



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103406210 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201310351467. 6  
(22) 申请日 2007. 02. 16  
(30) 优先权数据  
11/355, 468 2006. 02. 16 US  
(62) 分案原申请数据  
200780005485. 1 2007. 02. 16  
(73) 专利权人 纳尔科公司  
地址 美国伊利诺斯州  
(72) 发明人 波·L·特朗  
狄美特·L·库兹涅索夫  
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100  
代理人 陈哲锋  
(51) Int. Cl.  
B03D 1/008(2006. 01)  
B03D 1/02(2006. 01)  
(56) 对比文件  
W0 2005/095565 A1, 2005. 10. 13,

US 2003/0146134 A1, 2003. 08. 07,  
US 2163702 , 1939. 06. 27,  
US 4589980 , 1986. 05. 20,  
US 6994786 B2, 2006. 02. 07,  
CN 1251539 A, 2000. 04. 26,  
审查员 钱雪

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

脂肪酸副产物及其使用方法

(57) 摘要

提供分离物质的方法和组合物。在一个实施方案中, 本发明提供将第一种物质从第二种物质分离出来的方法。例如, 所述方法可以包括将在浆料中的第一种物质和第二种物质与富集组合物混合。富集组合物可以包括由生物柴油制造工艺得到的一种或多种脂肪酸副产物。可以在浆料中提供气泡以形成含有第一种物质的气泡-颗粒聚集体, 且可以允许气泡-颗粒聚集体从第二种物质分离出来。

1. 一种富集组合物,其包括由生物柴油制造工艺得到的至少一种脂肪酸副产物,所述副产物包含至少一种甲酯或乙酯并且所述副产物还包含甘油和不皂化物,所述富集组合物还包含水和无机盐。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述富集组合物进一步包括燃料油。

3. 如权利要求 2 所述的组合物,其中所述富集组合物 70%到 80%重量的脂肪酸副产物,10%到 20%重量的燃料油,以及 1%到 20%重量的一种或多种  $C_4$ - $C_{16}$ 醇、醛或酯。

## 脂肪酸副产物及其使用方法

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为 PCT/US2007/004285, 国际申请日为 2007 年 2 月 16 日, 进入中国国家阶段的申请号为 200780005485.1, 名称为“脂肪酸副产物及其使用方法”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明通常涉及富集(beneficiation)技术。更具体地, 本发明涉及富集组合物及其使用方法。

### 背景技术

[0003] 富集是把有用物质从废物分离出来的方法。一般地, 富集利用了各个组分疏水性的差异。在此工艺中, 将矿物矿石粉碎至一定的小尺寸且用水调成浆料。在用空气吹洗下将该浆料引入浮选装置。空气优先附着到浆料的疏水性颗粒, 使它们浮到该装置的顶部。将漂浮的颗粒收集、脱水并积聚为适于销售的最终产品。亲水性颗粒趋向于移动到接触容器的底部, 从此处它们可以作为尾料被除去且被处理入废物积蓄池。在如反浮选的其他工艺中, 适于销售的最终产品可能移动到底部。

[0004] 为了促进富集, 使用诸如起沫剂、捕集剂、促进剂和调节剂的几种类型的常规试剂。然而, 这些试剂可能是昂贵的和有毒的, 从而降低了富集工艺的成本效益。

[0005] 因此, 期望提供和利用有成本效益的且有效的富集组合物。

### 发明内容

[0006] 本发明通常涉及富集技术。更具体地, 本发明涉及富集组合物及其使用方法。

[0007] 在一个实施方案中, 本发明提供将第一种物质从第二种物质分离出来的方法。例如, 所述方法可以包括将在浆料中的第一种物质和第二种物质与富集组合物混合。富集组合物可以包括由生物柴油制造工艺得到的一种或多种脂肪酸副产物。富集组合物还可以包括涉及甘油三酯的酯交换反应的一种或多种脂肪酸副产物。可以在浆料中提供气泡以形成含有第一种物质的气泡-颗粒聚集体, 且可以允许气泡-颗粒聚集体从第二种物质分离出来。

