本发明方法的特征描述于权利要求书中。

[0049] 定义

[0050] 骨架异构化应理解为是指在主碳链上形成支链,同时化合物的碳数不改变。

[0051] 脱氧应理解为是指除去羧基氧,如脂肪酸或脂肪酸酯氧。脱氧可以通过加氢脱氧(HDO)或脱羧/脱羰进行。

[0052] 脱羧/脱羰应理解为是指通过 CO_2 (脱羧)和/或通过 CO (脱羰)除去羧基氧。

[0053] 加氢脱氧(HDO)是指使用氢将氧以水的形式除去。

[0054] 术语“支链脂肪酸”在此应理解为包括含一个或多个烷基侧基的脂肪酸,所述侧基可以连到任何位置的碳链上。所述烷基通常为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基链。

[0055] 在此压力应理解为是指大气压以上的过压。

[0056] 发明概述

[0057] 本发明涉及由可再生源如植物、蔬菜、动物和鱼油脂以及脂肪酸生产适用于柴油燃料池的支链饱和烃的催化方法。本发明涉及使用酸性催化剂将包括脂肪酸或脂肪酸与低级醇的酯的原料转化成支链脂肪酸或脂肪酸酯,然后通过多相脱羧/脱羰催化剂或者与加氢脱氧催化剂接触将得到的支链脂肪酸或脂肪酸酯转化成支链烃。

[0058] 经由脱羧/脱羰反应形成的支链烃产品比起始脂肪酸少一个碳原子,和经由加氢脱氧反应形成的支链烃产品的碳原子数与起始脂肪酸的相等。

[0059] 在该方法中使用了最低量的氢,得到了具有良好低温性能和高十六烷值的高质量烃产品。

[0060] 发明详述

[0061] 现在令人吃惊地发现,由来源于可再生源的含氧的原料通过骨架异构化,然后使用通过脱羧/脱羰或加氢脱氧进行的脱氧将氧除去,可以获得适用于生物柴油燃料的饱和支链烃。

[0062] 在第一处理步骤中,使包括不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸与低级醇的酯或其混合物的原料骨架异构化,其中将它们异构化成在其碳链中含短烷基支链的脂肪酸或脂肪酸烷基酯。在随后的处理步骤中,将支链产品脱氧。脱氧由脱羧/脱羰进行,其中氧以 CO 和 CO_2 的形式除去,或者脱氧由加氢脱氧进行,其中氧以 H_2O 形式从异构化的脂肪酸或脂肪酸烷基酯中除去。该方法在脱氧步骤之前还可以包括任选的预加氢步骤,从而在骨架异构化后消除不饱和现象和并且在加氢脱氧中释放出低级醇。

[0063] 根据本发明的方法提供了一种从脂肪酸或脂肪酸与低级醇的酯生产支链烃的便利方法。脂肪酸和脂肪酸酯来源于生物原料如植物、蔬菜、动物和鱼油脂。

[0064] 原料

[0065] 该原料包括脂肪酸或脂肪酸与 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 、优选 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 醇的酯,或其混合物。该原料优选来源于生物原材料如植物、蔬菜、动物和鱼油脂。可以使用本领域已知的任何预处理或提纯方法,例如水解等处理生物原材料,从而得到适用作原料的脂肪酸或脂肪酸酯。原料包括至少 20% 重量,优选至少 50% 重量和特别优选 80% 重量的不饱和脂肪酸或脂肪酸酯。原料还可以包括脂肪酸和脂肪酸酯的混合物,但优选使用脂肪酸或者脂肪酸酯。

[0066] 用作原料的不饱和脂肪酸是具有不饱和键且总碳数为 8-26,优选 12-20 和特别优选 12-18 的脂肪酸。对于不饱和度,即不饱和碳-碳键的数目,可以使用任意不饱和脂肪酸,

只要分子中存在一个或多个不饱和碳-碳键。

[0067] 原料可以包括不饱和脂肪酸的 C_1-C_5 , 优选 C_1-C_3 烷基酯, 所述不饱和脂肪酸的总碳数为 8-26, 优选 12-20 和特别优选 12-18, 与上述不饱和脂肪酸相当。合适的烷基酯的实例包括所述不饱和脂肪酸的甲酯、乙酯和丙酯, 优选甲酯。

[0068] 典型地, 原料中不饱和键的数目为 1-3。优选原料包括至少 40% 重量的单不饱和脂肪酸或脂肪酸酯, 更优选至少 70% 重量。原料还可以包括多不饱和脂肪酸或脂肪酸酯。分子中存在的不饱和键导致形成阳离子中间体, 从而促进骨架异构化反应。

