



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104768913 B

(45)授权公告日 2018.08.31

(21)申请号 201380055667.5

(22)申请日 2013.10.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104768913 A

(43)申请公布日 2015.07.08

(30)优先权数据

1219224.1 2012.10.25 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2013/052603 2013.10.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/064418 EN 2014.05.01

(73)专利权人 禾大国际股份公开有限公司

地址 英国约克郡

(72)发明人 T·V·伯根-布伦克曼 N·拉希蒂

B·威尔斯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王长青

(51)Int.Cl.

C07C 51/353(2006.01)

C07C 51/36(2006.01)

C07C 53/126(2006.01)

C07C 57/03(2006.01)

C11C 3/12(2006.01)

C11C 3/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 1498200 A, 2004.05.19,

US 5481025 A, 1996.10.02,

Helen L. Ngo等, Zeolite-catalyzed isomerization of oleic acid to branched-chain isomers.《Eur. J. Lipid Sci. Technol.》, 2007, 第108卷第214-224页.

审查员 孙颖帼

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

用于生产单支化脂肪酸或其烷基酯的方法

(57)摘要

一种用于生产具有大于6的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比的组合物的方法, 使用沸石、优选镁碱沸石异构化催化剂。所述沸石催化剂优选用的唯一异构化催化剂。所述沸石催化剂可以在从反应产物简单分离之后重复使用, 而不必须再生。

1. 一种用于生产包含单支化脂肪酸或其烷基酯和多支化脂肪酸或其烷基酯的组合物的方法,包括:

(i) 在包含镁碱沸石的催化剂存在下,不使用助催化剂,在255-350℃的温度下,使不饱和C₁₀-C₂₆脂肪酸或其烷基酯异构化,

(ii) 任选地除去聚合脂肪酸,

(iii) 任选地使步骤(i)或(ii)的反应产物氢化,

(iv) 由步骤(i)、(ii)或(iii)的反应产物得到组合物,所述组合物具有大于6且小于50的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比,和

(v) 重复步骤(i)至(iv)多次,其中沸石直接重复使用,不进行再生。

2. 镁碱沸石作为催化剂在不饱和C₁₀-C₂₆脂肪酸或其烷基酯异构化中的应用,以生产具有大于6且小于50的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比的组合物,其中沸石直接重复使用多次,不进行再生,且其中所述异构化在255-350℃的温度下,不使用助催化剂进行。

3. 一种用于生产包含单支化脂肪酸或其烷基酯和多支化脂肪酸或其烷基酯的组合物的方法,包括:

(A) (i) 在包含镁碱沸石的催化剂存在下,不使用助催化剂,在255-350℃的温度下,使不饱和C₁₀-C₂₆脂肪酸或其烷基酯异构化,

(ii) 将步骤(i)的反应产物与用过的沸石分离,

(iii) 任选地除去聚合脂肪酸,

(iv) 任选地使步骤(ii)或(iii)的反应产物氢化,

(v) 由步骤(ii)、(iii)或(iv)的反应产物得到组合物,所述组合物具有大于6且小于50的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比,和

(B) 其中使用沸石将方法步骤(A) (i)至(v)重复多次,所述沸石包括由前面反应周期的步骤(A) (ii)获得的用过的沸石,不进行再生。

4. 权利要求1-3任一项所述的方法或应用,其中所述异构化反应混合物不包括Lewis碱。

5. 权利要求1-3任一项所述的方法或应用,其中所述C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比大于12且小于50。

6. 权利要求1-3任一项所述的方法或应用,其中所述C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比大于14且小于50。

7. 权利要求1-3任一项所述的方法或应用,其中所述组合物包括大于65重量%的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸,和/或小于8重量%的C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸,两者均基于所述组合物的总重量计。

8. 权利要求7所述的方法或应用,其中所述组合物包括大于70重量%的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸,和/或小于6重量%的C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸,两者均基于所述组合物的总重量计。

9. 权利要求1-3任一项所述的方法或应用,其中所述组合物包括小于20重量%的线性脂肪酸和/或小于3重量%的内酯,两者均基于所述组合物的总重量计。

10. 权利要求1-3任一项所述的方法或应用,其中重复使用沸石的步骤(B)发生3次或更多次。

11. 权利要求1-3任一项所述的方法或应用,其中所述用过的沸石催化剂保留其活性的至少90%。

12. 权利要求11所述的方法或应用,其中所述用过的沸石催化剂保留其活性的至少95%。

13. 镁碱沸石催化剂的重复使用,以获得生产具有大于6且小于50的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比的组合物的稳态工艺,其中沸石直接重复使用多次,不进行再生,且其中所述组合物由异构化得到,该异构化在255-350℃的温度下,不使用助催化剂进行。

14. 一种可由权利要求1或3至13任一项所述的方法获得的组合物。

用于生产单支化脂肪酸或其烷基酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产高度单支化脂肪酸或其烷基酯的方法,特别是含有高浓度单支化脂肪酸和低浓度多支化脂肪酸的组合物。

背景技术

[0002] 脂肪酸是用于化学工业的许多部分中的多用途构造单元,用于从润滑剂、聚合物和溶剂到化妆品和卫生保健的应用中。脂肪酸通常由植物或动物来源的三酸甘油酯水解而获得。自然存在的三酸甘油酯是甘油与通常直链的、从10至24的偶数个碳原子的羧酸的酯。最普遍的是具有12、14、16或18个碳原子的脂肪酸。脂肪酸可以是饱和的,或者含有一个或多个不饱和碳键。