[0008] 在一个实施方案中, 脂肪酸副产物可以在制造生物柴油期间的几个阶段生成, 包括粗甘油处理阶段。脂肪酸副产物能够但并非唯一地通过在生物柴油制造工艺期间向粗脂肪酸烷基酯相的脂肪酸盐溶液加入酸得到和/或通过在生物柴油制造工艺期间向粗甘油相的脂肪酸盐溶液加入酸得到。例如, 脂肪酸副产物可以通过将酸加入到酯化阶段的底部流出物和/或通过将酸加入到酯产物的洗涤水(如皂水)由生物柴油制造工艺得到。脂肪酸副产物还可以由酸化含有一种或多种脂肪酸盐组分的生物柴油制造工艺物流的任何一种得到。

[0009] 在一个实施方案中, 脂肪酸副产物包括约 1% 到约 50% 重量的一种或多种甲酯以及约 50% 到约 99% 重量的一种或多种脂肪酸。

[0010] 在一个实施方案中,脂肪酸副产物进一步包括选自由甲酯、乙酯、盐、甲醇、乙醇、甘油、水及其混合物组成的组的一种或多种组分。

[0011] 在一个实施方案中,游离脂肪酸包括选自由棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、二十碳烯酸、山萘酸、木蜡酸、二十四碳烯酸及其混合物组成的组的一种或多种组分。

[0012] 在一个实施方案中,脂肪酸副产物包括选自由  $C_6$ - $C_{24}$  饱和和不饱和脂肪酸、 $C_6$ - $C_{24}$  饱和和不饱和脂肪酸盐、甲酯、乙酯及其混合物组成的组的一种或多种组分。

[0013] 在一个实施方案中,脂肪酸副产物进一步包括选自由  $C_2$ - $C_6$  一元醇、二元醇和三元醇及其混合物组成的组的一种或多种组分。

[0014] 在一个实施方案中,脂肪酸副产物进一步包括一种或多种无机盐。

[0015] 在一个实施方案中,富集组合物进一步包括燃料油。

[0016] 在一个实施方案中,燃料油选自由煤油、柴油及其混合物组成的组。

[0017] 在另一个实施方案中,本发明提供在含水浆料中分离疏水性颗粒和亲水性颗粒的方法。例如,所述方法可以包括将富集组合物加入到含水浆料来增加疏水性颗粒的疏水性。富集组合物可以包括由生物柴油制造工艺得到的一种或多种脂肪酸副产物。可以混合含水浆料以帮助脂肪酸副产物吸附到疏水性颗粒的表面以便增加疏水性颗粒的疏水性。可以提供气泡到含水浆料以便疏水性颗粒在气泡表面聚集,形成了气泡-微粒聚集体。可以允许气泡-颗粒聚集体浮到含水浆料的表面以从亲水性颗粒分离出来。

[0018] 在一个可选实施方案中,本发明提供一种富集组合物,其包括由生物柴油制造工艺得到的一种或多种脂肪酸副产物。该富集组合物可以进一步包括作为添加剂的燃料油。

[0019] 在另一个实施方案中,本发明提供一种富集组合物,其包括燃料油以及涉及甘油三酯的酯交换反应的一种或多种脂肪酸副产物。

[0020] 本发明的优势是提供分离两种或更多种物质的有成本效益的方法。

[0021] 本发明的另一个优势是提供可以用于具有改善成本节约的浮选工艺的增强疏水性的组合物。

[0022] 另外的特征和优势在这里描述,且其从下面的详述将是清晰可见的。

## 具体实施方式

[0023] 本发明通常涉及富集技术。更具体地,本发明涉及富集组合物及其使用方法。

[0024] 在本说明书中,术语“富集”应理解为意指将有用物质从废物分离出来,具体是将疏水性物质从亲水性物质分离出来。实现富集的合适的工艺包括但不限于,浮选、反浮选及类似技术。

