



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102766484 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201210206005. 0

CN 1279707 A, 2001. 01. 10,

(22) 申请日 2006. 06. 12

EP 1484385 A1, 2004. 12. 08,

(30) 优先权数据

审查员 王亭亭

PI20052639 2005. 06. 10 MY

(62) 分案原申请数据

200610087017. 0 2006. 06. 12

(73) 专利权人 马来西亚棕榈油总署

地址 马来西亚雪兰莪州

(72) 发明人 朱云美 马光明 尤索·巴喜伦

杨志亮 陈雪芬

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有

限公司 11012

代理人 黄泽雄 侯海燕

(51) Int. Cl.

C10L 1/02(2006. 01)

C10L 1/19(2006. 01)

C10L 10/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1548502 A, 2004. 11. 24,

CN 1382167 A, 2002. 11. 27,

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

基于棕榈的生物柴油制剂

(57) 摘要

本发明提供一种具有增强的低温流动性的基于棕榈的生物柴油制剂,所述生物柴油制剂由0.1-5.0%(重量/体积)的聚烷基甲基丙烯酸酯(PAMA)添加剂和不饱和度不低于60%的基于棕榈的生物柴油组成。

1. 一种生物柴油制剂,所述生物柴油制剂由以重量比体积计为 0.1-5.0%的聚烷基甲基丙烯酸酯(PAMA)添加剂和不饱和度为 60% -86.7%的基于棕榈的生物柴油组成;
其中,所述基于棕榈的生物柴油为棕榈油的甲基酯。

基于棕榈的生物柴油制剂

[0001] 本申请是申请日为 2006 年 6 月 12 日、优先权日为 2005 年 6 月 10 日、申请号为 200610087017.0、发明名称为“基于棕榈的生物柴油制剂”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于增强基于棕榈的生物柴油的低温流动性的方法和具有增强的低温流动性的基于棕榈的生物柴油制剂。

背景技术

[0003] 由于基于石油的燃料油的价格持续上涨,生物柴油迅速成为基于石油的燃料油的替代品。与生物柴油使用有关的主要问题之一是由于在低温条件下饱和脂肪酸化合物的结晶造成的其较差的低温流动性。

[0004] 在温带国家,燃料油根据其低温流动性被分级:夏季级燃料油应具有不高于 0℃ 的倾点,春季或秋季级燃料油应具有不高于 -10℃ 的倾点以及冬季级燃料油应具有不高于 -20℃ 的倾点。

[0005] 基于棕榈的生物柴油包含棕榈产品如原始或精制形式的棕榈油,棕榈油精,棕榈硬脂,棕榈仁油,棕榈仁油精和棕榈仁硬脂以及棕榈产品的烷基酯,尤其是棕榈产品的甲基酯。由于其高含量的饱和脂肪酸化合物,基于棕榈的生物柴油具有相对高的倾点(约 15℃);因此,其使用仅适于热带国家,不适于工作温度低于其倾点的温度或寒带气候国家。

[0006] 基于棕榈的生物柴油混合基于石油的燃料油如柴油,煤油和石脑油有助于在一定程度上降低其倾点,但所得的基于棕榈的生物柴油仍然达不到冬季燃料油品质来在极端低温使用。

[0007] 已向基于石油的燃料油加入倾点下降剂或低温流动添加剂来改善其低温流动性。有大量的可用于基于石油的燃料油的倾点下降剂,但通常它们对生物柴油作用有限。

[0008] 美国专利号 5,520,708 提供了一种降低液态脂肪酸酯-石油蒸馏燃料混和物的结晶温度的方法,包括将石油蒸馏物与一定量的动物或植物脂肪或油的脂肪酸酯结合,所述脂肪酸酯选自异丙基酯,2-丁基酯,3-丁基酯及其混和物,其中所述的含量有效降低所述混和物的结晶开始点,比包含相同含量的甲基酯的混和物低约 8° -20℃。简而言之,通过将石油蒸馏物与异丙醇,2-丁醇,叔丁醇的脂肪酸酯或其混和物混合可获得具有更低的结晶开始点的燃料混和物,而不是将石油蒸馏物与甲醇的脂肪酸酯混合。由此可判断优选的脂肪酸原料为大豆油,优选的脂肪酸酯为不饱和脂肪酸酯如油酸酯和亚油酸酯。如果用棕榈产品替代大豆油,不能达到相同的结果,因为大豆油和棕榈产品具有不同的脂肪酸组成。

