



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104837962 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380064107.6

(22)申请日 2013.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104837962 A

(43)申请公布日 2015.08.12

(30)优先权数据

13/647,825 2012.10.09 US

61/861,345 2013.08.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/063870 2013.10.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/058872 EN 2014.04.17

(73)专利权人 埃莱万斯可再生能源科学股份有
限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72)发明人 B.弗思 B.M.皮斯 A.D.伊尔瑟曼
G.佐普 T.A.墨菲 R.韦特坎普
M.莫里-贝贝尔

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 宋莉 肖靖泉

(51)Int.Cl.

C10G 45/00(2006.01)

C07C 67/333(2006.01)

C07C 67/343(2006.01)

C07C 69/533(2006.01)

C10G 3/00(2006.01)

(56)对比文件

W0 2011046872 A2,2011.04.21,

审查员 李健

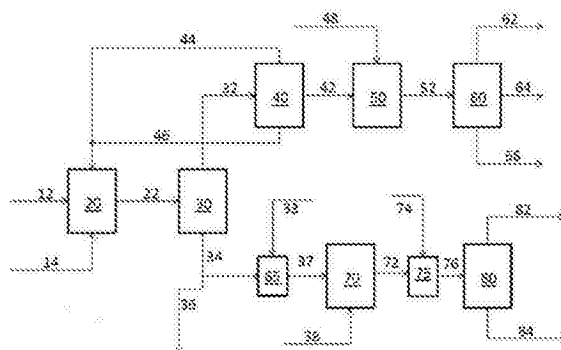
权利要求书2页 说明书28页 附图2页

(54)发明名称

制造重质酯、酸和其衍生物的方法

(57)摘要

提供用于精制天然油和用于生产重质酯、重质酸、和/或其重质衍生物的方法和组合物,其中所述组合物通过如下制造:使具有小于或等于C24的烃链长度的轻质不饱和酯或轻质不饱和酸与烯烃原料进行交叉易位,从而形成包括具有大于C18的烃链长度的重质酯或重质酸的易位产物组合物,其中所述易位产物中的至少一部分烃链长度大于所述起始原料中的烃链长度。在某些实施方式中,所述轻质不饱和酯或者轻质不饱和酸通过如下得到:使天然油原料在易位反应器中在易位催化剂的存在下反应,以形成包括烯烃和轻质不饱和酯的易位产物组合物,然后将所述烯烃从所述轻质不饱和酯分离。在一些实施方式中,可将所述轻质不饱和酯组合物水解以形成所述轻质不饱和酸组合物。



1. 制造重质酯、重质酸、和/或其重质衍生物的方法,包括:
提供包括不饱和酯和/或不饱和酸的起始原料,其中所述原料中的大部分烃链长度小于或等于C24;
任选地将所述起始原料中的不饱和酯水解以形成经水解的原料;
任选地对所述起始原料或所述经水解的原料进行酯交换以形成经酯交换的原料;
使所述起始原料、经水解的原料、或者经酯交换的原料与烯烃原料在易位催化剂的存在下交叉易位,从而形成包括具有大于C18的烃链长度的重质酯或重质酸的易位产物,其中所述易位产物中的至少一部分烃链长度大于所述起始原料中的烃链长度,和
或者(a)将所述重质酯还原以形成重质醇;或者(b)使所述重质酯与醇进行酯交换。
2. 权利要求1的方法,进一步包括在将所述易位产物从升高的温度冷却至环境温度时搅动所述易位产物的至少一部分,从而改变所述易位产物的至少一种性质。
3. 权利要求1或2的方法,进一步包括将所述重质酯还原以形成重质醇。
4. 权利要求3的方法,进一步包括使所述重质醇与脂肪酸酯进行酯交换。
5. 权利要求4的方法,其中所述起始原料包括脂肪酸酯,所述脂肪酸酯在该脂肪酸酯的C9-C10位置处具有不饱和碳-碳键,其中所述烯烃原料包括C16-C26 α -烯烃的混合物,其中所述脂肪酸酯为C16-C18脂肪酸甲酯,从而形成C40-C52重质酯组合物。
6. 权利要求5的方法,进一步包括将所述C40-C52重质酯组合物与烃原料以及游离脂肪酸原料共混,从而形成蜂蜡状组合物。
7. 权利要求1或2的方法,进一步包括使所述重质酯与醇进行酯交换。
8. 权利要求7的方法,其中所述起始原料包括脂肪酸酯,所述脂肪酸酯在该脂肪酸酯的C9-C10位置处具有不饱和碳-碳键,其中所述烯烃原料包括C16-C26 α -烯烃的混合物,其中所述醇为C16-C18醇,从而形成C40-C52重质酯组合物。
9. 权利要求8的方法,进一步包括将所述C40-C52重质酯组合物与烃原料以及游离脂肪酸原料共混,从而形成蜂蜡状组合物。
10. 权利要求1的方法,其中所述起始原料选自单酰基甘油酯、二酰基甘油酯、三酰基甘油酯、以及其混合物。
11. 权利要求10的方法,其中所述经酯交换的原料是通过使所述起始原料或所述经水解的原料在醇的存在下进行酯交换而形成的。
12. 权利要求10的方法,进一步包括在交叉易位步骤之后,对所述易位产物进行酯交换。
13. 权利要求1的方法,进一步包括将所述重质酯或者所述重质酸至少部分地氢化。
14. 权利要求1的方法,其中所述易位产物组合物包括至少10重量%的具有C22-C60的烃链长度的重质酯或者重质酸。
15. 权利要求1的方法,其中所述易位产物组合物包括至少40重量%的具有C22-C36的烃链长度的重质酯或重质酸。
16. 权利要求1的方法,所述烯烃原料由游离脂肪酸酯得到,其中将所述游离脂肪酸酯还原以形成末端醇,然后将所述末端醇催化脱水以形成所述烯烃原料。
17. 权利要求16的方法,其中所述游离脂肪酸酯包括C12-C18酯的混合物。
18. 权利要求17的方法,其中所述游离脂肪酸酯由已经与醇进行酯交换的天然油原料

得到。

19. 权利要求1的方法,其中所述烯烃原料由如下之一得到:(1)天然油原料,(2)脱水的脂肪醇,(3)由天然存在的饱和烃化合物选择性地产生烯烃的生物工艺,和(4)乙醇。

20. 权利要求1的方法,其中所述烯烃原料为中质烯烃。

21. 权利要求18的方法,其中所述中质烯烃为 α -烯烃。

制造重质酯、酸和其衍生物的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年8月1日提交的美国临时专利申请No.61/861,345和2012年10月9日提交的美国专利申请No.13/647,825的优先权权益。将前述申请各自的公开内容引入本文作为参考,如同在本文中完全阐述一般。

背景技术

[0003] 蒙旦(montan)蜡,也称作褐煤(lignite)蜡、LP蜡和/或S蜡,是通过褐煤或褐色煤(brown coal)(次烟煤)的溶剂提取而获得的硬蜡。由于其一直保藏在煤中,因此其实际上是变成化石的植物蜡。在商业规模上最早的生产是在德国在19世纪后半叶,并且德国继续供应全球蒙旦蜡产量的大部分。蒙旦蜡的组成取决于它所提取自的材料,但是均含有变化量的蜡、树脂和沥青。必须将树脂通过用溶剂(二乙基醚、丙酮)提取而除去。蒙旦的蜡组分是如下的混合物:长链(C24-C30)酯(62-68重量%),长链酸(22-26重量%),和长链醇、酮和烃(7-15重量%)。蒙旦必须经过大量的(extensive)铬酸处理来精制,该工艺例如在加利福尼亚已经被禁止。

[0004] 蒙旦蜡是硬且脆的并且具有高的熔点;其性质与天然植物蜡(诸如巴西棕榈)的那些类似,其可替代天然植物蜡(诸如巴西棕榈)。复写纸是粗制蒙旦蜡的最大消费者。目前,蒙旦蜡的最高使用是在汽车抛光剂(car polishes)(30%)中。另外的应用包括个人护理应用、鞋抛光剂(鞋油,shoe polishes)、电绝缘体、和在塑料和造纸工业中的润滑剂。抛光剂中的蒙旦蜡改善耐磨损性、提高防水性、并且赋予高光泽。取决于精制和衍生,可由蒙旦蜡获得具有不同性质的蜡。由于蒙旦蜡提取自褐色煤,该粗蜡需要大量的且昂贵的清洁。近来,在德国岩层中的可提取的蒙旦蜡的浓度已经下降。由于该产品的供应的不确定性和变化的性质、以及其相对高的成本,具有与蒙旦蜡类似性质的蒙旦蜡代用品是合乎需要的。

[0005] 巴西棕榈蜡得自棕榈树,其产蜡林几乎仅生长在巴西半干旱的东北部。巴西棕榈蜡形成于棕榈的叶子上,并且通过如下而除去:将叶子割下,干燥,并且机械地除去所述蜡。通过熔融和过滤或离心将杂质从所述蜡除去。在价格和可获得性方面的宽的波动已经导致巴西棕榈蜡所服务的市场去寻求替代物。巴西棕榈蜡的主要组分是长链醇和酸的脂族和芳族酯,具有较少量的游离脂肪酸和醇、和树脂。巴西棕榈蜡非常硬,针入度在25℃下为2dmm和在43.3℃下仅为3dmm。某些等级的巴西棕榈蜡也可具有天然蜡的较高熔点之一。例如,一种等级的巴西棕榈蜡具有84℃的熔点,具有在98.9℃下3960cSt的粘度,8的酸值,和80的皂化值。

[0006] 该硬度和高熔点在与其分散颜料诸如炭黑的能力结合时容许巴西棕榈蜡提高在热印刷油墨中的使用。巴西棕榈蜡还被广泛地用作用于使有机溶剂和油胶凝的有机结构剂(structurant),从而使得所述蜡成为溶剂和油膏配方的有价值的组分。巴西棕榈蜡抛光至高光泽并且因此被广泛地用作用于物品(诸如皮革、糖果(candies)、和丸剂(pills))的抛光试剂。其它用途包括化妆品和熔模铸造应用(例如,铜合金、铸铜合金)。

[0007] 小烛树蜡收获自墨西哥科阿韦拉(Coahuila)州和奇瓦瓦(Chihuahua)州的灌木,

并且在非常少的程度上,收获自美国德克萨斯州(Texas)的大弯区(Big Bend region)的灌木。将整个成熟植物连根拔起并且浸在用硫酸酸化的沸水中。所述蜡漂浮至表面并且被过滤。小烛树蜡的主要组分是烃、长链醇和酸的酯、长链醇、甾醇、和中性树脂、以及长链酸。典型地,小烛树蜡具有70℃的熔点、在25℃下3dmm的针入度、14的酸值、和55的皂化值。小烛树的主要市场包括化妆品、食品和药品。

[0008] 小冠椰子蜡是由生长在巴西的棕榈树的叶子得到的褐色蜡。小冠椰子难以收获,因为其不像巴西棕榈蜡那样从叶子剥落并且并且必须被刮掉下来。小冠椰子有时作为巴西棕榈的替代物用在不需要浅色蜡的应用中。米糠蜡提取自粗制米糠油。可将其脱胶、通过溶剂提取降低脂肪酸含量、和漂白。所述蜡主要由C22-C36醇(28重量%)、山萘酸(16重量%)和木蜡酸(43重量%)的酯组成。

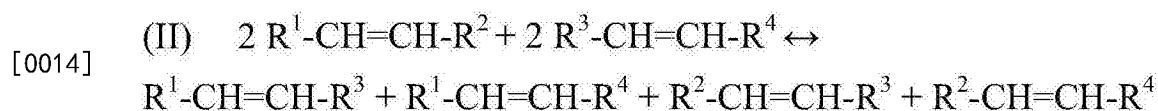
[0009] 蜂蜡是在蜜蜂的蜂巢中产生的天然蜡,并且包括若干化合物(诸如脂肪酸和各种各样的长链醇)的混合物。蜂蜡可包括长链(C30-C32)脂族醇的棕榈酸酯、棕榈油酸酯、和油酸酯,其中棕榈酸三十烷基酯对蜡酸的比率为大约6:1。蜂蜡典型地具有约62-64℃(144-147°F)的熔点范围、约204.4℃(400°F)的闪点、和约958-970kg/m³的在15°F的密度。

[0010] 易位是这样的催化反应:其涉及经由碳-碳双键的形成和切断而在包含一个或多个双键的化合物(例如,烯属化合物)之间的次烷基单元的互换。易位可在两同样分子之间发生(常称作自易位)和/或其可在两不同分子之间发生(常称作交叉易位)。自易位可示意性地如方程I中所示那样表示。



[0012] 其中R¹和R²为有机基团。

[0013] 交叉易位可示意性地如方程II中所示那样表示。



[0015] 其中R¹、R²、R³和R⁴为有机基团。

[0016] 近年来,对于用于制造典型地由石油来源得到的材料的环境友好的技术,一直存在提高的需求。例如,研究者一直在研究使用天然油原料诸如基于植物和种子的油制造生物燃料、蜡、塑料等的可行性。在一个非限制性实例中,使用易位催化剂制造烛用蜡,如WO 2006/076364中描述的,将其全部引入本文作为参考。涉及天然油原料的易位反应提供对于目前而言和对于未来而言有前途的解决方案。

[0017] 感兴趣的天然油原料包括诸如如下的非限制性实例:天然油(例如,植物油、鱼油、动物脂肪)和天然油的衍生物诸如脂肪酸和脂肪酸烷基(例如,甲基)酯。可通过许多不同的易位反应将这些原料转化成工业上有用的化学品(例如,蜡、塑料、化妆品、生物燃料等)。重要的反应类别包括,作为非限制性实例,自易位、与烯烃的交叉易位、和开环易位反应。以下提供有用的易位催化剂的代表性的非限制性实例。易位催化剂可为昂贵的,并且因此,期望改善易位催化剂的效率。

[0018] 在某些情况下,天然油原料的易位可提供制造可难以通过其它手段制造的化学中间体的有用途。或者,在其它一些情况下,天然油原料的易位可提供制造现有化合物或材料的“绿色”代替物的有用途。因此,存在开发采用天然油易位来制造商业上和/或技术上

有用的化合物和材料的工艺和系统的持续需求。

[0019] 另外,对如下的天然油脂脂肪酸或酯蜡存在需求:其可完全地取代和/或替代其它蜡(诸如蜂蜡、蒙旦蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、或者小冠椰子蜡),或者可用作用于这样的蜡的增量剂。

发明内容

[0020] 公开了用于精制天然油和用于生产重质(高重,high-weight)酯和其衍生物的方法和系统。

[0021] 在第一方面中,制造重质酯或重质酸包括提供包括不饱和酯和/或不饱和酸的起始原料,其中所述原料中的大部分烃链长度小于或等于C24。所述方法任选地包括将所述起始原料中的不饱和酯水解以形成经水解的原料。所述方法进一步包括任选地对所述起始原料或所述经水解的原料进行酯交换以形成经酯交换的原料。所述方法进一步包括在易位催化剂的存在下将所述起始原料、所述经水解的原料、或者所述经酯交换的原料与烯烃原料进行交叉易位,从而形成包括具有大于C18的烃链长度的重质酯或重质酸的易位产物,其中所述易位产物中的至少一部分烃链长度大于所述起始原料中的烃链长度。