[0025] 在本说明书中,术语“副产物”应理解为意指由生物柴油制造工艺和/或涉及甘油三酯的酯交换反应得到的副产物。

[0026] 在一个实施方案中,本发明提供包括生物柴油制造的副产物的富集组合物。生物柴油制造的副产物可以包括例如含有 6 到 24 个碳原子的直链一元羧酸的混合物。

[0027] 令人惊讶地发现,本发明的生物柴油制造的副产物作为例如在例如浮选工艺的富集技术中使用的试剂是有效的。另外,这些副产物通常是环境友好的和无害的。副产物还是不可燃的,且可以在要求“高”闪点的应用中提供益处。副产物可以用来补充或替代用于浮

选工艺的常规的有害的捕集剂例如柴油,从而减少了对这些环境不友好的物质的依赖。柴油普遍用于矿物加工业。来自工艺的废柴油的大部分被注入地下造成对环境和人体健康的危害。本发明提供额外的益处,即如果排入地下不会造成任何对环境和 / 或人体健康的危害。

[0028] 生物柴油是由天然的、可再生的资源制造的燃烧更清洁的柴油替代燃料。例如,生物柴油可以包括用作燃烧更清洁的柴油替代燃料的脂肪酸烷基酯,所述脂肪酸烷基酯由诸如新的和用过的植物油及动物脂肪等资源制造。

[0029] 根据美国能源部的美国燃料数据中心(American Fuel Data Center)所说,当前大约 55% 的生物柴油由包括循环烹调油脂的循环脂肪或循环油的原料生产。此工业的另一半限于植物油,其中最便宜的是豆油。由于过量的生产能力、产品过剩以及下降的价格,大豆产业已经成为生物柴油商业化背后的驱动力。类似的问题适用于循环油脂和循环动物脂肪的产业,即使这些原料比豆油便宜。基于这两种产业的组合资源,有足够的原料供应 19 亿加仑的生物柴油。

[0030] 生物柴油可以通过被称为酯交换的化学工艺制造,在酯交换中,植物油或动物脂肪被转变为脂肪酸烷基酯、甘油和残留化合物,脂肪酸副产物从残留化合物中得到。这些油或脂肪包括,例如动物脂、粗妥尔油、椰子油、菜籽油(rape seed oil)、卡诺拉油(canola oil)、棕榈仁油和豆油。甘油三酯是动物脂肪和植物油的主要成分,其是三元醇甘油与不同分子量的脂肪酸的酯。三种合成路线可用来从油和脂肪生产脂肪酸烷基酯:

[0031] 油的碱催化酯交换;

[0032] 油的直接酸催化酯化;以及

[0033] 将油转变为脂肪酸,接着酯化为生物柴油。

[0034] 大多数脂肪酸烷基酯通过碱催化方法来生产。通常,用于油的酯交换以生产商品化的生物柴油的催化剂一般可以是任何碱,最优选氢氧化钠或氢氧化钾。

[0035] 在生物柴油制造过程中,可以过滤和预加工油和脂肪来除去水和杂质。如果存在游离脂肪酸,可以使用专门的预处理技术将其除去或转变为生物柴油,例如酸催化酯化。然后,预处理过的油和脂肪可以与醇和催化剂(例如碱)混合。用于该反应的碱一般为氢氧化钠或氢氧化钾,其在标准的搅拌或混合下溶于使用的醇(一般为乙醇或甲醇)中以形成相应的醇盐。应该理解,可以使用任何合适的碱。接着,可以将该醇盐注入密闭的反应容器中,并加入油和脂肪。接着,可以密闭此系统,在约 71°C (160 °F) 保持约 1 到 8 小时的一段时间,虽然一些系统推荐在室温下发生反应。

[0036] 完成反应后,油分子(如甘油三酯)分裂,并产生两种主要产物:1) 粗脂肪酸烷基酯相(即生物柴油相)和 2) 粗甘油相。一般地,粗脂肪酸烷基酯相在更稠密的粗甘油相之上形成层。由于甘油相比生物柴油相更稠密,可以重力分离这两相,例如简单地将甘油相从沉降容器的底部排出。在某些情况下,可以利用离心机来加快此两相的分离。

