



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101198677 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200680021458. 9

(22) 申请日 2006. 04. 28

(85) PCT申请进入国家阶段日
2007. 12. 14

(86) PCT申请的申请数据
PCT/KR2006/001620 2006. 04. 28

(87) PCT申请的公布数据
W02007/126166 EN 2007. 11. 08

(73) 专利权人 SK 化学股份有限公司
地址 韩国京畿道

(72) 发明人 全新镐 赵显竣 卢恒德 林在凤
李钟寅 文灿佑 金柄熙

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
有限责任公司 11204
代理人 王达佐 韩克飞

(51) Int. Cl.

C10L 1/19 (2006. 01)

C07C 67/29 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1247221 A, 2000. 03. 15, 实施例 4, 说明书第 6 页第 5-18 行.

US 6878837 B2, 2005. 04. 12, 全文.

US 20060063241 A1, 2006. 03. 23, 全文.

审查员 周华

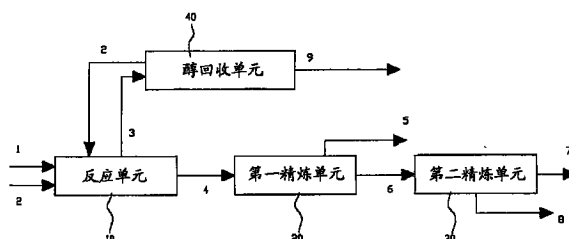
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

使用脂肪酸制备脂肪酸烷基酯的方法和设备

(57) 摘要

本发明公开了制备用于生物柴油的脂肪酸烷基酯的方法和设备,其中脂肪酸,尤其是脂肪酸馏出液在无催化剂的条件下与醇反应。所述方法不需要催化剂和甘油的纯化过程,并且具有脂肪酸的高转化率。制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的所述方法中包含使脂肪酸原料与醇在 200℃至 350℃的温度和大气压至 10bar 的压力下进行酯化反应的步骤。制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的所述设备包括:第一反应器,用于使脂肪酸原料与醇在 200℃至 350℃的温度和大气压至 10bar 的压力下酯化并将总脂肪酸的 80%至 90%转化为脂肪酸烷基酯;第二反应器,用于将第一反应器中未发生转化的剩余脂肪酸转化为脂肪酸烷基酯。



1. 制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的方法,所述方法包括在 200℃至 350℃的温度和大气压至 10bar 的压力下,使脂肪酸原料与醇进行酯化反应而不引入催化剂的步骤,其中所述脂肪酸原料选自脂肪部分 R 碳原子数为 14 至 24 的纯脂肪酸 RCOOH、包含 65%至 95%的脂肪部分 R 碳原子数为 14 至 24 的脂肪酸 RCOOH 的脂肪酸馏出液、或者所述纯脂肪酸 RCOOH 和所述脂肪酸馏出液的混合物,并且在所述酯化反应中产生的水随过量的醇被连续地除去。

2. 如权利要求 1 所述的制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的方法,其中与醇反应的所述脂肪酸原料是在精炼天然植物油以得到精炼植物油的过程中作为副产物而产生的脂肪酸馏出液。

3. 如权利要求 2 所述的制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的方法,其中所述脂肪酸馏出液包含 65%至 95%重量比的脂肪部分具有 14 至 24 个碳原子数的脂肪酸。

4. 如权利要求 1 所述的制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的方法,其还包括下列步骤:

第一,将脂肪酸与醇的所述酯化步骤中产生的粗脂肪酸烷基酯进行精炼,所述精炼是通过将所述粗脂肪酸烷基酯加载至蒸馏柱,然后通过 0.1torr 至 150torr 的真空条件下保持蒸馏柱下部的温度为 150℃至 250℃,从所述粗脂肪酸烷基酯中蒸馏低沸点的杂质,从而除去进料量的 1%至 10%重量比的杂质;以及

第二,通过将第一步精炼的脂肪酸烷基酯加载至蒸馏柱,在 0.1torr 至 150torr 的真空条件下保持蒸馏柱下部温度为 200℃至 300℃来精炼第一步精炼的脂肪酸烷基酯,以通过蒸馏并除去进料量的 1%至 25%重量比的残余物而得到脂肪部分具有 14 至 24 个碳原子数的脂肪酸 RCOOH 烷基酯。

5. 如权利要求 1 所述的制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的方法,其中相对于所述脂肪酸原料的引入量,引入 0.5 倍至 5 倍重量的所述醇,所述酯化步骤的反应温度为 250℃至 320℃,并且所述酯化步骤的反应压力为大气压至 5bar。

6. 如权利要求 1 所述的制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的方法,其中将所述酯化反应中未反应的过量醇与所述酯化步骤中产生的水从反应器的上部抽出,并引入安装在所述反应器外部的醇回收部分,并通过蒸馏循环至所述反应器。

7. 制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的设备,所述设备包括:

第一反应器,用于在 200℃至 350℃的温度和大气压至 10bar 的压力而不引入催化剂下进行脂肪酸原料与醇的酯化反应,并用于将总脂肪酸的 80%至 90%转化为脂肪酸烷基酯;以及

第二反应器,用于将所述第一反应器中未转化的剩余脂肪酸转化为脂肪酸烷基酯,

其中所述脂肪酸原料选自脂肪部分 R 碳原子数为 14 至 24 的纯脂肪酸 RCOOH、包含 65%至 95%的脂肪部分 R 碳原子数为 14 至 24 的脂肪酸 RCOOH 的脂肪酸馏出液、或者所述纯脂肪酸 RCOOH 和所述脂肪酸馏出液的混合物,并且在所述酯化反应中产生的水随过量的醇被连续地除去。