[0069] 骨架异构化

[0070] 在根据本发明方法的第一步中, 制备支链脂肪酸或脂肪酸烷基酯。使先前描述的原料进行骨架异构化步骤。骨架异构化使用酸性催化剂在 150-400°C 的温度下, 0-5MPa 压力下, 优选在 200-350°C 和 0.1-5MPa 下和特别优选在 220-300°C 和 0.1-2MPa 下进行。合适的酸性催化剂为硅铝磷酸盐和沸石, 优选八面沸石、菱钾沸石 (offeretite)、蒙脱石和丝光沸石。特别优选的催化剂为丝光沸石。

[0071] 可以向原料中添加水或低级醇从而抑制由于脱水或脱醇导致的酸酐形成。当原料包括不饱和脂肪酸时优选添加水, 当原料包括不饱和脂肪酸酯时优选添加醇。添加的水或低级醇的典型量按全部反应混合物计为 0-8%, 和优选 1-3% 重量。低级醇是 C_1-C_5 醇, 且优选的醇为甲醇、乙醇和丙醇, 更优选具有与要异构化的起始脂肪酸酯相同烷基的醇。应当避免过多的水 (大于 10%), 以免形成酸酐。骨架异构化步骤还可以在没有水或低级醇的情况下进行。

[0072] 骨架异构化步骤可以在反应压力下于封闭的间歇式反应器中进行。这是为了防止体系中的水、醇及其它低沸点的物质汽化, 包括催化剂中包含的那些物质。反应时间优选小于 24 小时, 更优选小于 12 小时和最优选小于 30 分钟。

[0073] 一般而言, 在该方法中催化剂的用量按全部反应混合物计为 0.01-30% 重量, 优选催化剂的用量为 1-10% 重量。

[0074] 当使用连续流动反应器时, 空间速度 WHSV 为 0.1-1001/h, 更优选 0.1-501/h 和最优选 1-101/h。

[0075] 来自骨架异构化步骤的产品包含饱和的以及不饱和的支链脂肪酸或脂肪酸酯。可能的副产品为环状酸和聚合脂肪酸如二聚酸, 和当原料包括不饱和脂肪酸酯时为聚合脂肪酸酯。得到的支链化合物通常具有短烷基支链, 长度为 1-4 个碳原子, 并且它们以具有不同支链位置的许多异构体混合物的形式获得。

[0076] 优选地, 例如通过蒸馏将得到的支链脂肪酸或脂肪酸酯从二聚酸分离, 将它们的不饱和键预加氢, 然后通过溶剂分馏从线性饱和烷基脂肪酸或其酯分离。蒸馏、预加氢和分馏的顺序可以改变。蒸馏和溶剂分馏步骤还可以在脱氧后于方法的最后进行。

[0077] 任选地可以将骨架异构化产品预加氢以便消除不饱和现象, 所述不饱和现象可以导致随后催化步骤中在催化剂表面上形成焦炭。预加氢在有加氢催化剂的存在下, 在 50-400°C 的温度下, 0.1-20MPa 的氢气压力下进行, 优选在 150-250°C 和 1-10MPa 下进行。多相加氢催化剂包含一种或多种 VIII 族和 / 或 VIA 族的金属。加氢催化剂优选为在铝和 / 或氧化硅载体上的 Pd、Pt、Ni、NiMo 或 CoMo 催化剂。

[0078] 在异构化步骤中将脂肪酸酯用作原料的情形下, 来自骨架异构化的支链产品在最

终脱氧步骤之前可以任选进行预加氢,从而使双键饱和且释放在酯化中使用的低级醇。脂肪酸烷基酯转化成用于加氢脱氧的脂肪醇。在蒸馏后可以将游离的低级醇回收。使用金属催化剂在 25-30MPa 的氢气压力下和在 200-230℃ 的温度下将脂肪酸烷基酯预加氢。该金属催化剂优选为铜-亚铬酸盐催化剂或铬、亚铁或铈活化的镍催化剂。