[0022] 在某些实施方式中,所述方法进一步包括在将所述易位产物从升高的温度冷却至环境温度时对其至少一部分进行搅动,从而改变所述易位产物的至少一种性质。在另外的实施方式中,所述方法进一步包括将所述重质酯还原以形成重质醇。在一些实施方式中,所述方法进一步包括将所述重质醇与脂肪酸酯进行酯交换。在一些实施方式中,所述起始原料包括这样的脂肪酸酯:其在所述脂肪酸酯的C9-C10位置处具有不饱和碳-碳键,其中所述烯烃原料包括C16-C26 α -烯烃的混合物,其中所述脂肪酸酯为C16-C18脂肪酸甲酯;从而形成C40-C52重质酯组合物。在一些实施方式中,所述方法进一步包括将所述C40-C52重质酯组合物与烃原料以及游离脂肪酸原料共混,从而形成蜂蜡状组合物。

[0023] 在某些实施方式中,所述方法进一步包括将所述重质酯用醇进行酯交换。所述起始原料可包括这样的脂肪酸酯:其在所述脂肪酸酯的C9-C10位置处具有不饱和碳-碳键,其中所述烯烃原料包括C16-C26 α -烯烃的混合物,其中所述醇为C16-C18醇;从而形成C40-C52重质酯组合物。在一些实施方式中,所述方法进一步包括将所述C40-C52重质酯组合物与烃原料以及游离脂肪酸原料共混,从而形成蜂蜡状组合物。

[0024] 在某些实施方式中,所述原料选自单酰基甘油酯、二酰基甘油酯、三酰基甘油酯、多官能酯、以及其混合物。在另外的实施方式中,所述经酯交换的原料是通过将所述起始原料或所述经水解的原料在醇的存在下进行酯交换而形成的。在另外的实施方式中,所述方法进一步包括在交叉易位步骤之后对所述易位产物进行酯交换。在某些实施方式中,所述方法进一步包括将所述重质酯或所述重质酸至少部分地氢化。

[0025] 在某些实施方式中,所述易位产物组合物包括至少10重量%的具有C22-C60的烃链长度的重质酯或重质酸、或者至少40重量%的具有C22-C36的烃链长度的重质酯或重质酸。

[0026] 在某些实施方式中,所述烯烃原料为中质(中重,mid-weight)烯烃,和在一些实施方式中,为 α -烯烃。在某些实施方式中,所述烯烃原料由以下之一得到:(1)天然油原料,(2)脱水的脂肪醇,(3)由天然存在的饱和烃化合物选择性地产生烯烃的生物工艺,和(4)乙醇。

在另外的实施方式中,所述烯烃原料由游离脂肪酸酯得到,其中将所述游离脂肪酸酯还原以形成末端醇,然后将所述末端醇催化脱水以形成所述烯烃原料。在一些实施方式中,所述游离脂肪酸酯包括C12-C18酯的混合物。在另外的实施方式中,所述游离脂肪酸酯由已经用醇进行酯交换的天然油原料得到。

[0027] 在某些实施方式中,所述方法形成用作如下的重质酯或者重质酸:蜡组合物、洗涤剂、表面活性剂、结构剂、润肤剂(emollient)、胶粘剂(adhesive)、润滑剂、膜、油漆、脱漆剂、涂料、增塑剂、树脂、粘合剂(binder)、溶剂、土壤稳定化组合物、化学灌浆组合物、个人护理产品、生物柴油组合物、农作物保护产品、油田钻井液、或者采油用化学品(用于油回收的化学品,chemical for oil recovery)。在一些实施方式中,所述蜡组合物具有以下性质的一种或多种:(a)50-130℃的滴点;(b)在25℃下0-30dmm的针入度;和(c)50-250mg KOH/g的皂化值。

[0028] 在第二方面中,制造重质酯或重质酸包括提供这样的天然油甘油三酯:其中所述天然油中的大部分烃链长度小于或等于C24。所述方法进一步包括提供烯烃原料。所述方法进一步在易位催化剂的存在下使所述天然油与所述烯烃原料进行交叉易位以形成包括如下的易位产物组合物:(i)烯烃和(ii)具有伸长的(extended)链酯的甘油三酯,其中所述伸长的链酯的烃链长度大于C18,其中所述易位产物中的至少一部分烃链长度大于所述天然油原料中的烃链长度。所述方法进一步包括将所述易位产物中的烯烃从所述易位产物中的具有伸长的链酯的甘油三酯分离。

[0029] 在某些实施方式中,所述方法进一步包括所述易位产物中的烯烃从所述易位产物中的具有伸长的链酯的甘油三酯分离。在另外的实施方式中,所述方法进一步包括将所述易位产物中的烯烃或者具有伸长的链酯的甘油三酯至少部分地氢化。在另外的实施方式中,所述方法进一步包括将所述易位产物中的至少烯烃和具有伸长的链酯的甘油三酯至少部分地氢化。

[0030] 在某些实施方式中,所述方法进一步包括将所述具有伸长的链酯的甘油三酯用醇进行酯交换以形成重质酯。在一些实施方式中,所述方法进一步包括将所述重质酯至少部分地氢化。在一些实施方式中,所述方法进一步包括将所述重质酯水解以形成重质酸。在一些实施方式中,所述方法进一步包括将所述重质酸至少部分地氢化。

[0031] 在某些实施方式中,所述方法进一步包括当将所述易位产物组合物从升高的温度冷却至环境温度时对其进行搅动,从而改变所述易位产物的至少一种性质。

[0032] 在某些实施方式中,所述烯烃原料为中质烯烃,和在一些实施方式中,为 α -烯烃。在某些实施方式中,所述烯烃原料由如下之一得到:(1)天然油原料,(2)脱水的脂肪醇,(3)由天然存在的饱和烃化合物选择性地产生烯烃的生物工艺,和(4)乙醇。在另外的实施方式中,所述烯烃原料由游离脂肪酸酯得到,其中将所述游离脂肪酸酯还原以形成末端醇,然后将所述末端醇催化脱水以形成所述烯烃原料。在一些实施方式中,所述游离脂肪酸酯包括C12-C18酯的混合物。在另外的实施方式中,所述游离脂肪酸酯由已经用醇进行酯交换的天然油原料得到。

[0033] 在第三方面中,天然油精制方法包括提供包括天然油(诸如天然油甘油酯)的原料。所述方法进一步包括提供轻质(低重,low-weight)烯烃或中质烯烃。所述方法进一步包括使所述原料和所述轻质烯烃或中质烯烃在易位反应器中在易位催化剂的存在下反应以

形成包括烯烃和经易位的酯或甘油酯的易位产物。所述方法进一步包括将所述易位产物中的烯烃从所述易位产物中的经易位的酯或甘油酯分离。所述方法进一步包括将所述经易位的酯或甘油酯在醇的存在下进行酯交换以形成酯交换产物(诸如甘油和不具有甘油骨架的脂肪酸酯)。在某些实施方式中,该反应步骤是在所述原料和所述中质烯烃之间。在另外的实施方式中,该反应步骤使用C6-C14轻质烯烃。在一些实施方式中,所述轻质烯烃选自1-己烯、2-己烯、3-己烯、4-己烯、2-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、3-甲基-2-戊烯、4-甲基-2-戊烯、2-甲基-3-戊烯、和环己烯。在一些实施方式中,所述轻质烯烃为3-己烯。在一些实施方式中,所述轻质烯烃或中质烯烃为 α -烯烃。在一些实施方式中,所述天然油为天然油甘油酯,诸如,选自植物油、海藻油、动物脂肪、以及其组合的天然油甘油三酯。在某些实施方式中,所述天然油甘油酯为选自如下的植物油:低芥酸菜子(芥花, canola)油、菜子油、椰子油、玉米油、棉子油、橄榄油、棕榈油、花生油、红花油、芝麻油、大豆油、葵花油、亚麻子油、棕榈仁油、桐油、麻风树油、芥子油、蒜蓂油、亚麻荠油、蓖麻油、以及其组合。在某些实施方式中,所述醇为甲醇或乙醇。

[0034] 在某些实施方式中,所述方法进一步包括使所述轻质烯烃或中质烯烃在与原料的易位反应之前在第二易位催化剂的存在下自易位,从而形成经易位的轻质烯烃或经易位的中质烯烃。在某些实施方式中,所述方法进一步包括使所述轻质烯烃、中质烯烃、经易位的轻质烯烃或经易位的中质烯烃在与所述原料的易位反应之前异构化。在另外的实施方式中,所述方法进一步包括从所述易位产物中的烯烃分离C10+烯烃。可使所述C10+烯烃与乙烯在第二易位催化剂的存在下反应。在还另外的实施方式中,所述方法进一步包括使所述易位产物中的烯烃在第二易位催化剂的存在下自易位。在任意这些实施方式中,所述第二易位催化剂可为氧化铈催化剂或氧化钨催化剂。

[0035] 在某些实施方式中,所述酯交换产物包括C10甲酯和C12+甲酯,和进一步包括将所述C10甲酯从所述C12+甲酯分离。在一些实施方式中,所述方法进一步包括使所述C10甲酯与1-丁烯在易位催化剂的存在下反应和形成具有C12甲酯的产物组合物。在一些实施方式中,所述方法进一步包括将所述酯交换产物的一部分再循环至所述易位反应器。在一些实施方式中,所述方法进一步包括对再循环的酯交换产物在引入至所述易位反应器之前进行甘油醇解反应。在一些实施方式中,将所述再循环的酯交换产物在甘油醇解反应之前与所述轻质烯烃或中质烯烃组合。在还另外的实施方式中,所述方法进一步包括将所述脂肪酸酯水解,从而形成脂肪酸。

附图说明

[0036] 图1显示生产烯烃组合物和用于进一步加工成重质酯、酸和其衍生物的酯交换产物的工艺的一个实施方式的示意图。

[0037] 图2显示由烯烃原料和起始的不饱和酯/酸/衍生物的交叉易位反应生产重质酯组合物的工艺的一个实施方式的示意图。

[0038] 图3显示生产蜂蜡状重质酯组合物的工艺的示意图。

具体实施方式

[0039] 以下描述叙述了本文中所公开的发明的各种各样的方面和实施方式。具体实施方

式均不意图限定本发明的范围。相反,实施方式提供包括在所公开发明的范围内的各种各样的组合物和方法的非限制性实例。所述描述应从本领域普通技术人员的角度来理解。因此,没必要包括普通技术人员公知的信息。

[0040] 定义

[0041] 以下术语和短语具有以下所示的含义,除非本文中另外提供。本公开内容可采用本文中未明确定义的其它术语和短语。这样的其它术语和短语应具有对于本领域普通技术人员来说它们在本公开内容的上下文内将拥有的含义。在一些情况下,术语或短语可以单数或复数形式定义。在这样的情况下,理解,任何以单数形式的术语可包括其复数对应物并且反过来也成立,除非明确地有相反指示。

[0042] 如本文中使用的,单数形式“一个(种)(a,an)”和“该(所述)”包括复数指示物,除非上下文清楚地另有规定。例如,提及“一个取代基”涵盖单个取代基以及两个或更多个取代基等。

[0043] 如本文中使用的,术语“例如”、“比如说”、“诸如”、或者“包括”意图介绍对更上位的主题进行进一步阐明的实例。除非另有详细说明,这些实例仅是作为用于理解本公开内容中所示的申请的辅助手段提供的,并且决不意图为限制性的。

[0044] 如本文中使用的,术语“易位催化剂”包括催化易位反应的任何催化剂或催化剂体系。

[0045] 如本文中使用的,术语“天然油”、“天然原料”、或“天然油原料”可指由植物或动物来源得到的油。术语“天然油”包括天然油衍生物,除非另有说明。该术语还包括改性的植物或动物来源(例如,基因改性的植物或动物来源),除非另有说明。天然油的实例包括,但不限于,植物油、海藻油、鱼油、动物脂肪、妥尔油、这些油的衍生物、这些油中的任意油的组合等。植物油的代表性的非限制性实例包括低芥酸菜子油、菜子油、椰子油、玉米油、棉子油、橄榄油、棕榈油、花生油、红花油、芝麻油、大豆油、葵花油、亚麻子油、棕榈仁油、桐油、麻风树油、芥子油、蒜蓂油、亚麻荠油、和蓖麻油。动物脂肪的代表性的非限制性实例包括猪油、牛脂、禽类脂肪、黄脂膏、和鱼油。妥尔油是木浆制造的副产物。

[0046] 如本文中使用的,术语“天然油衍生物”可指使用本领域中已知的方法的任一种或者组合由天然油得到的化合物或化合物的混合物。这样的方法包括但不限于皂化、脂肪水解(脂肪分解,fat splitting)、酯交换、酯化、氢化(部分的、选择性的、或者完全的)、异构化、氧化、和还原。天然油衍生物的代表性的非限制性实例包括天然油的胶(胶质,gum)、磷脂、皂脚(皂料,soapstock)、酸化的皂脚、馏出物或馏出物淤渣、脂肪酸和脂肪酸烷基酯(例如非限制性实例诸如2-乙基己基酯)、其羟基取代变体。例如,所述天然油衍生物可为由天然油的甘油酯得到的脂肪酸甲酯(“FAME”)。在一些实施方式中,原料包括低芥酸菜子油或大豆油,作为非限制性实例,经精制、漂白和除臭的大豆油(即,RBD大豆油)。大豆油典型地包括约95%重量或更大重量的(例如,99%重量或更大重量的)脂肪酸甘油三酯。大豆油的多元醇酯中的主要脂肪酸包括:饱和脂肪酸,作为非限制性实例,棕榈酸(十六烷酸)和硬脂酸(十八烷酸);和不饱和脂肪酸,作为非限制性实例,油酸(9-十八碳烯酸)、亚油酸(9,12-十八碳二烯酸)、和亚麻酸(9,12,15-十八碳三烯酸)。

[0047] 如本文中使用的,术语“易位”可指使原料在易位催化剂的存在下反应以形成包括新的烯属化合物的“易位产物”。易位可指交叉易位(也称作共易位)、自易位、开环易位、开

环易位聚合(“ROMP”)、闭环易位(“RCM”)、和非环二烯易位(“ADMET”)。作为非限制性实例,易位可指使天然原料中存在的两个甘油三酯在易位催化剂的存在下反应(自易位)(其中各甘油三酯具有不饱和碳-碳双键),从而形成可包括甘油三酯二聚体(或更高的低聚物)的酯和烯烃的新混合物。这样的甘油三酯二聚体可具有超过一个烯键,从而也可形成更高的低聚物。另外,易位可指使烯烃(诸如乙烯)和天然原料中的具有至少一个不饱和碳-碳双键的甘油三酯反应,从而形成新的烯属分子以及新的酯分子(交叉易位)。

[0048] 如本文中使用的,术语“酯”可指具有如下通式的化合物: $R^a-COO-R^b$,其中 R^a 和 R^b 表示任何有机化合物(诸如烷基、芳基、或者甲硅烷基基团),包括带有含杂原子的取代基基团的那些。在某些实施方式中, R^a 和 R^b 表示烷基或芳基基团。在某些实施方式中,术语“酯”可指一组具有以上描述的通式的化合物,其中所述化合物具有不同的碳长度。在某些实施方式中,所述酯可为作为三羟基醇的甘油的酯。术语“甘油酯”可指其中甘油的-OH基团的一个、两个、或三个已经被酯化的酯。因此,术语“不饱和甘油酯”可指这样的甘油单酯、甘油二酯、或甘油三酯:其中所述酯的酸部分的一个或多个包含不饱和性,例如,碳-碳双键。

