

[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 200480013413.8

[51] Int. Cl.

C11C 1/00 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1997727A

[22] 申请日 2004.5.3

[21] 申请号 200480013413.8

[30] 优先权

[32] 2003.5.16 [33] US [31] 60/471,272

[86] 国际申请 PCT/US2004/013851 2004.5.3

[87] 国际公布 WO2004/103934 英 2004.12.2

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.16

[71] 申请人 斯蒂潘公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 弗朗兹·J·勒克姆

威廉·M·特洛伊

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

使用压力制备烷基酯的方法

[57] 摘要

本发明描述了由油源制备烷基酯，具体地说是甲基酯的方法，所述烷基酯例如生物柴油。该方法包括：在高至 500psia 的压力下，将油源的游离脂肪酸和甘油酯与甲醇同时反应成脂肪酸烷基酯。该转化是在约 80℃至约 200℃的温度下由酸进行催化。

1. 一种制备生物柴油的方法，包括下列步骤：
 - (a)提供植物油源，该油源包括游离脂肪酸、甘油酯或其混合物；
 - (b)提供甲醇，该甲醇的量为游离脂肪酸、甘油酯或其混合物的总摩尔数的约1.0-5.0摩尔当量；
 - (c)在起催化作用的酸存在下，将甲醇和植物油源混合形成反应混合物，其中起催化作用的酸的量为植物油源重量的约0.1重量%至约2重量%；
 - (d)将反应混合物加热到约80°C至约200°C的温度；
 - (e)使加热的反应混合物保持约25 psia至约500 psia的压力；
 - (f)使甲醇和游离脂肪酸、甘油酯或其混合物反应，反应时间足以产生包含脂肪酸烷基酯的反应产物；以及
 - (g)回收脂肪酸烷基酯。
2. 权利要求1的方法，其中将压力保持在约100 psia至约300 psia。
3. 权利要求1的方法，其中将反应混合物加热到约120°C至约 180 °C 的温度。
4. 权利要求3的方法，其中将反应混合物加热到约150°C至约 170°C 的温度。
5. 权利要求1的方法，其中起催化作用的酸的存在量为植物油源重量的约0.1 wt%至约0.25 wt%。
6. 权利要求1的方法，其中甲醇为游离脂肪酸或甘油酯总摩尔数的约1.5摩尔当量至约3.0摩尔当量。
7. 权利要求1的方法，还包含除去加工期间的反应副产物的步骤。
8. 权利要求1的方法，其中反应混合物基本上反应至完全。
9. 权利要求1的方法，其中每100克植物油源产生约85.0克以上的生物柴油。
10. 权利要求1的方法，其中反应混合物的起始酸值为 107-187。
11. 权利要求1的方法，其中反应产物的酸值小于约 10.0。
12. 权利要求11的方法，其中反应产物的酸值小于约 2.5。
13. 权利要求1的方法，还包含从反应产物中除去溶解水，然后将其进行进一步的反应的步骤。

14. 权利要求13的方法, 其中除去溶解水的步骤包括真空干燥反应产物。

15. 权利要求1的方法, 其中进行到完成约 80.0%以上的反应时间小于约 5小时。

16. 权利要求15的方法, 包含进行到完成约 80.0%以上的反应时间小于约 2.5小时。

17. 制备生物柴油的方法, 包含下列步骤:

(a) 提供植物油源, 该植物油源包含游离脂肪酸、甘油酯或其混合物;

(b) 提供甲醇, 该甲醇的量为甘油酯、游离脂肪酸或其混合物的总摩尔数的约 1.5-3.0 摩尔当量;

(c) 在起催化作用的酸存在下, 将甲醇和植物油源混合形成反应混合物, 其中起催化作用的酸的量为植物油源重量的约 0.1 重量%至约 2 重量%;

(d) 将反应混合物加热到约 150°C 至约 170°C 的温度;

(e) 使加热的反应混合物保持约 25 psia 至约 500 psia 的压力;