[0079] 脱氧

[0080] 然后使从骨架异构化步骤获得的支链产品进行由脱羧 / 脱羰或加氢脱氧进行的脱氧。

[0081] 在第一个实施方案中,使饱和支链脂肪酸或脂肪酸酯和任选的溶剂或溶剂混合物与多相脱羧 / 脱羰催化剂接触,所述催化剂选自含一种或多种元素周期表 VIII 族和 / 或 VIA 族金属的负载催化剂。优选地,脱羧 / 脱羰催化剂为负载的 Pd、Pt、Ni、NiMo 或 CoMo 催化剂,载体是氧化铝和 / 或二氧化硅和 / 或碳。特别优选使用在碳上的 Pd 和在氧化铝上的硫化 NiMo。任选地可以使用氢。脱羧 / 脱羰反应条件随着使用的原料而改变。反应在液相中进行。脱羧 / 脱羰反应在 100-400℃ 下,优选 250-350℃ 的温度下进行。反应可以在大气压下实施。然而,为了保持反应物为液相,优选使用比原料在给定温度下的饱和蒸气压更高的压力,并且由此反应压力为从大气压 -20MPa 和优选从 0.1-5MPa 的惰性气体 / 氢气混合物。从该实施方案获得的产品是烃的混合物,优选沸点为 180-350℃,柴油燃料范围,并且碳原子小于起始脂肪酸链的支链烷烃。

[0082] 在第二个实施方案中,在加氢脱氧步骤中,使从骨架异构化步骤得到的支链脂肪酸或其酯、或由任选预加氢步骤得到的脂肪醇、和任选溶剂或溶剂混合物与任选预处理的多相加氢催化剂接触,所述催化剂是本领域已知的用于加氢脱氧的含选自元素周期表 VIII 族和 / 或 VIA 族金属的催化剂。优选地,加氢脱氧催化剂为负载的 Pd、Pt、Ni、NiMo 或 CoMo 催化剂,载体是氧化铝和 / 或二氧化硅和 / 或碳。特别优选使用 NiMo/Al₂O₃ 和 CoMo/Al₂O₃ 催化剂。在加氢脱氧步骤中,压力范围可以在 1 和 20MPa 之间变化,优选为 2-10MPa,并且温度为 200-500℃,优选为 250-350℃。

[0083] 在各脱氧实施方案中的任选溶剂可以选自烃,如沸程为 150-350℃ 的链烷烃、异链烷烃、环烷烃和芳族烃,并且使用包含烃及其混合物的循环加工料流,优选从根据本发明的方法获得的循环产物料流。

[0084] 产品

[0085] 根据本发明的方法产生了适用于柴油燃料池的支链链烷烃。该产品典型地包含一些短的碳-碳支链,导致比由已知方法得到的产品特别低的浊点和冷滤点,但仍具有良好的十六烷值。在表 2 中,比较了使用根据本发明方法生产的产品 (1) 与根据目前工艺水平方法得到的产品 (2-6) 的性能。所有产品为 100% (B100) 柴油组分。

[0086]

表 2.

[0087]

性能	产品 1	产品 2	产品 3	产品 4	产品 5	产品 6
kV40mm ² /s	2.4-4.4	2.9-3.5	4.5	3.2-4.5	2.0-4.5	1.2-4.0
浊点℃	-29--42	-5--30	-5	0--25		-10--34

闪点 PMcc, °C	67-141	52-65			≥ 55	
冷滤点, °C	-31--45	-15--19			≤ +5--20	≤ -20--44
IQT 十六烷值	60-93	84-99	51	73-81	≥ 51	≥ 51
硫 ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
密度 15°C kg/m ³	799-811	775-785	885	770-785	820-845	800-840
馏分 10%	195-286	260-270	340	260		180
90%	301-337	295-300	355	325-330		
95%	312-443				360	340

[0088] 表 2 的产品制备如下：

[0089] • (1) 通过根据本发明的方法,由脂肪酸的骨架异构化和脱氧制备

[0090] • (2) 通过甘油三酯的加氢脱氧和加氢异构化制备

[0091] • (3) 为通过菜籽油的酯交换制备的脂肪酸甲酯

[0092] • (4) 为通过气-液和加氢异构化方法制备的天然气基柴油燃料

[0093] • (5) 和 (6) 为供北极环境中使用的不同规格的矿物油基柴油燃料

[0094] 使用根据本发明的方法得到的支链饱和烃产品的结构不同于例如当将 C16-C22 常规链烷烃加氢异构化得到的结构。在本发明的情况下,由于通常的 ω 9 烯属不饱和位发生支化,支链主要位于长碳链的中间。在加氢异构化的异链烷烃中,支链主要位于碳主链的末端附近。本发明烃产品的碳数为 C13-C22,典型地为 C15-C18,并且可以通过改变加氢脱氧和/或脱羧/脱羰反应条件来调节产品中的碳数。

