

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11C 3/10

C07C 67/03 C07C 69/22

C10L 1/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99801744.2

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1111591C

[22] 申请日 1999.10.1 [21] 申请号 99801744.2

[30] 优先权

[32] 1998.10.6 [33] JP [31] 284261/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/05431 1999.10.1

[87] 国际公布 WO00/20541 日 2000.4.13

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.1

[71] 专利权人 株式会社隆福特

地址 日本国京都府

[72] 发明人 传庆一 刘国堂

[56] 参考文献

JP6-313188A 1994.11.08 C11C3/10

JP7-310090A 1995.11.28 C07C67/03

审查员 王文群

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 汪惠民

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 由油脂类制造脂肪酸的烷基酯的方法

[57] 摘要

一种由油酯类制造脂肪酸烷基酯的制造方法，
是使油酯类与醇反应，在酯交换反应中加入含在油
脂类中的甘油三酸酯制造脂肪酸的烷基酯，在所述
醇成超临界状态的气氛中，通过在不用碱金属催
化剂或酸催化剂的任何一种情况下使之反应，不需
要酯化游离酯的前处理工序并且无脂肪酸皂的副产
物能省略或简化生成物的回收精制工作。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 5 1. 一种由脂肪类制造脂肪酸烷基酯的方法，是使油脂类与醇反应，在酯交换反应中加入含在油脂类中的甘油三酸酯制造脂肪酸的烷基酯，其特征是，在所述醇成超临界状态的气氛气中，不用催化剂按甘油三酸酯与醇的摩尔比为 1：1.2—50 比例进行反应；并且，所述醇为碳数 1—5 的低级醇，所制造的烷基酯为低级烷基酯。
- 10 2. 根据权利要求 1 所述的制造方法，是在管式反应器内边连续地使油脂类和醇通过边使之反应。
3. 根据权利要求 2 所述的制造方法，是使在管式反应器内的以甘油三酸酯为基准的液体空速为 2—240 / 小时进行反应。

5

由油脂类制造脂肪酸的烷基酯的方法

本发明涉及一种为制造能有效利用脂肪酸的烷基酯作为柴油机燃烧油等有用的方法。该方法是通过用醇使菜籽油、芝麻油、豆油、玉米油、向日葵油、棕榈油、棕榈仁油、椰子油以及红花油等植物油，牛油、猪油、鱼油等的动物油，甚至在上述使用后废食用油等的油脂类中所含的甘油三酸酯进行酯交换反应而进行的。

大家知道，目前我国大量使用上述的各种油脂类并且虽然其使用后油（上述废食用油）的一部分作为肥皂等的原料被再利用，但是其大部分不进行回收而被运到垃圾处理场与可燃性垃圾一道被焚烧或者与非燃性垃圾一起被掩埋处理。

另一方面，人们知道，通过使作为油脂类主要成分的甘油单酸酯、甘油二酸酯、甘油三酸酯与烷基醇进行酯交换反应，能得到脂肪酸烷基酯 [例如，“有机化学手册”技报堂出版 p1407~1409 (1988)]。另外，迄今利用这种反应，对于由油脂类制造能作为柴油机燃烧油使用的烷基酯的技术也有各种报导（例如，特开平 7-197,047 号、特开平 7-310,090 号等），但是用这些技术得不到能满足有关现行的轻油的 JIS 标准的烷基酯。

作为由甘油三酸酯、特别是由在天然油脂类中所含的甘油三酸酯在工业上制造脂肪酸酯的方法，最普通的方法是在常压于低级醇和沸点附近温度下在存在碱金属催化剂下使脂肪酸甘油酯反应的方法。但是，在这种反应中，由于在反应溶液中是在溶解了碱金属催化剂的状态下所使用，因此，碱催化剂溶解在生成液中，存在其分离和回收困难的问题。

另外，在天然的油脂中，通常含有大量的游离脂肪酸，虽然根据原料的来源或其处理法不同有各种不同含量，但是平均都含有 3% 以上。而当在游离脂肪酸含量多的情况下使用碱金属催化剂时，生成付产品脂

肪酸皂，碱金属催化剂需要过量，或者产生由于所生成的脂肪酸皂使脂肪酸酯层与甘油层的分离变难等的问题。为此，在碱金属催化剂存在下进行脂肪酸甘油脂的酯交换反应时，需要为除去游离脂肪酸的前处理工序。

5 为了避免上述问题，例如在特开昭 61-14044 号公报中，也公开了一种换成使用酸催化剂的游离脂肪酸的酯的方法作为前处理工序。在该方法中，作为在碱金属催化剂存在下进行脂肪酸甘油脂的酯交换反应的前处理，使游离脂肪酸变换成酯，但是在进行脂肪酸甘油脂的酯交换反应时，当一残留酸催化剂，则就被中和，因此，存在所谓的增加这部分
10 碱金属催化剂的问题。