(f) 使甲醇和游离脂肪酸、甘油酯或其混合物反应, 反应时间足以产生包含脂肪酸烷基酯的反应产物; 以及

(g) 回收脂肪酸烷基酯。

18. 权利要求 17 的方法, 还包含除去加工期间的反应副产物的步骤。

19. 权利要求 17 的方法, 其中将压力保持在约 100 psia 至约 300 psia。

20. 权利要求 17 的方法, 其中反应混合物的起始酸值为 107-187。

21. 权利要求 17 的方法, 其中反应产物的酸值小于约 10.0。

22. 权利要求 17 的方法, 其中反应产物的酸值小于约 2.5。

23. 权利要求 17 的方法, 其中进行到完成约 80.0%以上的反应时间小于约 5 小时。

24. 权利要求 17 的方法, 其中植物油源是酸化的皂原料。

25. 根据权利要求 1 的方法生产的产品。

26. 根据权利要求 17 的方法生产的产品。

27. 制备烷基酯的方法, 包含下列步骤:

(a) 形成反应混合物, 该反应混合物包含:

(i) 植物油源, 其量为反应混合物总重量的约 60wt%至约 90 wt%,

其中植物油源包含游离脂肪酸、甘油酯或其混合物;

(ii) 甲醇, 其量为反应混合物总重量的约 10wt%至约 40 wt%;

(iii) 起催化作用的酸, 其量为植物油源重量的约 0.05wt%至约 2wt%;

(b) 将反应混合物加热到约 120°C 至约 180°C 的温度;

(c) 使加热的反应混合物保持约 25 psia 至约 500 psia 的压力;

(d) 使甲醇和游离脂肪酸或甘油酯反应以产生包含脂肪酸烷基酯的反应产物; 以及

(e) 回收脂肪酸烷基酯。

28. 权利要求 27 的方法, 其中将压力保持在约 100 psia 至约 300 psia。

29. 权利要求 28 的方法, 其中将反应混合物加热到约 150°C 至约 170°C 的温度。

30. 权利要求 27 的方法, 还包含除去加工期间的反应副产物的步骤。

31. 权利要求 27 的方法, 其中每 100 克植物油源产生约 85.0 克以上的生物柴油。

32. 权利要求 27 的方法, 其中反应产物的酸值小于约 10.0。

33. 权利要求 27 的方法, 其中反应产物的酸值小于约 2.5。

34. 权利要求 27 的方法, 还包含从反应产物中除去溶解水, 然后将其进行进一步的反应的步骤。

35. 权利要求 27 的方法, 其中进行到完成约 80.0%以上的反应时间小于约 5 小时。

使用压力制备烷基酯的方法

根据 35 U.S.C. 119(e) 的规定, 本申请要求 2003 年 5 月 16 日提交的美国临时申请 60/471,272 的优先权。为提供公开内容的连续性, 将本文中提及的每个专利和专利申请的说明书和权利要求书引入本文中作为参考。

背景技术

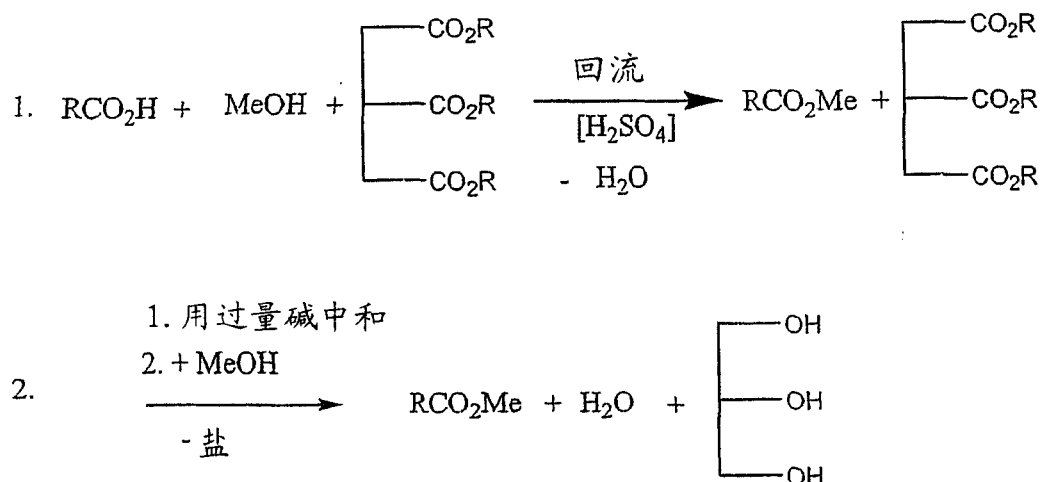
烷基酯, 或具体地甲基酯, 例如生物柴油(biodiesel)是常规石油基柴油的清洁燃烧的替代品(clean-burning replacement)。生物柴油可以由天然的、能再生的来源例如新的或用过的植物油或动物脂肪制备。作为石油基柴油的直接替代品, 生物柴油是脂肪酸烷基酯(通常是 C_{16} 至 C_{18})且通常能够在燃烧-点火的发动机中燃烧。除了提供生物柴油可以由能再生的来源产生的好处外, 相比于石油基柴油的燃烧, 生物柴油还提供附加好处, 即由其燃烧的释放物减少。