[0003] 具有10个或更多个碳原子的直链饱和脂肪酸在室温下是固体,这使得它们在许多应用中难以处理。不饱和长链脂肪酸例如油酸在室温下是液体,因此易于处理,但是因为存在一个或多个双键而不稳定。支化脂肪酸可以在许多方面模拟直链不饱和脂肪酸的性质。然而,它们没有不稳定的缺点。因而,对于许多应用,支化脂肪酸与直链脂肪酸相比更合乎需要。支化脂肪酸具有烷基侧链,所述烷基侧链通常是短的,例如甲基、乙基或丙基,并且可以在任意位置连接至碳链主链。

[0004] 可商购获得的支化脂肪酸,例如异硬脂酸,是作为不饱和直链脂肪酸的催化或热二聚作用的副产物获得的。异硬脂酸是通过在催化剂(通常为粘土)存在下加热油酸以生产二聚物、三聚物和更高低聚物酸来生产的。但是替代聚合,部分油酸重排以得到支化的、单体脂肪酸,它可以通过蒸馏来分离并氢化。这种饱和的支化单体脂肪酸是各种线性和基本上支化(单支化和多支化两者)的饱和酸的混合物,其被称作异硬脂酸。

[0005] 异硬脂酸表现出比油酸更好的对氧化的稳定性,是非常有用的产物,其被售卖到广泛的应用领域例如润滑剂酯和化妆品应用中。异硬脂酸还被用于制备异硬脂醇。

[0006] 二聚方法仅生产约20至40重量%的异硬脂酸,因而,存在对更高效工艺的需求。另外的增加该方法成本的缺点是:粘土催化剂不能重复使用。

[0007] EP-0683150描述了通过使用具有线性孔结构的沸石催化剂来生产支化脂肪酸的替代方法。该方法的单体产物选择性比二聚或低聚产物选择性高得多。

[0008] WO-2011136903涉及通过使用沸石催化剂和空间位阻Lewis碱的组合来生产支化脂肪酸的方法,其单体产物选择性比二聚或低聚产物选择性甚至更高。

[0009] 我们已经发现:单支化脂肪酸可比多支化脂肪酸具有显著的优点。上述现有技术文件未提及单支化和多支化脂肪酸。这些现有技术文件没有公开可以生产高度单支化脂肪酸。因而,存在对生产高度单支化脂肪酸的方法的需求,即:含有高浓度单支化脂肪酸和低浓度多支化脂肪酸的组合物。

发明内容

[0010] 我们现在已经发现生产单支化脂肪酸的方法,其减少或基本上克服了至少一个上

述问题。

[0011] 因此,本发明提供用于生产单支化脂肪酸或其烷基酯的方法,其包括:

[0012] (i) 在包含沸石的催化剂存在下,使不饱和C₁₀-C₂₆脂肪酸或其烷基酯异构化;

[0013] (ii) 任选地除去聚合脂肪酸,

[0014] (iii) 任选地使步骤(i)或(ii)的反应产物氢化,和

[0015] (iv) 由步骤(i)、(ii)或(iii)的反应产物得到组合物,所述组合物具有大于6的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比。

[0016] 本发明还提供沸石作为催化剂在不饱和C₁₀-C₂₆脂肪酸或其烷基酯异构化中的应用,以生产具有大于6的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比的组合物。

[0017] 本发明还提供用于生产单支化脂肪酸或其烷基酯的方法,其包括:

[0018] (A) (i) 在包含沸石的催化剂存在下,使不饱和C₁₀-C₂₆脂肪酸或其烷基酯异构化;

[0019] (ii) 将步骤(i)的反应产物与用过的沸石分离,

[0020] (iii) 任选地除去聚合脂肪酸,

[0021] (iv) 任选地使步骤(ii)或(iii)的反应产物氢化,

[0022] (v) 由步骤(ii)、(iii)或(iv)的反应产物得到组合物,所述组合物具有大于6的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比,和

[0023] (B) 其中使用沸石将方法步骤(A) (i)至(v)重复多次,所述沸石包括由前面反应周期的步骤(A) (ii)获得的用过的沸石。

[0024] 本发明更进一步提供沸石催化剂的重复使用,以获得生产具有大于6的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比的组合物的稳态工艺。

[0025] 本发明中使用的不饱和脂肪酸或其烷基酯的原材料,优选自然存在的材料例如三酸甘油酯油,并且可以是动物(例如牛脂)来源的,或者优选植物来源的。合适的脂肪酸包括向日葵脂肪酸、大豆脂肪酸、橄榄脂肪酸、油菜籽脂肪酸、亚麻仁脂肪酸、棉籽脂肪酸、红花脂肪酸、妥尔油脂肪酸和牛油软脂。可以分离并使用相对纯的不饱和脂肪酸,例如油酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈油酸、芥子酸和反油酸,或者使用相对原生的不饱和脂肪酸混合物。不饱和脂肪酸组分可包括高油的向日葵脂肪酸。不饱和脂肪酸组分可以部分氢化。例如,不饱和脂肪酸组分可包括部分氢化的橄榄油或橄榄脂肪酸。

