

[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 200710008260.3

[51] Int. Cl.

C07C 67/56 (2006.01)

C07C 69/58 (2006.01)

C07C 69/22 (2006.01)

C07C 29/147 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 101007764A

[22] 申请日 2007.1.26

[21] 申请号 200710008260.3

[30] 优先权

[32] 2006.1.27 [33] JP [31] 2006-018596

[32] 2006.11.9 [33] JP [31] 2006-304242

[71] 申请人 花王株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 播磨和幸 门胁秀敏 三村拓

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 龙 淳

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

脂肪酸酯的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种脂肪酸酯的制造方法，和将该制造方法制造的脂肪酸酯用作原料进行氢化反应的醇的制造方法。该脂肪酸酯的制造方法使用吸附剂对原料脂肪酸酯中的硫进行吸附处理，该吸附剂以吸附剂总量中金属氧化物的含量为基准含有 10 ~ 85 重量%的选自 Ni 和 Cu 中的至少一种金属，并且微孔直径在 20 ~ 200nm 范围内的微孔容量为 0.15 ~ 1.0mL/g。

1.一种脂肪酸酯的制造方法，其特征在于：

使用吸附剂对原料脂肪酸酯中的硫进行吸附处理，该吸附剂以吸附剂总量中的金属氧化物的含量为基准含有 10~85 重量%的选自 Ni 和 Cu 中的至少一种金属，并且其微孔直径在 20~200nm 范围内的微孔容量为 0.15~1.0mL/g。

2.如权利要求 1 所述的脂肪酸酯的制造方法，其特征在于：所述吸附剂的微孔直径的众数径为 20~200nm。

3.如权利要求 1 或 2 所述的脂肪酸酯的制造方法，其特征在于：所述吸附剂具有经过成型的形状。

4.如权利要求 1 或 2 所述的脂肪酸酯的制造方法，其特征在于：在氢气氛下进行所述吸附处理。

5.如权利要求 1 或 2 所述的脂肪酸酯的制造方法，其特征在于：在 40~200℃下进行所述吸附处理。

6.如权利要求 1 或 2 所述的脂肪酸酯的制造方法，其特征在于：以固定床连续方式进行所述吸附处理。

7.一种醇的制造方法，其特征在于：使用由权利要求 1 或 2 所述制造方法制造的脂肪酸酯作为原料，进行氢化反应。

脂肪酸酯的制造方法

技术领域

本发明涉及脂肪酸酯的制造方法，和将该制造方法得到的脂肪酸酯作为原料的醇的制造方法。

背景技术

脂肪酸酯通常含有至少数 mg/kg～数 10mg/kg 的硫成分。这里所说的脂肪酸酯是指脂肪酸和甘油的酯（甘油三酯、甘油二酯、甘油一酯）、脂肪酸和碳原子数为 1～22 的醇的酯（脂肪酸醇酯）等，有时也包含一部分游离脂肪酸。在酯还原催化剂的存在下，将这些脂肪酸酯进行氢化反应而制造醇时，脂肪酸酯中所含的硫成分发挥着作为氢化催化剂的催化毒物的作用，使催化剂活性显著降低。特别是在固定床连续反应的情况下，由于催化剂的寿命变得非常短，所以需要频繁更换催化剂，不得不降低设备的运转率。

而且，已知脂肪酸酯作为生物柴油燃料成为轻油的代替品，在该用途中，从减少排出气体中的硫氧化物的观点出发，需求硫含量低的脂肪酸酯。

因此，迄今为止，以除去成为氢化催化剂的催化毒物的硫成分为目的，进行了各种研究。例如，由于硫化物具有比较高的沸点，所以经常采用通过蒸馏来降低硫浓度的方法。但是，通过蒸馏不可能除去所有的硫化物，并且，为了将硫浓度降低至 0.5mg/kg 这样低的水平，必须大量废弃原本需要的高沸点成分，伴随着收率的大幅度降低。

此外，在石油化学领域中，使用以钼、钴、镍为主成分的脱硫催化剂。为了实现该催化剂的脱硫活性，需要 300℃ 以上的反应温度。为了提高脱硫活性，正在尝试规定微孔直径在 6～9nm 或者 7～12nm 范围内的微孔容量（JP-A2000-42413、JP-A2000-79343）。但是，反应温度没有变化，仍然需要 300℃ 以上。