8. 如权利要求 7 所述的制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的设备,其中所述第二反应器包括:反应器本体;以及至少一个将所述反应器本体内部分为两个或多个分隔室的分隔壁,并且所述分隔壁的上部是开放的,以便反应物溢出所述分隔壁。

9. 如权利要求 7 所述的制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的设备,其中所述第二反应器包括:反应器本体;以及至少一个将所述反应器本体内部分为两个或多个分隔室的分隔壁,所述第二反应器中的所述分隔室呈垂直堆积形式,并且在所述分隔壁上安装有液体导向通道和气体导向通道。

10. 如权利要求 9 所述的制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的设备,其中所述分隔室包括第一分隔室和位于所述第一分隔室下方的第二分隔室,所述液体导向通道和所述气体导向通道穿透所述分隔壁,所述液体导向通道的一端位于对应于所述第一分隔室中反应物表面的高度,所述液体导向通道的另一端位于高于所述第二分隔室中反应物表面的高度,所述气体导向通道的一端位于高于所述第一分隔室中反应物表面的高度,所述气体导向通道的另一端位于高于所述第二分隔室中反应物表面的高度。

11. 制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的设备,所述设备包括:

具有至少一个反应器的反应部分,用于在 200°C 至 350°C 的温度和大气压至 10bar 的压力而不引入催化剂下使脂肪酸原料与醇反应以产生粗脂肪酸烷基酯;

第一精炼部分,用于通过蒸馏从所述脂肪酸烷基酯中除去低沸点的杂质,以产生初步精炼的脂肪酸烷基酯;以及

第二精炼部分,用于蒸馏所述初步精炼的脂肪酸烷基酯以得到脂肪酸烷基酯,并除去残余物,

其中在所述反应部分上方连接醇回收部分,用于循环过量的醇和除去所述反应部分中生成的水,并且

其中所述脂肪酸原料选自脂肪部分 R 碳原子数为 14 至 24 的纯脂肪酸 RCOOH、包含 65% 至 95% 的脂肪部分 R 碳原子数为 14 至 24 的脂肪酸 RCOOH 的脂肪酸馏出液、或者所述纯脂肪酸 RCOOH 和所述脂肪酸馏出液的混合物,并且在酯化反应中产生的水随过量的醇被连续地除去。

12. 如权利要求 11 所述的制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的设备,其中所述反应器是装有搅拌器的连续搅拌釜式反应器,或是装有挡板的活塞流反应器。

使用脂肪酸制备脂肪酸烷基酯的方法和设备

技术领域

[0001] 本发明涉及使用脂肪酸制备脂肪酸烷基酯的方法和设备,更具体地涉及通过使用脂肪酸,尤其是脂肪酸馏出液在不引入催化剂的条件下,与醇反应而制备用于生物柴油的脂肪酸烷基酯的方法和设备。所述方法不需要用于除去催化剂和甘油的纯化过程,并且具有脂肪酸的高转化率。

背景技术

[0002] 在各种源于天然矿物油的燃料中,柴油具有例如良好的燃烧效率、低成本、低二氧化碳排放的优点。另一方面,问题是柴油的燃烧产生大量的空气污染,尤其是颗粒物。为了解决该问题,在具有与柴油类似的物理性质的、经济上优选的并且能够防止空气污染的替代燃料方面进行了很多研究。生物柴油具有与柴油相似的物理性质,显著降低空气污染,并且是可自然再生的能源。通常,通过诸如菜籽油,大豆油,葵花籽油,棕榈油等的植物油、动物脂肪、废弃的烹饪油等与醇在酸催化剂或碱催化剂的存在下进行酯交换反应生产生物柴油。在生物柴油的生产过程中,产生约为生物柴油总量 10% 重量比的甘油副产物。最近,由于生物柴油工厂的建设很迅速并且是全球发展的,可以预期甘油的供给过度。

[0003] 另一方面,油和脂肪中通常含有游离脂肪酸,这些脂肪酸以与脂肪酸甘油三酯混合的形式存在。在油和脂肪的精炼过程中,游离的脂肪酸作为副产物被分离出来。已知几种由被分离的游离脂肪酸制备脂肪酸烷基酯的方法。欧洲专利公开第 127104A 号、欧洲专利公开第 No. 184740A 号和美国专利第 4,164,506 号等中公开了游离脂肪酸酯化反应的方法。在这些方法中,酯化反应是通过将脂肪酸和脂肪酸甘油三酯的混合物与甲醇在硫酸或磺酸催化剂的存在下于 65°C 加热而完成的。欧洲专利公开第 708813A 号公开了增加由油和脂肪制备脂肪酸烷基酯的产量的方法。在该方法中,从酯交换反应产物甘油相中分离出游离脂肪酸,然后将此分离出的游离脂肪酸酯化。在该方法中,通过甘油相的中和而得到游离脂肪酸,然后将得到的游离脂肪酸在强硫酸催化剂的存在下于 85°C 反应 2 小时,从而游离脂肪酸的量由 50% 降到 12%。另外,还公开了提高脂肪酸酯化反应效率的方法(韩国专利未审查公开第 2004-0101446 号,国际公开第 W02003/087278 号),其利用机械设备或超声波在反应器中产生动态扰动。在该方法中,使用硫酸或离子交换树脂作为催化剂,在高压和高温下使脂肪酸和 / 或含脂肪酸的油和脂肪与醇反应而进行酯化反应。此外,韩国专利未审查公开第 2004-87625 号公开使用固体酸催化剂从废弃的烹饪油中除去游离脂肪酸的方法。上述方法普遍使用酸催化剂,例如硫酸等。如果反应后不将这些酸完全除去,则会降低生物柴油的品质。因此,对酸催化剂进行中和、过滤、洗涤和净化等复杂处理是必不可少的。并且,固体酸催化剂的寿命并不长,并且对其进行再生的成本是非常昂贵的。此外,在上述常规方法中,由于脂肪酸的酯化反应是在低温下进行的,反应过程中产生的水不能有效的排出反应体系。因此,由脂肪酸到脂肪酸烷基酯的转化率较低,并且所得到脂肪酸烷基酯的物理性质也不适合生物柴油。

