



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101896590 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 200880114695. 9

(22) 申请日 2008. 09. 05

(30) 优先权数据

20075619 2007. 09. 07 FI

60/993, 014 2007. 09. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 05. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2008/050495 2008. 09. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/030820 EN 2009. 03. 12

(73) 专利权人 阿尔托大学基金会

地址 芬兰阿尔托

(72) 发明人 O·帕斯蒂南 S·拉克索

S·霍卡南 M·瓦瓦塞尔卡

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 林毅斌

(51) Int. Cl.

C11B 13/02(2006. 01)

C11C 1/02(2006. 01)

C11C 3/00(2006. 01)

C10G 65/12(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2005014516 A1, 2005. 02. 17,

EP 1637582 A1, 2006. 03. 22,

WO 03059847 A2, 2003. 07. 24,

US 2327569 A, 1943. 08. 24,

审查员 李伟

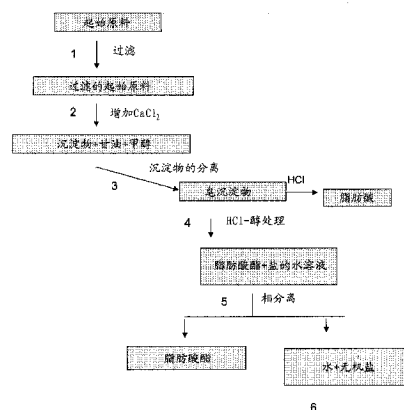
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

脂肪酸和脂肪酸酯的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及从包含皂的起始原料形成脂肪酸、脂肪酸酯或它们的混合物的方法,在该方法中金属离子形成剂被添加到起始原料中,形成混合物,该混合物含有不溶性相和液相,不溶性与该液相分离,和酸被添加到不溶性相中以形成脂肪酸,或一元醇和酸催化剂被添加进去形成形成脂肪酸酯,因此形成两相,水性相和有机相,或首先添加酸和然后添加一元醇和酸催化剂到所形成的脂肪酸的至少一部分中以酯化该脂肪酸。



1. 从含有醇和含有皂的起始原料形成脂肪酸、脂肪酸酯或它们的混合物的方法,其中所述醇选自甲醇,乙醇,1-丙醇,甘油或其混合物,其特征在于:

- 将金属离子形成剂添加到起始原料中以生产含有不溶性相和液相的混合物,
- 将不溶性相与液相分离,和

- 将酸添加到不溶性相中形成脂肪酸,或添加一元醇和酸催化剂以形成脂肪酸酯,由此形成两个相,水性相和有机相,或首先添加酸和然后添加一元醇和酸催化剂到所形成的脂肪酸的至少一部分当中以便酯化该脂肪酸。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述一元醇是甲醇、乙醇或1-丙醇。

3. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述醇是甘油。

4. 根据权利要求1的方法,其特征在于起始原料是类脂的酯基转移所形成的级分。

5. 根据权利要求1的方法,其特征在于金属离子形成剂是氯化钙或氯化镁。

6. 根据权利要求5的方法,其特征在于金属离子形成剂是氯化钙。

7. 根据任何一项前述权利要求的方法,其特征在于将金属离子形成剂作为固体或作为液体来添加。

8. 根据权利要求7的方法,其特征在于将金属离子形成剂作为固体来添加。

9. 根据权利要求1的方法,其特征在于金属离子形成剂的添加量是使得起始原料的皂的至少40mol%发生沉淀的用量。

10. 根据权利要求9的方法,其特征在于金属离子形成剂的添加量是相对于皂的量而言形成化学计量量的金属离子的量。

11. 根据权利要求9的方法,其特征在于金属离子形成剂的添加量以10mol%的化学计量过量添加。

12. 根据权利要求1的方法,其特征在于该不溶性相包括该皂。

13. 根据权利要求1的方法,其特征在于该液相包括该多元醇或一元醇或几种醇的混合物。

14. 根据权利要求1的方法,其特征在于将酸添加到不溶性相中,由此形成脂肪酸或脂肪酸的混合物。

15. 根据权利要求14的方法,其特征在于所述酸是盐酸或硫酸。

16. 根据权利要求1的方法,其特征在于将一元醇和酸催化剂,添加到不溶性相中形成脂肪酸酯。

17. 根据权利要求16的方法,其特征在于所述酸催化剂是盐酸或硫酸。

18. 根据权利要求1的方法,其特征在于首先添加酸到该不溶性相中形成脂肪酸,和然后添加一元醇和酸催化剂到所形成的脂肪酸的至少一部分中以酯化该脂肪酸。

19. 根据权利要求16-18任一项的方法,其特征在于一元醇的摩尔量相对于有机物质的摩尔量是至少40%。

20. 根据权利要求19的方法,其特征在于一元醇的摩尔量相对于有机物质的摩尔量是等量。

21. 根据权利要求1的方法,其特征在于有机相包括脂肪酸酯或脂肪酸酯的混合物和水相包括水和无机盐。

22. 根据权利要求1的方法,其特征在于将有机相和水相彼此分离并收集它们。

脂肪酸和脂肪酸酯的生产方法

[0001] 本发明涉及从包括皂的起始原料形成脂肪酸、脂肪酸酯或它们的混合物的方法，以及所形成的混合物的用途。

[0002] 本发明的背景

[0003] 生物柴油主要是通过长链脂肪酸与醇（甲醇）的酯基转移反应所形成的脂肪酸甲酯。天然脂肪的脂肪酸酯主要由三酸甘油酯组成，据此，无法作为生物柴油的水溶性甘油在酯基转移中释放出来。此外，混入到甘油水溶液中的醇（甲醇）和脂肪酸的盐（后面的皂）在该过程中释放。含有甘油、醇和皂的这一级分（fraction）仍然具有高能量含量，特别地就该皂而言。理论上，从三酸甘油酯产生 10wt% 的甘油。取决于该工艺条件，皂的比例能够大大地改变并从三酸甘油酯的原始总量提高至百分之几十。因为该皂化合物分散和部分地溶于所形成的甘油的水溶液中，它们从水溶液中的分离是困难的。该皂干扰在脂溶性的脂肪酸酯与水溶性甘油之间的相并且倾向于形成不同程度的乳液，在大规模工艺中就分离技术产生挑战性问题。醇如甲醇的除去也将也需要高投入的真空蒸馏。因此，能够推断，在现代技术中使用上述方法制造生物柴油是原材料的最多能量富含部分的未充分利用。为了提高它们的使用价值在该工艺中产生的化合物的提纯仅仅就所需的提纯步骤而言早已是高度不经济的。

[0004] 在由于上述原因所引起的较大程度上，已经发现了水性甘油、皂和醇（甲醇）的混合物的利用的非成本有效的解决方案。

[0005] 还没有将含有甘油作为组分的多组分混合物转化成商购产品的商业上经济的理想解决方案。这一技术缺陷的重要性特别地强调为对于除化石原料外的能量原料的可再生资源来说的有意义的增长。

[0006] 发明的简要说明

[0007] 本发明涉及从包括皂的起始原料形成脂肪酸、脂肪酸酯或它们的混合物的方法。

[0008] 更具体地说，根据本发明的方法体现特征于：

[0009] - 将金属离子形成剂添加到起始原料中以生产含有不溶性相和液相 的混合物，

[0010] - 将不溶性相与液相分离，和

[0011] 将酸添加到不溶性相中形成脂肪酸，或添加一元醇和酸催化剂以形成脂肪酸酯，由此形成两个相，水性相和有机相，或首先添加酸和然后添加一元醇和酸催化剂到所形成的脂肪酸的至少一部分当中以便酯化该脂肪酸。。

[0012] 根据本发明的用途另一方面体现特征于由根据本发明的方法所生产的脂肪酸或脂肪酸酯或者脂肪酸或脂肪酸酯的混合物用作在脂肪酸的酯化反应中或在其中类脂被加氢处理的方法中的原料的用途以及在生物柴油的生产中产生的醇混合物用于根据本发明的方法制造脂肪酸或脂肪酸酯或它们的混合物的用途。

[0013] 本发明提供与工艺相关的问题的新解决方案，在该工艺中根据成熟的方法通过使用甲醇或其它短链醇从含甘油酯的脂肪（通过用碱金属醇盐处理它们）生产脂肪酸的酯。甘油和其它醇以及脂肪酸的水溶性碱金属盐、皂，是在该工艺中形成的。混合物的甘油和皂降低了在该工艺中所使用的原始脂肪中所含的总碳的利用率，因此降低了该工艺的经济效