[0026] 本文中提及本发明的特征适合于本发明方法和/或应用。提及本文中描述的脂肪酸还包括其烷基酯。因而,本文中描述的10至26个总碳原子数的不饱和脂肪酸烷基酯可以用作原材料。尽管烷基部分可达到总碳原子数的一半,通常它是1至3个、优选1个碳原子。烷基酯的具体例子包括不饱和脂肪酸的甲酯、乙酯和丙酯,优选甲酯。

[0027] 当使用烷基酯的混合物作为原材料时,该混合物含有本文中描述的不饱和脂肪酸的至少一种烷基酯。具体地说,它是这些不饱和脂肪酸的一种或多种烷基酯的混合物,或者是含有这些不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸的至少一种烷基酯的混合物。在混合物的情况下,本文中描述的不饱和脂肪酸烷基酯的含量优选大于50重量%,更优选大于80重量%,特别是大于90重量%。

[0028] 不饱和脂肪酸原材料合适地包括C₁₂-C₂₄脂肪酸,优选C₁₄-C₂₂脂肪酸,更优选C₁₆-C₂₂脂肪酸,特别是C₁₈或C₂₂脂肪酸,尤其是C₁₈脂肪酸。脂肪酸原材料合适地包括大于70%、优选

大于80%、更优选大于90%、特别是大于95%、尤其是大于97%重量的落在上述碳链范围或碳数中的脂肪酸,基于存在的脂肪酸的总重量计。

[0029] 不饱和脂肪酸原材料合适地包括(i) 大于70%、优选大于75%、更优选80至99%、特别是85至97%、尤其是90至95%重量的不饱和脂肪酸;和/或(ii) 小于30%、优选小于25%、更优选1至20%、特别是3至15%、尤其是5至10%重量的饱和脂肪酸,两者都基于存在的脂肪酸总重量计。

[0030] 不饱和脂肪酸组分包括至少一个乙烯双键,但可以包括两个乃至三个双键。不饱和脂肪酸组分合适地包括(i) 大于50%、优选大于60%、更优选80至100%、特别是85至98%、尤其是90至95%重量的具有一个双键的脂肪酸;和/或(ii) 小于50%、优选小于40%、更优选0至20%、特别是2至15%、尤其是5至10%重量的具有2或3个、优选2个双键的脂肪酸,两者都基于存在的不饱和脂肪酸总重量计。

[0031] 沸石催化剂适合于在小于10%、优选小于5%、更优选0.1至2%、特别是0.3至1.5%、尤其是0.5至1%重量的浓度下使用,基于脂肪酸原材料重量计。

[0032] 本发明的一个益处是:沸石可以直接重复使用多次,无需进行再生。“重复使用”是指:在一个或多个反应周期之后,不进行再生而再次作为催化剂使用。“再生”是指:分离沸石,之后进行处理,例如用溶剂洗涤和/或加热(如在空气或惰性气氛或酸性溶液中)和干燥。

[0033] 在本发明的优选实施方案中,沸石允许在与反应产物简单分离(例如通过过滤或离心)后多次重复使用。令人惊讶地,在重复使用时沸石活性损失很少。因而,沸石可适合地重复使用1次、优选2次或更多次、更优选3次或更多次、尤其是4次或更多次、特别是5次或更多次。我们已经惊奇地发现:在2次重复使用沸石(三个反应周期)之后,可以有效地实现稳态,其能够几乎无限或连续的重复使用,即:可以用于间歇或连续工艺。稳态由催化剂活性的保留度来表示。

[0034] 因而,沸石催化剂在第三次、优选第四次、更优选第五次、特别是第六次、尤其是在进一步的后续重复使用之后,优选保留其活性的至少90%,更优选至少95%,特别是至少97%,尤其是至少99%。

[0035] 如本文中所描述的来确定沸石活性。重复使用的沸石的活性损失被测量为:实现与第二次重复使用该沸石所获得的相同转化率而所需增加的时间。沸石活性被表示为活性保留百分比。100%活性保留度指:在与第二次重复使用沸石相同的时间期间,发生相同的转化率。

[0036] 在一个实施方案中,重复使用沸石,而不加入任何或显著量的新鲜(未使用的)或再生沸石。因而,在第一反应周期之后,使用的沸石催化剂合适地包括(i) 大于95%、优选大于96%、更优选大于97%、特别是大于98%、尤其是大于99%重量的用过的催化剂;和/或(ii) 小于5%、优选小于4%、更优选小于3%、特别是小于2%、尤其是小于1%重量的新鲜或再生沸石,两者均基于存在的沸石总(干燥)重量计。

[0037] 在通常工艺中,在回收期间将损失一些沸石催化剂,因而需要将一些新鲜或再生沸石加入重复使用的催化剂,以维持沸石浓度。因而,在第一反应周期之后,使用的沸石催化剂合适地包括(i) 95%或更小、优选90%或更小、更优选70至86%、特别是75至84%、尤其是78至82%重量的用过的催化剂;和/或(ii) 5%或更大、优选10%或更大、更优选14至