[0004] 发明公开

[0005] 技术问题

[0006] 因此,本发明的目的是提供制备适用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的方法。

[0007] 本发明的另一目的是提供在不使用催化剂的条件下,将脂肪酸在高温范围用醇进行酯化反应而制备脂肪酸烷基酯的方法,该方法不同于通过在催化剂存在下将植物油或动物脂肪与醇进行酯交换反应而制备脂肪酸烷基酯和甘油的常规方法。

[0008] 本发明的另一目的是提供方便经济的、通过使用脂肪酸馏出液作为原料制备脂肪酸烷基酯而不产生甘油的方法,所述脂肪酸馏出液作为副产物产生于植物油精炼过程中。

[0009] 本发明的另一目的是提供一种可以有效进行脂肪酸烷基酯制备的设备

[0010] 技术方案

[0011] 为了达到这些目的和其它目的,本发明提供了制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的方法,所述方法包括在 200℃至 350℃的温度和大气压至 10bar 的压力下,使脂肪酸原料与醇进行酯化反应的步骤。本发明还提供了用于在 200℃至 350℃的温度和大气压至 10bar 的压力下制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的设备,所述设备包括第一反应器,用于使脂肪酸原料与醇进行酯化反应,其中总脂肪酸的 80%至 90%转化为脂肪酸烷基酯;以及第二反应器,用于将第一反应器中未发生转化的剩余脂肪酸转化为脂肪酸烷基酯。本发明还提供了制备用于生物柴油燃料的脂肪酸烷基酯的设备,所述设备包括:包含至少一个反应器的反应部分,用于使脂肪酸原料与醇反应生成粗脂肪酸烷基酯;第一精炼部分,用于通过蒸馏从脂肪酸烷基酯中除去低沸点的杂质以产生初步精炼的脂肪酸烷基酯;第二精炼部分,用于将初步精炼的脂肪酸烷基酯蒸馏以得到脂肪酸烷基酯,并除去残余物,其中在反应部分顶部连接有醇回收部分,用于循环过量的醇和除去反应部分产生的水。

[0012] 参考下文的详细描述和附图可以更好地理解本发明及其伴随的优点。

[0013] 图 1 显示了根据本发明的实施方案制备脂肪酸烷基酯的设备的整体配置。如图 1 所示,将脂肪酸原料 (1, 以下如果有必要简称为“脂肪酸”) 和醇 (2) 引入反应部分 (10), 然后在恒温恒压下进行酯化反应。将经过酯化反应中产生的粗脂肪酸烷基酯 (4) 转移到第一精炼部分 (20), 并且能够通过蒸馏经过第一精炼部分 (20) 的蒸馏柱顶部除去低沸点的杂质 (5)。将初步精炼的脂肪酸烷基酯 (6) 转移到第二精炼部分 (30), 并蒸馏以在第二精炼部分 (30) 中留下残余物 (残余物杂质, 8), 并经第二精炼部分 (30) 的蒸馏柱的顶部抽出或排出二次精炼的脂肪酸烷基酯 (7)。另一方面, 反应部分 (10) 连接有醇回收部分 (40), 以便将反应部分 (10) 中生成的水和反应部分 (10) 中未反应的过量的醇的混合物 (醇 / 水, 3) 引入醇回收部分 (40)。在醇回收部分 (40) 中, 将醇 (2) 蒸馏后循环进入反应部分 (10), 水 (9) 被转移到废水处理厂。

[0014] 本发明中, 作为用于制备脂肪酸烷基酯 (7) 的脂肪酸原料 (1), 能够使用脂肪部分 (R) 碳原子数为 14 至 24 的纯脂肪酸 (RCOOH)。然而, 优选使用脂肪酸馏出液作为原料。脂肪酸馏出液是精炼天然植物油以得到精练植物油的过程中作为副产物产出的, 天然植物油源于一些蔬菜如油菜籽, 大豆, 向日葵, 棕榈等, 经过精炼得到精练的植物油如菜籽油, 大豆油, 葵花籽油, 棕榈油等。根据需要, 能够使用纯脂肪酸与脂肪酸馏出液的混合物。脂肪酸馏出液通常包含 65%至 95%, 优选 80%至 85%的脂肪部分 (R) 碳原子数为 14 至 24 的脂肪酸。脂肪酸馏出液的剩余成分包括为 β 胡萝卜素、脂肪部分 (R) 碳原子数为少于 14 或多于 24 的脂肪酸等。在制备本发明的脂肪酸烷基酯的方法中, 使用脂肪酸馏出液作为原料