[0009] 美国专利号 6,203,585 公开了一种具有降低倾点的生物柴油燃料组合物,其包含:

[0010] (I) 约 95%至约 99%,组合物重量比的具有约 14 至约 24 碳原子的脂肪酸的甲基酯或其混和物;在其中所述的甲基酯具有约 75 至约 125 的碘值;以及

- [0011] (II) 约 1% 至约 5%，组合物重量比的共聚物添加剂，所述添加剂包含：
- [0012] (A) 约 25% 至约 75%，共聚物添加剂重量比的聚合物，包含：
- [0013] (i) 约 70% 至约 99.5%，聚合物重量比的第一重复单元，分别来自 C_8 - C_{15} 烷基甲基丙烯酸酯单体；以及
- [0014] (ii) 约 0.5% 至约 30% 聚合物重量比的第二重复单元，分别来自 C_{16} - C_{24} 烷基甲基丙烯酸酯单体；以及
- [0015] (B) 约 25% 至约 75%，共聚物添加剂重量比的稀释剂，其可为矿物油，植物油，多元醇酯或其混和物。
- [0016] 本发明的共聚物添加剂对棕榈产品的甲基酯不具有相同的倾点降低效果。

发明内容

- [0017] 提供具有增强的低温流动性的基于棕榈的生物柴油制剂，包括如下制剂：
- [0018] (I) 一种生物柴油制剂，其包含不高于 40% 体积比的基于棕榈的生物柴油和不低于 60% 体积比的基于石油的燃料油；
- [0019] (II) 一种生物柴油制剂，其包含不高于 20% 重量比的基于棕榈的生物柴油和不高于 80% 重量比的 C_6 - C_{18} 饱和或不饱和脂肪酸的烷基酯，或其混和物，其中烷基酯为甲基、乙基、异丙基、正丁基、2-丁基或异丁基酯，或其混和物；
- [0020] (III) 一种生物柴油制剂，其包含大约 0.1-1.0% (重量/体积) 的聚烷基 (polyalkyl) 甲基丙烯酸酯 (PAMA) 添加剂和基于棕榈的生物柴油混和物，所述混合物包含
- [0021] iii) 不高于 40% 体积比的基于棕榈的生物柴油；以及
- [0022] iv) 不低于 60% 体积比的基于石油的燃料油；
- [0023] (IV) 一种生物柴油制剂，其包含大约 0.1-5.0% (重量/体积) 的聚烷基 (polyalkyl) 甲基丙烯酸酯 (PAMA) 添加剂和不饱和度不低于 60% 的基于棕榈的生物柴油。
- [0024] 基于棕榈的生物柴油可为棕榈产品如原始或精制形式的棕榈油，棕榈油精，棕榈硬脂，棕榈仁油，棕榈仁油精和棕榈仁硬脂，或其混和物；或棕榈产品的烷基酯，尤其是棕榈产品的甲基酯；或棕榈产品和棕榈产品的烷基酯的混和物。
- [0025] 制剂 III 的所述基于棕榈的生物柴油优选地为棕榈产品烷基酯。
- [0026] 所述基于石油的燃料油可为石脑油 (naphtha) 或中蒸馏物，包括煤油和柴油。所述基于石油的燃料油优选为 1 号柴油。
- [0027] 生物柴油制剂 (II) 的烷基酯优选为辛酸 (C_8)，癸酸 (C_{10})，十二酸 (C_{12})，十四酸 (C_{14}) 或油酸 ($C_{18:1}$) 的烷基酯，或其混和物，并且更优选为辛酸 (C_8)，癸酸 (C_{10}) 或油酸 ($C_{18:1}$) 的烷基酯，或其混和物。
- [0028] 本发明是关于用于增强基于棕榈的生物柴油的低温流动性的方法和具有增强的低温流动性的基于棕榈的生物柴油制剂。
- [0029] 用于增强基于棕榈的生物柴油的低温流动性的方法为：
- [0030] (A) 将基于棕榈的生物柴油与基于石油的燃料油混合，形成基于棕榈生物柴油的混和物；
- [0031] (B) 将基于棕榈的生物柴油或基于棕榈的生物柴油混和物与 C_6 - C_{18} 饱和或不饱和脂肪酸的烷基酯，或其混和物混合，其中烷基酯为甲基、乙基、异丙基、正丁基、2-丁基或异