30%、特别是16至25%、尤其是18至22%重量的新鲜或再生沸石,两者均基于存在沸石的总(干燥)重量计。

[0038] 在一个实施方案中,异构化反应合适地发生在0.5至16小时期间,优选1至12小时,更优选2至10小时,特别是3至8小时,尤其是4至6小时。

[0039] 异构化反应合适地在150至350℃下进行,优选200至300℃,更优选225至280℃,特别是250至270℃,尤其是255至265℃。反应可以在封闭体系例如高压釜中进行,其中可以将体系加压。合适的压力是2至50 kgf/cm²。反应混合物可以用气体(例如氮气或氢气,优选氮气)吹扫并且加压。使用封闭体系将防止体系中的水、醇和任何其它低沸点物质蒸发,包括在催化剂中含有的那些。

[0040] 本发明中使用的沸石异构化催化剂是结晶型铝硅酸盐,其优选具有通式 $M^{n+}_{x/n} [AlO_2]_x (SiO_2)_y (y > x) \cdot zH_2O$,其中M是第IA族(包括氢)或IIA族金属阳离子,且n是金属的化合价。沸石合适地包括通过共用氧原子连接的SiO₄和AlO₄四面体的微孔性网络。铝优选具有3+化合价,导致在AlO₄四面体上过量的负电荷,这可以被H⁺或其它阳离子(例如Na⁺、NH₄⁺、Ca²⁺)补偿。当M是氢时,物质是Bronsted酸,然而当M例如是铯时,物质是碱性的。在加热时,Bronsted酸性羟基缩合,配位产生不饱和Al,这作为Lewis酸位点。通过骨架铝的水平来确定酸强度、酸位点密度和分布以及Bronsted对Lewis酸度。对于给定种类的沸石,可以通过以下方式改变二氧化硅/氧化铝的比例:通过在有或没有蒸汽存在的情况下受控焙烧,任选地随后取出所得的非骨架铝;或者通过使用例如六氟硅酸铵的化学处理。替代地,可以在制造阶段通过改变反应物化学计量来有限地控制该比例。本发明中使用的沸石优选具有3至300的催化剂的二氧化硅/氧化铝比例,更优选5至200,特别是10至100。可以通过原子吸收光度法来轻易地确定该比例。

[0041] 在一个实施方案中,沸石催化剂具有“线性孔结构”,其中通过至少线性连续路径和在孔与催化剂表面之间过渡处的孔口来形成孔。另外,沸石优选具有以下的孔:其足够小,以阻碍在孔结构内或孔口中二聚作用和生成焦炭;且足够大,允许支链脂肪酸或其酯从孔和孔口向外扩散。沸石的最大通路的平均孔径优选4至9埃米,更优选4至7埃米。沸石优选没有另外的较大孔隙。这种沸石属于“中等或中间孔径沸石”,例子包括镁碱沸石、辉沸石、丝光沸石和/或β、L型沸石。特别优选镁碱沸石型沸石,它的使用可令人惊讶地生产高浓度的单支化脂肪酸和低浓度的多支化脂肪酸。

[0042] 除了孔拓扑结构之外,沸石材料的形态和/或微晶尺寸同样重要。微晶形态可以通过测量微晶直径和微晶深度例如最大微晶直径(L)和最大微晶深度(D)来精确定量。可以由扫描电子显微术(SEM)和/或透射电子显微术(TEM)的组合来测量这些,例如在W091/06367中描述的。L/D比例(微晶长径比)优选大于8,更优选大于10,特别是15至40,尤其是20至30。

[0043] 一种特别合适类型的镁碱沸石包括在一个方向上的十元环通道和在另一方向上的九或更少于元环交叉通道。在这种沸石催化剂中,在交叉处没有额外的孔隙。镁碱沸石特征在于:由平行于[001]的10-MR通道组成的二维孔体系,所述[001]与平行于[010]的8-MR通道相互连接。另外,存在由六元环形成的小通道。10-MR和8-MR通道都是椭圆形的,分别具有4.2×5.4埃米和3.5×4.8埃米的尺寸(参见Meier,WM;Olson,DH;Baerlocher,Ch,Atlas of Zeolite Structure Types,4修正版;Elsevier;London,1996;第106页)。特别优选的沸石催化剂是CP914C(NH₄⁺型,来自Zeolyst)。使用本发明CP914C可令人惊讶地生产非常高浓度

的单支化脂肪酸和非常低浓度的多支化脂肪酸。

[0044] 另外,具有接近于上述优选类型结构的沸石可以使用本领域技术人员已知的方法转变成所需的孔结构。例如,具有较小孔尺寸通道的沸石可以通过用氢替换碱(土)金属来扩大;替代地,具有较大孔尺寸的沸石可以通过用较大的离子例如较大的碱土金属代替碱金属来减少。

[0045] 沸石,例如上述的,在合成之后使用各种后处理来改性。代表性的而不是排除性的方法是:通过硅化(例如,通过用二-三甲基甲硅烷胺(Catalysis Letters 3(1989) 49-52)或草酸(Catalysis Letters 53(1998) 125-129)处理)来将外表面钝化。最合适的是减少二聚物形成的方法,其将外表面去活化(这将沸石表面的Si/Al比例减少至低于10)。

[0046] 虽然从催化剂活性的观点出发,优选在沸石中的阳离子是质子,可以在通过合适的方法例如离子交换或焙烧部分或全部地转化成质子型之后,使用钾、铵或类似类型的沸石。