具有经济优势。作为本发明的醇,能够使用具有 1 至 10 个碳原子的单价醇类,优选具有 1 至 4 个碳原子的单价醇如甲醇,乙醇,丙醇等,并且更优选甲醇。

[0015] 本发明中的酯化反应可以经过一步或两步进行。在一步酯化反应中,反应部分 (10) 由一个反应器和一个蒸馏柱构成。在两步酯化反应中,反应部分 (10) 可由两个反应器和一个蒸馏柱构成,其中通常使用一个蒸馏柱,或是能够如图 2 所示每一步反应均使用一个反应器和一个蒸馏柱。并且,反应器和蒸馏柱可以是不分离,而能够是整体的,其中整体设备的下部作为反应器,整体设备的上部作为蒸馏柱。在这种情况下,能够在上部的蒸馏柱和下部的反应器之间安装一个密封盘以防止水从上部落入下部。本发明的酯化反应能够以间歇过程或连续过程进行,并如前所述经过一步或两步进行。在连续过程中,如果保留(停留)时间充分,一步反应能够提供足够高的转化率,但优选进行两步反应。对于间歇过程的情况,如果第一步转化率不够,则可以通过在改进的反应条件下进行第二步反应来提高转化率。

[0016] 图 2 显示图 1 中的反应部分 (10) 的实施方案,该反应部分由两个反应器 (11,12) 和两个蒸馏柱 (13,14) 组成。参考图 2,通过第一反应器 (11) 中的反应得到的产物 (4a) 被与醇 (2) 一起引入第二反应器 (12),用于第二反应器 (12) 中的反应。作为第二反应器 (12) 中的第二反应产物的粗脂肪酸烷基酯 (4) 被转移到图 1 中的精炼部分 (20,30)。每一反应器 (11,12) 中生成的水和未反应的过量醇的混合物 (3a) 被分别抽到蒸馏柱 (13,14) 中。混合物 (3a) 在蒸馏柱 (13,14) 中被分离,以便将纯的醇或醇/水共沸混合物 (3b) 经过蒸馏柱 (13,14) 的上部抽出,并将水浓度较高的含有醇和水的混合物 (3) 则通过蒸馏柱 (13,14) 的下部抽出。这里,从蒸馏柱 (13,14) 的上部得到的纯的醇或醇/水的共沸混合物 (3b) 能够作为被引入反应部分 (10) 的醇进行再利用。而水浓度高的醇/水混合物 (3) 被转移至图 1 中的醇回收部分 (40)。

[0017] 以下将详细描述本发明的脂肪酸烷基酯的制备条件。本发明的酯化反应不引入催化剂。本发明的酯化反应在高温下进行。因此能够得到高反应速率和由脂肪酸转化为脂肪酸烷基酯的高转化率。本发明的酯化反应温度为 200℃至 350℃,优选为 250℃至 320℃。本发明的酯化反应的压力为大气压至 10bar,优选为大气压至 5bar。本发明的酯化反应可以通过间歇过程或连续过程进行。在间歇过程的情况下,可保持大气压至 10bar 的恒定压力下进行酯化反应。或者,在 3bar 至 10bar 的较高压力下进行初始酯化反应以增加反应速率,然后在大气压至 3bar 的较低压力下进行后面的酯化反应,以从反应物中除去生成的水,从而提高反应的转化率。对于连续过程的情况,所有反应过程的压力均可保持在大气压至 10bar 的恒定压力,或者将两步反应的第一反应器保持在 3bar 至 10bar 的压力,并且将两步反应的第二反应器保持在大气压至 3bar 的压力。如果反应温度和反应压力偏离上述范围,则会降低反应速率和脂肪酸的转化率或可能发生反向的副反应。

[0018] 由于常规的使用催化剂的脂肪酸酯化反应在低于 100℃的低温下进行,并且酯化反应过程中生成的水不能从反应体系中除去,因此该酯化反应不能超越反应平衡而进行。然而本发明的酯化反应在 200℃至 350℃的高温下进行,所以酯化反应过程中生成的水可以随过量的醇被连续地从反应体系中除去。因此,本发明的酯化反应可超越反应平衡,使得脂肪酸的转化率极好,接近完全反应。特别是,为了使用脂肪酸烷基酯作为生物柴油,脂肪酸烷基酯的总酸值 (mg KOH/g) 应低于预定值。然而,如果存在未反应的脂肪酸成分,则产

生的脂肪酸烷基酯的总酸值 (mgKOH/g) 变高, 并且脂肪酸烷基酯不能满足生物柴油的质量标准。由于未反应的脂肪酸与脂肪酸甲酯具有相似的沸点, 因此很难通过蒸馏将未反应的脂肪酸分离。因此, 应该通过完全的酯化反应防止未反应的脂肪酸。本发明制备脂肪酸烷基酯的方法显示, 由脂肪酸转化为脂肪酸烷基酯的转化率高于 99.7%, 这满足生物柴油的总酸值质量标准。另一方面, 对于使用催化剂的制备脂肪酸烷基酯的常规方法来说, 很难将脂肪酸的转化率提高至 99.7% 以上。