[0049] 注意,如果通式 $R^a-COO-R^b$ 中的 R^a 或 R^b 基团包含不饱和碳-碳双键,则烯烃也可包括酯,并且酯也可包括烯烃。例如,“末端烯烃(端烯烃,terminal olefin)酯”可指这样的酯化合物:其中 R^a 具有位于链的末端处的烯烃。“内烯烃(内部烯烃,internal olefin)酯”可指这样的酯化合物:其中 R 具有位于链上的内部位置处的烯烃。另外,术语“末端烯烃”可指这样的酯或其酸:其中 R^b 表示氢或任何有机化合物(例如烷基、芳基、或者甲硅烷基基团)和 R^a 具有位于链的末端处的烯烃,并且术语“内烯烃”可指这样的酯或其酸:其中 R^b 表示氢或任何有机化合物(例如烷基、芳基、或者甲硅烷基基团)和 R^a 具有位于链上的内部位置处的烯烃。

[0050] 在某些实施方式中,所述酯为“不饱和脂肪酸酯”,其为具有拥有末端酯基团的链烯烃链的化合物。所述链烯烃链可为线型或支化的并且除了酯基团之外,还可任选地包括一个或多个官能团。例如,一些不饱和脂肪酸酯除了酯基团之外还包括一个或多个羟基基团。不饱和脂肪酸酯包括“不饱和单酯”和“不饱和多元醇酯”。不饱和单酯具有以酯基团例如烷基酯基团诸如甲酯终止的链烯烃链。所述不饱和单酯的链烯烃链典型地包含约4-约30个碳原子、更典型地约4-22个碳原子。在示例性实施方式中,所述链烯烃链包含18个碳原子(即,C18脂肪酸酯)。所述不饱和单酯在所述链烯烃链中具有至少一个碳-碳双键并且可在所述链烯烃链中具有超过一个双键。在示例性实施方式中,所述不饱和脂肪酸酯在所述链烯烃链中具有1-3个碳-碳双键。在一些实施方式中,所述不饱和脂肪酸酯为“不饱和多元醇酯”,其指的是具有至少一个对多元醇的羟基基团进行酯化的不饱和脂肪酸的化合物。所述多元醇的其它羟基基团可为未反应的,可用饱和脂肪酸酯化,或者可用不饱和脂肪酸酯化。所述多元醇酯中的脂肪酸可为线型或支化的并且可任选地具有除了羧酸之外的官能团例如一个或多个羟基基团。多元醇的实例包括甘油、1,3-丙烷二醇、1,2-丙二醇、乙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,5-戊二醇、三羟甲基丙烷、赤藓醇、季戊四醇、和山梨糖醇。在许多实施方式中,所述不饱和多元醇酯为“不饱和甘油酯”,其指的是具有至少一个(例如,1-3个)用甘油分子酯化的不饱和脂肪酸的多元醇酯。所述脂肪酸基团可为线型或支化的并且可包括悬垂的羟基基团。

[0051] 如本文中使用的,术语“伸长的链酯”和“重质酯”可指这样的酯化合物:其中至少

一部分烃链长度大于C18(即,18个碳原子)、为C18-C100、C22-C60、C22-C36、C28-C32、或者C40-C52。在某些实施方式中,所述重质酯是通过将如下的酯(即,“起始不饱和酯”或“轻质不饱和酯”)与烯烃原料进行交叉易位而形成的:其两者均可由天然油得到;其中酯的烃链伸长,并且酯化合物的分子量增加。在一些实施方式中,所述起始不饱和酯或轻质不饱和酯与所述烯烃原料之间的交叉易位反应形成如下的经易位的组合物:其中所述组合物的至少一部分包括重质酯(例如,整个组合物的至少10重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、或者90重量%包括重质酯)。另外,所述易位反应可产生经自易位的酯产物诸如二元酯和伸长的链烯烃(其也可大于C18、为C18-C100、C22-C60、C22-C36、C28-C32、或者C40-C52)。

[0052] 如本文中使用的,术语“伸长的链酸”和“重质酸”可指这样的酸化合物:其中至少一部分烃链长度大于C18、为C18-C100、C22-C60、C22-C36、C28-C32、或C40-C52。在一些实施方式中,所述重质酸是通过使所述重质酯水解而形成的。在另外的实施方式中,所述重质酸是通过使如下的酸(即,“起始不饱和酸”或“轻质不饱和酸”)与烯烃原料交叉易位而形成的:其两者均可由天然油得到;其中酸的烃链伸长,并且酸化合物的分子量增加。另外,所述易位反应可产生经自易位的酸产物诸如二元酸和伸长的链烯烃(其也可大于C18、为C18-C100、C22-C60、C22-C36、C28-C32、或者C40-C52)。

[0053] 如本文中使用的,术语“伸长的链衍生物”和“重质衍生物”可指以上定义的酯、重质酯、酸、或重质酸的衍生物化合物,其中所述衍生物化合物中的至少一部分烃链长度大于C18、为C18-C100、C22-C60、C22-C36、C28-C32、或者C40-C52。重质衍生物可指由本领域中已知的方法的任一种或组合得到的化合物或化合物的混合物。这样的方法包括,但不限于,皂化、脂肪水解、氢化(部分的、选择性的、或者完全的)、异构化、氧化、和还原。在一些实施方式中,所述重质衍生物为“重质醇”或“重质酰胺”。在某些实施方式中,所述重质衍生物是通过如下形成的:首先使所述起始不饱和酯或轻质酯/酸反应,之后进行易位反应以使烃链长度伸长。在另外的实施方式中,所述重质衍生物是通过如下形成的:进行易位反应以使酯/酸的烃链长度伸长以形成重质酯/酸,然后使所述重质酯/酸反应以形成其衍生物。

[0054] 如本文中使用的,术语“起始不饱和酯”和“轻质不饱和酯”可指这样的不饱和酯化合物:其中大部分(>50重量%)烃链长度小于或等于C24(即,24个碳原子)、为C4-C24、C10-C18、C10-C15、或者C12-C15。所述轻质不饱和酯可包括二元酯,其包括,但不限于,9-ODDAME(9-十八碳烯二酸甲酯)。

[0055] 如本文中使用的,术语“起始不饱和酸”和“轻质不饱和酸”可指这样的不饱和酸化合物:其中大部分(>50重量%)烃链长度小于或等于C24(即,24个碳原子)、为C4-C24、C10-C18、C10-C15、或者C12-C15。所述轻质不饱和酸可包括二元酸,其包括,但不限于,9-ODDA(9-十八碳烯二酸)。

[0056] 如本文中使用的,术语“起始不饱和衍生物”和“轻质衍生物”可指以上定义的轻质不饱和酯和轻质不饱和酸的不饱和衍生物化合物。在一些实施方式中,所述轻质衍生物为轻质醇或轻质酰胺。

[0057] 如本文中使用的,术语“二元酯”可指具有通式 $R^a-OOC-Y-COO-R^b$ 的化合物,其中Y、 R^a 、和 R^b 表示任何有机化合物(诸如烷基、芳基、或者甲硅烷基基团),包括带有含杂原子的取代基基团的那些。在某些实施方式中,Y为饱和或不饱和烃,且 R^a 和 R^b 为烷基或芳基基团。在

其中Y为饱和烃的情况下,所述二元酯可被称为“饱和二元酯”。在其中Y为不饱和烃的情况下,所述二元酯可被称为“不饱和二元酯”。

[0058] 如本文中使用的,术语“二元酸”可指具有通式 $R^a-OOC-Y-COO-R^b$ 的化合物,其中 R^a 和 R^b 为氢,并且Y表示任何有机化合物(诸如烷基、芳基或者甲硅烷基基团),包括带有杂原子取代基基团的那些。在某些实施方式中,Y为饱和或不饱和烃。在其中Y为饱和烃的情况下,所述二元酸可被称为“饱和二元酸”。在其中Y为不饱和烃的情况下,所述二元酸可被称为“不饱和二元酸”。

[0059] 如本文中使用的,“烃”指的是由碳和氢组成的有机基团,其可为饱和的或不饱和的,并且可包括芳族基团。术语“烃基”指的是单价或多价烃部分。

[0060] 如本文中使用的,术语“烯烃”、和“烯烃原料”可指具有至少一个不饱和碳-碳双键的烃化合物。在某些实施方式中,术语“烯烃”和“烯烃原料”可指具有不同碳长度的一组不饱和碳-碳双键化合物,诸如“轻质烯烃”、“中质烯烃”、“重质烯烃”、或者其混合物。除非另有说明,术语“烯烃”、和“烯烃原料”涵盖具有超过一个碳-碳双键的“多不饱和烯烃”或“多烯烃”。还注意,所述烯烃原料可源自或者购自第三方、外部来源。在另外的实施方式中,所述烯烃原料可由天然油得到,如以下更详细地描述的。在还另外的实施方式中,所述烯烃原料可由细菌合成(例如,通过来自Jeotgalicoccus种的脂肪酸脱羧酶,如Rude等,“Terminal Olefin(1-Alkene)Biosynthesis by a Novel P450 Fatty Acid Decarboxylase from Jeotgalicoccus Species”,Applied and Environmental Microbiology,Mar.2011, pp.1718-1727中所描述的)。

[0061] 如本文中使用的,术语“单不饱和烯烃”和“单烯烃”指的是具有仅一个碳-碳双键的烃化合物。具有末端碳-碳双键的化合物可被称为“ α -烯烃”或“末端烯烃”,而具有非末端碳-碳双键的烯烃可被称为“内烯烃”。

[0062] 在一些情况下,所述烯烃可为“链烯烃”,其指的是直链或支链非芳族烃碳原子和一个或多个碳-碳双键,其可任选地被取代,如本文中进一步描述的,其中多个取代度是允许的。“单不饱和链烯烃”指的是具有一个碳-碳双键的链烯烃,而“多不饱和链烯烃”指的是具有两个或更多个碳-碳双键的链烯烃。

[0063] 如本文中使用的,“ α -烯烃”指的是具有末端碳-碳双键的烯烃(如上定义)。在一些实施方式中,所述 α -烯烃为末端链烯烃,其为具有末端碳-碳双键的链烯烃(如上定义)。可存在另外的碳-碳双键。

[0064] 如本文中使用的,“醇”指的是具有如下通式的化合物: R^a-OH ,其中 R^a 表示任何有机部分(诸如烷基、芳基、或者甲硅烷基基团),包括带有含杂原子的取代基基团的那些。在某些实施方式中, R^a 表示烷基、芳基、或者醇基团。在某些实施方式中,术语“醇”可指一组具有上述通式的化合物,其中所述化合物具有不同的碳长度。术语“羟基”指的是-OH部分。

[0065] 如本文中使用的,“烷基”指的是直链或支链饱和烃,其可任选地被取代,如本文中进一步描述的,其中多个取代度是允许的。如本文中使用的“烷基”的实例包括,但不限于,甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、正戊基、新戊基、正己基、和2-乙基己基。烷基基团中的碳原子数通过如下短语“ C_{x-y} 烷基”表示:其指的是包含 $x-y$ 个(含端点)碳原子的如本文中所定义的烷基基团。因此,“ C_{1-6} 烷基”表示具有1-6个碳原子的烷基链,并且例如,包括,但不限于,甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、正丁基、仲丁

基、叔丁基、异戊基、正戊基、新戊基、和正己基。在一些情况下,所述“烷基”基团可为二价的,在此情况下所述基团可替代地被称作“亚烷基”基团。

[0066] 如本文中使用的,术语“轻质烯烃”可指在C₂-C₁₄范围中的不饱和的直链、支链或环状烃的任一种或组合。轻质烯烃包括 α -烯烃。轻质烯烃还可包括多不饱和烯烃(例如,二烯和三烯)。轻质烯烃还可包括内烯烃或“轻质内烯烃”。在某些实施方式中,所述轻质内烯烃在C₄-C₁₄范围中。在C₂-C₆范围中的轻质烯烃的实例包括,但不限于:乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、环戊烯、1,4-戊二烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、4-己烯、2-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、3-甲基-2-戊烯、4-甲基-2-戊烯、2-甲基-3-戊烯、和环己烯。在C₇-C₉范围中的轻质烯烃的非限制性实例包括1,4-庚二烯、1-庚烯、3,6-壬二烯、3-壬烯、1,4,7-辛三烯。其它可能的轻质烯烃包括苯乙烯、乙烯基环己烷、腰果酚、柠檬烯、和异戊二烯。在某些实施方式中,优选使用烯烃的混合物,所述混合物包括在C₄-C₁₀范围中的线型和支化的轻质烯烃。在一个实施方式中,使用线型和支化的C₄烯烃的混合物(即,如下的组合:1-丁烯、2-丁烯、和/或异丁烯)可为优选的。在另外的实施方式中,可使用较高范围的C₁₁-C₁₄。

[0067] 如本文中使用的,术语“中质烯烃”可指在C₁₅-C₂₄范围中的不饱和的直链、支链或环状烃的任一种或组合。中质烯烃包括 α -烯烃。中质烯烃还可包括多不饱和烯烃(例如,二烯和三烯)。中质烯烃还可包括内烯烃或“中质内烯烃”。在某些实施方式中,优选使用烯烃的混合物。在某些实施方式中,所述中质烯烃包括C₁₅-C₂₄ α -烯烃、C₁₇-C₂₁ α -烯烃、C₁₈-C₂₄ α -烯烃、或者C₂₀-C₂₄ α -烯烃。

[0068] 如本文中使用的,术语“重质烯烃”可指如下的任一种或组合:包括25+个碳原子的不饱和的直链、支链或环状烃,或者在C₂₅-C₁₀₀或C₂₅-C₃₆范围中的不饱和烃。重质烯烃包括 α -烯烃。重质烯烃还可包括多不饱和烯烃(例如,二烯和三烯)。重质烯烃还可包括内烯烃或“重质内烯烃”。在某些实施方式中,优选使用烯烃的混合物。在某些实施方式中,所述重质烯烃包括C₂₅+ α -烯烃、C₂₅-C₁₀₀ α -烯烃、或者C₂₅-C₃₆ α -烯烃。

[0069] 如本文中使用的,术语“链烷烃”可指仅具有碳-碳单键、具有通式C_nH_{2n+2}的烃化合物。在某些实施方式中,n小于约100。在另外的实施方式中,n小于约70。在另外的实施方式中,n小于约20。

[0070] 如本文中使用的,术语“异构化”可指直链烃化合物诸如正链烷烃反应和转化为支化的烃化合物诸如异链烷烃。在另外的实施方式中,烯烃或不饱和酯的异构化表示碳-碳双键移位至分子中的另一位置(例如,从9-癸烯酸转化为8-癸烯酸),或者其表示化合物在碳-碳双键处的几何形状的变化(例如,顺式到反式)。作为非限制性实例,正戊烷可被异构化为正戊烷、2-甲基丁烷和2,2-二甲基丙烷的混合物。可利用正链烷烃的异构化来改善燃料组合物的总体性质。另外,异构化可指支化的链烷烃向进一步地、更加支化的链烷烃的转化。