另一方面，提出了利用含有 Ni 或 Cu 这类金属的吸附剂，在氢气

氛下，使硫化合物氢化分解并吸附的方法（JP-A5-978、JP-A6-57286）。

但是，JP-A5-978、JP-A6-57286 的吸附剂活性不充分，为了维持目的吸附性能，需要频繁更换高价的吸附剂，或者，需要设置大规模的吸附设备，存在着耗费吸附处理成本等问题点。

此外，在 JP-A2002-523230 中提出了能够用于溶剂脱硫的含有 87.5~99.9 重量%镍的镍催化剂。

但是，JP-A2002-523230 的镍催化剂，当镍等金属含量过高时，担心因还原而产生空隙使吸附剂的强度降低，在充填成型后的吸附剂时难以确保充分的强度，引起粉尘的产生。

发明内容

本发明提供一种硫含量低的脂肪酸酯的制造方法，和将该制造方法得到的脂肪酸酯作为原料的醇的制造方法。

本发明者等为了解决上述课题进行了研究，结果发现，含有特定量的选自 Ni 和 Cu 中的至少一种、并且具有特定的微孔结构的吸附剂，作为脂肪酸酯的脱硫用催化剂，具有高活性，能够用于含硫量低的脂肪酸酯的制造。

本发明提供一种脂肪酸酯的制造方法，和将该制造方法制造的脂肪酸酯用作原料进行氢化反应的醇的制造方法。该脂肪酸酯的制造方法使用吸附剂对原料脂肪酸酯中的硫进行吸附处理，该吸附剂含有 10~85 重量%（吸附剂总量中金属氧化物的含量）的选自 Ni 和 Cu 中的至少一种金属，并且微孔直径在 20~200nm 范围内的微孔容量为 0.15~1.0mL/g。

根据本发明，能够得到含硫量低的脂肪酸酯，并且，将得到的脂肪酸酯作为原料，能够有效地制造醇。

具体实施方式

[原料脂肪酸酯]

作为本发明所使用的原料脂肪酸酯，能够举出脂肪酸和甘油的酯（甘油三酯、甘油二酯、甘油一酯）、脂肪酸和碳原子数为 1~22 的醇

的酯（脂肪酸醇酯）等。其中，作为甘油酯类，能够举出牛脂、鱼油等动物性甘油三酯，棕榈仁油、椰子油、棕榈油、大豆油、菜籽油等植物性甘油三酯，和由其衍生的甘油二酯、甘油一酯等。其中，优选具有碳原子数为 8~22 的脂肪酸作为结构脂肪酸的脂肪酸酯，特别优选来自植物性甘油酯的脂肪酸酯。

此外，脂肪酸醇酯可以通过上述甘油酯类与碳原子数为 1~22 的醇的酯交换反应、或者由上述甘油酯类衍生的脂肪酸与碳原子数为 1~22 的醇的酯化反应而获得。这里所使用的醇，优选碳原子数为 1~4 的低级醇。

酯交换反应和酯化反应可以使用公知的方法实施。反应可以使用连续方式或间歇方式中的任何反应方式，但是当大量制造酯时，连续反应有利。作为催化剂，通常使用氢氧化钠或氢氧化钾、醇钠等均匀系的碱催化剂，但也可以使用离子交换树脂或水合氧化锆、磷酸铝、硫酸载持锆、钛硅等固体催化剂。当使用均匀系的碱催化剂时，通常在以下条件下进行反应。反应温度为 30~90℃，优选为 40~80℃，反应压力为常压上下 0.5MPa 的范围，优选在常压下进行。此外，从成本和反应性的观点出发，醇的使用量优选相对于甘油酯类，为 1.5~10 摩尔倍。此外，当甘油酯类中含有游离脂肪酸时，在通过碱催化剂进行酯交换反应之前，使用硫酸或对甲苯基磺酸等酸催化剂，预先将脂肪酸酯化，也是有效的。

作为原料脂肪酸酯，优选使用处理前的硫含量在 50mg/kg 以下的脂肪酸酯，更优选在 30mg/kg 以下的脂肪酸酯，进一步优选在 10mg/kg 以下的脂肪酸酯。

作为通过本发明的吸附剂能够有效除去的含硫化合物，可以例示硫醇类、硫醚类、二硫醚类、硫代羧酸（thiocarboxylic acid）类和噻吩等芳香族含硫化合物。

[吸附剂]