[0019] 在连续过程中, 相对于脂肪酸的引入量, 引入约 0.5 倍至 5 倍重量, 优选 1 倍至 3 倍重量的醇。整个反应过程的保留时间为 1 小时至 10 小时, 优选 3 小时至 5 小时。如果醇的引入量偏离上述范围, 则能够降低反应速率和反应收率, 不符合经济要求。在间歇过程中, 首先将脂肪酸和醇引入反应器, 其中相对于脂肪酸的量, 醇的量为 0.1 倍至 3 倍的重量。当反应器的温度和压力达到预定的温度和压力时, 将用于引发主要反应的醇引入该反应器。在这种情况下, 相对于脂肪酸的量, 在整个反应过程中引入醇的总量为 0.5 倍至 5 倍重量, 优选为 1 倍至 3 倍重量。反应时间为 1 小时至 10 小时, 优选为 3 小时至 5 小时。同样, 在连续过程或间歇过程的后面 (下半部分) 阶段的反应中, 如果醇的引入量相对于其最初引入量增加 1 倍至 3 倍, 优选为 1.5 倍至 3 倍, 则能够进一步提高反应转化率。

[0020] 本发明中代表性的酯化反应器包括装有搅拌器的连续搅拌釜式反应器 (CSTR 型)、装有挡板以提供足够保留时间的活塞流反应器等。在优选的反应器中, 在该反应器中安装至少一个分隔壁将反应器内部分成若干分隔室。反应物连续溢出分隔壁以被连续转移到邻近的分隔壁, 以提供足够的保留时间。

[0021] 图 3 和图 4 显示了本发明的优选实施方案, 其能够被用作根据本发明制备脂肪酸烷基酯的设备。如图 3 所示, 本发明的酯化反应器包括第一反应器 (30), 用于将 80% 至 90% 的总脂肪酸转化为脂肪酸烷基酯; 以及第二反应器 (40), 用于将第一反应器 (30) 中未转化的剩余脂肪酸转化为脂肪酸烷基酯。将原料脂肪酸 (1) 和醇 (2) 引入第一反应器 (30) 以进行第一反应。将第一反应的产物 (4a) 经第一反应器 (30) 的下部抽出, 并且将含有第一反应中生成的水和第一反应中未反应的过量醇的混合物 (3a) 经第一反应器 (30) 的上部以气相抽出。第二反应器 (40) 包括反应器本体 (42) 和至少一个分隔壁 (46a, 46b)。分隔壁 (46a, 46b) 将反应器 (40) 内部分为两个或多个分隔室 (44a, 44b, 44c), 其中分隔壁 (46a, 46b) 的上部开放因此反应物可经过分隔壁 (46a, 46b) 溢出。第二反应器 (40) 的分隔的分隔壁 (44a, 44b, 44c) 能够形成在同一平面上, 并且邻近的分隔壁 (44a, 44b, 44c) 经分隔壁 (46a, 46b) 的上部以可流动液体的方式彼此相连。因此, 当第一反应的产物 (4a) 和醇 (2) 被引入第一分隔室 (44a) 时, 它们在第一分隔室 (44a) 中充分反应。随着产物 (4a) 引入量的增加, 产物 (4a) 经第一分隔壁 (46a) 流入第二分隔室 (44b)。在第二分隔室 (44b) 中, 产物 (4a) 与醇 (2) 再次发生反应, 然后经第二分隔壁 (46b) 溢出至第三分隔室 (44c)。在第三分隔室 (44c) 中, 产物 (4a) 与醇 (2) 再次反应并转化为粗脂肪酸烷基酯 (4)。然后将粗脂肪酸烷基酯 (4) 从第二反应器 (40) 抽出。此时将含有反应过程中生成的水和醇的混合物 (3a) 经第二反应器 (40) 的上部抽出。另外, 用于搅拌反应物的搅拌器 (38, 48) 可安装在第一反应器 (30) 中和第二反应器 (40) 的分隔壁 (44a, 44b, 44c) 中。

[0022] 图 4 中所示的酯化反应器包括第一反应器 (30), 用于将 80% 至 90% 的脂肪酸转化为脂肪酸烷基酯; 以及第二反应器 (50), 用于将第一反应器 (30) 中未转化的剩余脂肪酸转

化为脂肪酸烷基酯。第一反应器 (30) 具有与图 3 所述同样的结构。第二反应器 (50) 包括反应器本体 (52) 和至少一个分隔壁 (56a, 56b)。分隔壁 (56a, 56b) 将第二反应器 (50) 内部分为两个或多个分隔室 (54a, 54b, 54c)。第二反应器 (50) 中的分隔室 (54a, 54b, 54c) 呈垂直堆积形式, 并且所述分隔壁 (56a, 56b) 形成分隔室 (54a, 54b) 的底板。即第一分隔室 (54a) 与位于其下方的第二分隔室 (54b) 被第一分隔壁 (56a) 分隔。在第一分隔壁 (56a) 上安装有液体导向通道 (62) 和气体导向通道 (64)。液体导向通道 (62) 和气体导向通道 (64) 穿透第一分隔壁 (56a)。液体导向通道 (62) 的一端位于对应于第一分隔室 (54a) 中的反应物表面的高度, 并且液体导向通道 (62) 的另一端位于高于第二分隔室 (54b) 中反应物表面的高度。气体导向通道 (64) 的一端位于高于第一分隔室 (54a) 中反应物表面的高度, 并且气体导向通道 (64) 的另一端位于高于第二分隔室 (54b) 中反应物表面的高度。以上述方式在每个分隔壁 (56a, 56b) 上安装液体导向通道 (62) 和气体导向通道 (64)。这样, 垂直方向邻近的分隔室 (54a, 54b, 54c) 通过安装在分隔壁 (56a, 56b) 上的液体导向通道 (62) 和气体导向通道 (64) 而彼此连通。因此, 第一反应的产物 (4a) 和醇 (2) 被引入第一分隔室 (54a), 并在第一分隔室 (54a) 中充分反应。随着产物 (4a) 引入量的增加, 第一分隔室 (54a) 的产物经液体导向通道 (62) 溢出至第二分隔室 (54b) 与引入到第二分隔室 (54b) 中醇 (2) 反应, 并再次通过第二分隔壁 (56b) 上安装的液体导向通道 (62) 溢出至第三分隔室 (54c)。在第三分隔室 (54c) 中, 第二分隔室 (54b) 的产物与醇 (2) 反应并转化为粗脂肪酸烷基酯 (4)。将粗脂肪酸烷基酯 (4) 从第二反应器 (50) 中抽出。此时, 含有反应过程中生成的水和过量醇的混合物 (3a) 经气体导向通道 (64) 顺序移动到分隔室 (54b, 54a) 的上部, 并最终通过第一分隔室 (54a) 的上部从第二反应器 (50) 中抽出。