丁基酯,或其混和物;

[0032] (C) 将基于棕榈的生物柴油混和物与聚烷基 (polyalkyl) 甲基丙烯酸酯 (PAMA) 添加剂混合;

[0033] (D) 在将其与聚烷基 (polyalkyl) 甲基丙烯酸酯 (PAMA) 添加剂混合之前,提高基于棕榈的生物柴油的不饱和度。

[0034] 由上述方法得到的基于棕榈的生物柴油制剂为:

[0035] (A) 制剂 I,其包含不高于 40% 体积比的基于棕榈的生物柴油和不低于 60% 体积比的基于石油的燃料油;

[0036] (B) 制剂 II,其包含不高于 20% 重量比的基于棕榈的生物柴油和不低于 80% 重量比的 C_6 - C_{18} 饱和或不饱和脂肪酸的烷基酯,或其混和物,其中烷基酯为甲基、乙基、异丙基、正丁基、2-丁基或异丁基酯,或其混和物;

[0037] (C) 制剂 III,其包含约 0.1-1.0% (重量/体积) 的聚烷基甲基丙烯酸酯 (PAMA) 添加剂和基于棕榈的生物柴油混和物,所述混合物包含

[0038] v) 不高于 40% 体积比的基于棕榈的生物柴油;以及

[0039] vi) 不低于 60% 体积比的基于石油的燃料油;

[0040] (D) 制剂 IV,其包含大约 0.1-5.0% (重量/体积) 的聚烷基甲基丙烯酸酯 (PAMA) 添加剂和不饱和度不低于 60% 的基于棕榈的生物柴油。

[0041] 基于棕榈的生物柴油指的是棕榈产品或棕榈产品的烷基酯,或其混和物。棕榈产品包括如原始或精制形式的棕榈油,棕榈油精,棕榈硬脂,棕榈仁油,棕榈仁油精和棕榈仁硬脂,或其混和物。棕榈产品的烷基酯尤其为棕榈产品的甲基酯。制剂 III 的所述基于棕榈的生物柴油优选地为棕榈产品的烷基酯。

[0042] 所述基于棕榈的生物柴油混和物是指基于棕榈的生物柴油和基于石油的燃料油的混和物,其中基于石油的燃料油为石脑油或包括煤油和柴油的中蒸馏物。所述基于石油的燃料油优选为 1 号柴油。

[0043] 在酸或碱催化剂的存在下,棕榈产品的烷基酯可通过棕榈产品与醇的酯基转移反应制备,所述醇选自甲醇,乙醇,异丙醇,正丁醇,2-丁醇,异丁醇和其混和物。 C_6 - C_{18} 饱和或不饱和脂肪酸的烷基酯可在酸或碱催化剂的存在下通过所提及的脂肪酸与从上述的集合中选择的醇酯化制备,或在酸或碱催化剂的存在下通过油或脂肪与从上述的集合中选择的醇进行酯基转移制备来获得烷基酯的混和物,随后将烷基酯的混和物进行分馏来获得所提及脂肪酸的烷基酯。制剂 II 的烷基酯优选地为辛酸 (C_8),癸酸 (C_{10}),十二酸 (C_{12}),十四酸 (C_{14}) 或油酸 ($C_{18:1}$) 的烷基酯,或其混和物,并且更加优选为辛酸 (C_8),癸酸 (C_{10}) 或油酸 ($C_{18:1}$) 的烷基酯,或其混和物。