[0071] 如本文中使用的,术语“产率(产出,yield)”可指由易位反应和任选的氢化、水解或酯交换反应(例如)制得的产物的总重量。其也可指在分离步骤和/或异构化反应之后的产物的总重量。其可按照产率%定义,其中将所产生的产物(例如,经易位的和任选地,经水解的和/或酯交换的产物)的总重量除以天然油原料和烯烃原料(如果存在的话)的总重量。

[0072] 如本文中使用的,术语“二烯-选择性氢化”或者“选择性氢化”可指多不饱和烯烃

和/或酯向单不饱和烯烃和/或酯的作为目标的转变。一个非限制性实例包括将3,6-十二碳二烯选择性氢化为诸如如下的单不饱和产物的混合物:1-十二碳烯、2-十二碳烯、3-十二碳烯、4-十二碳烯、5-十二碳烯、和/或6-十二碳烯。

[0073] 如本文中使用的,术语“转化率”和“转化比率”可指从多不饱和烯烃和/或酯到饱和酯、链烷烃、单不饱和烯烃、和/或单不饱和酯的转化。换言之,转化率=(原料中的全部多不饱和物-产物中的全部多不饱和物)/原料中的全部多不饱和物。

[0074] 如本文中使用的,术语“选择性”可指氢化步骤中形成的单不饱和物相比于链烷烃和/或饱和酯的分布。换言之,选择性=产物中的全部单不饱和物/(产物中的全部单不饱和物+产物中的全部饱和物)。

[0075] 如本文中使用的,术语“蜡状组合物”可指如本文中所描述和要求保护的包括由天然油原料得到的重质酯和/或酸的组合物,其中由天然油得到的蜡组合物的性质与基于商业化的蜡组合物类似。例如,蒙旦蜡状组合物由天然油原料得到并且包括与蒙旦蜡类似的性质。

[0076] 如本文中使用的,“混合”或“混合的”或“混合物”广义上指两种或更多种组成的任意组合。所述两种或更多种组成不需要具有相同的物理状态;因此,固体可与液体“混合”,例如,以形成淤浆、悬浮液、或溶液。进一步地,这些术语不要求组合物的任何程度的均相性(均一性, homogeneity)或均匀性(uniformity)。因此,这样的“混合物”可为均相的或者多相的(heterogeneous),或者可为均匀的或者不均匀的。进一步地,该术语不要求使用任何特定设备来进行混合,例如工业混合器。

[0077] 如本文中使用的,“任选地”意味着,随后描述的事件可发生或者可不发生。在一些实施方式中,任选的事件不发生。在其它一些实施方式中,任选的事件发生一次或多次。

[0078] 如本文中使用的,“包括”或“由...构成(comprised of)”指的是这样的集合:其为开放的,意味着除了明确叙述的那些,该集合还可包括另外的成员。例如,短语“包括A”意味着必须存在A,但是也可存在其它成员。术语“包含”、“具有”、“由...组成(composed of)”以及它们的语法变型具有相同的意义。相反,“由...构成(consist of)”指的是封闭的集合。例如,短语“由A构成”意味着存在A且仅存在A。

[0079] 如本文中使用的,“或”应被给予其最宽的合理的诠释,并且不应限于不是/就是的解释。因此,短语“包括A或B”意味着可存在A而不存在B,或者存在B而不存在A,或者A和B均存在。进一步地,如果A例如定义了可具有多个成员(例如A₁和A₂)的一个类别,则该类别的一个或多个成员可同时存在。

[0080] 如本文中使用的,“提供”应被解释为具有其最宽的合理的范围。例如,提供包括特定化合物的组合物包括,但不限于,将所述化合物添加至所述组合物,经由化学反应在所述组合物中产生所述化合物,或者接收所述组合物,例如,作为另一工艺的产物。

[0081] 如本文中使用的,所表示的各种各样的官能团将被理解为具有这样的在该官能团处的连接点:其有连字符或者破折号(-)或者星号(*)。换言之,在-CH₂CH₂CH₃的情况下,将理解,连接点为最左侧的CH₂基团。如果基团是在没有星号或者破折号的情况下叙述的,则连接点由所叙述基团的平常和普通意义所指示。

[0082] 如本文中使用的,多原子二价物种应从左到右来理解。例如,如果说明书或者权利要求述及A-D-E并且D定义为-OC(O)-,则在D被替换的情况下得到的基团是:A-OC(O)-E而不

是A-C(O)O-E。

[0083] 可从天然油原料来源瞄准和得到许多有价值的组合物。在某些实施方式中,所述有价值的组合物包括重质酯、重质酸、和/或所述酯/酸的重质衍生物组合物。这些组合物作为蜡、洗涤剂、表面活性剂、用于使有机溶剂和油胶凝的结构剂、润肤剂、个人护理产品、采油用化学品、或者其它特种化学品可为有用的。另外,在某些实施方式中,所述重质酯/酸/衍生物产物可用于形成具有与商业蜡(诸如蜂蜡、蒙旦蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡或小冠椰子蜡)类似性质的蜡组合物。应注意,可存在由天然或者可再生的起始材料形成“全天然的”有价值的组合物的期望。如下所述,所述起始材料可采集自可再生来源(例如,天然油),或者可由可再生来源得到。

[0084] 在某些实施方式中,所述重质酯、重质酸和重质衍生物可通过轻质不饱和酯、轻质不饱和酸或者轻质不饱和衍生物与烯烃原料的交叉易位反应得到。在某些实施方式中,用于形成所述重质酯/酸/衍生物的反应物(即,所述轻质不饱和酯、轻质不饱和酸、轻质不饱和衍生物、和/或烯烃原料)购自外部来源或者由单独的精制单元得到。在另外的实施方式中,所述反应物由天然油原料组合物得到。在还另外的实施方式中,所述烯烃原料可由细菌合成(例如,通过来自Jeotgalicoccus种的脂肪酸脱羧酶,如Rude等,“Terminal Olefin(1-Alkene)Biosynthesis by a Novel P450 Fatty Acid Decarboxylase from Jeotgalicoccus Species”, Applied and Environmental Microbiology, Mar. 2011, pp. 1718-1727中所描述的)。以下更详细地描述这些各种各样的加工选择。

[0085] 在一些实施方式中,所述重质酯/酸/衍生物组合物可由天然油原料通过在易位催化剂的存在下天然油原料的自易位反应、或者天然油原料与烯烃原料(例如,轻质烯烃、中质烯烃、和/或重质烯烃)的交叉易位反应而得到。

[0086] 在某些实施方式中,在天然油原料的易位反应之前,可对所述原料进行处理以使该天然油更适合于后续的易位反应。在某些实施方式中,所述天然油优选为植物油(例如,大豆油)或植物油衍生物。所述天然油的处理可涉及可潜在地降低易位催化剂活性的催化剂毒物诸如过氧化物的除去。用于减少催化剂毒物的天然油原料处理方法的非限制性实例包括W02009/020667、W02009/023192、美国专利申请公布No. 2011/0160472和2011/0313180、以及美国临时专利申请No. 61/783,720和61/784,321中描述的那些,将其全部引入本文作为参考。

[0087] 另外,在某些实施方式中,在易位反应之前,也对所述烯烃原料进行处理,其与所述天然油原料组合地或者分开地处理。像天然油处理一样,可使用上述处理方法中的任意方法对所述烯烃原料进行处理以除去可影响或者降低催化剂活性的毒物。

[0088] 在某些实施方式中,可使所述烯烃原料自易位以形成经易位的烯烃(例如,经易位的轻质烯烃、经易位的中质烯烃、或者经易位的重质烯烃)以便调节与天然油易位之后的烯烃和潜在产物的性质。在一些实施方式中,使所述烯烃原料在氧化铈催化剂(例如,负载在氧化铝上的氧化铈)或者氧化钨催化剂(例如,负载于二氧化硅上的氧化钨)的存在下自易位。该反应可在固定床反应器中进行。在一个实施方式中,所述烯烃原料为1-丁烯。可使所述1-丁烯在固定床反应器中在氧化铈催化剂上自易位以主要产生3-己烯和乙烯。可将乙烯从反应器流出物分离用于进一步加工,诸如送至乙烯纯化系统或者环氧乙烷系统。可将未反应的烯烃原料(例如,1-丁烯)再循环至所述固定床反应器并且可将所述经易位的烯烃原

料(例如,3-己烯)送至易位反应器用于与天然油的易位。

[0089] 在另外的实施方式中,将所述烯烃原料在与所述天然油易位之前异构化。通过异构化调节所述烯烃原料的组成和性质可容许在所述烯烃原料(例如,轻质烯烃、中质烯烃、和/或重质烯烃)与天然油易位之后形成不同的产物或者产物的不同比率。通过在易位反应中使用支化的轻质烯烃、支化的中质烯烃、或者支化的重质烯烃,易位产物将包括支化的烯烃,其可随后被氢化为异链烷烃。在某些实施方式中,所述支化的烯烃可帮助实现对于个人护理应用而言期望的性能/感官性质。在某些实施方式中,通过轻质烯烃的异构化,在易位和分离步骤之后,可将C11-C14烯烃作为目标。在另外的实施方式中,所述支化的烯烃可帮助对于用作洗涤剂或者清洁组合物而言以较长的链酯作为目标。在一些实施方式中,在易位、分离、和酯交换步骤(以下详细地讨论)之后,可将C10-C15或者C11-C14甲酯作为目标。异构化反应是本领域中公知的,如美国专利No.3,150,205、4,210,771、5,095,169和6,214,764中所描述的,将其全部引入本文作为参考。

[0090] 在某些实施方式中,烯烃原料14是由外部的、第三方来源提供的或者从其购买的。在另外的实施方式中,烯烃原料14由天然油原料得到(即,所述烯烃原料由可再生来源得到或者产生)。在一些实施方式中,如以下讨论的,烯烃原料14得自在易位反应和分离过程的下游产生的烯烃。在还另外的实施方式中,烯烃原料14可由细菌合成(例如,通过来自 *Jeotgalicoccus* 种的脂肪酸脱羧酶,如Rude等,“Terminal Olefin(1-Alkene)Biosynthesis by a Novel P450 Fatty Acid Decarboxylase from *Jeotgalicoccus* Species”, *Applied and Environmental Microbiology*, Mar. 2011, pp.1718-1727中所描述的)。在某些实施方式中,所述烯烃原料可由如下制造:(1)天然存在的材料诸如脂肪醇,其然后被脱水,(2)由天然存在的饱和烃化合物选择性地产生烯烃的生物工艺,或者(3)由天然来源诸如玉米得到乙醇,并将乙醇脱水以形成乙烯,然后使乙烯低聚以形成所述烯烃原料。

[0091] 在一个实例中,烯烃原料33(例如,C12-C18烯烃的混合物)可由脂肪酸酯(例如,C12-C18脂肪酸甲酯)得到。所述脂肪酸酯可已经通过将天然油用链烷醇(例如,甲醇)进行酯交换而形成。然后将所述脂肪酸酯(例如,脂肪酸甲酯诸如棕榈酸甲酯或者硬脂酸甲酯)还原以形成末端醇(例如,末端C16和C18醇)。然后将所述末端醇催化脱水以形成烯烃(例如,C16和C18烯烃)。在某些实施方式中,该催化脱水反应可导致高的 α -烯烃产出(例如,>98%)。

[0092] 如图1中所示,在天然油原料和/或烯烃原料的任选处理之后,使天然油12在易位反应器20中在易位催化剂的存在下与自身反应,或者与烯烃原料14组合。以下更详细地讨论易位催化剂和易位反应条件。在某些实施方式中,在易位催化剂的存在下,天然油12经历与自身的自易位反应。在另外的实施方式中,在易位催化剂的存在下,天然油12经历与烯烃原料14的交叉易位反应。在某些实施方式中,天然油12在并行的易位反应器中经历自易位和交叉易位反应两者。所述自易位和/或交叉易位反应形成易位产物22,其中易位产物22包括烯烃32和酯34(例如,具有伸长的链酯的甘油三酯)。还应注意,取决于所使用的实验条件,所述易位产物内的烯烃和酯还可在该过程期间经历自易位,并且因此导致(包括伸长的链酯或者其它衍生物的)产物的各种各样的混合物。还应注意,由烯烃32和酯34形成的任何下游产物可被一起使用,或者可被分离用于备选用途。

[0093] 在某些实施方式中,烯烃原料14包括在C2-C6范围中的轻质烯烃。在另一实施方式

中,烯烃原料14包括至少一种在C2-C10范围中的 α -烯烃。在另一实施方式中,烯烃原料14包括至少一种在C4-C10范围内的支化的轻质烯烃。

[0094] 在某些实施方式中,烯烃原料14包括具有在C15-C24范围中的不饱和的直链、支链或环状烃的中质烯烃。在一些实施方式中,所述中质烯烃为 α -烯烃。在一些实施方式中,所述中质烯烃为选自如下的 α -烯烃:1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、1-二十一碳烯、1-二十三碳烯、1-二十四碳烯、以及其组合。在一个具体实施方式中,所述中质烯烃为1-十八碳烯。在另外的实施方式中,所述中质烯烃包括如下的混合物:C15-C24 α -烯烃、C17-C21 α -烯烃、C18-C24 α -烯烃、或者C20-C24 α -烯烃。

[0095] 在某些实施方式中,烯烃原料14包括具有在C25+、C25-C100、或C25-C36范围中的不饱和的直链、支链或环状烃的重质烯烃。在一些实施方式中,所述重质烯烃为 α -烯烃。在一些实施方式中,所述重质烯烃为选自如下的 α -烯烃:1-二十五碳烯、1-二十六碳烯、1-二十七碳烯、1-二十八碳烯、1-二十九碳烯、1-三十碳烯、1-三十一碳烯、1-三十二碳烯、1-三十三碳烯、1-三十四碳烯、1-三十五碳烯、1-三十六碳烯、以及其组合。

[0096] 可在反应中使用轻质、中质、或重质烯烃的混合物以实现期望的易位产物分布。在某些实施方式中,烯烃原料14包括如下的混合物:C14-C36烯烃、C16-C26烯烃、或者C20-C24烯烃。在一个实施方式中,烯烃原料14包括C14-C36 α -烯烃的混合物。在另一实施方式中,烯烃原料14包括如下的混合物:C16-C26 α -烯烃或者C20-C24 α -烯烃。

[0097] 如所指明的,可在反应中使用各种各样的线型或支化的烯烃的混合物以实现期望的易位产物分布。在某些实施方式中,所述混合物包括线型和/或支化的轻质烯烃。在另外的实施方式中,所述混合物包括线型和/或支化的中质烯烃。在另外的实施方式中,所述混合物包括线型和/或支化的重质烯烃。在一个实施方式中,可采用丁烯(1-丁烯,2-丁烯,和任选地,异丁烯)的混合物作为所述轻质烯烃,从而提供低成本、可商购获得的原料代替一种特定丁烯的经纯化的来源。这样的低成本的混合的丁烯原料典型地用正丁烷和/或异丁烷稀释。