[0047] 本文中描述的沸石优选在异构化反应中使用的唯一催化剂,即:优选不使用助催化剂,且异构化催化剂由沸石、优选镁碱沸石组成。优选在本发明方法和/或应用中,异构化催化剂由沸石组成。优选在本发明方法和/或应用中,沸石是镁碱沸石。

[0048] 特别是,Lewis碱不用作助催化剂,和/或其未存在于异构化反应混合物中。优选在本发明方法和/或应用中,异构化反应混合物不包括Lewis碱。

[0049] 如果存在,Lewis碱可以是空间位阻Lewis碱,即:具有足够的尺寸,使得它不能进入沸石的内部孔结构。Lewis碱可包括至少一种杂原子,例如氮、磷、氧或硫原子,更优选氮或磷原子,特别是磷原子。Lewis碱可以是胺或膦,特别是有机胺或有机膦,特别是三苯基膦。令人惊讶地,在不存在本文中定义的Lewis碱下,本发明方法表现与二聚或低聚产物相比对单体产物的更高的选择性,和/或生产高浓度的单支化脂肪酸和低浓度的多支化脂肪酸。

[0050] 异构化反应可以在水或低级醇存在下进行。这将抑制由于原材料的脱水或脱醇来形成酸酐。当原材料是不饱和脂肪酸时,优选加入水;当原材料是不饱和脂肪酸的酯时,优选加入醇。

[0051] 使用的低级醇合适地包括1至3个碳原子,优选甲醇、乙醇和丙醇。低级醇优选具有与脂肪酸酯原材料相同的烷基。

[0052] 由异构化反应获得的组合物包括高浓度(合适地大于60wt%,优选大于65wt%,更优选大于70wt%)的支链不饱和脂肪酸或其烷基酯。该组合物还包括相对低浓度(合适地小于15wt%,优选小于10wt%,更优选小于5wt%)的聚合脂肪酸,例如二聚酸和三聚酸,并且可以例如通过在合适温度下(例如高达230℃)真空蒸馏来除去它们。在使用氢化步骤的情况下,可以在氢化后除去聚合脂肪酸。

[0053] 支链不饱和脂肪酸包括单支化不饱和脂肪酸和多支化不饱和脂肪酸两者的混合物。单支化不饱和脂肪酸和多支化不饱和脂肪酸,可以通过氢化转化成单支化饱和脂肪酸和多支化饱和脂肪酸。

[0054] 单支化(不饱和和/或饱和)脂肪酸包括单个烷基侧链,然而多支化(不饱和和/或饱和)脂肪酸包括2个或更多个烷基侧链。单支化和/或多支化脂肪酸的烷基侧链直接连接至最长直链的碳原子,烷基侧链优选是甲基、乙基、丙基或其混合物。在优选实施方案中,

(i) 大于75摩尔%、更优选大于85摩尔%、特别是90至98摩尔%、特别是93至96摩尔%的侧链基是甲基;和/或(ii) 小于25摩尔%、更优选小于15摩尔%、特别是2至10摩尔%、特别是4至7摩尔%的侧链基是乙基和/或丙基。

[0055] 单支化和/或多支化脂肪酸合适地包括C₁₂-C₂₄, 优选C₁₄-C₂₂, 更优选C₁₆-C₂₂, 特别是C₁₈或C₂₂, 尤其是C₁₈脂肪酸。单支化和/或多支化脂肪酸合适地包括大于70%、优选大于80%、更优选大于90%、特别是大于93%、尤其是大于95%重量的落在上述碳链范围中的脂肪酸, 基于存在的单支化和/或多支化脂肪酸的总重量计。

[0056] 在由异构化反应获得的组合物中, 单支化脂肪酸与多支化脂肪酸的重量比是(i) 合适地大于8, 优选大于10, 更优选大于12, 特别是大于14, 尤其是大于15, 和/或(ii) 合适地小于100, 优选小于50, 更优选小于40, 特别是小于30, 尤其是小于20。

[0057] 在组合物中单支化脂肪酸的浓度是(i) 合适地大于或等于85%, 优选大于或等于88%, 更优选大于或等于90%, 特别是大于或等于92%, 尤其是大于或等于94%重量, 和/或组合物中多支化脂肪酸的浓度是(ii) 合适地小于或等于15%, 优选小于或等于12%, 更优选小于或等于10%, 特别是小于或等于8%, 尤其是小于或等于6%重量, 两者均基于在组合物中存在的单支化和多支化脂肪酸的总重量计。

[0058] 转化率, 即在异构化反应中反应的不饱和脂肪酸原材料的重量%, 合适地大于75%, 优选大于80%, 更优选大于85%, 特别是88至98%, 尤其是90至95%重量。

[0059] 可以将沸石催化剂与异构化反应的反应产物分离, 例如通过过滤, 优选使用具有纸板深度过滤器的加压过滤装置, 并优选如本文描述的重复使用。

[0060] 异构化反应的反应产物任选被氢化, 例如在高压釜中通过已知的方法, 例如使用标准氢化催化剂、特别是金属氢化催化剂的方法。氢化催化剂是熟知的, 并且可以是同质的或异质的(例如, 存在于不同的相中, 典型地是固相, 而不是基材)。其它有用的氢化催化剂包括镍、铜、钯、铂、钼、铁、钨、钼、铑、铱、铈、铈或钴, 特别是铈。还可以使用催化剂的组合。可以使用双金属催化剂, 例如钯-铜、钯-铅、镍-亚铬酸盐。