本发明所使用的吸附剂含有 10~85 重量%（吸附剂总量中的金属氧化物的含量）的选自 Ni 和 Cu 中的至少一种金属，并且微孔直径在 20~200nm 范围内的微孔容量为 0.15~1.0mL/g，优选在载体上载持选自 Ni 和 Cu 中的至少一种金属。

从吸附容量的观点出发，吸附剂中的金属含量在 10 重量%以上，优选在 30 重量%以上，更优选在 40 重量%以上，进一步优选在 50 重量%以上。并且，从吸附剂强度的观点出发，在 85 重量%以下，优选在 80 重量%以下。

从吸附容量的观点出发，吸附剂中镍金属含量优选在 30 重量%以上，更优选在 40 重量%以上，进一步优选在 50 重量%以上。并且，从吸附剂强度的观点出发，优选在 80 重量%以下。

这里所说的金属含量，是在含有载体或粘结剂其他成分的吸附剂总量中的金属氧化物的含量。

作为载体，可以使用二氧化硅、氧化铝、硅铝、沸石、硅藻土、活性白土、二氧化钛、氧化锆、活性炭等公知的载体，优选二氧化硅、氧化铝、硅铝、二氧化钛、氧化锆，特别优选二氧化硅、硅铝。

将选自 Ni 和 Cu 中的至少一种金属载持于载体上的载持方法没有特别的限制，可以使用共沉淀法、浸渍法、或者均匀混练法。而且也可以将这些调制法组合使用。例如，当使用共沉淀法时，可以采用下述方法：将溶解有水溶性 Ni 盐或水溶性 Cu 盐的任何一种以上的水溶液、载体物质的水溶液、和碱金属水溶液混合，使金属和载体同时沉淀，将得到的沉淀进行洗净、干燥、烧制。此外，例如，当使用浸渍法时，可以采用下述方法：将溶解有水溶性 Ni 盐或水溶性 Cu 盐的任何一种以上的水溶液浸渍在载体粉末中，进行干燥、烧制。

吸附剂的形状可以根据吸附处理方式，从粉末状、粒状、或者成型为球状或柱状的形状中，根据反应装置的形态，适宜地选择。从降低流体通过吸附剂时的压力损失的观点出发，优选为粒状和成型后的形状。

这些吸附剂通常在用氢进行还原活化之后使用。此外，也可以将预先进行了还原活化和稳定化处理的吸附剂直接或者再次还原活化之后使用。

通过对沉淀条件、干燥条件、成型条件、烧制条件等催化剂调制条件做各种改变，能够控制吸附剂的微孔结构。与在石油化学领域中使用的煤油、轻油相比，在本发明中使用的原料脂肪酸酯是极性高、体积大的分子，无法直接使用石油化学领域的技术。在本发明中使用

的吸附剂是能够适用于原料脂肪酸酯的脱硫的具有特定微孔分布的吸附剂。即，直径处于 20~200nm 范围内的微孔对原料脂肪酸酯的脱硫反应有效，通过控制该范围内的微孔的容量，就能够获得具有高脱硫活性的吸附剂。从表现出充分的脱硫活性的观点出发，直径在 20~200nm 范围的微孔容量在 0.15mL/g 以上，优选在 0.20mL/g 以上，更优选在 0.25mL/g 以上。此外，当作为成型体使用时，从能够将反应容器设计为小型化的观点出发，优选体积密度高至一定程度，因此，直径在 20~200nm 范围内的微孔容量在 1.0mL/g 以下，优选在 0.7mL/g 以下。

从表现出充分的脱硫活性的观点出发，本发明的吸附剂的微孔直径的众数径优选在 20nm 以上，更优选在 30nm 以上。此外，从吸附剂强度的观点出发，优选在 200nm 以下，更优选在 100nm 以下。

并且，在本发明中使用的微孔容量和微孔直径利用水银压入法测定。水银压入的最大压力设为 207MPa，测定大于 6nm 的微孔。

[脂肪酸酯的制造方法]

本发明的脂肪酸酯的制造方法，使用上述吸附剂对如上所述得到的原料脂肪酸酯进行硫吸附处理，制造硫浓度低的脂肪酸酯。在进行吸附处理之前，或者在进行吸附处理之后，以除去杂质或进一步降低硫浓度为目的，进行蒸馏也是有效的。