[0037] 在一个实施方案中,脂肪酸副产物可以在生物柴油制造工艺期间由精炼粗脂肪酸烷基酯相和 / 或粗甘油相产生。例如,粗脂肪酸烷基酯相一般包括脂肪酸烷基酯、水和脂肪酸盐组分的混合物。这些脂肪酸盐组分通常与水相(如皂水)形成溶液,在其中它们能够进一步从脂肪酸烷基酯组分分离出来。从脂肪酸烷基酯组分分离出来后,可以将例如盐酸这样的任何适当的酸加入到包含脂肪酸盐组分的水相以产生本发明的脂肪酸副产物。

[0038] 同样地,粗甘油相一般包括甘油、水和脂肪酸盐组分的混合物。此脂肪酸盐组分与水相形成溶液或悬浮液,在其中通过加入任何适当的酸可以进一步使脂肪酸盐组分从甘油组分分离出来,以回收适合于本发明的脂肪酸副产物。

[0039] 应该理解,本发明的脂肪酸副产物可以由酸化含有脂肪酸盐组分(如皂水)的任何生物柴油制造工艺物流/相得到,所述制造工艺物流/相包括例如洗涤水。这些由生物柴油制造工艺的任何不同的相/物流得到的脂肪酸副产物可以用作本发明的富集组合物的有价值的组分。可以产生不断增加的量的生物柴油制造的脂肪酸副产物。因此,生物柴油制造的副产物是便宜的,且对于各种富集技术,它们的使用可以是经济的和高效的。

[0040] 在一个实施方案中,来自生物柴油制造的脂肪酸副产物可以主要由脂肪酸以及甲酯和乙酯组成。该副产物的另外的组分可以包括盐、甲醇、乙醇、甘油和湿气(如水)。脂肪酸混合物可以包括棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、二十碳烯酸、山萘酸、木蜡酸、二十四碳烯酸及其混合物。残留组分可以包括湿气和皂化物。

[0041] 在一个可选实施方案中,脂肪酸副产物组合物可以包括一种或多种  $C_6-C_{24}$  饱和和不饱和脂肪酸、它们的盐以及甲酯和/或乙酯。该副产物可以进一步包括诸如甲醇、乙醇、甘油和二醇类这样的一种或多种  $C_2-C_6$  一元醇、二元醇或三元醇。在一个实施方案中,该副产物可以包含约 0.01% 到约 15% 重量的  $C_2-C_6$  一元醇、二元醇和三元醇。

[0042] 副产物可以进一步包括诸如钠盐、钾盐和/或钙盐(如氯化物和硫酸盐)这样的一种或多种无机盐。在一个实施方案中,副产物可以包含约 0.05% 到约 15% 重量的无机盐。

[0043] 上面的组合物表明副产物可成为适合在浮选工艺或类似工艺中用作捕集剂或促进剂的极好的疏水化试剂(hydrophobicizing reagent)。例如,已知包含在副产物中的强疏水性的  $C_6-C_{24}$  脂肪酸促进在浮选期间气泡的附着。

[0044] 此外,该脂肪酸副产物富含不饱和的油酸、亚油酸和亚麻酸的脂肪酸。这些脂肪酸包在被加工的颗粒上(例如在浮选期间)后,它们可以在空气的存在下缓慢交联形成粘着力强的疏水层。

[0045] 在一个可选实施方案中,脂肪酸副产物可以进一步地与添加剂混合以改善这些富集组合物的分离性能。在一个实施方案中,这样的添加剂可以包括诸如煤油、柴油及其混合物这样的燃料油。通常,燃料油可以包括脂肪烃和芳族烃的混合物。另外,燃料油可以包含少量的含硫化合物、含氧化合物、含氮化合物以及其它物质。作为实例而非限制,下面的表 1 列出了煤油(燃料油 #1)和柴油(燃料油 #2)的典型组分。应理解,煤油和柴油可以包括任何合适的烃组分组合。