[0095] 支链饱和烃产品包含的链烷烃大于 80vol-%,典型地大于 99vol-%。

[0096] 支链饱和烃产品包含的正链烷烃小于 30wt%,典型地小于 15wt%。

[0097] 根据 IP-391 的方法,支链饱和烃产品包含的芳烃小于 20vol-%,典型地小于 10vol-%。

[0098] 生物柴油组分还包含 ¹⁴C 同位素,其可以被用作燃料生物来源的依据。与 1950 年空气的放射性碳含量相比,支链饱和烃产品的典型 ¹⁴C 含量按放射性碳含量计为至少 100%。

[0099] 根据本发明的方法具有几个优点。使用该方法,从可再生源获得了包括支链且适用于柴油燃料池的支链饱和烃产品。由于烃产品中不存在不饱和现象,与常规脂肪酸甲酯基生物柴油化合物相比,氧化稳定性良好并且聚合趋势低。

[0100] 在链烷碳链中的支链增强了低温性能,如浊点、流点和冷滤点。非常良好的低温性能能够使支链饱和烃产品用作柴油燃料或同样在北极燃料中的柴油燃料组分。

[0101] 根据本发明生产的支链饱和烃产品计划用于压缩点火发动机中,其中压缩空气直到将它加热到柴油燃料自燃温度以上,然后将燃料以高压喷雾的形式注入,保持燃料-空气混合物在柴油的可燃限度内。因为没有点火源,柴油燃料需要具有高十六烷值和低自燃

温度。

[0102] 由于饱和现象和长链烷链长度,支链饱和烃产品的十六烷值高,由此使得产品适用作十六烷值改进剂。十六烷值评估压缩时柴油自然得容易程度。十六烷值越高,表示自然越容易和发动机运行越好。

[0103] 从燃料储运观点来看,支链饱和烃产品的高闪点是首要重要的。在乙醇/矿物油柴油或乙醇/植物油柴油微乳液中,燃点明显较低。过低的燃点将导致燃料发生火灾,受到喷溅,并且可能持续点火和爆炸。此外,低燃点可以表明被更易挥发和易爆的燃料如气油污染。

[0104] 因为天然脂肪酸基原材料,支链饱和烃产品不含硫。因此,在废气的预处理中,可以将催化剂和颗粒过滤器容易地调节到根据本发明的不含硫的烃化合物。减少了催化剂中毒和显著延长了催化剂使用寿命。

[0105] 尽管支链饱和烃产品是由天然脂肪酸基原材料生产,但它不含氧,因此氧化氮(NO_x)的排放比常规生物柴油燃料低很多。

[0106] 根据本发明生产的支链饱和烃产品与常规柴油燃料非常相似,因此它可以在不经改变的情况下用于压缩点火(柴油)发动机中,这不是脂肪酸甲酯基生物柴油化合物具有的情形。

[0107] 此外,由于没有任何含氧化合物的链烷组成,在燃料输送系统中没有形成结胶。发动机零件没有受到如脂肪酸甲酯基生物柴油化合物的情况一样的碳沉积物污染。

[0108] 支链饱和烃产品可以以任何水平与石油柴油和与脂肪酸甲酯基生物柴油化合物混和。如果需要增强产品的润滑性,则后者会是有利的。

[0109] 特别地,当使用脱羧/脱羰路线进行该方法时,显著减少了氢的消耗。脱羧/脱羰反应将氢耗减少了 20-40%。

[0110] 以下用提出本发明的一些优选实施方案的实施例说明书本发明。然而,对于本领域技术人员来说显然的是,本发明的范围并不意味着仅仅局限于这些实施例。

[0111] 实施例

[0112] 实施例 1

[0113] 妥尔油脂肪酸的骨架异构化和脱氧

[0114] 使用丝光沸石型沸石在 Parr 高压反应器中将蒸馏的妥尔油脂肪酸异构化。将妥尔油脂肪酸、按所有混合物计 5wt% 的催化剂和 3wt% 的水放入反应器中,并使用清洗氮气将空气从高压釜中除去。以 300rpm 搅拌混合物。将反应器加热到 280°C 并在 1.8MPa 的氮气气氛下保持 6 小时。冷却后,从高压釜中取出得到反应混合物,并滤出沸石。将滤液减压蒸馏,从而产生单体酸。

[0115] 将由此得到的单体酸放入高压釜中,在 2MPa 氢大气压下,使用在碳上含 5wt% Pd 的催化剂在 150°C 下将双键加氢 3 小时,直到反应完成。催化剂量为单体酸的 2wt%。然后,将反应混合物冷却,并滤出催化剂。