另外，作为不需要上述的前处理工序的脂肪酸酯的制造方法，也曾报导用固体酸催化剂的方法（例如，特开平 6-313,188 号）。但是，酸催化剂与碱金属催化剂相比具有致命的缺点，即对油脂类酯交换反应的活性低，因此存在在使用酸催化剂的酯交换反应中需要大量催化剂的问题。
15 题。

本发明是针对上述问题而作出的，其目的是提供一种由油脂类制造脂肪酸烷基酯的方法，该方法不用酯化游离脂肪酸的前处理工序，并且不生成脂肪酸皂的付产物且能省略或简化生成物的回收精制工序。

为了实现上述目的的本发明方法是使油脂类和醇反应并使在油脂类
20 中所含有甘油三酸酯加入酯交换反应制造脂肪酸的烷基酯，在所述醇为超临界状态的气氛气中，并且也不用碱金属催化剂或酸催化剂中任何一种使其反应的方法。

为了进行上述方法，边使油脂类和醇在管式反应器内连续通过，边使其反应是理想的。另外，在使用上述管式反应器时，使在管式反应器
25 内的以甘油三酸酯为基准的液体空速为 2-240 / 小时进行反应是理想的。并且，在上述的方法中，作为柴油机燃料油从生成优质低级烷基酯的观点出发，使用碳数为 1-5 的低级醇是理想的。

本发明者们从能解决上述问题的各种角度进行研究，其结果发现：在醇为超临界状态时气氛气中，若使油脂类与醇反应，即使不用碱金属
30 催化剂或酸催化剂中任何一种，也能高效地由在油脂类中所含的甘油三

酸酯生成烷基酸，进而完成了本发明。另外，根据本发明，不用碱金属催化剂或酸催化剂中任何一种，因此不需要酯化游离脂肪酸的前处理工序，并且无脂肪酸皂的付产物生成能省略或简化生成物的回收精制工序。

5 作为在本发明中使用的油脂类，可列举天然的植物油脂以及动物油脂。作为植物油脂，可列举椰子油、棕榈油、棕榈仁油、豆油、菜籽油等，而作为动物性油脂可列举牛油、猪油、鱼油等。另外，也包括将这些油脂作特定目的所使用后的废食用油。这些油脂类可以单独或混合使用，但是从使资源进行再利用的角度出发，利用使用后的废食用油是理想的

10 理想的

另一方面，作为与油脂类反应的醇，从生成优质的低级烷基酯作为柴油机燃料油的观点出发，使用甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇等碳数为 1—5 的低级醇是理想的。其中，特别是甲醇，由于其成本低以及容易回收所以是理想的。

15 在本发明中，用上述的原料，其特征在于是在醇为超临界状态的气氛中使之进行的酸交换反应。通过采用上述的方法，对能得到上述的效果，可考虑如下理由。

例如，在使用甲醇作醇的情况下，若在这种甲醇为充分超临界状态

20 的条件下，可以认为 CH_3O^- 和 H^+ 解离，使醇活化，并且通过由质子 (H^+) 的作用，使甘油三酸酯活化，由此，能有效地进行酯交换反应。而且，本发明者们通过实验证明了，在使用甲醇时，若为 250°C 、 9MPa 以上，则在油脂共存下成为超临界状态，在无催化剂下能进行反应。

但是，通过在高温和高压下进行酯交换反应，提高其反应效率的技术也是众所周知的。作为这样的技术，例如在“JAOCS”vol 61, No. 2, p343

25 (1984)中报导了作为酯交换反应的条件，用在 240°C 、 9MPa 下用甲醇进行反应。但是在该技术中，是以在碱金属催化剂下使其反应为前提，而且在上述的条件下，为了使油脂共存甲醇不能成超临界状态。对于这种技术，本发明者们可以确认，在上述所示的条件下，不用催化剂酯交换反应几乎不能进行。也就是说，在上述文献所示的实例中，虽然是为使用

30 甲醇的情况的条件，但是为了达到超临界状态、温度和压力的平衡也

是重要的。若从这种观点看，不用说上述技术不能满足成为超临界状态压力和温度范围，在这样的条件下，醇不能充分地在化学上被活化，因此需要碱金属催化剂。

在进行本发明时的压力和温度，可为醇在充分地成为超临界状态的条件，而且根据醇的种类不同，在使用低级烷基醇时的条件，通常为下面的温度和压力的范围。反应温度通常为 250—300℃，理想的为 250—280℃，而压力一般为 3—15MPa，理想的为 5—13MPa。在比这些低的温度和压力范围内，不能充分地保持醇在超临界状态，而在比这高的温度下，反应物质的热分解变大，并且在比这高的压力下在经济上也是不利的。而且从上所述的宗旨可看出，即使为上述的温度和压力的范围，为了使醇保持充分的超临界状态，温度和压力的平衡也是重要的。