[0044] 所述的油或脂肪指任何从植物或动物得到的油或脂肪,包含具有饱和或不饱和酰基的甘油三酯且其中所述酰基包括这些碳链长度为 C_6 到 C_{18} 的酰基。

[0045] 不饱和度不低于 60% 的制剂 IV 的基于棕榈的生物柴油可通过任意下列途径制备:

[0046] (a) 分馏棕榈产品来获得具有不饱和度不低于 60% 的棕榈馏分;

[0047] (b) 将所提及的棕榈馏分与烷基醇进行酯基转移反应来获得所述棕榈馏分的烷基酯;

- [0048] (c) 分馏棕榈产品的烷基酯来获得具有不饱和度不低于 60% 的烷基酯馏分；
- [0049] (d) 将具有不饱和度不低于 60% 的不饱和脂肪酸或脂肪酸混和物与烷基醇进行酯基转移反应。
- [0050] 聚烷基甲基丙烯酸酯 (PAMA) 添加剂是在适宜的载体或稀释剂中的一种低温流动添加剂。PAMA 添加剂可从市场上购买到, 例如来自罗曼克斯 (RohMax) 股份有限公司、商标名为 Viscoplex® 10-305 的 PAMA 添加剂。PAMA 添加剂通常作为来自油菜籽油或大豆油的生物柴油的低温流动添加剂性能良好, 但对于基于棕榈的生物柴油不是如此。本发明的方法 (C) 和 (D) 提供了使 PAMA 作为基于棕榈生物柴油的低温流动添加剂的方法。

具体实施方式

- [0051] 下列实施例用以说明本发明而不是限制本发明。
- [0052] 实施例 1
- [0053] 烷基酯的制备
- [0054] a) 甲基酯
- [0055] 通过酸 - 催化的直接酯化作用合成各种碳链长度 (C_8-C_{18}) 的甲基酯。所述合成方法包括如下步骤：
- [0056] i) 将化学计量的相应的脂肪酸和甲醇转移到一双颈圆底烧瓶中；
- [0057] ii) 向烧瓶中加入过量的 5 摩尔甲醇；
- [0058] iii) 给烧瓶安装一个磁力搅拌器, 一个具有填装了分子筛的套管的索氏器, 一个冷凝器和一个加热板；
- [0059] iv) 加热反应混和物并且当反应混和物达到所需温度时, 向反应混和物中加入 0.5% 至 1% 的浓硫酸或对甲基苯磺酸作为催化剂；
- [0060] v) 在约 120°C 的升高温度下使反应进行 5 小时或直到反应完成；
- [0061] vi) 通过使用薄层层析 (TLC) 来监控反应进程其中采用己烷中 50% (体积 / 体积) 氯仿的溶剂体系形成色层谱以及使用碘蒸气作为染色剂；
- [0062] vii) 反应完成之后立即用温水冲洗粗产品, 直到冲洗后水为中性；
- [0063] viii) 使用无水硫酸钠干燥产品, 并且滤除含水的硫酸钠；
- [0064] ix) 通过将干燥的产品通过装有硅胶的柱而除去反应中形成的任何着色或分解物质；
- [0065] x) 通过使用真空泵进一步除去产品中痕量的溶剂来获得纯化的甲基酯。
- [0066] b) 异丙基酯
- [0067] 异丙基酯的合成重复甲基酯的合成过程, 除了用异丙醇代替甲醇。
- [0068] c) 正丁基酯
- [0069] 正丁基酯的合成重复甲基酯的合成过程, 除了用正丁醇代替甲醇并将套管替换为改装的迪安 - 斯达克 (Dean & Stark) 蒸馏装置和一个滴液漏斗来不断除去反应中形成的水。
- [0070] d) 2- 丁基酯
- [0071] 2- 丁基酯的合成重复正丁基酯的合成过程, 除了用 2- 丁醇代替正丁醇。
- [0072] 依据标准方法 ASTM D97 测定所述合成的烷基酯的倾点 (包括随后实施例中的倾