[0116] 使得得到粗制支链脂肪酸进行常规溶剂分馏步骤,从而产生异构化的脂肪酸。向粗制的支链脂肪酸中添加大约 2 倍重量的己烷。在混合物冷却到 -15°C 后,将得到的晶体滤出。然后,从滤液中蒸馏出己烷,从而产生纯净的异构化脂肪酸。

[0117] 在随后通过加氢脱氧进行的脱氧步骤中,在 3.3MPa 的氢气压力和 340°C 的温度

下,使用干燥且预硫化的NiMo/Al₂O₃催化剂在Parr高压反应器中将异构化的脂肪酸加氢脱氧成相应的链烷烃。催化剂的量为脂肪酸的2.5wt%。

[0118] 产品是支链的、主要为链烷烃混合物,其性能如表II所示。产品的颜色为淡黄色,并且它包含<10ppm的硫,所述硫来源于在批量加氢脱氧中使用的HDO催化剂。

[0119] 实施例2

[0120] 在较温度下的妥尔油脂肪酸的骨架异构化和脱氧

[0121] 除了降低加氢脱氧中反应器的温度为325℃,按照实施例1将蒸馏的妥尔油脂肪酸异构化,双键加氢,和将支链饱和脂肪酸另外加氢脱氧。

[0122] 获得了完全透明的产品,其性能如表3所示。

[0123] 实施例3

[0124] 在无水情况下妥尔油脂肪酸的骨架异构化、在低温下脱氧和最终产品冷过滤

[0125] 在骨架异构化步骤中,将妥尔油脂肪酸和5wt%的丝光沸石型沸石催化剂混合,并使用清洗氮气将空气从Parr高压釜中除去。以300rpm搅拌混合物。将反应器加热到275℃并在0.1MPa氮气气氛中保持6小时。冷却后,从高压釜中取出反应混合物,并滤出沸石。将滤液减压蒸馏,从而产生单体酸。

[0126] 按照实施例1将由此得到的单体酸的双键加氢。

[0127] 在脱氧步骤中,在3.3MPa的氢气压力和325℃的温度下,使用干燥且预硫化的NiMo/Al₂O₃催化剂在Parr高压反应器中将异构化的脂肪酸加氢脱氧成链烷烃。催化剂的量为脂肪酸的2.5wt%。将混合物冷却到-15℃并滤出得到的晶体。

[0128] 产品是支链的、主要为链烷烃的混合物,性能如表3所示。产品的颜色为完全透明的。

[0129] 实施例4

[0130] 在无水情况下妥尔油脂肪酸的骨架异构化和由脱羧/脱羧脱氧

[0131] 将妥尔油脂肪酸按照实施例3异构化并预加氢。在由脱羧/脱羧进行的脱氧步骤中,将异构化的脂肪酸装入Parr高压反应器中,并使用干燥且预硫化的NiMo/Al₂O₃催化剂将羧基除去。

[0132] 在0.3MPa的气体压力和335℃的温度下将异构化的脂肪酸脱羧/脱羧成链烷烃。催化剂的量为脂肪酸的2.5wt%。气体由在氮气中的10%的氢气组成。

[0133] 产品为支链的、主要为链烷烃混合物,其碳链长度典型地比加氢脱氧中碳链长度少一个碳原子,并且性能如表3所示。产品的颜色为完全透明的。

[0134] 表3. 烃产品的性能

[0135]

方法	分析	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
ASTM D4052	密度 15℃, kg/m ³	811	809	799	800
ASTM D2887	蒸馏起始℃	245	219	225	117
	5%, °C	277	281	270	170

	10%, °C	283	286	280	195
	30%, °C	294	293	294	262
	50%, °C	300	296	300	271
	70%, °C	309	310	309	283
	90%, °C	326	337	323	301
	95%, °C	362	443	357	312
	结束, °C	486	507	481	355
ASTM D445	kV40, cSt	4.0	4.4	3.8	2.4
	正链烷烃 GC wt-%	6	15	7	11
	链烷 C IR wt-%	> 70		> 70	70
	环烷 C IR wt-%				24
	芳族 C IR wt-%	14		7	6
ASTM D3120	S, mg/kg	9		< 1	
ASTM D4629	N, mg/kg	< 1		< 1	
EN 22719	闪点 PMcc, °C	141	138	139	67
	IQT 十六烷值	93	78	93	60
EN 116	冷滤点°C	-39	-31	-35	-45
ASTM D5773 D5771	浊点, °C	-32	-29	-29	-42
IP 391	芳香族烃 % (主要是单的)	16.1		7.8	5.8