烷基酯, 特别是生物柴油, 可以来源于大豆油或油菜籽油。在油可以被用作生物柴油之前, 来自这些来源的粗植物油可以被过滤、精制和经受多种加工步骤。此外, 生物柴油可以来自各种级别的植物油。这类级别包括直馏油、黄油、来自食品加工的用过的油或食用油精制过程的副产物如皂原料(soap stock)。这些来源中的每一种具有可以被加工成生物柴油的各种含量的游离脂肪酸和/或甘油酯, 即甘油单酯、甘油二酯或甘油三酯。

在植物油的这些来源中, 皂原料通常被认为是最廉价的来源。皂原料来源于由大豆或油菜籽榨取的粗油。这些种子的粗油可以被分离成两种成分: 精制油(其可以被进一步加工并转化成食用油)和皂原料。然后, 皂原料可以用硫酸进行酸化以提供具有约 70%游离脂肪酸的组合物, 该组合物可以被进一步加工成生物柴油。

一种由这些各种级别的植物油加工游离脂肪酸的可设想的方法是在碱的存在下对游离脂肪酸进行直接酯交换反应, 以产生用作生物柴油的脂肪酸烷基酯。但是, 该方案使游离脂肪酸沉淀成皂, 从而在所设想的方法中产生附加的回收步骤。

为了避免沉淀问题，已经建议了加工游离脂肪酸的两步法。该方法可参见 EP 07 708 813 和 WO 02/28811，且通常由两步组成：(1) 在硫酸的存在下用甲醇对游离脂肪酸进行酸催化酯化，和(2) 中和酸催化剂，接着进行常规的碱催化的酯交换反应。这些步骤可以由下列反应流程来描述。



其中每个 R 可以相同或不同，且为通常存在于植物油源或动物油源中的脂肪族链，通常为 C₈ 至 C₂₂。

即使酯交换反应为酸和碱催化的，必需中和酸催化剂，因为在可比的条件下，酸催化的酯交换反应通常比碱催化的酯交换反应呈现出更慢的动力学。EP 07 08 813 和 WO 02/28811 中披露的两步法的不利之处是来自中和反应的附加的盐废物、长循环时间和残余游离脂肪酸的麻烦的回收方案。

发明内容

因此，本发明的目的是提供将植物油源或动物油源的游离脂肪酸加工成烷基酯的方法，在该方法中减少或消除了盐和含水废物。

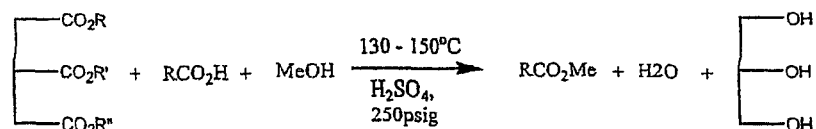
本发明的另一个目的是提供将植物油源或动物油源的游离脂肪酸加工成烷基酯的方法，在该方法中缩短了循环时间。