点)。表 1 列出了所述合成的烷基酯的倾点。有更短的酰基链长度的烷基酯和有饱和酰基链的烷基酯具有更低的倾点。

[0073] 表 1: 烷基酯的倾点

[0074]

酰基链长度	倾点 (°C)			
	甲基酯	异丙基酯	正丁醇酯	2-丁醇酯
C ₈	-42	-58	-48	-54
C ₁₀	-9	-12	-39	-33
C ₁₂	0	-9	-24	-25
C ₁₄	21	9	-3	-15
C ₁₆	27	15	9	2
C ₁₈	36	21	18	12
C _{18:1}	-18	-24	-33	-42

[0075] 实施例 2

[0076] 将棕榈油甲基酯与 1 号柴油以不同体积比混合, 所得的混和物的倾点列于表 2 中。含不高于 40% 体积比的基于棕榈的生物柴油和不低于 60% 体积比的基于石油的燃料油的基于棕榈的生物柴油混和物适于在温带或寒带气候国家用作燃料油。

[0077] 表 2: 棕榈油甲基酯: 1 号柴油混和物的倾点

[0078]

比率 (体积/体积)		倾点 (°C)
棕榈油甲基酯	1 号柴油	
0	100	-33

[0079]

5	95	-27
10	90	-18
20	80	-9
40	60	-3
60	40	6
80	20	9
100	0	15

[0080] 实施例 3

[0081] 将精制的、漂白的和脱臭的 (RBD) 棕榈油和 RBD 棕榈油精以 5 : 95, 10 : 90 和 20 : 80 的体积比与 1 号柴油混合。所得的混和物的倾点列于表 3 中。

[0082] 表 3 : 基于棕榈的生物柴油混和物的倾点

[0083]

比率 (体积/体积)		倾点 (°C)
RBD 棕榈油	1 号柴油	
5	95	-24
10	90	-18
20	80	-9
RBD 棕榈油精	1 号柴油	
5	95	-24
10	90	-18
20	80	-12

[0084] 实施例 4

[0085] 将棕榈油甲基酯与异丙基油酸酯以不同重量比混合, 所得的混和物的倾点列于表 4 中。含不高于 20% 重量比的棕榈油甲基酯和不低于 80% 重量比的异丙基油酸酯的基于棕榈的生物柴油适于在温带或寒带气候国家用作燃料油。

[0086] 表 4 : 棕榈油甲基酯 : 异丙基油酸酯的倾点

[0087]

比率 (重量/重量)		倾点 (°C)
棕榈油甲基酯	异丙基油酸酯	
100	0	15
80	20	15
60	40	9
40	60	6
20	80	-9
0	100	-24

[0088] 实施例 5

[0089] 含主要为八碳 (C₈) 酸和十碳 (C₁₀) 酸的甲基酯混和物 (此后称为混和物 I) 与棕榈油甲基酯和精制的、漂白的和脱臭的 (RBD) 棕榈油精分别以各种重量比混合。所得混和物的倾点列于表 5 和表 6 中。含不高于 20% 重量比的棕榈甲基酯或 RBD 棕榈油精和不低于 80% 重量比的混和物 I 的基于棕榈的生物柴油适于在温带或寒带气候国家用作燃料油。

[0090] 表 5 : 棕榈油甲基酯 : 混和物 I 的混和物的倾点

[0091]

比率 (重量/重量)		倾点 (°C)
棕榈油甲基酯	混和物 I	
100	0	15
80	20	15
60	40	9
40	60	3
20	80	-12
0	100	-30