率。与纯甘油相比,在生物柴油的生产中所形成的甘油的利用的主要缺点是它所含有的作为杂质的水,皂和有毒的甲醇或其它短链醇。

[0014] 众所周知的是,皂在水中和在含有水不溶性油的混合物中的存在防止水相与油相彼此分离。在不纯的多元醇的水溶液中,该皂干扰在水与从脂肪酸酯形成的类脂之间的相,因此分离所述相变得复杂并且甚至在最好的情况下它含有水和更好溶于水相中的其它组分。

[0015] 本发明的优点是集成的单元操作机构,借助于该机构,从含烃链的脂肪酸和短链醇形成的酯能够从能量经济性利用困难的不纯甘油次流股(minor flow)重新形成,该次流股从有机脂肪的酯基转移中释放。用于该工艺的装置是简单的并且与其相关的技术就生产和用途而言是已知的。根据本发明的方法不限于生产规模,但它是容易扩大规模的。

[0016] 本发明允许,尤其,能量富含皂的回收和再循环到脂肪酸或游离脂肪酸的醇酯中。本发明的工艺技术和经济优点是,对于脂肪酸酯和脂肪酸的制造,利用该工艺,由含有醇基和含有杂质的化合物组成的级分的总碳利用率能够通过一种工艺得到解决,该工艺既不需要能量需求型的单元操作如加热,也不需要增压单元操作并且为了发挥功能仅仅需要此类化学品的使用,该化学品能够引入到根据本发明的方法的内部循环中。

[0017] 与现有技术相比,在每一方面本发明通过加强原料的总利用率和因此减少对于使用其它原料的需要来更有效地实现可持续发展的原理。根据本发明的方法由功能性机构组成,它具有将脂肪酸和它的醇酯的生产成本不断改进到消费者所接受的水平的前提条件。

[0018] 附图的简述

[0019] 图 1 描绘了根据本发明的方法的主要执行步骤。

[0020] 本发明的详细说明

[0021] 因为对于包括皂和多元醇和一元醇的混合物的利用没有发现有益的解决方案,所以这些组分应该以某种方式彼此被分离以便单独地利用这些组分。

[0022] 我们已经发现,皂能够容易地从包含甘油的油-水-醇乳液中沉淀出来,自然分离的沉淀物被回收并且对于该沉淀物进行甲基化程序,据此从皂形成成品生物柴油即脂肪酸的甲酯。其它酯也能够通过该方法来生产。在这一方面,不纯甘油级分的皂组分早已可用作生物柴油的原料。因此,该皂能够几乎定量地与其它组分分离。剩下的甘油溶液,在没有皂的存在下,能够单独地利用。

[0023] 因此,本发明涉及从包括皂(优选醇和皂)的起始原料形成脂肪酸、脂肪酸酯或它们的混合物的方法。该醇优选是甲醇,乙醇,1-丙醇或多元醇,最优选甘油。

[0024] 该术语“皂”指脂肪酸的盐。

[0025] 特别地,本发明涉及包括几个步骤的方法,其中金属离子形成剂被添加到起始原料中以生产包括不溶性相和液相的混合物。不溶性相与该液相分离,和酸被添加到前者中。在分离不溶性相之后,优选的是重复沉淀离子形成剂在液相中的添加和按照上述方法处理所形成的沉淀物。这一步骤能够重复,直到沉淀物的形成已经基本上减少为止。酸被添加到合并的不溶性相中以形成脂肪酸。该脂肪酸被回收并且原样使用或添加一元醇和酸催化剂以形成脂肪酸酯。因此,形成两个相,水相和有机相。这些相彼此分离并且优选都被收集。有机相因此含有脂肪酸酯。任选地,一元醇和酸在没有脂肪酸的单独回收的情况下被添加到不溶性相中,据此还形成了水相和有机相,其中有机相含有脂肪酸酯。