反应的形式也可以是分批式的，但是在高温和高压条件下的反应时间的控制更容易的连续式是理想的。特别是在超过 250℃的条件下，为了抑制甘油等的热分解，需要将反应时间控制在 30 分钟以内，理想的为 5 分钟以内，因此，推荐使原料通过管式反应器并且连续进行反应的形式。

在利用上述管式反应器时，使在管式反应器内的甘油三酸酯为基准的液体空速为 2—240 / 小时进行反应是理想的。即，当液体空速不到 2 / 小时时，则单位反应器体积的生产率变低而不经济，但当液体空速超过 240 / 小时，则得不到充分的反应收率。从这种观点看，理想的流体空速的范围为 12—120 / 小时。另外，在本发明，由于在高温下进行，即使在短时间内也能充分进行反应，但是，在反应时间不到 0.25 分钟时，由于反应不能达到平衡状态，所以反应时间至少为 0.25 分钟以上才好。另外，所谓上述液体空速是以甘油三酸酯供给量（换算成 15℃、1atm 下体积供给量）为基准进行定义的。

在进行本发明时，醇对于甘油三酸酯的摩尔比可以在按化学计量的需要量的 1.2—50 倍进行。理想的该摩尔比的范围为 1.2—30 倍。当该摩尔比不到 1.2 倍，则保持醇的超临界状态直到反应结束是困难的，而当超过 50 倍，则反应器的体积效率变低，增加醇的回收量是不经济的。

在如上述所得的反应生成液中，除作为目的产生的脂肪酸酯以外，还含有甘油及低级醇。而且由于在反应中存在超临界状态的醇，因此通过向甘油的油脂中的溶解度增加，使平衡反应率多少变低，但是通过在反应中，使温度或压力降低分层并除去甘油，并再次升温或升压使之反应成多级反应，能得到所希望的反应收率。

将由连续反应器所得到的反应生成液直接导入到蒸馏器，除去醇后，通过静置分离、离心分离等常规方法，能分离成油层（脂肪酸酯）和甘油层（甘油）。在油层中含有未反应的原料油时，通过蒸馏，能得到优质的脂肪酸酯。

下面，通过实施例对本发明的作用和效果给予更具体的说明，但是本发明不限于下述实施例，只要是在其前后适当的范围进行适当的改变并进行实施都将包括在本发明的技术范围之内。

实施例 1

在不锈钢制 300ml 高压釜中加入食用菜籽油及豆油（日清制油株式会社制）合计 75g 和甲醇 72g（为化学计量所需量的摩尔数的 9 倍），升温到 260℃ 保持 10 分钟。这时压力为 8.4MPa。然后，急冷，分离甘油层和油脂层。油脂层的脂肪酸甲酯的生成率根据气相色谱测定的结果为 54%。

比较例

除反应温度为 240℃ 以外，在同样的条件下进行反应。这时压力为 8.1MPa。与实施例 1 同样进行分析的结果，油脂层的脂肪酸甲酯的生成率为 3%。

实施例 2

在与实施例 1 相同的容器内加入酸值为 6 的未精制棕榈油 69g 和甲醇 97g（为化学计量所需量的摩尔数的 10 倍），升温到 280℃，保持 10 分钟。这时压力为 11MPa。与实施例 1 进行同样分析的结果，油脂层的脂肪酸甲酯的生成率为 55%。

实施例 3

在直径 10mm、长 100mm 不锈钢制钢管中，连续地通入在实施例 1 所使用的油脂类每分钟 1.5g、甲醇每分钟 0.76g（为化学计量摩尔数的 5

倍), 按甘油三酸酯为基准的液体空速为 13.5 / 小时)。然后将反应温度保持在 270℃, 由出口控制阀将反应压力控制在 12MPa。

从甘油层中分离油脂层, 分析所得的反应物油脂层的脂肪酸甲酯的生成率的结果为 60%。

- 5 按上述所构成的本发明, 在进行油脂类和醇的酯交换反应时, 在该醇为超临界状态的气氛气中通过进行酯交换反应, 不用碱金属催化剂或酸催化剂的任何一种, 可有效地进行上述反应。在无催化剂下, 不需要酯化或除去油脂中的游离脂肪酸的前处理工序, 可极其简化或省略生产过程。特别是, 这种方法, 作为制造能用作柴油机燃料油的低级烷基酯
- 10 的方法是有益的。