[0098] 在某些实施方式中,除了天然油12和在一些实施方式中烯烃原料14之外,还可将来自下游分离单元的再循环物流引入至易位反应器20。比如说,可将C2-C6再循环烯烃物流或者来自顶部物分离单元(顶部分离单元,overhead separation unit)的C3-C4底部物流返回至该易位反应器。如图1中所示,可将来自烯烃分离单元40的轻质烯烃物流44返回至易位反应器20。在另一实施方式中,可将所述C3-C4底部物流和轻质烯烃物流44组合在一起并且返回至易位反应器20。在另一实施方式中,将来自烯烃分离单元40的C15+底部物流46返回至易位反应器20。在另一实施方式中,将前述再循环物流的全部返回至易位反应器20。在另一实施方式中,可将所述再循环物流的一个或多个选择性地氢化以提高物流中单烯烃的浓度。

[0099] 在另外的实施方式中,可将在易位/分离、水解、或者酯交换反应/单元下游的各种各样的酯或酸物流再循环或返回至易位反应器20。在某些实施方式中,可对再循环的酯物流进行甘油醇解反应以防止游离甘油进入易位反应器20或限制进入易位反应器20的游离甘油的量。在一些实施方式中,所述再循环的酯物流将经历纯化步骤以限制被再循环至易位反应器20的甲醇的量。在某些实施方式中,可将轻质酯/酸从重质酯/酸分离并且再循环回到易位反应器20以改善目标重质酯/酸产物的总产率。

[0100] 在一些实施方式中,所述再循环的酯物流在进行甘油醇解反应和进入易位反应器20之前与烯烃原料14组合。该甘油醇解反应还可限制或者防止游离脂肪酸甲酯进入易位反应并且随后作为可在各种各样的高价值烯烃产物附近沸腾的游离脂肪酸甲酯离开易位反应器。在这样的情况下,在所述烯烃和酯的分离期间,这些甲酯组分可与所述烯烃一起被分离。这样的甲酯组分可难以通过蒸馏从所述烯烃分离。在另一实施方式中,可将所述再循环的酯或酸物流部分地或者选择性地氢化以提高物流中单不饱和酯或酸的浓度。

[0101] 易位反应器20中的易位反应产生易位产物22。在一个实施方式中,易位产物22进入在导致C2或C2-C3化合物闪蒸出来并且在顶部被除去的温度和压力条件下操作的闪蒸容器。所述C2或C2-C3轻馏分由大部分的具有2或3的碳数的烃化合物构成。在某些实施方式中,所述C2或C2-C3轻馏分然后被送至顶部物分离单元,其中所述C2或C2-C3化合物进一步地在顶部从与所述C2-C3化合物一起闪蒸出来的较重的化合物分离。这些较重的化合物典型地为与所述C2或C2-C3化合物一起被携带至顶部的C3-C5化合物。在该顶部物分离单元中分离之后,顶部物C2或者C2-C3物流可然后用作燃料来源。在燃料组合物的范围之外,这些烃具有其自身的价值,并且可在该阶段使用或分离,用于其它有价值的组合物和应用。在某些实施方式中,主要包含C3-C5化合物的来自所述顶部物分离单元的底部物流被作为再循环物流返回至所述易位反应器。在所述闪蒸容器中,未在顶部被闪蒸的易位产物22被送至下游用于在分离单元30诸如蒸馏塔中分离。

[0102] 在分离单元30之前,在某些实施方式中,可使易位产物22与反应物或者试剂接触,以钝化或者萃取所述催化剂。钝化的反应物/试剂和方法描述于美国专利申请公布No.2011/0113679和2013/0085288中,将这两者全部引入本文作为参考。

[0103] 另外,在某些实施方式中,在分离单元30之前(并且在一些情况下在催化剂分离之后),可将易位产物22送至氢化单元,在所述氢化单元中将所述烯烃和酯中的碳-碳双键部分地、选择性地、或者完全地用氢气饱和。氢化可根据本领域中的用于对包含双键的化合物(诸如易位产物22中存在的烯烃和酯)进行氢化的任何已知方法进行。在某些实施方式中,将所述易位产物部分地或选择性地氢化以提高易位产物22中存在的单不饱和烯烃和/或酯化合物的浓度。在某些实施方式中,在二烯选择性氢化中,从多不饱和烯烃和酯到链烷烃、饱和酯、单不饱和烯烃和单不饱和酯的转化比率可为至少50%、至少75%、至少85%、至少95%、或者至少98%。对单不饱和烯烃和单不饱和酯而不是链烷烃和饱和酯的选择性为至少90%、至少95%、至少99%、或者至少99.5%。

[0104] 在某些实施方式中,在氢化单元中,使氢气与易位产物22在氢化催化剂的存在下反应以产生包括经部分地到经完全地氢化的链烷烃/烯烃和经部分地到经完全地氢化的酯的氢化产物。在一些实施方式中,将易位产物22在包括如下的氢化催化剂的存在下氢化:镍、铜、钯、铂、钼、铁、钨、钨、或铱,单独地或者以其组合。有用的催化剂可为多相的或者均相的。在一些实施方式中,所述催化剂为负载镍或海绵镍型催化剂。典型的氢化催化剂和氢化方法描述于美国专利申请公布No.2011/0113679和2013/0085288中,将这两者全部引入本文作为参考。

[0105] 在分离单元30中,在某些实施方式中,将易位产物22(来自氢化单元、易位反应器20、或者催化剂分离单元)分离成至少两种产物物流。在一个实施方式中,将易位产物22送至分离单元30、或者蒸馏塔,以将烯烃32从酯34分离。在另外的实施方式中,分离单元30为

吸附分离单元(例如,模拟移动床色谱)、溶剂萃取单元、或者分级结晶单元。在另一实施方式中,可将包括C7类和环己二烯(例如,1,4-环己二烯)的副产物物流从分离单元30在侧线物流中除去。在某些实施方式中,所分离的烯烃32可包括具有最高达24、最高达30、最高达36、最高达42、最高达48、或者最高达100的碳数的烃。在某些实施方式中,酯34可包括经易位的甘油酯。换言之,较轻馏分烯烃32优选地被分离或者蒸馏至顶部用于加工成烯烃组合物,而主要由具有羧酸/酯官能性的化合物组成的酯34被拉入底部物流中。基于分离的品质,一些酯化合物可能被携带进入到顶部烯烃物流32中,并且一些较重的烯烃烃也可能被携带进入到酯物流34中。另外,可将所分离的环己二烯(例如,1,4-环己二烯)脱氢以形成苯,或者异构化以产生1,3-环己二烯。催化脱氢催化剂的实例包括负载于氧化铝上的铂。氧化脱氢催化剂的实例包括由如下构成的混合金属氧化物:钼、钒、铌、碲、镁、和/或铝。其它脱氢催化剂实例包括铈/锆、碱土金属/镍、钙-镍-磷酸盐、铬、铁-铬氧化物、铋/钼、锡/锑、银、或铜。

[0106] 在一个实施方式中,可将烯烃32收集和出售用于许多已知用途。在另外的实施方式中,将烯烃32进一步地在烯烃分离单元40和/或氢化单元50(其中将烯键用氢气48进行饱和,如以下所描述的)中加工。在另外的实施方式中,将烯烃32选择性地氢化以提高单烯烃浓度。在另外的实施方式中,将所得烯烃分离和再循环回到反应器中以充当原料用于进一步的易位。在另外的实施方式中,包括较重馏分甘油酯和游离脂肪酸的酯34被作为底部产物分离或蒸馏,用于进一步加工成各种各样的产品。在某些实施方式中,进一步加工可目的在产生以下非限制性实例:脂肪酸甲酯;生物柴油;9DA酯、9UDA酯、和/或9DDA酯;9DA、9UDA、和/或9DDA;9DA、9UDA、和/或9DDA的碱金属盐和碱土金属盐;酯交换产物的二酸、和/或二酯;以及其混合物。在某些实施方式中,进一步加工可目的在于产生C15-C18脂肪酸和/或酯。在另外的实施方式中,进一步加工可目的在于产生二酸和/或二酯。在另外的实施方式中,进一步加工可目的在于产生具有比硬脂酸和/或亚麻酸的分子量大的分子量的化合物(例如,重质酯或者重质酸)。在一些实施方式中,来自所述底部产物的较重馏分酯(C18+和二酯)能够被用于形成重质酯或重质酸。可将所述底部产物交叉易位或者自易位以使所述酯的链长伸长。所述底部产物、或者经易位的底部产物可经历进一步的加工以形成所述重质酯的衍生物,例如水解以形成重质酸。

[0107] 如图1中所示,关于来自分离单元30的顶部烯烃32,烯烃32可在烯烃分离单元40中进一步分离或蒸馏以分离各种各样的组成。烯烃分离单元40可包括许多蒸馏塔。在一些实施方式中,将所述各种各样组成的物流使用至少四个蒸馏塔分离。在另外的实施方式中,使用三个或者更少的塔分离所述烯烃组合物。

[0108] 在一个实施方式中,可从烯烃分离单元40将主要由C2-C9化合物构成的轻馏分烯烃44蒸馏到顶部物流中。在某些实施方式中,轻馏分烯烃44由大部分的C3-C8烃化合物组成。可将轻馏分烯烃44再循环至易位反应器20、从该系统清除用于进一步加工和出售、或者这两者的组合。在一个实施方式中,可将轻馏分烯烃44部分地从该系统清除并且部分地再循环至易位反应器20。关于烯烃分离单元40中的其它物流,可将较重的C16+、C18+、C20+、C22+、或者C24+化合物物流作为烯烃底部物流46分离出来。可将该烯烃底部物流46清除或者再循环至易位反应器20用于进一步加工、或者这两者的组合。在另一实施方式中,可从该烯烃蒸馏单元分离中心馏分(center-cut)烯烃物流42用于进一步加工。

[0109] 在另外的实施方式中,可将烯烃32、轻馏分烯烃44、或者中心馏分烯烃42在第二易位反应器中在易位催化剂的存在下自易位,以产生较重质的烯烃产物(例如,C14+、C16+、C18+、C18-C100、C22-C60、C22-C36、C28-C32、或者C40-C52)。在一个实施方式中,所述易位催化剂为氧化铈催化剂(例如,负载于氧化铝上的氧化铈)。在另一实施方式中,所述易位为氧化钨催化剂(例如,负载于二氧化硅上的氧化钨)。该易位反应可在固定床反应器中进行。可将所述较重质的烯烃作为表面活性剂或者润滑油使用,或者氢化以作为蜡、结构剂、或润肤剂使用。在一些实施方式中,来自该自易位反应的较轻的烯烃副产物可被再循环回第二易位反应器或者第一易位反应器20用于进一步加工。

[0110] 在另外的实施方式中,可将选择的一部分烯烃32与选择的一部分酯34或酯交换产物72一起用作交叉易位反应物以产生重质酯产物或其衍生物、以及烯烃副产物。在一些实施方式中,可将烯烃底部物46或较重质的烯烃与酯34或者酯交换产物72一起用于交叉易位反应物。

[0111] 在某些实施方式中,可将烯烃32、中心馏分烯烃42、轻馏分烯烃44、或烯烃底部物46预处理以在氢化单元50之前除去潜在的催化剂毒物。用于所述烯烃物流(一个或多个)的潜在的原料预处理(诸如吸附剂、氧化铝、或者热)的实例是在以上关于天然油12的潜在预处理所描述过的。

[0112] 如所提及的,在一个实施方式中,可将来自分离单元30的烯烃32直接送至氢化单元50。在另一实施方式中,可将来自烯烃分离单元40的中心馏分烯烃42、轻馏分烯烃44、或者烯烃底部物46送至氢化单元50。氢化可根据本领域中的用于将包含双键的化合物(诸如烯烃32、中心馏分烯烃42、轻馏分烯烃44或烯烃底部物46)氢化的任何已知方法进行。在某些实施方式中,在氢化单元50中,使氢气48与烯烃32、中心馏分烯烃42、轻馏分烯烃44、或烯烃底部物46在氢化催化剂的存在下反应以产生氢化产物52。典型的氢化催化剂和反应反应条件是在以上讨论过的。在氢化期间,通过氢气48将所述烯烃中的包含碳-碳双键的化合物氢化为部分地、选择性地、完全地饱和的化合物。

[0113] 在某些实施方式中,氢化产物52可包括具有集中在大于C18、C18-C100、C22-C60、C22-C36、C28-C32、或者C40-C52的烃值处的分布的烃。这样的氢化产物可用于例如个人护理产品、采油用化学品、费托蜡、或聚乙烯蜡替代物中。

[0114] 在另外的实施方式中,将所述烯烃选择性地氢化以减少多不饱和烯烃的存在和增加单不饱和烯烃的存在。来自分离单元30的烯烃32可包括多烯烃(例如,二烯或者三烯),多不饱和物的量取决于天然油12的固有特性。相对于单不饱和烯烃化合物,多不饱和烯烃例如二烯和三烯对于下游加工和最终使用而言可具有许多问题。二烯和三烯可具有为单不饱和烯烃的氧化速率的10-100倍的氧化速率。这些氧化产物将使一些材料不适合用于一些应用例如先进油田采收(advanced oilfield recovery)。因此,减少来自分离单元30的烯烃32中存在的多不饱和物的量可证明是有益的。同时,烯烃可比链烷烃组合物有价值。因此,在一些实施方式中,将烯烃32、轻馏分烯烃44、中心馏分烯烃42、或者烯烃底部物46部分地或选择性地氢化以除去多不饱和物和形成单不饱和烯烃。典型的反应条件,例如反应的温度、压力、时间、和氢化催化剂类型,是以上关于易位产物22的部分或者选择性氢化所描述过的。

[0115] 部分地或选择性地氢化的烯烃产物52可用于表面活性剂/表面活性剂前体(包括,

但不限于线型烷基苯)的制备。在某些实施方式中,部分地或者选择性地氢化的产物52可用于但不限于先进油田采收或者钻井液。

[0116] 在某些实施方式中,在二烯选择性氢化中,从多不饱和烯烃到链烷烃和单不饱和烯烃的转化比率可为至少50%、至少75%、至少85%、至少95%、或者至少98%。对单不饱和烯烃而不是链烷烃的选择性为至少90%、至少95%、至少99%、或者至少99.5%。

[0117] 在某些实施方式中,在完全的、部分的、或者选择性的氢化之后,可使用本领域中已知的技术例如通过过滤、或者美国专利申请公布No.2011/0113679和2013/0085288中描述的方法,将氢化催化剂从氢化产物52除去。

[0118] 在某些实施方式中,基于在氢化单元50中产生的氢化产物52的品质,可优选将烯烃氢化产物52异构化以辅助以如下为目标:期望的产物性质诸如闪点、冰点、能量密度、十六烷值、或者终点蒸馏温度、还有其它参数(诸如对于个人护理应用而言,感官性质)。异构化反应是本领域中公知的,如美国专利No.3,150,205、4,210,771、5,095,169和6,214,764中所描述,将其全部引入本文作为参考。

[0119] 在某些实施方式中,异构化可与氢化单元50中的氢化步骤同时发生,从而以期望产物为目标。在另外的实施方式中,异构化步骤可在氢化步骤之前发生(即,可将烯烃32或中心馏分烯烃42在氢化单元50之前异构化)。在还另外的实施方式中,如下是可能的:基于用于易位反应的烯烃原料14内的轻质烯烃、中质烯烃、和/或重质烯烃的选择,异构化步骤可被避免或者在范围上减少。