[0026] 因此,该脂肪酸能够原样使用或通过用单羟基短链醇处理脂肪酸,来使用该醇由其形成适合于生物柴油的脂肪酸酯。所述方法需要的程序能够由所属技术领域的专业人员进行并且没有复杂的装置,同样地所需的添加剂(试剂)是已知的,安全的并且它们具有已确定的最终使用形式。

[0027] 一般,本发明包括以主要自然步骤为基础的方法,利用该方法从有机皂或它们的混合物生产长链脂肪酸或脂肪酸酯。在这里,该术语“长链”指至少 C₄ 的烃链,即具有至少 4 个碳原子的烃链。优选,该烃链具有 C₁₀ 到 C₂₀,更优选 C₁₂ 到 C₂₀ 的长度。

[0028] 因此,本发明的方法包括以下步骤:

[0029] - 利用金属离子形成剂将从脂肪酸形成的水溶性或分散的皂转化成水不溶性皂的形式,和

[0030] - 用醇将从脂肪酸形成的水不溶性皂加以酯化得到脂肪酸的醇酯或用酸处理将它转化成游离脂肪酸。

[0031] 根据本发明的优选实施方案,该方法包括以下步骤:

[0032] - 任选地将酸,优选有机酸,更优选乙酸,甲酸或乳酸,添加到起始原料中以调整 pH 到 3-8 的值,优选到 6-8 的值,

[0033] - 将金属离子形成剂,如碱土金属的无机盐,优选形成 Ca²⁺ 或 Mg²⁺ 的试剂,更优选氯化钙或氯化镁,最适宜地氯化钙,作为固体或作为水溶液添加到混合物中,添加的量可使至少 40% 的皂沉淀,优选的添加量是相对于皂的量可形成化学计量量的金属离子的量,最优选 5-10wt% 化学计量过量(stoichiometric excess),据此形成不溶性相和液相,其中不溶性相包括皂,和液相包括多元醇,优选甘油,和一元醇,优选甲醇,乙醇或 1-丙醇,最适宜地甲醇,或它们的混合物,

[0034] - 分离不溶性相,其中该皂已经从第一液相被转化成不溶性皂,这优选通过过滤或通过离心或通过一般用于回收沉淀物的另一个步骤来进行,

[0035] - 将酸,优选盐酸或硫酸,添加到不溶性相中,据此形成脂肪酸或脂肪酸的混合物,

[0036] - 任选地,通过使用酸催化剂和醇的混合物进行酸处理,其中该酸催化剂优选是盐酸或硫酸,据此形成了有机相(它包括脂肪酸酯或脂肪酸酯的混合物)和水相(它包括水和无机盐),和

[0037] - 收集有机相。

[0038] 根据本发明的另一个优选实施方案,混合物 - 它是类脂的酯基转移所形成的级分 - 用作在该过程中的起始原料。根据特别优选的实施方案,相对于有机物质的摩尔量被添加到脂肪酸级分中的一元醇的摩尔量是至少 40%,优选等量。

[0039] 特别优选,本发明还含有步骤,其中任选的固体物质组分通过过滤从起始原料中分出。在此之后,起始原料的酸性通过使用必要量的酸来调节,所述酸优选乙酸、甲酸或乳酸,最适宜地乙酸。

[0040] 在过滤的起始原料中存在的可溶性皂通过将金属离子形成剂,优选二价碱土金属的无机盐,更优选 Ca²⁺ 的无机盐,最优选 CaCl₂,添加到混合物中而转化成不溶性皂。最适宜地,该盐作为固体添加,据此避免了大量的水。控制混合时间,直至沉淀的形成基本上停止为止。当固体已经例如通过过滤与液相分离时,湿的“皂饼”留下,根据特别优选实施方案它被干燥,在此之后通常 5wt%,优选 0.1-4wt%,最适宜地 0.1-2.5wt% 的水保留在沉淀中。

[0041] 所形成的不溶性级分（沉淀物）通过过滤或通过离心或通过一般用于回收沉淀物的其它方法来与液体级分分离。对于不溶性级分进行酸处理，优选通过使用盐酸作为水性溶液，最适宜地以 0.5-10% 的浓度。酸的添加量足以释放该脂肪酸。