[0061] 可以使用具有促进剂的金属氢化催化剂, 所述促进剂可以是或不是其它金属。典型的具有促进剂的金属催化剂包括, 例如, 具有硫或铜作为促进剂的镍; 具有铬或铈作为促进剂的铜; 具有铬作为促进剂的铈; 或具有银或铈作为促进剂的碳上的钯。

[0062] 在一个实施方案中, 可以使用已经用氢化学还原至活化状态的镍催化剂作为氢化催化剂。负载镍氢化催化剂的商业例子包括以商品名“Nysofact”、“Nysosel”和“NI 5248 D”(来自Engelhard Corporation)可获得的那些。其它的负载镍氢化催化剂包括以商品名“Pricat 9910”、“Pricat 9920”、“Pricat 9908”和“Pricat 9936”(来自Johnson Matthey)可商购获得的那些。

[0063] 在氢化反应(浆液相环境)中可以使用金属催化剂作为细分散体。例如, 在一些实施方案中, 将负载镍催化剂颗粒分散在包括硬化的三酰甘油、食用油或牛脂的保护介质中。负载镍催化剂可以在约22wt%镍的水平下分散在保护介质中。

[0064] 氢化催化剂可以浸渍在固体载体上。一些有用的载体包括碳、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛和氧化锆。负载催化剂的例子包括在碳或氧化铝载体上的钯、铂、铑或钨; 在氧化镁、氧化铝或氧化锆载体上的镍; 在硫酸钡载体上的钯; 或在二氧化硅载体上的铜。

[0065] 氢化催化剂可以是负载镍或海绵镍型催化剂。在一些实施方案中, 催化剂包括在

载体上提供的已经用氢化学还原至活化状态的镍(即,还原镍)。载体可包括多孔二氧化(硅例如硅藻土(kieselguhr、infusorial、diatomaceous或siliceous earth))或氧化铝。这些催化剂的特征可以是每克镍高的镍表面积。

[0066] 负载镍催化剂可以是在US-3351566中描述的类型,其包括固体镍-二氧化硅,其具有优选每克45至60平方米的稳定的高的镍表面积和每克225至300平方米的总表面积。这些催化剂可以通过使镍和硅酸盐离子按比例从溶液例如镍含水硅酸盐沉淀到多孔二氧化硅颗粒上来制备,所述比例为活化催化剂优选包括25至50wt%的镍和30至90wt%的总二氧化硅含量。颗粒可以通过以下方法来活化:在空气中例如在约300℃至约500℃下焙烧,然后用氢还原。

[0067] 有用的具有高的镍含量的催化剂在EP-0168091中进行描述,其中通过镍化合物的沉淀来制备该催化剂。当将沉淀物老化时,将可溶性铝化合物加入沉淀的镍化合物的浆液中。在所得催化剂前体还原之后,还原的催化剂典型地具有每克总镍约90至150平方米的镍表面积。催化剂优选具有2至10的镍/铝原子比和大于约66重量%的总镍含量。

[0068] 有用的高活性镍/氧化铝/二氧化硅催化剂在EP-0167201中进行描述。还原的催化剂具有在催化剂中每克总镍高的镍表面积。

[0069] 有用的镍/二氧化硅催化剂在US-6846772中进行描述。催化剂通过以下方法生产:将颗粒二氧化硅(例如硅藻土)在镍胺碳酸盐水溶液中的浆液在7.5以上的pH下加热至少200分钟的总时间,之后过滤、洗涤、干燥且任选焙烧。据报道镍/二氧化硅氢化催化剂具有改善的过滤性能。US-4490480描述了高的表面积镍/氧化铝氢化催化剂,其优选具有5至40重量%的总镍含量。

[0070] 氢化催化剂合适地在以下的浓度下使用:小于10%,优选小于5%,更优选小于3%,特别是0.5至2%,尤其是0.8至1.2%重量,基于原材料的重量计。

[0071] 本发明方法生产的支持化C₁₀-C₂₆脂肪酸或其酯的产率合适地大于65%,优选大于70%,更优选75至98%,特别是80至95%,尤其是85至90%重量。

[0072] 本发明生产的单支化C₁₀-C₂₆脂肪酸或其酯的产率合适地大于60%,优选大于65%,更优选70至95%,特别是75至90%,尤其是80至85%重量。

[0073] 本发明方法生产的组合物合适地包括:(i) 大于60%、优选大于65%、更优选大于70%、特别是73至85%、尤其是75至80%重量的C₁₀-C₂₆单支化(优选饱和的)脂肪酸,和/或(ii) 小于10%、优选小于8%、更优选小于6%、特别是2至5%、尤其是3至4%重量的C₁₀-C₂₆多支化(优选饱和的)脂肪酸,两者均基于组合物的总重量计。优选本发明方法和/或应用生产组合物,所述组合物包括大于65%、更优选大于70%重量的C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸,和/或小于8%、更优选小于6%重量的C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸,两者均基于组合物的总重量计。