本发明的另一个目的是提供将植物油源或动物油源的游离脂肪酸加工成烷基酯的方法，在该方法中方便地进行残余游离脂肪酸的回收方案或消除了这类回收的需要。

本发明的另一个目的是提供能够在一个步骤中同时进行酯化反应和酯交换反应的方法。

通过将植物油或动物油源进行一步法而实现这些和其他好处，该一步

法包括用甲醇直接转化植物油或动物油源的游离脂肪酸和甘油酯。该一步法不涉及中和步骤，从而简化了工艺。下文将概述该一步法。



其中每个 R 可以相同或不同，且可以是 H 或脂肪族链，通常存在于植物油源或动物油源中，通常为 C₈ 至 C₂₂。

附图说明

图 1 示出了本发明的两个实施方案达到由酸值确定的平衡的时间。

图 2 示出了在本发明的一个实施方案中甘油酯含量随时间的减少量。

图 3 示出了酸化的皂原料的 ¹H-NMR。

图 4 示出了已知的生物柴油参考物的 ¹H-NMR 的结果。

图 5 示出了本发明的一个实施方案在 15 分钟时的 ¹H-NMR 的结果。

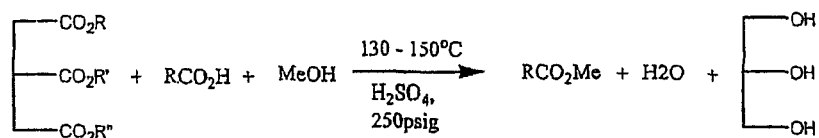
图 6 示出了本发明的一个实施方案在 120 分钟时的 ¹H-NMR 的结果。

图 7 示出了本发明的一个实施方案的 ¹H-NMR 的结果。

图 8 示出了本发明的一个实施方案的 ¹H-NMR 的结果。

具体实施方式

如上所述，本发明的加工植物油源的方法可以用下列反应流程图表示。



其中每个 R 可以相同或不同，且可以是 H 或脂肪族链，通常存在于植物油源或动物油源中，通常为 C₈ 至 C₂₂。反应流程可以在约 80°C 至约 200°C、优选在约 120°C 至约 180°C、最优选在约 150°C 至约 170°C 的温度下进行。反应流程进行的压力为约 25psia 至约 500psia，优选在约 100 psia 至约 300psia 的范围。

适用于本发明的植物油源包括，但不限于大豆油和油菜籽油，且优选是来自油菜籽油的皂原料。取决于所用的植物油源，植物油源优选占待反应的整个混合物的约 60 wt% 至约 90 wt%。优选的是，植物油源占整个反应混合物的约 65wt% 至约 80wt%。甲醇优选以整个反应混合物的约 10.0wt%

至约 40.0wt%、更优选以整个反应混合物的约 20wt%至约 35wt%的量用在反应混合物中。催化剂的浓度范围可以为整个反应混合物的约 0.0 至约 1.0wt%，优选为整个反应混合物的约 0.1 至约 0.5wt%的范围内。优选的是，催化剂是酸。更优选的是，催化剂是无机酸(inorganic mineral acid)，例如但不限于硫酸。

以不同的方式描述，甲醇优选以超过反应所需的量使用。甲醇的范围可以是植物油源中所含的脂肪酸和/或甘油酯的总摩尔量的约 1.0 摩尔当量至约 5 摩尔当量。优选的是，甲醇在约 1.5 摩尔当量至约 3.0 摩尔当量的范围内。此外，催化剂的量可以根据植物油源的量描述为植物油源重量的约 0.0 至约 2.0%，或更优选为植物油源重量的 0.1 至 1.0%。

优选的是，反应混合物在 0 时间时的起始酸值为 26-240，更优选为 53-214，最优选为 107-187。在反应进行到基本完全后，终点的酸值优选小于约 10.0，更优选小于 6.0，最优选小于 2.5。

在本技术的一些实施方案中，除去反应副产物，例如水和甘油。可以连续或通过中断反应而除去副产物。优选的是，通过除去加热源并使用内部冷却盘管(cooling coil)和外部冰-水浴冷却反应器，以尽可能快地将反应急冷。优选根据需要向剩余相中加入补充催化剂(0.25 g)和甲醇(5 g)，然后将剩余相倒回容器中以继续反应。

本技术的特征在于显著的效率。本技术的优选实施方案产生 70.0 克以上的生物柴油，基于每 100 克起始反应混合物。更优选的是，效率大于 80.0%，最优选大于 90.0%。本发明的一些实施方案呈现出了大于 95.0%的效率。

此外，本技术的特征在于快速反应时间。优选的是，反应将在 5.0 小时内进行到完成 80.0%以上。更优选的是，反应将在 2.5 小时内进行到完成 80.0%以上。本发明的一些实施方案可以在 1.0 小时内产生 80.0 克以上的生物柴油，基于每 100 克植物油源。

上述反应流程提供了制备烷基酯的方法，该方法提供了下列好处：快速反应时间、适中的温度和压力要求和减少的总体循环时间。为了显示本发明的上述反应流程的有效性，将酸化的皂原料样品经受反应流程且确定反应产物的酸值与时间的关系。减少的酸值表明：该反应流程提供了将酸化的皂原料的游离脂肪酸加工成用作例如生物柴油的脂肪酸烷基酯的令人

