

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810095511.0

[51] Int. Cl.

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 69/003 (2006.01)

C10L 1/00 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 6 月 17 日

[11] 公开号 CN 101456811A

[22] 申请日 2008.4.24

[21] 申请号 200810095511.0

[30] 优先权

[32] 2007.12.14 [33] US [31] 12/002,182

[71] 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·M·巴那瓦里 S·-Y·苏
A·K·舒尔茨

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

制备稳定化的生物柴油燃料的方法

[57] 摘要

一种生产稳定化的脂肪酸甲酯的方法。该方法除去脂肪酸甲酯中包含的不饱和度，或者除去甘油三酯中的不饱和度，然后使它们酯交换生成脂肪酸甲酯。

1. 一种生产稳定化的脂肪酸甲酯的方法，所述方法包括以下步骤(a)和(b)中的任一种：

(a)(i)使不饱和甘油三酯与C₁-C₄醇和酸性催化剂接触以产生甘油三酯醚，(ii)使所述甘油三酯醚与甲醇发生酯交换反应，以制得稳定化的脂肪酸甲酯；或者

(b)使不饱和脂肪酸甲酯与C₁-C₄醇和酸性催化剂接触，以制得稳定化的脂肪酸甲酯。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述酸性催化剂是酸性离子交换树脂，使不饱和甘油三酯与C₁-C₄醇接触或者使不饱和脂肪酸甲酯与C₁-C₄醇接触的反应温度为35-70℃。

3. 如权利要求2所述的方法，其特征在于，所述酸性离子交换树脂包含磺酸官能团。

4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述C₁-C₄醇是甲醇。

5. 如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述酸性催化剂是酸性离子交换树脂。

6. 如权利要求5所述的方法，其特征在于，所述酸性离子交换树脂具有磺酸官能团，使不饱和甘油三酯与C₁-C₄醇接触或者使不饱和脂肪酸甲酯与C₁-C₄醇接触的反应温度为35-70℃。

7. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述甘油三酯或脂肪酸甲酯每根脂肪酸链包含1-4个碳-碳不饱和单元。

8. 如权利要求7所述的方法，其特征在于，所述酸性催化剂是具有磺酸官能团的酸性离子交换树脂。

9. 如权利要求8所述的方法，其特征在于，所述C₁-C₄醇是甲醇。

10. 如权利要求9所述的方法，其特征在于，在35-70℃的温度下，甲醇与所述不饱和的甘油三酯或不饱和的脂肪酸甲酯反应。

制备稳定化的生物柴油燃料的方法

技术领域

本发明一般涉及制备稳定化的生物柴油燃料的方法。

背景技术

高燃料价格和环境问题驱使人们开发替代燃料，特别是那些源自可再生来源的替代燃料。一种这样的燃料通常被称为“生物柴油”燃料，包含脂肪酸的烷基酯，通常是甲酯，并且在柴油机内燃烧。生物柴油燃料通常通过甘油三酯，例如植物油与甲醇进行酯交换反应而制得。但是，由于甘油三酯中不饱和脂肪酸的性质，所得的燃料具有高度的氧化不稳定性，使其不适于长期储存和处理。例如，G. Knothe在《燃料处理技术(Fuel Processing Technology)》第88卷，第669-677页(2007)中揭示了通过加入抗氧化剂使得生物柴油燃料稳定化。但是，该参考文献指出，抗氧化剂不能防止氧化，仅仅能延迟氧化，因此人们需要其它的用来使生物柴油燃料稳定化的方法。

本发明所解决的问题是找出一种生产稳定化的生物柴油燃料的替代方法。

发明内容

本发明涉及一种生产稳定化的脂肪酸甲酯的方法，所述方法包括以下步骤(a)和(b)中的任一种：(a)(i)使不饱和甘油三酯与C₁-C₄醇和酸性催化剂接触以生产甘油三酯醚，(ii)使所述甘油三酯醚与甲醇发生酯交换反应，以制得稳定化的脂肪酸甲酯；或者(b)使不饱和脂肪酸甲酯与C₁-C₄醇和酸性催化剂接触，以制得稳定化的脂肪酸甲酯。

具体实施方式

除非另外说明，所有的百分数都是重量百分数(重量%)，所有的温度的

单位都是°C。离子交换树脂的重量百分数以树脂干重为基准计。“烷基”是包含以直链或支链形式排列的1-22个碳原子的饱和烃基。在本发明中，“甘油三酯”表示包含脂肪酸的甘油三酯的脂肪或油类。甘油三酯可以是植物油或动物脂肪的形式。甘油三酯还可包含游离脂肪酸。脂肪酸是包含8-22个碳原子的无环脂族羧酸；它们通常包含12-22个碳原子。关于碳-碳键，脂肪酸可以是饱和的、单不饱和的或多不饱和的(通常包含2或3个碳-碳双键)。天然脂肪还可包含少量其它酯化的或游离的脂肪酸，以及少量(1-4%)的磷脂，例如卵磷脂，以及极少量的(<1%)其它化合物，例如生育酚。“不饱和甘油三酯”或“不饱和脂肪酸甲酯”是包含至少一个不饱和脂肪酸基团的那些。