[0042] 根据本发明的特别优选的实施方案，酸处理和酯化是作为酸催化酯化或通过逐渐酯化来进行的。优选，在超过甲醇的沸点的温度下，更优选在高于 65℃ 下，最适宜在 80℃ 下对皂沉淀物进行 HCl- 甲醇处理。作为该处理的结果，形成二相混合物，其中第二个相即有机相是由脂肪酸的甲酯形成的，它们都被收集优选的是将含有在酯化中形成的盐的相添加到起始原料中。因此，含有在酯化反应中释放的无机盐的水溶液能够再循环到该皂的无机盐处理步骤中。

[0043] 在该过程的不同步骤中添加的化合物，如二价碱土金属盐，如 CaCl_2 或由这些反应形成的副产级分 (side fraction) (除 NaCl 外) 不会完全地离开该过程，但是它们优选在该过程中内部再循环或它们形成单独的经济上有利用价值的级分并因此改进该过程的总经济性。

[0044] 根据本发明的特别优选的实施方案，所生产的脂肪酸用于制造脂肪酸的醇酯。更优选，由这些脂肪酸酯和本发明生产的脂肪酸酯进一步用于制造生物燃料如生物柴油。最适宜地，本发明的产品适合作为在脂肪酸的酯化中的原料，或在其中植物或动物来源类脂进行加氢处理的工艺中用作原料，特别在制造所谓 HVO (“氢化植物油”) 的工艺中用作原料。

[0045] 根据优选的实施方案，本发明的酯类用于制造生物柴油或可再生的柴油。相应地，该脂肪酸能够用于类似于柴油的其它燃料。

[0046] 相应地，优选获得用于本发明的方法中的起始原料，例如从生物柴油的制造中产生的含有甲醇的甘油级分获得，它一般含有至少约 2-10% 的皂。因为水引起在酯基转移中皂的形成，在本发明中它的存在不是有害的，但是在上述酯基转移中水和一元醇的量减到最少。低于 20%、优选 2-10% 的水释放到所述含甲醇的甘油级分中。在用于本发明的方法中的起始原料中这一水含量是优选的。

[0047] 根据“EU-directive 2003/30/EY”，“生物柴油”指“可用作生物燃料的具有柴油质量的从植物或动物油生产的甲基酯”。因此，生物柴油由脂肪酸酯组成。

[0048] 另一方面，术语“可再生的柴油”是指动物、植物或微生物的已氢化处理的脂肪，据此“微生物脂肪”是指从细菌、酵母、霉菌、藻类或其它微生物得到的脂肪。

[0049] 在本发明中形成的脂肪酸和脂肪酸酯两者能够用于生物燃料的制造。它们能够原样使用或它们能够与其它组分掺混，或该酸或酯结构能够通过使用现有技术中已知的方法降解并且双键能够被饱和，由此获得正链烷烃产品，它另一方面能够混合到其它组分中。

实施例

[0050] 实施例 1- 脂肪酸酯的制造

[0051] 称量 0.5 升的从采用菜籽油的生物柴油生产中得到的含有甘油和皂的较少级分，在搅拌下在其中添加固体氯化钙直至不再形成沉淀为止 (0.9 摩尔)。皂沉淀物通过过滤和用水洗涤而从液体甘油级分中分离，之后沉淀物被干燥。因此，获得 171g 的基本上干燥的沉淀物。

[0052] 称量 0.54g 的所获得沉淀物,然后在其中添加 2ml 的甲醇和盐酸的混合物,其中甲醇的份额是 45.8%和酸的份额是 54.2%。混合物在密闭容器中加热到 80℃保持一个半小时,然后该脂肪酸甲酯 (1ml) 通过普通的分离程序从其中分离。

[0053] 实施例 2- 脂肪酸的制造和它们的酯化

[0054] 以上所获得的沉淀物用盐酸处理,这样水性层的 pH 是永久酸性的 ($\text{pH} = 2$)。混合物被加热至 62℃和从中分离出含有脂肪酸的表层。通过用水洗涤从该层中除去盐,之后在洗涤之后保留在该层中的水以及用脂肪酸形成的水是通过使用脱水剂干燥被除去的,由此脂肪酸留下。

[0055] 称量 11.4g 的所获得的脂肪酸混合物,然后将甲醇 (四倍摩尔量) 以及 HCl 气体作为催化剂添加在其中。所形成的油层用甲醇-水混合物以及用水洗涤,直至洗涤水变成中性为止,在此之后从所形成的油-溶液混合物中分离油性酯层 (6ml)。