[0023] 如上所述, 在本发明中, 在第一反应器 (30) 中有 80% 至 90% 的总脂肪酸转化为脂肪酸烷基酯, 并且在第二反应器 (40, 50) 中随着顺序通过第二反应器 (40, 50) 的邻近分隔室, 剩余的未转化脂肪酸转化为脂肪酸烷基酯。因此, 能够延长脂肪酸的保留时间, 并且能够提高脂肪酸到脂肪酸烷基酯的转化率。

[0024] 通过本发明的酯化反应得到的粗脂肪酸烷基酯 (4) 的大部分为脂肪酸烷基酯。然而要使本发明的脂肪酸烷基酯用作工业燃料或生物柴油燃料, 应从粗脂肪酸烷基酯 (4) 中除去低分子量脂肪酸烷基酯、高分子量脂肪酸烷基酯、残余物等。尤其对于脂肪酸烷基酯, 为满足生物柴油的质量标准, 应除去脂肪部分具有少于 14 个或多于 24 个碳原子数的脂肪酸烷基酯及其它低分子量杂质。因此, 在本发明中通过两步蒸馏方法精炼粗脂肪酸烷基酯 (4)。参考图 1, 在本发明的第一精炼部分 (20) 中, 通过在 0.1torr 至 150torr, 优选为 0.1torr 至 40torr 的真空条件下保持蒸馏柱下部温度为 150℃ 至 250℃, 优选为 180℃ 至 220℃, 而除去引入量 (进料量) 的 1% 至 10% 重量比, 优选为 2% 至 5% 重量比。当通过蒸馏柱上部除去的量低于进料量的 1% 重量比时, 不能充分除去低沸点杂质。当通过蒸馏柱上部除去的量高于进料量的 10% 重量比时, 会降低蒸馏产量。在这种情况下, 通过蒸馏柱上部除去的大部分低沸点杂质为低分子量脂肪酸烷基酯。于是不需附加处理, 可将被除去的杂质直接用作锅炉等的燃料。在本发明的第二精炼部分 (30) 中, 留下引入进料量的 1% 至 25% 重量比的杂质, 将其从蒸馏柱的下部除去, 并通过在 0.1torr 至 150torr, 优选为 0.1torr 至 40torr 的真空条件下保持蒸馏柱下部温度为 200℃ 至 300℃, 优选为 220℃ 至 280℃, 而将经精炼的高纯度的脂肪酸烷基酯从蒸馏柱上部抽出。被除去的杂质 (残余物) 的量能够

根据脂肪酸原料的组成而变化。然而,当蒸馏柱下部的剩余量低于进料量的 1% 重量比时,能够降低脂肪酸烷基酯的纯度。当蒸馏柱下部的剩余量超过进料量的 25% 重量比时,可降低蒸馏产量。这里的大部分剩余杂质为脂肪部分具有超过 24 个碳原子数的脂肪酸烷基酯。因此剩余杂质可以被用作锅炉等的燃料。通过上述方法精炼的脂肪酸烷基酯,尤其是脂肪酸甲酯,满足本国及包括美国、欧洲在内的主要外国家对生物柴油的所有质量标准。所以,本发明的脂肪酸烷基酯可以直接用作生物柴油。

[0025] 另一方面,将本发明的酯化反应中生成的水与酯化反应中未反应的过量醇从反应部分 (10) 中抽出,并在醇回收部分 (40) 中分离该混合物。分离后,水被转移至废水处理厂,醇被循环到反应部分 (10) 中被再次利用。醇回收部分 (40) 包括蒸馏柱及其辅助设备。根据醇的沸点控制醇回收部分 (40) 中蒸馏柱下部的温度以蒸馏醇。蒸馏及再利用的醇能够包含 0% 至 10%, 尤其是 0.001% 至 10% 的水。若醇中水的含量超过 10%, 可降低反应部分 (10) 中的酯化速率。另外,在使用甲醇的情况下,仅通过使用单一蒸馏柱就能够以足够高的纯度精炼甲醇,并将其循环到反应部分 (10)。若使用至少具有两个碳原子的醇如乙醇的情况下,将从醇回收部分 (40) 的蒸馏柱抽出的醇 / 水共沸混合物物,进行脱水处理以除去其中的水,然后将去水后的醇循环至反应部分 (10)。

[0026] 以下为更好的理解本发明提供了优选的实施例。然而本发明并不仅限于下列实施例。

[0027] 实施例 1:脂肪酸甲酯的制备 (连续过程)