[0074] 在组合物中,单支化脂肪酸与多支化脂肪酸的重量比是(i) 合适地大于8,优选大于10,更优选大于12,特别是大于14,尤其是大于16,和/或(ii) 合适地小于100,优选小于50,更优选小于40,特别是小于30,尤其是小于20。优选本发明方法和/或应用生产组合物,其中C₁₀-C₂₆单支化脂肪酸或其烷基酯与C₁₀-C₂₆多支化脂肪酸或其烷基酯的重量比大于12,更优选大于14。

[0075] 组合物优选还包括(i) 小于20%、更优选小于15%、特别是小于10%,尤其是小于8%重量的线性脂肪酸;和/或(ii) 大于2%、更优选大于3%、特别是大于4%、尤其是大于

5%重量的线性脂肪酸,两者均基于组合物的总重量计。

[0076] 在组合物中内酯(支化和/或线性的)的浓度合适地小于5%,优选小于3%,更优选小于2%,特别是0.05至1.5%,尤其是0.1至1%重量,基于组合物的总重量计。

[0077] 优选地,本发明方法和/或应用生产组合物,所述组合物包括小于20重量%的线性脂肪酸和/或小于3重量%的内酯,两者均基于组合物的总重量计。

[0078] 组合物优选(i)具有145至210、更优选160至205、特别是175至200、尤其是185至195mgKOH/g的酸值(如本文中所描述的测量);和/或(ii)具有165至220、更优选175至210、特别是185至200、尤其是190至195mgKOH/g的皂化值(如本文中所描述的测量);和/或(iii)具有小于10、更优选小于5、特别是1.0至3、尤其是1.5至2g/100g的未皂化含量;和/或(iv)小于3、更优选小于1、特别是0.05至0.5、尤其是0.1至0.2g碘/100g的碘值(如本文中所描述的测量);和/或(v)具有15至35℃、更优选20至30℃、特别是25至28℃、尤其是26至27℃的浊点(如本文中所描述的测量);和/或(vi)具有20至35℃、更优选25至32℃、特别是27至30℃、尤其是28至29℃的凝固点(如本文中所描述的测量);和/或(vii)小于100、更优选小于50、特别是小于40、尤其是小于25 Hazen单位的色度(如本文中所描述的测量)。

[0079] 本发明特别惊奇的特征是:上述限定的组合物可以通过包括以下步骤或者由以下步骤组成的方法步骤获得:(i)异构化;(ii)分离异构化催化剂,并任选重复使用沸石;(iii)除去聚合脂肪酸;(iv)氢化和(v)分离氢化催化剂。上述步骤的以上顺序是优选的,但是可以改变。

[0080] 通过下列非限制性实施例来说明本发明。

[0081] 在本说明书中使用了下列测试方法。

[0082] (i) 酸值

[0083] 使用A.O.C.S.Official方法Te 1a-64 (Reapproved 1997)测量酸值,并表示为中和1克样品中游离的脂肪酸所需氢氧化钾的毫克数。

[0084] (ii) 皂化值

[0085] 使用A.O.C.S.Official方法TI 1a-64 (1997)确定皂化值,并定义为在规定条件下与一克样品反应的氢氧化钾的毫克数。

[0086] (iii) 未皂化值

[0087] 使用A.O.C.S.Official方法,Ca6b-53 (1989)测量未皂化值。

[0088] (iv) 碘值

[0089] 通过Wijs法(A.O.C.S.Official方法Tg 1-64 (1993))确定碘值,并表示为在限定的测试条件下由100克样品吸收的碘的克数。

[0090] (v) 浊点

[0091] 按照A.O.C.S.Official方法(Cc 6-25)测量浊点。

[0092] (vi) 凝固点

[0093] 按照A.O.C.S.Official方法(Cc 12-59)测量凝固点。

[0094] (vii) 色度

[0095] 使用以Hazen单位确定色度的方法(Pt-Co标度)、ISO 2211 (1973)测量色度。

[0096] (viii) 脂肪酸组成

[0097] 脂肪酸组成(链长、饱和/不饱和、线性/支化)使用气相色谱法、使用方法ISO

5508:1990 (E) 动物和植物油脂-通过脂肪酸甲酯的气相色谱的分析来确定

[0098] (ix) 沸石活性

[0099] i) 将1000g高油酸向日葵脂肪酸、50g新鲜或再生沸石和10g水进料至1.8升高压釜。用氮气将反应混合物吹扫3次,用氮气加压至1bar。将反应混合物加热至260℃。4小时后,将反应混合物冷却至80℃,并用滤纸过滤。在微氢化后分析所得滤出液,测量转化率。

[0100] ii) 重复i) 中的操作,除了使用从第一反应混合物中通过过滤回收的沸石。该用过的沸石可以单独使用,或者与一定量(例如总沸石的20重量%) 另外的新鲜或再生沸石使用。反应时间是5小时。

[0101] iii) 重复ii) 中的操作,除了使用从ii) 中反应混合物回收的沸石,且反应时间是6小时。

[0102] iv) 重复iii) 的操作,除了使用从iii) 中反应混合物回收的沸石,进行y小时,直至实现与iii) 中相同的转化率(反应相同重量%的不饱和脂肪酸原材料)。沸石活性保留% = $6/y \times 100$ 。