[0120] 如图1中所示,可将氢化产物52进一步地在分离单元60中加工,从而从氢化产物52除去任何残留的副产物例如氢气、水、轻馏分C2-C9烃或者C15+烃,由此产生目标组合物。分离单元60可包括许多蒸馏塔。在一些实施方式中,各种各样组成的物流使用至少四个蒸馏塔分离。在另外的实施方式中,使用三个或更少的塔。

[0121] 在一个实施方式中,可将氢化产物52分离成各种各样的产物馏分例如C9-C15产物64、轻馏分C2-C9级分62、和/或C15+重馏分级分66。可使用蒸馏来分离所述级分。

[0122] 关于来自蒸馏单元30的酯34(例如,具有伸长的链酯的甘油三酯),在某些实施方式中,可将酯34作为酯产物物流36完全地取出并且进一步地加工或者出售以实现其自身的价值,如图1中所示。作为非限制性实例,酯34可包括各种各样的具有伸长的链酯的甘油三酯,其可被用在蜡、洗涤剂、表面活性剂、结构剂、润肤剂、采油用化学品、或个人护理产品内。在某些实施方式中,基于易位反应中使用的烯烃原料14,酯34可包括重质酯(和/或来自自易位的二酯)。基于烯烃和酯之间的分离品质,酯34可包括一些被甘油三酯所携带的较重的烯烃组分。在另外的实施方式中,酯34可在本领域中已知的生物精炼厂或者另外的化学或燃料燃料加工单元中进一步加工,从而产生具有比例如甘油三酯的价值高的价值的各种各样的产物诸如生物柴油、蜡、洗涤剂、表面活性剂、结构剂、润肤剂、个人护理组合物、采油用化学品、或者其它特种化学品。以下参照图1-3更详细地描述各种各样的酯加工步骤。替代地,在某些实施方式中,可将酯34部分地从该系统取出并且出售,并且将剩余物在生物精炼厂或者另外的化学或燃料加工单元中进一步加工。

[0123] 在另外的实施方式中,如图2中所示,包括轻质不饱和酯/酸/衍生物35的原料不一定如图1中那样由蒸馏单元得到。轻质不饱和酯/酸/衍生物35可购自外部来源或者以替代方法由图1中所示的得到。轻质不饱和酯/酸/衍生物35可选自脂肪酸酯、单酰基甘油酯、二

酰基甘油酯、三酰基甘油酯、其它多官能酯(例如,二聚体、三聚体、四聚体)、酸、和其衍生物、以及其混合物。在某些实施方式中,轻质不饱和酯/酸/衍生物35具有小于或等于C24、C4-C24、C10-C18、C10-C15、或者C12-C15的烃链长度。所述烃链长度典型地包括在C9位置处的不饱和碳-碳键,但是其它起始材料可具有不同的链长度或不饱和碳-碳键位置,这取决于来源。

[0124] 在一些实施方式中,可对酯34(图1)或者轻质不饱和酯/酸/衍生物35(图2)进行预处理以在进一步加工之前除去潜在的催化剂毒物。用于酯34或者轻质不饱和酯/酸/衍生物35的潜在的原料预处理(例如吸附剂、氧化铝、或者热)的实例是在以上关于天然油12的潜在处理所描述过的。

[0125] 在某些实施方式中,可将酯34或者轻质不饱和酯35选择性地氢化以减少多不饱和酯的存在和增加单不饱和酯的存在。典型的反应条件,例如反应的温度、压力、时间、和氢化催化剂类型,是在以上关于易位产物22的选择性氢化所描述过的。在某些实施方式中,在二烯选择性氢化中,从多不饱和酯到饱和和单不饱和酯的转化比率可为至少50%、至少75%、至少85%、至少95%、或者至少98%。对单不饱和酯而不是饱和酯的选择性为至少90%、至少95%、至少99%、或者至少99.5%。

[0126] 在易位反应(以下描述的)之前或之后,酯34或轻质不饱和酯35可用水进行水解反应,以形成酸或轻质不饱和酸。在水解之后,在一些实施方式中,可将所述产物物流送至闪蒸塔或者滗析器以从所述酸除去甲醇和水。另外,在易位反应之前或者之后,可使所述轻质不饱和酯或轻质不饱和酸反应以形成轻质不饱和衍生物(例如,轻质不饱和醇、轻质不饱和酰胺组合物、或者轻质的经选择性氢化的酯)。

[0127] 如图1和2中所述,可使酯34或轻质不饱和酯35(或其衍生物)与烯烃原料33在易位反应器65中在易位催化剂的存在下进行交叉易位,意图是使烃链长度伸长以形成伸长的链酯或者重质酯/酸/衍生物37。烯烃原料33可选自轻质烯烃、中质烯烃、重质烯烃、以及其组合。

[0128] 在某些实施方式中,烯烃原料33是由外部的第三方来源提供的或者购买的。在另外的实施方式中,烯烃原料33由天然油原料得到(即,所述烯烃原料是由可再生来源得到的或者产生的)。在还另外的实施方式中,烯烃原料33可由细菌合成(例如,通过来自 *Jeotgalicoccus* 种的脂肪酸脱羧酶,如Rude等,“Terminal Olefin(1-Alkene)Biosynthesis by a Novel P450 Fatty Acid Decarboxylase from *Jeotgalicoccus* Species”, *Applied and Environmental Microbiology*, Mar. 2011, pp. 1718-1727中所描述的)。在某些实施方式中,烯烃原料33可由如下制得:(1)天然存在的材料诸如脂肪醇,然后将其脱水,(2)由天然存在的饱和烃化合物选择性地产生烯烃的生物工艺,或者(3)从天然来源例如玉米得到乙醇,并且使所述乙醇脱水以形成乙烯,然后使所述乙烯低聚以形成所述烯烃原料。

[0129] 在一些实施方式中,如上所示,烯烃原料33由分离单元30的烯烃32或者该分离单元的下单元得到。在一些实施方式中,可使用所述烯烃底部物或者较重质的烯烃产物(例如,C14+、C16+、C18+、C16-C100、C16-C26、C20-C24、C22-C60、C24-C36、C28-C32、或者C40-C52烯烃)作为用于与酯34的交叉易位反应物的烯烃原料33。

[0130] 在一个实例中,烯烃原料33(例如,C12-C18烯烃的混合物)可由脂肪酸酯(例如,C12-C18脂肪酸甲酯)得到。所述脂肪酸酯可已经通过将天然油用链烷醇(例如,甲醇)进行

酯交换而形成。然后将所述脂肪酸酯(例如,脂肪酸甲酯例如棕榈酸甲酯或者硬脂酸甲酯)还原以形成末端醇(例如,末端C16和C18醇)。然后将所述末端醇催化脱水以形成烯烃(例如,C16和C18烯烃)。在某些实施方式中,所述催化脱水反应可导致高的 α -烯烃产出(例如,>98%)。

[0131] 在某些实施方式中,将酯34或者轻质不饱和酯/酸/衍生物35与轻质烯烃在易位反应器65中进行交叉易位。在一些实施方式中,所述轻质烯烃包括在C2-C14范围、C4-C10范围、或者C11-C14范围中的不饱和的直链、支链或环状烃。在一些实施方式中,所述轻质烯烃为 α -烯烃。

[0132] 在某些实施方式中,将酯34或轻质不饱和酯/酸/衍生物35与中质烯烃在易位反应器65中进行交叉易位。在一些实施方式中,所述中质烯烃包括在C15-C24范围中的不饱和的直链、支链或环状烃。在一些实施方式中,所述中质烯烃为 α -烯烃。在一些实施方式中,所述中质烯烃为选自如下的 α -烯烃:1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、1-二十一碳烯、1-二十三碳烯、1-二十四碳烯、以及其组合。在一个具体实施方式中,所述中质烯烃为1-十八碳烯。在另外的实施方式中,所述中质烯烃包括如下的混合物:C15-C24 α -烯烃、C17-C21 α -烯烃、C18-C24 α -烯烃、或者C20-C24 α -烯烃。在一个具体实例中,使酯34或轻质不饱和酯/酸/衍生物35与C20-C24 α -烯烃进行交叉易位。

[0133] 在另外的实施方式中,将酯34或轻质不饱和酯/酸/衍生物35与重质烯烃在易位反应器65中进行交叉易位。在一些实施方式中,所述重质烯烃包括在C25+、C25-C100、或者C25-C36范围中的不饱和的直链、支链或环状烃。在一些实施方式中,所述重质烯烃为 α -烯烃。在一些实施方式中,所述重质烯烃为选自如下的 α -烯烃:1-二十五碳烯、1-二十六碳烯、1-二十七碳烯、1-二十八碳烯、1-二十九碳烯、1-三十碳烯、1-三十一碳烯、1-三十二碳烯、1-三十三碳烯、1-三十四碳烯、1-三十五碳烯、1-三十六碳烯、以及其组合。

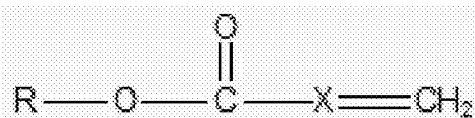
[0134] 在某些实施方式中,将酯34、轻质不饱和酯35或者重质酯37(在一些实施方式中,其已经被选择性地氢化)送至酯交换单元70。在酯交换单元70内,可使酯34、轻质不饱和酯35、或者重质酯37与至少一种醇38在酯交换催化剂的存在下反应。在某些实施方式中,所述醇包括链烷醇诸如甲醇和/或乙醇。在另一实施方式中,醇38包括甘油(和该酯交换反应为甘油醇解反应)。在另一实施方式中,所述醇包括C16-C18醇。

[0135] 就酯34、轻质不饱和酯35、或者重质酯37已经预先被水解以形成酸组合物来说,可使所述酸组合物与脂肪酸酯在酯交换催化剂的存在下反应。在一些实施方式中,所述脂肪酸酯为脂肪酸甲酯。在一个具体实施方式中,所述脂肪酸酯为(典型地由天然油原料得到的)C16-C18脂肪酸甲酯。

[0136] 所述酯交换反应可在任何温度或压力下进行,但是典型地在大约60-70°C和大约1atm下进行。在某些实施方式中,所述酯交换催化剂为均相的甲醇钠催化剂。在该反应中可使用变化量的催化剂,并且在某些实施方式中,酯交换催化剂以所述酯的大约0.5-1.0重量%的量存在。

[0137] 在某些实施方式中,所述酯交换反应可产生包括具有以下结构的单体末端烯烃酯或者酸的酯交换产物72:

[0138]



[0139] 其中X为C3-C98饱和或不饱和烷基链,和R为烷基基团。在一些实施方式中,R为甲基。在另外的实施方式中,R为-OH。

[0140] 在某些实施方式中,所述酯交换反应可产生包括饱和和/或不饱和单体脂肪酸甲酯(“FAME”)、甘油、甲醇、和/或游离脂肪酸的酯交换产物72。在一些实施方式中,由酯交换产物72得到的重质酯可进一步用水进行水解反应以形成重质酸。在水解之后,在一些实施方式中,可将该产物物流送至闪蒸塔或滗析器以从所述重质酸除去甲醇和水。

[0141] 在某些实施方式中,当所述酯交换反应涉及重质酯/酸/衍生物时,酯交换产物72、或者其级分包括用于如下的来源:个人护理产品、结构剂、润肤剂、润滑剂、蜡、膜、油漆、脱漆剂、涂料、增塑剂、树脂、粘合剂、溶剂、多元醇、油稳定化、化学灌浆、采油用化学品、油田钻井液、农作物保护产品、表面活性剂、中间体、和胶粘剂。在一些实施方式中,所述重质酯/酸/衍生物用于形成具有与蜂蜡、蒙旦蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡或者小冠椰子蜡类似性质的蜡组合物。在某些实施方式中,酯交换产物72包括具有大于C18、C18-C100、C22-C60、C22-C36、C28-C32、或者C40-C52的烃链长度的酯化合物。在某些实施方式中,酯交换产物72包括至少10重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、或者90重量%的重质酯、重质酸、和/或其重质衍生物。

[0142] 替代地,当酯交换产物72尚未与烯烃进行交叉易位反应来使烃的链长度伸长时,可使酯交换产物72与烯烃74在易位催化剂的存在下进行交叉易位以形成包括重质酯/酸/衍生物76的酯交换产物。烯烃74可选自轻质烯烃、中质烯烃、重质烯烃、以及其组合。在一些实施方式中,如上所示,烯烃物流74可由来自分离单元30的烯烃32或者该分离单元的下流单元(例如,部分地或选择性地氢化的烯烃)得到。在一些实施方式中,所述烯烃底部物或者较重质的烯烃(例如,C14+、C16+、C18+、C16-C100、C16-C26、C20-C24、C22-C60、C24-C36、C28-C32、或者C40-C52烯烃)可用作用于与酯交换产物72的交叉易位反应物的烯烃物流74。可在该反应中使用轻质、中质、或重质烯烃的混合物以实现期望的易位产物分布。在某些实施方式中,烯烃原料14包括C14-C36烯烃的混合物。在一个实施方式中,烯烃原料14包括C14-C36 α -烯烃的混合物。

[0143] 在某些实施方式中,使酯交换产物72与轻质烯烃在易位反应器75中进行交叉易位。在一些实施方式中,所述轻质烯烃包括在C2-C14范围、C4-C10范围、或者C11-C14范围中的不饱和的直链、支链或环状烃。在一些实施方式中,所述轻质烯烃为 α -烯烃。

[0144] 在某些实施方式中,使酯交换产物72与中质烯烃进行交叉易位。在一些实施方式中,所述中质烯烃包括在C15-C24范围中的不饱和的直链、支链或环状烃。在一些实施方式中,所述中质烯烃为 α -烯烃。在一些实施方式中,所述中质烯烃为选自如下的 α -烯烃:1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、1-二十一碳烯、1-二十三碳烯、1-二十四碳烯、以及其组合。在一个具体实施方式中,所述中质烯烃为1-十八碳烯。

[0145] 在另外的实施方式中,使酯交换产物72与重质烯烃进行交叉易位。在某些实施方式中,所述重质烯烃包括在C25+、C25-C100、或者C25-C36范围中的直链、支链或环状烃。在

一些实施方式中,所述重质烯烃为 α -烯烃。在一些实施方式中,所述重质烯烃为选自如下的 α -烯烃:1-二十五碳烯、1-二十六碳烯、1-二十七碳烯、1-二十八碳烯、1-二十九碳烯、1-三十碳烯、1-三十一碳烯、1-三十二碳烯、1-三十三碳烯、1-三十四碳烯、1-三十五碳烯、1-三十六碳烯、以及其组合。

[0146] 在某些实施方式中,酯交换产物72或者包括重质酯、酸、和/或衍生物76的酯交换产物可被送至液-液分离单元,在所述液-液单元中将产物(即,重质酯/酸/衍生物、FAME、游离脂肪酸,和/或醇)从甘油分离。另外,在某些实施方式中,可将甘油副产物物流在第二分离单元中进一步加工,在所述第二分离单元中甘油被除去,并且将任何残留的醇再循环回到酯交换单元70用于进一步加工。在另外的实施方式中,将来自反应物质的产物进一步分离成各种各样的单独的组分以针对最终用途而单独地或者联合使用。