[0092] 表 6 :RBD 棕榈油精 :混和物 I 的混和物的倾点

[0093]

比率 (重量/重量)		倾点 (°C)
RBD 棕榈油精	混和物 I	
100	0	9
80	20	9
60	40	6
40	60	3
20	80	-15
0	100	-30

[0094] 实施例 6

[0095] 将精制的、漂白的和脱臭的 (RBD) 棕榈硬脂和 RBD 棕榈仁油精的甲基酯以 20 : 80 体积比与 1 号柴油混合, 分别形成基于棕榈的生物柴油混和物 I 和基于棕榈的生物柴油混和物 II。一部分基于棕榈的生物柴油混和物 I 用 PAMA 添加剂 (Viscoplex® 10-305) 以 0.5% (重量 / 体积) 剂量处理, 而其余部分以 1.0% (重量 / 体积) 剂量处理。所得混和物的倾点列于表 7 中。

[0096] 表 7 :基于棕榈的生物柴油混和物的倾点

[0097]

基于棕榈的生物柴油混和物	Viscoplex® 10-305 的用量 (重量/体积)	倾点 (°C)	
		使用前	使用后
I	0.5	-6	-12
I	1.0	-6	-15
II	-	-27	-

[0098] 实施例 7

[0099] 将具有约 49.6% 不饱和度的常规棕榈油甲基酯与 1 号柴油以 30 : 70 的体积比混合, 形成基于棕榈的生物柴油混和物 III, 以及以 40 : 60 的体积比混合, 形成基于棕榈的生物柴油混和物 IV。然后, 所述基于棕榈的生物柴油混和物用 Viscoplex® 10-305 以 0.75% (重量 / 体积) 剂量处理。所得混和物的倾点列于表 8 中。

[0100] 表 8 : 基于棕榈的生物柴油混和物的倾点

[0101]

基于棕榈的生物柴油 混和物	倾点 (°C)	
	Viscoplex® 10-305 处 理前	Viscoplex® 10-305 处 理后
III	-3	-15
IV	-3	-6

[0102] 实施例 8

[0103] 将含 20% 体积比的常规棕榈油甲基酯和 80% 体积比的 1 号柴油的基于棕榈的生物柴油混和物用 Viscoplex® 10-305 以不同剂量处理。所得混和物的倾点列于表 9 中。当不饱和度不低于 60% 的棕榈油甲基酯代替常规棕榈油甲基酯时, 所得混和物的倾点进一步降低。

[0104] 表 9 : 基于棕榈的生物柴油混和物的倾点

[0105]

基于棕榈的生物 柴油混和物	Viscoplex® 10-305 的用量 (重量/体积)	倾点 (°C)	
		使用前	使用后
常规	0.10	-9	-18
常规	0.20	-9	-21
常规	0.75	-9	-24
不饱和度在 60 至 72 % 之间	0.10	-12 至 -18	-24
不饱和度在 72 至 92 % 之间	-	-21 至 -30	-

[0106] 实施例 9

[0107] 将各种不饱和度的棕榈油甲基酯用 Viscoplex® 10-305 以不同剂量处理。经处理的棕榈油甲基酯的倾点列于表 10 中。对于不饱和度约 49.6% 的常规棕榈油甲基酯, Viscoplex® 10-305 不具有倾点降低效果。

[0108] 表 10 : 经处理棕榈油甲基酯的倾点

[0109]

棕榈油甲基酯的不饱和度 (%)	Viscoplex® 10-305 的用 量 (重量 %)	倾点 (°C)	
		使用前	使用后
49.6	5.0	15	12
49.6	9.3	15	12
67.7	4.0	6	-3
69.7	4.0	6	-6
75.3	4.0	3	-9
86.7	0.5	-9	-12
86.7	0.8	-9	-24
86.7	1.0	-9	-30
86.7	2.0	-9	-30