满意的方法。而且,为了表明上述反应流程的产物有利地可比于已知的生物柴油参考物(获自 Stepan Company, Northfield, Illinois),将本发明的各实施例的产品的 $^1\text{H-NMR}$ 与生物柴油参考物的 $^1\text{H-NMR}$ 进行比较。比较表明上述反应流程的产品提供了可比于生物柴油参考物的产品。

实施例 1

实施例 1 描述了进行反应流程且不除去副产物的体系。在两种不同的温度下(130°C 和 150°C)测量体系的酸值与时间的关系,以测量反应程度。即使不除去副产物,本发明的反应流程表现出提供了由各种来源的植物油制备生物柴油的有效方法。

通常在具有玻璃衬里的 300 ml 316 ss Parr 高压釜中进行压力反应。高压釜装备有汽轮式搅拌器、热电偶和冷却盘管,以及具有汲取管的采样口。持续保持装料至 100 g 酸化的皂原料、35g 甲醇和 0.25g -0.3 g 98%硫酸。装入反应物和催化剂,且密封高压釜,然后用其氮气冲洗。加热时间为 30 分钟到 130°C 和 45 分钟到 150°C 。在 150°C 的最大压力测量为 220 psig。从采样口进行采样。从反应器中取出约 1-2g 样品倒入 10ml 小瓶中。将小瓶立即在冰-水中急冷几分钟,且在蒸发氮气流中残余甲醇后分析酸值(AV)。

下表示出了不除去副产物的两次试验的酸值结果,且表明本发明的反应流程有效地转化了游离脂肪酸。图 1 示出了相同的酸值结果且用图示表明在 150°C 时反应在 15 分钟时达到平衡而在 130°C 时反应在 60 分钟时达到平衡。

表 1 随着时间推移的试验 1 和 2 的酸值

时间(分钟)	试验 1-- 130°C	试验 2-- 150°C
0	112.2	112.2
5		13.27
10		11.33
15	47.19	9.43
30	20.16	10.54
60	11.14	9.3
90	7.76	
120	11.15	10.4
180	9.43	9.35

进一步分析试验 1 的产物证实了酸化的皂原料中的甘油酯的酯交换反应。分析证实了甘油酯进行酯交换反应的同时游离脂肪酸转化成脂肪酸烷基酯。下表描述了随着时间推移的甘油酯 $^1\text{H-NMR}$ 信号和总积分的比例。图 2 以图表的方式示出了甘油酯含量随时间的减少量。尽管不能以此方式确定甘油酯的确切浓度，它确实表示了随时间推移浓度的相对降低。

表 2 试验 1 的甘油酯 $^1\text{H-NMR}$ 积分作为总积分的%

时间(分钟)	试验 1--130°C
0	2.02
15	1.68
30	1.52
60	1.09
120	0.09

图 3-6 进一步说明了试验 1 中甘油酯的酯交换反应。图 3 示出了酸化的皂原料的 $^1\text{H-NMR}$ 。图 4 示出了已知的生物柴油参考物的 $^1\text{H-NMR}$ 结果。图 5 示出了在 15 分钟时试验 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 结果。图 6 示出了在 120 分钟时试验 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 结果。图 3-6 的图表比较说明了甘油酯含量的减少和甲基酯含量的增加。

对比例

对比例是经受反应流程的酸化的皂原料，只不过是在环境压力下。对比例的结果是游离脂肪酸完全转化成脂肪酸烷基酯，但是甘油酯没有进行酯交换反应，这表明需要高于环境压力的压力。

将 90 g 酸化的皂原料和 70 g 甲醇和 0.5 g 硫酸(98%)一起装入 300 ml 3-颈圆底烧瓶中。烧瓶装备有机械搅拌器、热电偶和回流冷凝器，该回流冷凝器在填充有无水氯化钙的索氏(Soxhlet)萃取器顶上。通过加热套将混合物加热到回流温度(68 - 70°C)。将甲醇连续通过氯化钙床进行循环以除去水。回流 6 小时后，用 10%碳酸氢钠水溶液洗涤混合物，接着用 5wt%(相对于酯)的水洗涤两次。在约 60°C 在 Rota-Evaporate 上真空干燥有机层。在洗涤期间发生明显的乳化，其最终只能通过真空中除去水来处理。