[0147] 在某些实施方式中,可将酯交换产物72或者包括重质酯/酸/衍生物76的酯交换产物送至氢化单元用于选择性氢化,其中通过二烯-选择性氢化提高单不饱和酯的浓度。典型的反应条件,例如反应的温度、压力、时间、和氢化催化剂类型,是在以上关于易位产物22的选择性氢化所描述过的。

[0148] 在某些实施方式中,在二烯选择性氢化中,从经酯交换的多不饱和酯/酸到饱和和单不饱和的经酯交换的酯/酸的转化比率可为至少50%、至少75%、至少85%、至少95%、或者至少98%。对单不饱和酯/酸而不是饱和酯/酸的选择性为至少90%、至少95%、至少99%、或者至少99.5%。

[0149] 在一个实施方式中,将酯交换产物72或者包括重质酯/酸/衍生物76的酯交换产物进一步地在水洗涤单元中加工。在该单元中,所述酯交换产物在用水洗涤时经历液-液萃取。过量的醇、水和甘油被从所述酯交换产物除去。在另一实施方式中,该水洗涤步骤之后为干燥单元,在所述干燥单元中从重质酯/酸或者特种化学品(例如,9DA、9UDA、和/或9DDA)的期望混合物进一步除去过量的水。

[0150] 在某些实施方式中,将酯交换产物72或者包括重质酯/酸/衍生物76的酯交换产物或者来自水洗涤单元或者干燥单元的特种化学品送至酯蒸馏塔80用于进一步分离各种各样的单独的或者组的化合物,如图1和2中所示。该分离可包括,但不限于,9DA酯、9UDA酯、和/或9DDA酯的分离。在一个实施方式中,可将9DA酯82从酯交换产物或者特种化学品的剩余混合物84蒸馏或单独地分离。在某些工艺条件中,9DA酯82应为该酯交换产物或者特种化学品物流中的最轻组分,并且在酯蒸馏塔80的顶部处出来。在另一实施方式中,所述酯交换产物或者特种化学品的剩余混合物84或者较重组分可从该塔的底端分离出来。在某些实施方式中,该底部物流84可潜在地作为生物柴油出售。在某些实施方式中,该较重组分(不容易蒸馏的那些)可进一步使用熟悉本领域的人员已知的各种各样的技术进一步加工,所述技术包括,但不限于,吸收分离(例如,模拟移动床分离)、溶剂萃取、或者分级结晶。

[0151] 在某些实施方式中,通过所述酯交换产物的后续加工和反应步骤,可使特定的酯产物诸如9DDA甲酯富集。在一个实施方式中可将C10甲酯物流从较重的C12+甲酯分离。然后可使所述C10甲酯物流与1-丁烯在易位催化剂的存在下反应以形成C12甲酯和乙烯。可将所述乙烯从所述甲酯分离并且可将所述C10和C12甲酯除去或者返回至酯蒸馏塔用于进一步加工。

[0152] 在另外的实施方式中,当酯交换产物72包括重质酯/酸/衍生物时,该蒸馏塔可包

括较轻组分从较重的、经链伸长的酯、酸和衍生物组分的分离。

[0153] 在某些实施方式中,将来自所述酯交换产物的重质酯和/或重质酸异构化以形成经异构化的重质酯和/或重质酸。所述酯和/或酸的异构化可在升高的温度(即,大于25℃)下进行。在某些实施方式中,用于所述异构化反应的热处理的温度大于100℃、于150℃、或者大于200℃。在另外的实施方式中,温度为100℃-300℃、150-250℃、或者约200℃。在一些实施方式中,该热处理步骤在异构化催化剂的存在下进行。在一个具体实施方式中,所述异构化催化剂为 $(PCy_3)_2(Cl)(H)Ru(CO)$,其中“Cy”表示环己基基团。

[0154] 经异构化的重质酯和/或经异构化的重质酸可用于各种各样的不同的商业应用,包括,但不限于:个人护理产品、结构剂、润肤剂、润滑剂、蜡、膜、油漆、脱漆剂、涂料、增塑剂、树脂、粘合剂、溶剂、多元醇、油稳定化、化学灌浆、采油用化学品、油田钻井液、农作物保护产品、表面活性剂、中间体、和胶粘剂。将所述重质酯和/或重质酸异构化可改善多种性能性质。例如,所述经异构化的产物组合物可具有冰点和熔点的观察到的变宽,这可容许将所述重质酯和/或重质酸在所述重质酯和/或重质酸较高的浓度下输送,而不引起运输问题。在某些实施方式中,所述经异构化的重质酯/酸可有助于实现对于个人护理应用而言期望的或者改善的感官性质。

[0155] 在某些实施方式中,将所述经异构化的重质酸、经异构化的重质酯、重质酸、和/或重质酯部分地或者完全地氢化。所述酯/酸的部分到完全氢化可增强化合物的热氧化稳定性。典型的氢化反应条件和催化剂是在以上讨论过的。在一个具体实施方式中,所述氢化反应在基于镍的催化剂的存在下在大约150℃和150psig下进行。在另一实施方式中,所述氢化反应在基于镍的催化剂的存在下在大约150℃和100psig下进行。在某些实施方式中,将这些材料选择性地氢化以提高单不饱和化合物的浓度。经部分地或者完全地氢化的重质酯/酸和/或经异构化的重质酯/酸也可用于各种各样的不同的商业应用,包括在以上段落中提到的那些。

[0156] 在一些实施方式中,如图3中所示,通过交叉易位、酯交换、和任选的还原反应机理,可形成C40-C52或C44-C50蜂蜡状组合物。如图3中所示,在一个选择中,使包括脂肪酸酯的天然油或天然油衍生物与C16-C26或C20-C24 α -烯烃进行交叉易位以形成伸长的链或重质酯。还将所述酯还原(在有或没有另外的部分的至完全的氢化步骤的情况下)以形成醇。在交叉易位和水解之后,将所得经伸长的链、重质醇与C16-C18脂肪酸甲酯进行酯交换以形成在蜂蜡状组合物中有用的C40-C52或C44-C50酯组合物。注意,虽然未示出,但是可改变酯交换、交叉易位、和水解反应的顺序(即,水解和/或酯交换步骤可在交叉易位步骤之前)。

[0157] 在第二选择下,同样如图3中所示,使包括脂肪酸酯组分的天然油或者天然油衍生物与C16-C26或C20-C24 α -烯烃进行交叉易位以形成伸长的链或重质酯。然后将所述重质酯用C16-C18醇(在有或没有另外的部分的至完全的氢化步骤的情况下)进行酯交换以形成C40-C52或C44-C50酯组合物。再一次地,可改变交叉易位和酯交换步骤之间的顺序。

[0158] 如所示的,天然油的自易位以及天然油和烯烃原料之间的交叉易位在易位催化剂的存在下发送。如前所述,术语“易位催化剂”包括催化易位反应的任何催化剂或催化剂体。可使用任何已知的或者将来开发的易位催化剂,其单独地或者与一种或多种另外的催化剂组合使用。在一些实施方式中,所述易位催化剂包括过渡金属。在一些实施方式中,所述易位催化剂包括钌、铑、钼、镍、钨、或钽。非限制性的示例性易位催化剂和工艺条件描述于

WO2009/020667中,将其引入本文中作为参考。如所示那样的许多易位催化剂是由Materia, Inc. (Pasadena, CA)制造的。该易位工艺可在适合于产生期望的易位产物的任何条件、例如美国专利申请公布No. 2011/0113679和2013/0085288中描述的那些下进行。在某些实施方式中,所述易位反应可在其中易位产物(或副产物)的至少一部分在它们产生时被除去,从而使平衡向着更多产物的形成移动的条件下进行(例如,在反应期间使用真空)。

[0159] 在某些实施方式中,可将所述重质酯/酸/衍生物与具有6-24个碳原子的另外的脂肪酸共混,所述另外的脂肪酸包括,但不限于,己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、硬脂酸、花生酸、芥酸、木蜡酸、山萘酸、和神经酸。

[0160] 在某些实施方式中,可将所述重质酯/酸/衍生物与来自易位反应的烯烃副产物共混。在另外的实施方式中,可将所述重质酯/酸/衍生物与链烷烃或者其它烃化合物共混。

[0161] 在某些实施方式中,所述重质酯和酸可用于蜡组合物或个人护理产品中。例如,所述重质酯或酸可用于蜂蜡状组合物、蒙旦蜡状组合物、巴西棕榈蜡状组合物、小烛树蜡状组合物、或者小冠椰子蜡状组合物中。在一些实施方式中,所述重质酯或酸占所述蜡组合物的超过50重量%、50-90重量%、60-80重量%、或者65-75重量%。

[0162] 在一个实施方式中,将所述重质酯/酸/衍生物与其它组分共混以形成个人护理组合物诸如洗剂(搽剂, lotion)。所述组合物可以多个相(phase)共混。整个组合物可包括将如下共混:

[0163] (1)约1-40重量%、5-25重量%、或者8-10重量%的所述重质酯/酸/衍生物(例如,与C18LA0进行了交叉易位的低芥酸菜子油);

[0164] (2)约0.1-5重量%或2-4重量%脂肪酸(例如硬脂酸);

[0165] (3)约0.1-5重量%或2-4重量%甘油酯(例如,甘油硬脂酸酯和/或PEG-100硬脂酸酯);

[0166] (4)约0.1-2重量%或1重量%的基于有机硅的聚合物(例如,硅氧烷例如聚二甲基硅氧烷);

[0167] (5)约50-80重量%、65-75重量%、或68-70重量%水;

[0168] (6)约0.1-10重量%/2-6重量%或4重量%甘油;

[0169] (7)0-5重量%、0.1-2重量%、或0.5-1重量%胺或弱碱(例如,三乙醇胺);

[0170] (8)约0.1-25重量%、5-15重量%、或10重量%卡波姆或聚丙烯酸;和

[0171] (9)0-5重量%、0.01-2重量%、或者0.1-1重量%防腐剂(例如,乙内酰脲)。

[0172] 在一些实施方式中,将所述重质酯/酸/衍生物在一个相(阶段, phase)中与所述脂肪酸、甘油酯和基于有机硅的聚合物共混,而第二相包括共混水、甘油、和胺/弱碱。

[0173] 在另一实施方式中,将所述重质酯/酸/衍生物与其它组分共混以形成弹性体状组合物。整个组合物可包括将如下共混:(1)约1-99重量%、10-40重量%、20-35重量%、或者25-30重量%的所述重质酯/酸/衍生物(例如与C18LA0进行了交叉易位的低芥酸菜子油);和(2)约1-99重量%、50-90重量%、60-80重量%、或者70-75重量%的链烷烃(例如, C4-C22、C10-C18、或者C12-C13链烷烃)。

[0174] 在某些实施方式中,所述蜡状组合物为蜂蜡状组合物,其可用于诸如如下的各种各样的应用中:个人护理产品、化妆品、药物制备、抛光剂(汽车、鞋、和地板)、和蜡烛制造。所述蜂蜡状组合物可包括重质酯、烃、和游离脂肪酸的混合物。在一些实施方式中,所述蜂

蜡组合物包括60-80重量%的C40-C52或C44-C50重质酯、10-20重量%的烃、和5-20重量%的游离脂肪酸。在一个实施方式中,所述蜂蜡组合物包括大约70重量%的C40-C52或C44-C50重质酯、大约14重量%的烃、和大约12重量%的游离脂肪酸。

[0175] 在某些实施方式中,所述具有重质酯或者酸的蜡组合物可具有约122°F-266°F(50°C-130°C)、131°F-212°F(55°C-100°C)、142°F-151°F(61°C-66°C)、150°F-200°F(66°C-93°C)、170°F-190°F(77°C-88°C)、176°F-185°F(80°C-85°C)、208-210°F(98-99°C)、或者160°F-194°F(71°C-90°C)的滴点。在一些实施方式中,所述蜡在25°C(77°F)具有0-30dmm、0-20dmm、约10dmm或更少、约5dmm或更少、或者2-4dmm的针入度。在某些实施方式中,所述蜡具有大于50mg KOH/g、50-250mg KOH/g、150-250mg KOH/g、或者190-250mg KOH/g的皂化值。

[0176] 在另外的实施方式中,所述蜡具有1-270mg KOH/g、1-150mg KOH/g、1-100mg KOH/g、或者10-50mg KOH/g的酸值。所述蜡的颜色可为白色、乳白色至浅褐色、或者黄色至深棕色。

[0177] 制造所述包括重质酯/酸/衍生物的组合物的方法可包括如下方法:努力地混合或共混以实现具有特定性质的最终产物的目标例如组合物的感官/组织(textural)性质或者结晶结构以促进滑溜的或者光滑的感觉。例如,可将所述重质酯/酸/衍生物与通过易位反应形成的烯烃副产物(例如,C10-C18烯烃)共混以调节最终的商业产品的物理性质。在另外的实施方式中,将所述重质酯/酸/衍生物与链烷烃(例如,C12-C13链烷烃)或其它烃化合物和/或与游离脂肪酸共混以调节组合物性质。在还另外的实施方式中,可通过改变所述各种各样的易位或者酯化反应物的化学计量而调节所述组合物的最终性质。

[0178] 进一步地,最终产物(产品)的物理性质可通过所述重质酯/酸/衍生物产物组合物(其可包括另外的产物例如烯烃副产物、链烷烃等)的“螺旋(votation)”或者搅动而改进和增强。例如,还已经发现,包括所述重质酯/酸/衍生物的最终产物可具有增强的感官性质(典型地通过搽或者涂抹在皮肤上而观察到),这使得该产物对于在个人护理市场中的应用是特别有用的。

[0179] 可实施所述重质酯/酸/衍生物的螺旋过程以进一步改善整个组合物的结晶结构。在某些实施方式中,所述螺旋过程涉及将所述组合物过冷然后塑化(增塑,plasticizing)以通过受控的搅动形成作为目标的期望的晶体结构以显现潜在刚性的结构、和较软的组成(如通过针入度度量的)。在一些实施方式中,可通过经过1分钟、5分钟、10分钟、15分钟、30分钟、或者60分钟将反应物混合物从升高的易位反应温度冷却至环境温度(例如,20-25°C)而控制所述结晶结构。将具有所述重质酯/酸/衍生物的反应物混合物搅动达将所述组合物冷却至环境温度的时间的至少一部分。

[0180] 在一些实施方式中,所述螺旋过程是使用刮面式换热器(SSHE)进行的。SSHE典型地为通过液体制冷剂(即,氨)冷却的管式换热器,其具有安装在连续旋转的中央轴上的刮板,从而从该换热器的内管除去结晶化的脂肪以促进在短的停留时间(秒)内的快速冷却和晶核形成。SSHE通常与结晶器单元组合地工作,所述结晶器单元持有大的容积并且具有较长的停留时间(数分钟)。这些单元在固定至结晶器管的一系列金属销和安装在旋转的中央轴上的其它金属销之间处理所述产物,从而对所述产物进行剪切、防止大的晶体网络的形成。

[0181] 虽然如所描述的本发明可具有修改和替代形式,但是已经详细地描述了其各种各

样的实施方式。然而,应理解,在本文中对这些各种各样的实施方式的描述不意图限制本发明,而是相反,本发明将覆盖落在如由权利要求所限定的本发明的精神和范围内的所有修改、等同物、和替代物。进一步地,虽然还将参照以下非限制性实施例描述本发明,但是当然将理解,本发明不限于此,因为修改可由本领域技术人员、特别是根据前述教导作出。