[0046] 表 1 燃料油的典型组分

	烃类型	燃料油 #1	燃料油 #2
		(% 体积)	(% 体积)
[0047]	烷基苯	13%	6%
	联苯/萘	0.4%	3%
	二环烷-苯 (dinaphthenobenzenes) /蒽	1%	2%
	蒽/蒽烯	-	1.4%
	2,3-二氢化蒽/1,2,3,4-四氢化萘	3%	4%
	萘	3%	8%
	菲	-	0.7%
	正构链烷烃和异链烷烃	53%	41%
	单环链烷烃	21%	22%
	二环链烷烃	5%	10%
	三环链烷烃	1%	2%
	总芳族烃	20%	25%
	总饱和烃	80%	75%

[0048] 在一个实施方案中,本发明的捕集剂包括脂肪酸副产物、绿色捕集剂(green collector)以及一种或多种 C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>醇、醛或酯的共混物。在一个实施方案中, C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>醇、醛或酯是 1- 丙烯的氢甲酰化反应产物。在一个实施方案中, C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>醇是 4- 甲基环己烷甲醇(MCHM)。C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>醇、醛或酯的存在促进了捕集剂分布在浮选浆料中。在一个实施方案中,捕集剂包括约 70% 到约 80% 按重量计的脂肪酸副产物、约 10% 到约 20% 按重量计的绿色捕集剂,以及约 1% 到约 20% 按重量计的 C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>醇、醛或酯。

[0049] 在一个实施方案中,本发明提供增强在某些富集工艺中的化合物的疏水性的方法。例如,包括脂肪酸副产物的富集组合物在富集以下物质上可以是有用的,所述物质包括但不限于,煤、塑料、砂砾石、磷酸盐、金刚石以及其它矿物矿石或人造材料的组。在可选实施方案中,富集组合物可以用于工艺中以增加颗粒物质的疏水性,特别用于例如浮选的应用中,导致煤、磷酸盐、金刚石矿石(diamond ore)及其类似物的富集。该富集组合物还可以与其它合适的浮选捕集剂和促进剂结合使用。

[0050] 浮选工艺是从存在于例如颗粒或细料中的没有价值的物质中分离有价值的物质的最广泛使用的方法之一。例如,在本工艺中,微粒分散在水或其它适当的溶液中,并向浆料中引入小气泡,以便疏水性颗粒能够选择性地被聚集在气泡的表面并离开浆料(例如通过上升到表面)而亲水性颗粒被留下。亲水性颗粒还可以沉到浆料的底部以被收集为淤渣。

[0051] 脂肪酸副产物可以用来分离物质,例如在任何合适的浮选工艺中。应理解,所希望的最终产物可以在浮选期间上升到表面和 / 或例如在反浮选工艺中沉到底部。例如,在硅石浮选工艺期间,所希望的产物可以沉到浆料的底部且废弃物可以上升到浆料的顶部。

[0052] 在一个可选实施方案中,本发明提供将第一种物质从第二种物质分离出来的方法。例如,该方法可以包括将在浆料中的第一种物质和第二种物质与富集组合物混合。富集组合物可以包括由生物柴油制造工艺得到的一种或多种脂肪酸副产物。富集组合物还可以包括涉及甘油三酯的酯交换反应的一种或多种脂肪酸副产物。可以在浆料中提供气泡以与第一种物质形成气泡-颗粒聚集体,且可以允许所述气泡-颗粒聚集体从第二种物质分离出来。富集组合物可以进一步包括与脂肪酸副产物混合的燃料油添加剂。燃料油添加剂

可以是例如煤油、柴油及其混合物。

[0053] 在一个可选实施方案中，脂肪酸副产物可以通过在生物柴油制造工艺期间向粗脂肪酸烷基酯相的脂肪酸盐溶液加入酸而得到和 / 或通过在生物柴油制造工艺期间向粗甘油相的脂肪酸盐溶液加入酸而得到。