人们认为酸性催化剂可以促进C₁-C₄醇加成到不饱和碳-碳键上，以制得脂肪酸甲酯或甘油三酯的C₁-C₄烷基醚。可以将已知能够促进醇加成到碳-碳双键上的酸性催化剂用于所述醇加成反应。在本发明的一些实施方式中，所述酸性催化剂是酸性离子交换树脂。在本发明的一些实施方式中，所述离子交换树脂的酸官能团包括磺酸基、羧酸基、磷酸基或其混合物。在本发明的一些实施方式中，在本发明中用来促进醇加成反应的酸性离子交换树脂是凝胶类树脂，而不是大网状树脂。大网状树脂是表面积为25-200米²/克、平均孔径为50-500Å的树脂；或者表面积为30-80米²/克、平均孔径为100-300Å的树脂。合适的凝胶类树脂包括例如丙烯酸类树脂、苯乙烯类树脂，以及它们的组合。树脂包含多烯键式不饱和单体(交联剂)的聚合单元。在本发明的一些实施方式中，树脂中交联剂的含量不大于2.75%，或者不大于2.5%，或者不大于2.25%，或者不大于2%，或者不大于1.75%。在一个实施方式中，所述交联剂的含量至少为0.5%，或者至少0.75%，或者至少1%，或者至少1.25%。较佳的是，所述凝胶树脂的平均粒度为100-2000微米，更优选为200-800微米。在本发明的一些实施方式中，所述离子交换树脂包含以下聚合单元：苯乙烯和交联剂，例如二乙烯基芳族化合物；二-，三-和四-(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺；二-，三-和四-烯丙基醚和酯；二醇和多元醇的聚烯丙基醚和聚乙烯基醚。在本发明的一些实施方式中，所述交联剂是二烯键式不饱和的，例如为二乙烯基苯(DVB)。以干重计，常规的酸性离子交换树脂包含0.4-8毫当量/克的酸官能团，或者至少2毫当量/克，或者

至少4毫当量/克。较佳的是，所述酸官能团是磺酸基的形式。在本发明的一些实施方式中，所述酸性催化剂选自沸石、酸性二氧化硅、酸性硅藻土、以及它们的组合。

较佳的是，所述C₁-C₄醇是甲醇或乙醇，或者是甲醇。在本发明的一些实施方式中，以所述甘油三酯或脂肪酸甲酯中碳-碳不饱和键的当量为基准计，所述C₁-C₄醇的含量至少为1.1当量，或者至少2当量，或者至少5当量，或者至少10当量，或者至少15当量。在本发明的一个实施方式中，所述醇的含量不大于25当量。

在本发明的一些实施方式中，所述用于醇加成的反应混合物在35-70℃的温度范围内加热至少0.5小时。或者温度至少为40℃、或者至少为45℃、或者至少为50℃。或者温度不高于65℃，或者不高于63℃，或者不高于60℃，或者不高于58℃，或者不高于55℃，或者不高于53℃，或者不高于50℃。或者反应时间至少为1小时，或者至少为2小时，或者至少为3小时。或者反应时间不大于10小时，或者不大于8小时，或者不大于5小时。当催化剂为非均相催化剂的时候，其可通过过滤、离心、或者任意其它用于固液分离的标准方法从反应混合物中除去。过量的醇可通过蒸发除去，或者在甘油三酯原料的情况下，其可保留在反应混合物中用于酯交换反应。

在本发明的一些实施方式中，所述甘油三酯或脂肪酸甲酯平均每根脂肪酸链包含1-4个碳-碳不饱和单元；或者包含至少两个；或者不大于三个。

甘油三酯醚与甲醇的酯交换反应通过已知用于甘油三酯酯交换反应的标准方法进行。可使用酸性或碱性催化剂，其中任一种催化剂可以是非均相的或均相的催化剂。在本发明的一些实施方式中，所述催化剂包括酸性或碱性离子交换树脂。用酯交换反应制得的甘油可作为分离液相的部分除去，或者可通过任意其它合适的分离技术（例如离心、蒸馏）除去。可通过过滤、离心或任意其它用于固液分离的标准技术从反应混合物中除去非均相催化剂。

在本发明的一些实施方式中，用于酯交换反应的催化剂包括固定在包含酸官能团的离子交换树脂上的金属氧化物或金属配合物。较佳的是，所述金属氧化物或金属配合物是两性化合物。在一个实施方式中，所述金属

是Sn, Zn, Ge(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III), Al(III), Pt(IV), V(IV)或V(V)。特别优选的金属是Sn, Zn, Ni, Al和Pt作为氧化物或者与其它配体(例如硫化物)的配合物的形式。在本发明的一个实施方式中,所述金属配合物是二烷基金属氧化物,所述二烷基金属氧化物中的烷基是C₁-C₁₀烷基,或者C₂-C₄烷基,或者正丁基。特别优选的二烷基金属氧化物是二丁基氧化锡(DBTO)。所述催化剂通过将金属氧化物和/或二烷基金属氧化物与树脂以及溶剂一起加热,将所述金属氧化物和/或二烷基金属氧化物固定在离子交换树脂上而制得。在本发明的一个实施方式中,所述金属氧化物的量足以与树脂中5-50%、或者10-20%的酸官能团配位。在本发明的一个实施方式中,1摩尔金属氧化物或者二烷基金属氧化物能够与2摩尔的酸基团配位。对于包含0.4-8毫当量/克的酸官能团的常规酸性离子交换树脂来说,优选的金属氧化物和/或二烷基金属氧化物加入量占树脂总干重的毫当量/克数的10-50%,或者15-35%。