[0028] 使用图 3 中的反应器通过两步反应进行酯化反应。首先,将第一反应器控制在 300℃ 的温度和 3bar 的压力。将 1kg 通过蒸馏天然棕榈油得到的脂肪酸馏出液和 1kg 甲醇引入反应器中并反应 2 小时。然后将第二反应器的温度保持与第一反应器的相同,将压力降到大气压,在第二反应器中进行反应 2 小时。对于第二反应器中的反应,将 2kg 甲醇 (首次进 料量的两倍) 分成 3 份,将每一份引入每一分隔室 (44a, 44b, 44c) 中。将反应产物转移至第一精炼部分。在第一精炼部分中,蒸馏柱下部保持在 200℃ 和 20torr,并且通过从蒸馏柱上部蒸馏除去引入进料量的 3% 重量比的低沸点杂质。将初步精炼的产物转移至第二精炼部分。在第二精炼部分中,蒸馏柱下部保持在 250℃ 和 20torr,通过蒸馏得到引入进料量的 80% 重量比的脂肪酸甲酯。另一方面,将反应部分中生成的水和未反应的甲醇转移至醇回收部分,并且通过蒸馏回收甲醇,并且将回收的甲醇循环再利用。通过上述方法,脂肪酸甲酯的转化率为 99.7%。

[0029] 实施例 2:制备脂肪酸甲酯 (间歇过程)

[0030] 使用间歇反应器通过一步反应进行酯化反应。首先,将 1kg 脂肪酸馏出液和 0.5kg 甲醇引入反应器。将反应器控制在 300℃ 的温度和 3bar 的压力,然后向反应器中再加入 1kg 甲醇,并且进行反应 2 小时。然后,将反应器的压力降到大气压,同时再加入 2kg 甲醇 (首次进料量的两倍) 继续进行反应 1 小时。将反应产物按实施例 1 的方法和条件进行精炼,并且得到第二精炼步骤进料量的 90% 重量比的脂肪酸甲酯。另一方面,按实施例 1 的方法回收和再利用未反应的过量甲醇,并除去生成的水。通过上述方法,脂肪酸甲酯的转化率为 99.8%。

[0031] 有益效果

[0032] 如上所述,在根据本发明制备脂肪酸烷基酯的方法中,脂肪酸和醇在高温高压无

催化剂的条件下反应。因此,不需要为除去催化剂而进行的中和,过滤,洗涤和净化过程。在本发明中,仅通过两步蒸馏处理就可得到高纯度的脂肪酸烷基酯,并且因此简化了制备脂肪酸烷基酯的总过程,并且降低了用于处理设备和其操作的费用。另外,由于使用无价值的脂肪酸馏出液和 / 或便宜的脂肪酸作为原料,本发明具有经济优势。本发明中没有产生副产物如甘油,并且能够回收和再利用过量的醇。根据本发明制备脂肪酸烷基酯的方法能够被应用于工业规模及小规模的生产设备。根据本发明制备的脂肪酸甲酯能够不经过另外的处理直接用作 生物柴油。