[0054] 在另一个实施方案中，本发明提供在含水浆料中分离疏水性颗粒和亲水性颗粒的方法。例如，该方法可以包括向含水浆料加入富集组合物来增加疏水性颗粒的疏水性。富集组合物可以包括由生物柴油制造工艺得到的一种或多种脂肪酸副产物。可以混合该含水浆料以帮助脂肪酸副产物吸附到疏水性颗粒的表面以便增加疏水性颗粒的疏水性。可以将气泡提供到含水浆料以便疏水性颗粒聚集在气泡的表面以形成气泡 - 颗粒聚集体。可以允许该气泡 - 颗粒聚集体浮到含水浆料的表面以从亲水性颗粒分离出来。

[0055] 待被分离的物质可以具有任何适当的尺寸。作为实例而非限制，所述物质的尺寸范围可以从 2mm 到 0.04mm。浆料还可以具有高达 50% 的固体。可以使用任何合适的机械力或化学力使浆料颗粒与本发明的富集组合物接触。所浮选的产物和非浮选的尾料可以用本方法收集。

## 实施例

[0056] 作为实例而非限制，以下实施例阐明本发明的各种实施方案。

[0057] 实施例 1

[0058] 在实验室中，使用 Denver 浮选机使来自宾夕法尼亚州选煤厂的煤浆样品悬浮。试验被设计为测定作为独立的 (standalone) 捕集剂的脂肪酸副产物的效用。这些试验中使用的起沫剂是粗 4- 甲基环己烷甲醇。脂肪酸副产物通过酸化生物柴油反应器的底部和生物柴油洗涤水而得到。在实施例 1 和 2 中，“吨”表示 1,000kg (2,204.6 磅)。

[0059] 结果显示：在相同条件下，脂肪酸副产物不及燃料油 #2 有效。然而，当起沫剂用量增加时，该物质显示与纯燃料油捕集剂的相似的捕集剂性能。

[0060] 表 2. 燃料油 #2 和纯脂肪酸副产物的捕集剂性能比较

[0061]

MCHM 起沫剂, 0.15 kg/吨					MCHM 起沫剂, 0.30 kg/吨	
捕集剂	燃料油		脂肪酸副产物		脂肪酸副产物	
用量 kg/吨	浓缩的灰分 (%)	可燃物回收 (%)	浓缩的灰分 (%)	可燃物回收 (%)	浓缩的灰分 (%)	可燃物回收 (%)
0.37	9.5	54.8	13.2	27.1	10.8	57.7
0.75	8.9	77.9	12.2	48.0	10.6	66.7
1.50	8.6	75.2	10.4	62.2	11.3	77.7

[0062] 实施例 2

[0063] 使用与实施例 1 中相同的试验条件，对由同一工厂得到的不同批次的煤浆进行进一步浮选试验。使用的起沫剂还是用量为 0.15kg/ 吨的粗 4- 甲基环己烷甲醇。使用相同的生物柴油副产物来制备两种捕集剂共混物。共混物 8:1:1 由 80% 按重量计的生物柴油副产物、10% 按重量计的燃料油和 10% 按重量计的 1- 丙烯的氢甲酰化产物来制备。共混物

7:2:1 由 70% 按重量计的生物柴油副产物、20% 按重量计的燃料油和 10% 按重量计的 1- 丙烯的氢甲酰化产物制备。结果显示：在相同的起沫剂水平下，包含 10% 到 20% 燃料油的捕集剂共混物与纯燃料油捕集剂相当或超过纯燃料油捕集剂。

[0064] 表 3. 脂肪酸副产物共混物和纯燃料油的捕集剂性能比较

[0065]

捕集剂 kg/吨	燃料油		共混物 8:1:1		共混物 7:2:1	
	浓缩的灰分 (%)	可燃物回收 (%)	浓缩的灰分 (%)	可燃物回收 (%)	浓缩的灰分 (%)	可燃物回收 (%)
0.75	12.2	60.5	12.9	67.4	11.9	68.9
1.50	11.5	70.5	12.4	77.5	12.6	76.1

[0066] 应理解，对在这里描述的目前优选的实施方案的各种变化和修改，对于本领域技术人员是清晰可见的。可以进行这样的变化和修改，而不偏离本主旨的精神和范围且没有减少其所期望的优势。因此，期望这样的变化和修改被所附的权利要求书所包含。