[0182] 实施例

[0183] 实施例1

[0184] 向烧瓶中加入9-十二碳烯酸甲酯(50g, 0.235mol)和1-十八碳烯(59.5g, 0.235mol)。在将该溶液加热至180℃时将其用N₂吹扫。继续该吹扫并且将该温度保持2小时。将该溶液在N₂下冷却至室温过夜。给该烧瓶安装上蒸馏冷凝器并且使该烧瓶处于500mmHg真空下。在将该溶液加热至70℃之后,加入在甲苯中的40ppm C827易位催化剂的溶液(110uL)。在约5分钟之后,观察到猛烈的冒泡,其然后经过90分钟减少。向该反应中加入C827溶液第二添加物(110uL),但是没有观察到气体放出。该反应继续总计180分钟,然后使其冷却至室温。冷却的材料凝固成柔软的蜡状物质。该凝固表明形成较高分子量物种(二酯、较重质的单酯和一些较高分子量烃)。

[0185] 实施例2

[0186] 向烧瓶中加入由种子油的易位反应得到的并且具有显著量的不饱和物的C13-C15甲酯(57g, ~0.235mol, 模拟的来自棕榈油的易位和酯交换的级分)和1-十八碳烯(59.5g, 0.235mol)。在将该溶液加热至200℃时将其用N₂吹扫。继续该吹扫并且将该温度保持1.5小时。给该烧瓶安装上蒸馏冷凝器,将该烧瓶冷却至70℃,然后使其处于500mmHg真空下。向该溶液加入在甲苯中的40ppm C827的溶液(110uL)。未观察到明显的气体放出。在90分钟之后,加入C827溶液第二添加物,并且使该反应继续总计180分钟。在冷却至室温时,材料变成半固体。

[0187] 实施例3

[0188] 在圆底烧瓶中将1-十八碳烯(88.73g)与经丁烯醇分解的低芥酸菜子油三酰基甘油酯(*canola triacylglyceride*)(经易位的TAG;32.34g)组合。在加热至200℃的同时将该液态混合物用干燥氮气鼓泡(*sparge*)并且进行磁力搅拌。然后在保持在惰性气氛下的同时将该混合物在这些条件(200℃下搅拌和鼓泡)下保持2小时,之后容许其冷却。一旦该混合物已经冷却至50℃以下,则向该混合物加入12.1mg *Materia* C827易位催化剂。该催化剂是通过如下转移的:使用1mL反应混合物将该干催化剂淤浆化,和使用另外的1mL反应混合物将残留的催化剂淤浆冲洗到该反应容器中。然后将反应混合物在惰性气氛下加热至70℃并且在这些条件下保持2小时。在该点处,容许反应混合物冷却至环境温度并且将其在惰性气氛下保存过夜(16小时)。

[0189] 第二天早上,将在环境温度下的现在为固体的该反应混合物加热至70℃,从而导致其熔融。一旦该混合物已经完全熔融,则使用与之前描述的相同技术向其中加入另外的12.1mg催化剂。使反应在70℃下进行3小时,之后在1托真空下将温度斜线升高至300℃。该汽提(提馏、剥离, *stripping*)花费总计90分钟并且在该罐中留下浅棕色的黄油状固体。

[0190] 对罐底物(主要由三酰基甘油酯组成)进行取样并且使用甲醇钠和甲醇进行酯交换以产生相应的甲酯,用于通过气相色谱质谱法进行分析。所得脂肪酸甲酯的分析显示出如下的大致浓度:40mol%C26单酯、3mol%C28单酯、和6mol%C18二酯。

[0191] 实施例4

[0192] 由低芥酸菜子油和C18线型 α -烯烃(LAO)的交叉易位形成经氢化的、经伸长的链酯。将该经伸长的链酯与另外的组分共混以形成具有对于作为保湿剂的矿脂的潜在用途的产物。该共混产物还具有一些可在洗涤剂中观察到的成膜性质。整个组合物包括：

[0193] 相A：

[0194]

材料:	重量%	重量(g)	批号
硬脂酸	3.0	12.04	Emersol 132 NFV21C09J037
硬脂酸甘油酯(和) PEG-100 硬脂酸酯	3.0	21.04	Lipomulse 165P-2238I11
聚二甲基硅氧烷(1000 cSt)	1.0	4.10	I-Sil 1,000111908D
低芥酸菜子油 CM C18 LAO (MCO)	9.0	36.80	1150-52-H ₁

[0195] 相B：

[0196]

水	69.1	276.80	DI
甘油	4.0	40.0	16492-120619
三乙醇胺	0.6	2.44	DowB2139

[0197] 卡波姆：

[0198]

卡波姆(0.1%分散体)	10.0	16.16	1130-150
--------------	------	-------	----------

[0199] 防腐剂：

[0200]

DM DM乙内酰脲	0.3		GlydantM 1436241
-----------	-----	--	------------------

[0201] 程序：称取600mL相B，然后置于使用含水二醇循环浴加热至80℃的2L带夹套的玻璃烧杯中。将机械搅拌器置于该烧杯中。称取出所述卡波姆置于50mL烧杯中，然后盖上直至准备使用。称取出相A置于150mL玻璃烧杯中并且将其置于75℃烘箱中以熔融。将熔融的相A搅拌并且在65℃在机械搅拌的同时添加至相B。一旦观察到均匀的分散体，则加入所述卡波姆。将该混合物搅拌10分钟。将循环流体从80℃改变至-10℃以将该混合物冷却至环境温度。将乳油(cream)转移到其中加入有DM DM乙内酰脲的玻璃瓶(500mL)中。使用金属刮勺将其彻底混合。

[0202] 实施例5

[0203] 形成经伸长的链酯并且将其与链烷烃共混并且与具有类似链烷烃含量的硅弹性体进行比较。

[0204]

材料	重量%	重量(g)	批号
低芥酸菜子油 MTAG/C18 LAO CM	27.4	12.58	1150-52-H ₁
C12/C13 (99%/ <1%) 链烷烃	72.6	33.38	1045-88-A

[0205] 程序:称取固体弹性体置于100mL玻璃烧杯中并且通过分批添加C12链烷烃而将该固体弹性体稀释为相对低粘度的膏。将其置于玻璃瓶中。以类似方式称取出C18线型 α -烯烃(LAO)和低芥酸菜子油交叉易位的经氢化的产物并且将其置于100mL玻璃瓶中。将该瓶置于75℃烘箱中30分钟,直至整个混合物已经熔融。将该混合物搅拌以将该溶液均化,然后容许该瓶冷却至环境温度。温的液体是暖色的(warm),但是随着其冷却,其变成白色不透明的凝胶。这与大多数重蜡的行为形成对照,所述重蜡在这些条件下将从轻链烷烃溶剂(十二烷)分离出来。然而,所述易位产物溶胀以将所述溶剂结构化并且形成均一的凝胶。这两种材料的感觉不相上下。

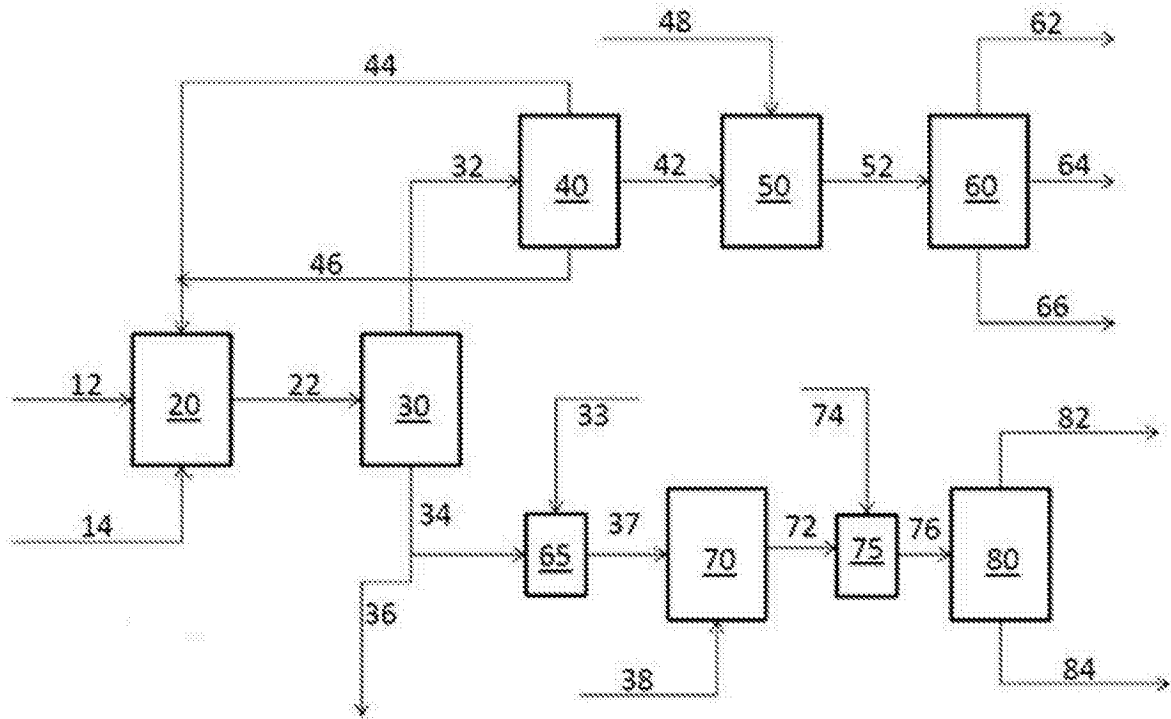


图1

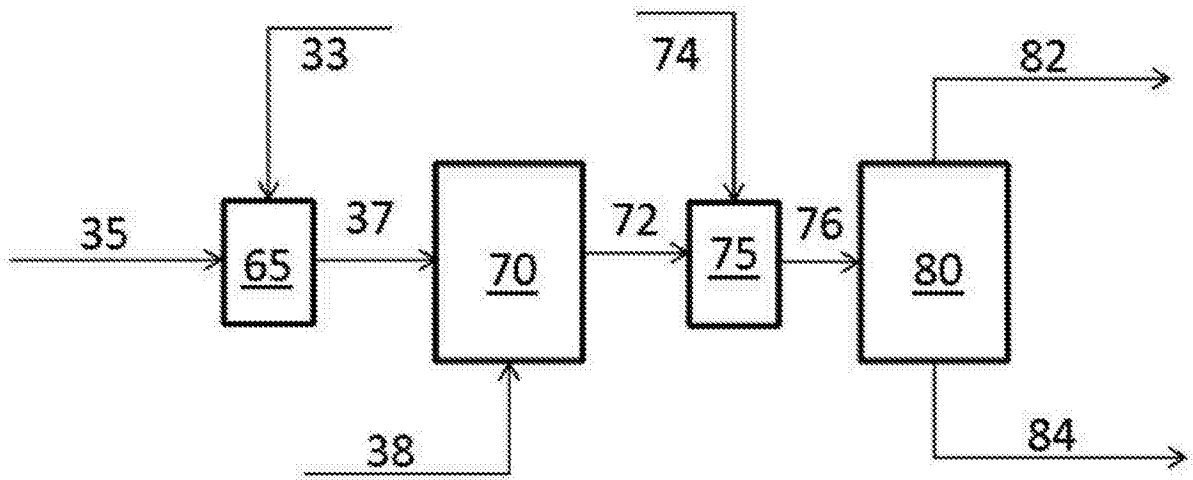


图2

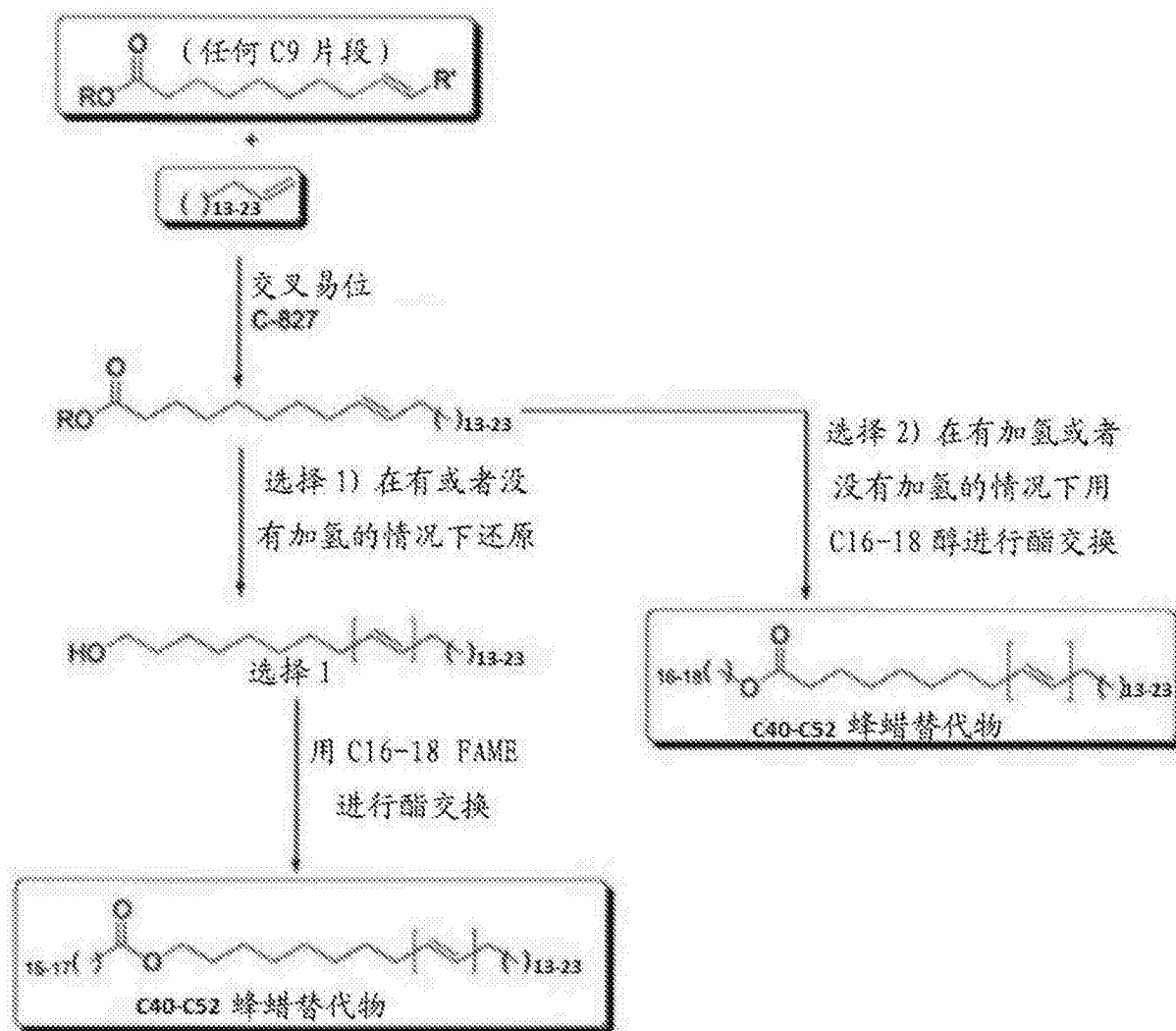


图3