[0103] v) 使用由前面步骤回收的沸石进一步多次重复iv) 的操作。

实施例

[0104] 实施例1

[0105] 将1000g部分氢化的橄榄油、50g H-镁碱沸石(CP914C(来自Zeolyst),在空气中在500℃下焙烧)和10g水进料至1.8升高压釜,所述橄榄油包括2.6%C16:0、2.6%C18:0、81.6%C18:1和8.8%C18:2。用氮气将反应混合物吹扫3次,用氮气加压至1bar。将反应混合物加热至260℃。5.5小时后,将反应混合物冷却至80℃,并用滤纸过滤。分析所得滤出液,其具有以下组成。

[0106]

组分	重量%*
C14支化	0.5
C16支化	0.6
C18多支化	4.5
C18单支化	58.7
C20支化	2.1
C22支化	0.1
线性C16	3.0
线性C18	10.0
内酯(支化+线性)	6.2
脱羧基二聚物	1.3
二聚物	9.9
三聚物	1.3

[0107] *在微氢化后分析

[0108] 然后将反应产物真空蒸馏至230℃,以除去二聚物/三聚物馏分。

[0109] 实施例2

[0110] 将1000g高油酸向日葵脂肪酸、25g H-镁碱沸石 (CP914C (来自Zeolyst), 在空气中在500℃下焙烧) 和6.8g水进料至1.8升高压釜。用氮气将反应混合物吹扫3次, 用氮气加压至1bar。将反应混合物加热至260℃。6小时后, 将反应混合物冷却至80℃, 并用滤纸过滤。分析所得滤出液, 其具有以下组成。

[0111]

组分	重量%*
C14支化	0.5
C16支化	0.1
C18多支化	4.3
C18单支化	65.1
C20支化	1.7
C22支化	0.1
线性C16	1.7
线性C18	11.0
线性C20	0.2
C18:1	0.2
内酯(支化+线性)	6.3
脱羧基二聚物	0.6
二聚物	7.0
三聚物	0.6

[0112] *在微氢化之后分析。

[0113] 然后将反应产物真空蒸馏至230℃, 以除去二聚物/三聚物馏分。

[0114] 实施例3

[0115] 将565g实施例1的蒸馏产物和8.6g氢化催化剂进料至2升高压釜。用氮气将反应混合物吹扫3次, 用氢气加压至25bar。将反应混合物加热至230℃。10小时后, 将反应混合物冷却至80℃, 并任选过滤通过硅胶柱。分析所得滤出液, 其具有以下组成。

[0116]

组分	重量%*
C14支化	1.0
C16支化	0.8
C18多支化	6.0
C18单支化	70.2

[0117]

C20支化	0.2
C22支化	0.4
线性C16	3.8
线性C18	14.9

[0118] 实施例4

[0119] 将1000g芥子脂肪酸、50g H-镁碱沸石 (CP914C (来自Zeolyst), 在空气中在500℃

下焙烧)和10g水进料至1.8升高压釜。用氮气将反应混合物吹扫3次,用氮气加压至1bar。将反应混合物加热至260℃。6小时后,将反应混合物冷却至80℃,并在纸板深度过滤器上过滤。将所得滤出液真空蒸馏至230℃,以除去二聚物/三聚物馏分,进行分析,其具有下列组成。

[0120]

组分	重量%*
C16支化	0.5
C18支化	0.4
C20支化	6.4
C22多支化	3.2
C22单支化	66.1
C24支化	2.1
线性C18	0.1
线性C20	1.9
线性C22	11.6
内酯(支化+线性)	6.7

[0121] *在微氢化之后分析。

[0122] 实施例5

[0123] 将500g实施例4的产物和8.6g氢化催化剂进料至2升高压釜。用氮气将反应混合物吹扫3次,用氢气加压至25bar。将反应混合物加热至230℃。10小时后,将反应混合物冷却至80℃,并任选过滤通过硅胶柱。分析所得滤出液,其具有以下组成。

[0124]

组分	重量%*
C16支化	0.5
C18支化	1.0
C20支化	7.4
C22多支化	3.7
C22单支化	69.1
C24支化	1.5
线性C16	0.4
线性C18	0.4
线性C20	2.3
线性C22	12.7

[0125] 实施例6

[0126] i) 将1000g高油酸向日葵脂肪酸、15g H-镁碱沸石和10g水进料至1.8公升高压釜。用氮气将反应混合物吹扫3次,用氮气加压至1bar。将反应混合物加热至260℃。4小时后,将反应混合物冷却至80℃,并用滤纸过滤。

[0127] ii) 重复i)的操作,除了使用12g通过过滤从第一反应混合物回收的H-镁碱沸石和3g新鲜H-镁碱沸石。反应时间是5小时。

[0128] iii) 重复ii)的操作,除了使用12g通过过滤从第二反应混合物回收的H-镁碱沸石和3g新鲜H-镁碱沸石。反应时间是7小时。

[0129] iv) 使用由前面反应混合物回收的H-镁碱沸石,重复多次iii)中的操作。在每种情况下,反应时间是6小时。分析所得滤出液,并测量转化率。

[0130]

	新鲜催化 剂	第一次重 复利用	第二次重 复利用	第四次重 复利用	第六次重 复利用	第九次重 复利用
反应时间	4 小时	5 小时	7 小时	6 小时	6 小时	6 小时
转化率	93%	91%	93%	89%	90%	87%

[0131] *在微氢化之后分析。

[0132] 上述实施例说明本发明方法和应用的改善性能。