[0033] 附图简述

[0034] 图 1 是显示根据本发明的实施方案制备脂肪酸烷基酯的设备的全部配置的图。

[0035] 图 2 是显示图 1 中反应部分的实施方案的图。

[0036] 图 3 和图 4 是显示能够被用于根据本发明制备脂肪酸烷基酯的设备的反应器的实施方案的图。

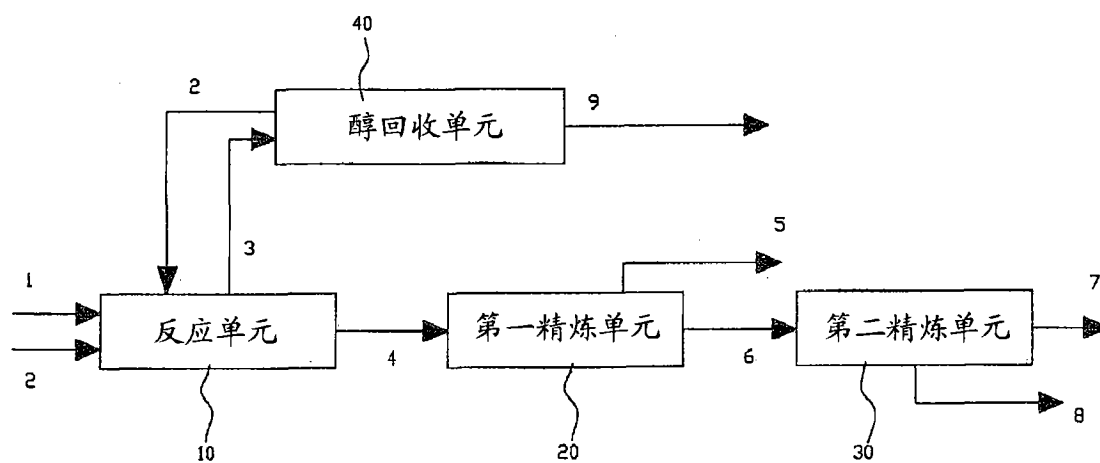


图 1

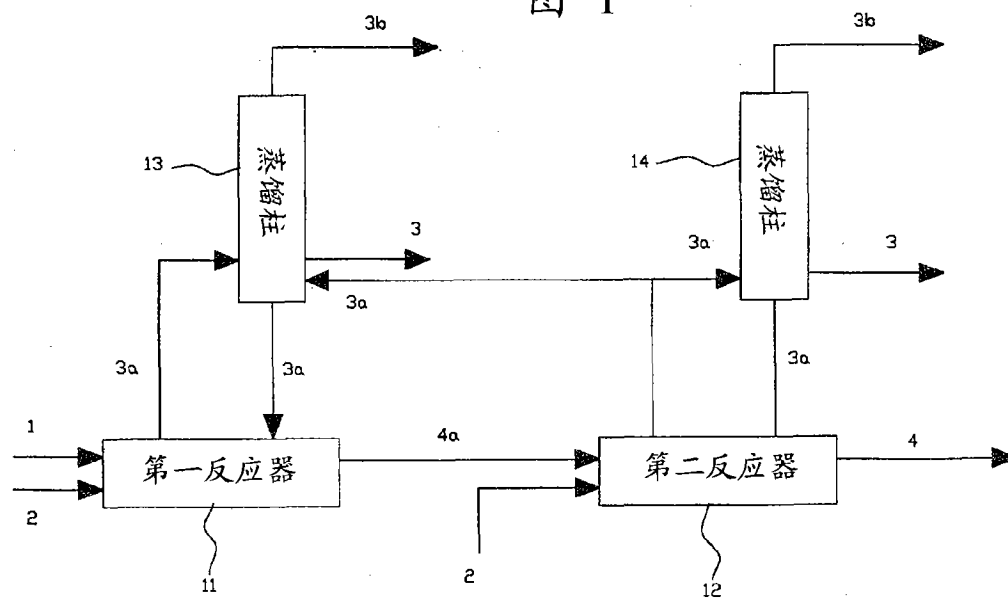


图 2

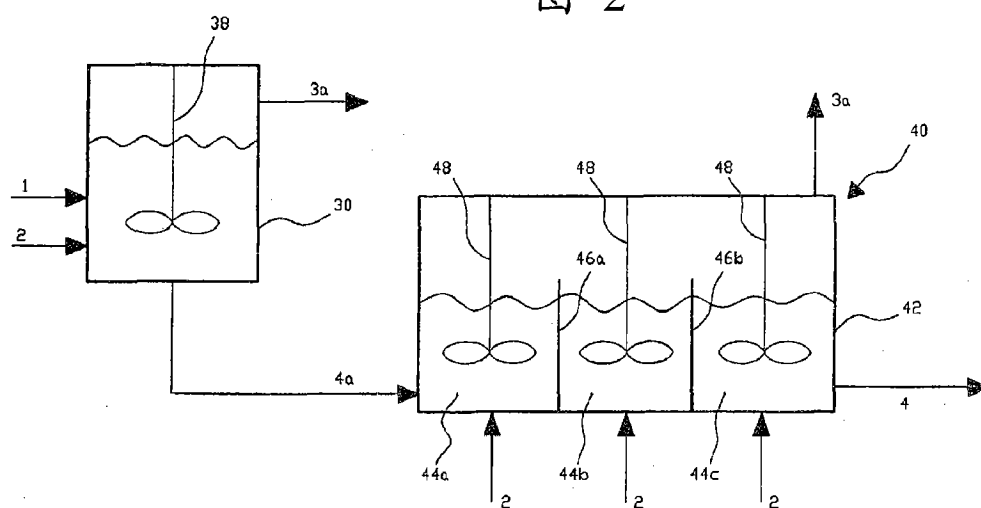


图 3

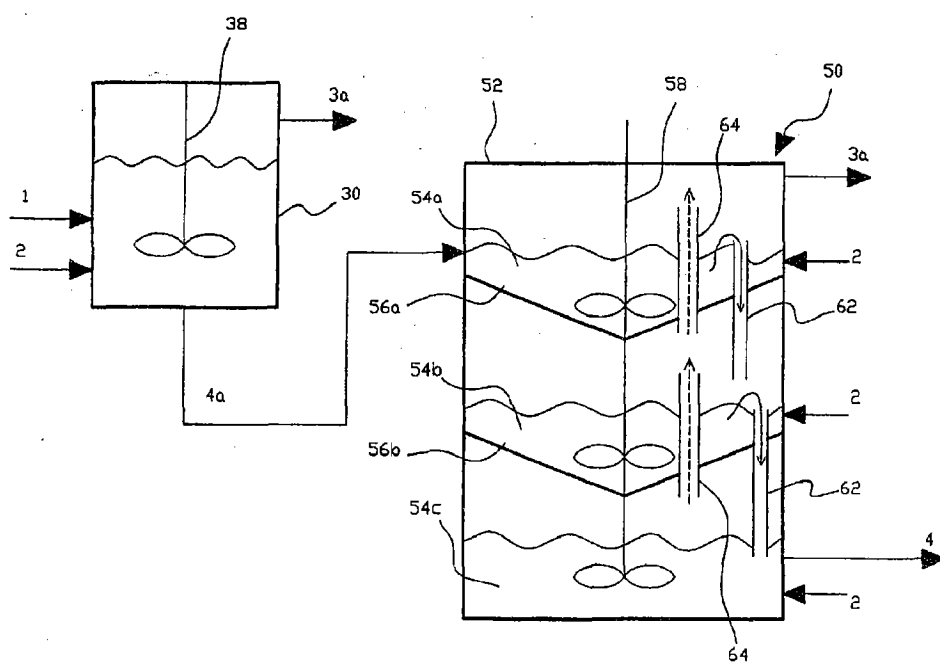


图 4