[0056] 所获得的脂肪酸混合物和相应的脂肪酸酯混合物非常适合于例如柴油燃料的制造。

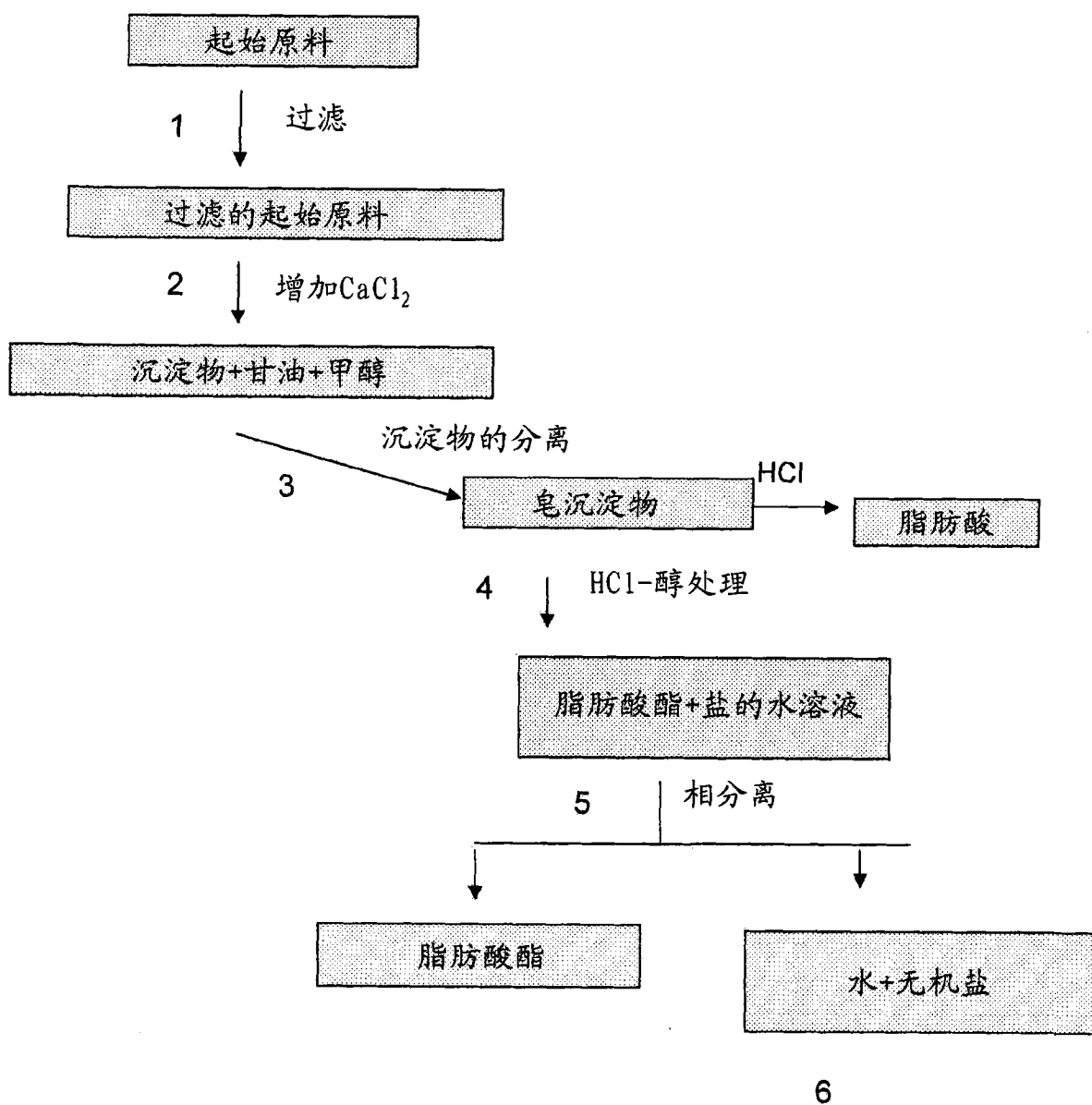


图 1