作为吸附处理方式，可以使用悬浮方式或固定床方式等通常使用的任一种方式。当进行大量处理时，连续的固定床方式有利。

当以固定床方式连续地进行吸附处理时，优选在以下条件下进行。气氛气体优选为氢，也可以共存有不活泼气体。作为不活泼气体，能够举出氮、氩、氦和甲烷。气氛气体的流量的范围，以氢的摩尔与进行处理的原料脂肪酸酯的摩尔数之比计，优选为 0.1~300 倍。气氛气体的压力优选为 0.01~50MPa，更优选为 0.1~30MPa。

从获得充分的吸附速度的观点出发，处理温度优选在 40℃ 以上，更优选在 50℃ 以上。此外，从抑制氢解作用等副反应的观点出发，优选在 200℃ 以下，更优选在 180℃ 以下。

从生产性、催化剂寿命、抑制氢解作用等观点出发，适当地设定原料脂肪酸酯的流通速度，以每小时的反应塔容积比 (LHSV) 计，优

选在 0.1 以上。并且，从获得充分的吸附性能的观点出发，以 LHSV 计，优选在 5 以下。

通过上述硫的吸附处理，当原料脂肪酸酯为甘油酯类时，能够使吸附处理后的硫浓度在 2mg/kg 以下；此外，当原料脂肪酸酯为脂肪酸醇酯时，能够使吸附处理后的硫浓度在 0.6mg/kg 以下。在将进行了该吸附处理后的脂肪酸酯用作制造醇时的原料的情况下，减少因氢化催化剂的中毒导致的活性降低，是非常有用的。吸附处理后的甘油酯类的硫浓度优选在 1.7mg/kg 以下，更优选在 1.5mg/kg 以下。此外，吸附处理后的脂肪酸醇酯的硫浓度优选在 0.3mg/kg 以下，更优选在 0.25mg/kg 以下，特别优选在 0.20 mg/kg 以下。

[醇的制造方法]

本发明的醇的制造方法，将上述本发明的方法制造的硫含量低的脂肪酸酯用作原料，进行氢化反应。

作为氢化催化剂，使用通常所知的铜系、或者钯或白金等贵金属系催化剂等。作为铜系催化剂，能够举出铜—铬、铜—锌、铜—铁—铝、铜—二氧化硅等。在上述任何催化剂的存在下，通过液相悬浮床或者固定床方式等通常使用的任何反应方式，都能够进行氢化反应。

当以液相悬浮床方式进行反应时，催化剂量优选相对于脂肪酸酯为 0.1~20 重量%，能够根据反应温度或反应压力，在获得实用的反应收率的范围内任意选择。反应温度优选为 160~350℃，更优选为 200~280℃。反应压力优选为 0.1~35MPa，更优选为 3~30MPa。

当以固定床方式连续地进行反应时，使用圆柱状或成型为片（pellet）状、球状等的催化剂。反应温度优选为 130~300℃，更优选为 150~270℃。反应压力优选为 0.1~30MPa。考虑生产性和反应性，LHSV 可以根据反应条件任意决定。

实施例

下面，介绍实施例，但是本发明的范围并不限于下述实施例。

在以下实施例中，使用 ANTEK 公司制的低浓度硫分析计 9000LLS 进行硫浓度的测定。此外，使用 Micromeritics 公司制的 Pore Sizer 9320 进行微孔直径和微孔容量的测定。

原料脂肪酸酯的调制例

分3次向棕榈仁油中添加0.30重量%的NaOH和10重量%的甲醇,同时除去生成的甘油层,在50℃下反应3小时。反应后,对油层进行水洗,得到棕榈仁油脂肪酸甲酯。通过进一步将得到的棕榈仁油脂肪酸甲酯蒸馏,得到硫浓度为1.0mg/kg的棕榈仁油脂肪酸甲酯。在以下的实施例中,将本脂肪酸甲酯用作原料脂肪酸酯。

吸附剂的制造例1

向2L的可拆式烧瓶中加入离子交换水800g、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 232g,边搅拌边升温至80℃。边搅拌边向其中加入将JIS3号水玻璃33g、 Na_2CO_3 113g溶解于离子交换水630g中并加热至80℃的溶液。加入后,添加 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 24g,将生成的浆料在80℃下搅拌1小时,然后进行过滤、水洗,在110℃下干燥,得到前体。接下来,将氧化铝作为粘合剂,使前体成型为面条状,然后进行烧制、还原、稳定化,得到直径1.6mm的吸附剂A。该吸附剂A的微孔直径在20~200nm范围内的微孔容量为0.361mL/g。