在环境压力下在作为催化剂的硫酸存在下用甲醇进行酯化的对比例的

结果是6小时后游离脂肪酸的完全酯化(AV0.5)。但是,由于剩余1.25%(通过上述 $^1\text{H-NMR}$ 测定)甘油酯,使用增加的压力的好处是明显的。

实施例2

实施例2描述了进行反应流程且除去副产物(即,水和甘油)的体系。最终测量的体系的酸值表明副产物的除去有利于反应流程。

如实施例1所述,对这些试验进行装料。不能从反应器本身进行压力反应期间的水和甘油的去除。相反,通过除去中心源(heart source)并使用内部冷却盘管和外部冰-水浴冷却反应器,以尽可能快地将反应急冷。在冷却到 30°C 以下后,打开反应器并称量内含物的重量并将内含物转移到250 ml 分液漏斗中。在沉降后,除去水/甘油层。根据需要向剩余相中加入补充催化剂(0.25 g)和甲醇(5g),然后称量剩余相的重量并将其倒回 Parr 反应器中,以继续反应。

在 150°C 进行试验3,总共进行2.6小时。试验3的结果是最终酸值为2.5,表明相比于不除去副产物的试验1和2结果得到改善。即使2.5的该酸值比试验1和2大大改进,需要更完全的反应完成度。认为2.5的酸值是由于产物中水的残余溶解性造成的,阻止了反应的完成。

为表明用于除去产物中溶解水(dissolved water)的脱水剂的存在促使了反应完成,而设计了试验4。试验4的结果是低至0.5的酸值和0.8的最终酸值,表明溶解水确实阻止了反应完成。

对于试验4,根据步骤1对反应器进行装料(0.125g 98%硫酸)并在 150°C 下进行。30分钟后,尽可能快地将反应急冷并将反应器的内含物转移到烧瓶中并在 50°C 真空浓缩至104g的净含量。此时的酸值测定为19.6。将浓缩物返回到含有35g 甲醇和5.0 g 无水硫酸钠的反应器中。在 150°C 继续反应1小时,然后将反应急冷并如前所述进行浓缩。此时的酸值为2.0。再重复该过程两次至最终酸值为0.54。然后用去离子水将产物洗涤两次并在 60°C 将产物真空干燥1小时。测定的最终酸值为0.8。

在 180°C 进行试验5,试验5表明:相比于试验1和2, 180°C 的高温确实改进了反应时间。

对于试验5,根据过程1向反应器进行装入100.0 g 皂原料、35.0 g 甲醇和0.25 g 硫酸。在45分钟内将高压釜加热到 180°C 并在该温度保持30

分钟，然后进行急冷。将内含物转移到分液漏斗中，并除去 14.29g 底相 (bottom phase)。将剩余量返回高压釜并继续 180°C 加热 60 分钟。再次冷却反应且在分离后移出总共 10.83 g。用 25 g 水洗涤剩余相两次，且最终在 60°C 进行真空干燥。所得的酸值为 6.3。

下表概述了试验 3、4 和 5 的条件和结果。

表 3: 试验 3, 4 和 5 的反应概述

	温度 (°C)	总时间 [hrs]	皂原 料[g]	甲醇 [g]	98%硫 酸[g]	最终AV [meq/g]	甘油相 [g]	产率(基于g皂 原料)[g]
试验3	150	2.6	100.0	35.0	0.25	2.5	23.73	89.2
试验4	150	4.5	100.1	35.0	0.125	0.8	n.d.	92.5
试验5	180	1.5	100.0	35.0	0.25	6.3	25.12	90.6

(n.d. = 未测定)

图 7 和 8 分别示出了试验 4 和 5 的 ¹H-NMR 结果。图 7 和 8 没有显示在反应流程条件下进行的任何副反应，表明本发明的反应流程可以进行连续法。此外，图 8 证实：就分解来说，试验 5 的更高的反应温度没有副作用。

尽管已经显示并描述了本发明的特定要件、实施方案和应用，应当理解的是本发明不限于此，因为本领域普通技术人员可以进行改进，特别是根据本文的前述教导进行。因此，应当理解的是，上文所述的实施方式仅是说明性的且不打算限制本发明的实质和范围，本发明的范围由权利要求书来限定，根据专利法的原则包括等同原则对权利要求书进行解释。