吸附剂的制造例2

向2L的可拆式烧瓶中加入离子交换水840g、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 180g、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 22g、 γ -氧化铝4g、60%的硝酸4.7g,边搅拌边升温至80℃。边搅拌边向其中加入将JIS3号水玻璃50g、 Na_2CO_3 118g溶解于离子交换水570g中并加热至80℃的溶液。将生成的浆料在80℃下搅拌1小时,然后进行过滤、水洗,在110℃下干燥,得到前体。接下来,将氧化铝作为粘合剂,使前体成型为面条状,然后进行烧制、还原、稳定化,得到直径1.6mm的吸附剂B。该吸附剂B的微孔直径在20~200nm范围内的微孔容量为0.325mL/g。

吸附剂的制造例3

向2L的可拆式烧瓶中加入离子交换水1260g、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 108g、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 13g、 γ -氧化铝2.4g、60%的硝酸2.8g,边搅拌边升温至80℃。边搅拌边向其中加入将JIS3号水玻璃30g、 Na_2CO_3 71g溶解于离子交换水860g中并加热至80℃的溶液。将生成的浆料在80℃下搅拌1小时,然后进行过滤、水洗,在110℃下干燥,得到前体。接下来,将氧化铝作为粘合剂,使前体成型为面条状,然后进行烧制、还原、稳定化,得到直径1.6mm的吸附剂C。该吸附剂C的微孔直径

在 20~200nm 范围内的微孔容量为 0.182mL/g。

吸附剂的比较制造例 1

除了延长成型前的混练时间以外，其他和制造例 3 同样调制，得到吸附剂 D。该吸附剂 D 的微孔直径在 20~200nm 范围内的微孔容量为 0.095mL/g。

总结上述制造例和比较制造例得到的吸附剂 A~D 的金属含量、微孔容量和微孔直径的众数径，示于下述表 1。

实施例 1~3 和比较例 1

将吸附剂 A~D 180mL 充填于固定床反应器中，在 20MPa、90℃ 的反应条件下，从反应器的上部同时以 900mL/hr (LHSV=5) 供给上述调制例得到的棕榈仁油脂肪酸甲酯、以 1900NL/hr 供给氢，进行吸附处理。将通入 1000 倍棕榈仁油脂肪酸甲酯后采集的吸附处理棕榈仁油脂肪酸甲酯中的残留硫浓度和脱硫活性示于表 1。其中，脱硫活性利用下式计算。

脱硫活性 = $\log$ (吸附处理前的硫浓度/吸附处理后的硫浓度)

其中，“log”表示自然对数。

表 1

	实施例			比较例 1
	1	2	3	
吸附剂的种类	A	B	C	D
镍含量*1 (重量%)	76.1	62.2	63.7	63.7
铜含量*1 (重量%)	—	8.4	7.8	7.8
金属 (镍+铜) 含量*1 (重量%)	76.1	70.6	70.5	70.5
吸附剂的微孔直径在 20~200nm 范围内的微孔容量 (mL/g)	0.361	0.325	0.182	0.095
微孔直径的众数径 (nm)	61	50	33	18
残留硫浓度 (mg/kg)	0.10	0.11	0.17	0.32
脱硫活性	2.30	2.21	1.77	1.14

*1: 吸附剂总量中的金属氧化物的含量

实施例 4 (醇的制造例)

使用固定床反应装置，连续进行上述调制例得到的棕榈仁油脂肪酸甲酯的吸附处理和氢化反应。固定床反应装置配备有两个直列的反应器，向第一反应器中充填 360mL 的吸附剂 A，向第二反应器中充填

360mL 的二氧化钛载持铜—锌催化剂（组成：Cu=35%、Zn=1.8%、TiO₂ 载体 50% 形状：3.2mm ϕ $\times$ 3.2mm 的圆柱状）。第一反应器的吸附条件为 20MPa、90℃，棕榈仁油脂肪酸甲酯的流量为 260mL/h(LHSV=0.72)。在第一反应器中处理后的棕榈仁油脂肪酸甲酯的硫浓度为 0.10mg/kg。

充填有氢化催化剂的第二反应器的氢化反应条件为压力 20MPa、温度 210℃。氢化反应后，得到的液体中的醇含量在气相色谱上为 96.8%，皂化值为 4.7mg-KOH/g。