



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106929162 B

(45)授权公告日 2020.09.15

(21)申请号 201710201592.7

C11B 13/00(2006.01)

(22)申请日 2017.03.30

C10L 1/02(2006.01)

B01J 19/18(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106929162 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 迈安德集团有限公司

地址 225127 江苏省扬州市邗江区扬州高新区吉安南路199号1

(72)发明人 张建朱 梁椿松 王波 孙明奎
荣臻

(74)专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任
公司 32102

代理人 任利国

(51)Int.Cl.

C11C 3/04(2006.01)

C11C 3/06(2006.01)

C11C 3/10(2006.01)

C11B 3/12(2006.01)

C11B 3/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101451071 A,2009.06.10

CN 204395960 U,2015.06.17

CN 105779139 A,2016.07.20

CN 101368107 A,2009.02.18

CN 103468413 A,2013.12.25

CN 106478708 A,2017.03.08

CN 104087412 A,2014.10.08

CN 103031215 A,2013.04.10

Zi-Zhe Cai et al.A two-step biodiesel
production process from waste cooking oil
via recycling crude glycerol
esterification catalyzed by alkali
catalyst.《Fuel Processing Technology》
.2015,第137卷

审查员 孔倩

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

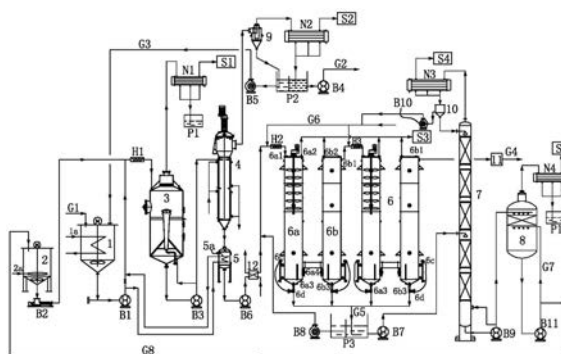
(54)发明名称

一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺

(57)摘要

本发明涉及一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,废弃油脂被加热后由原料油泵送往静态混合器一,含皂粗甘油被加热后由粗甘油添加泵送往静态混合器一,原料油与粗甘油通过静态混合器一充分混合后进入预酯化反应塔进行预酯化反应,粗甘油在皂催化作用下,与原料油中的游离脂肪酸反应生成甘油酯,使原料油的酸价降低。预酯化反应得到的甘油酯进入薄膜蒸发器中进行蒸馏,气相物质进入汽液分离器分离,从汽液分离器顶部排出的甘油蒸汽经冷凝后得到96wt以上的甘油。从薄膜蒸发器底部排出的中性油降温后,加入氢氧化钠及甲醇,混合后进行酯交换反应得到含醇甲酯,含醇甲酯经脱醇得到生物柴油。该工艺可减少腐蚀,更环保、节能且降

低生产成本。



1. 一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,包括如下步骤:脱除杂质及水分后的废弃油脂进入原料油调质罐,被加热后由原料油泵送往静态混合器一,其特征在于:含皂粗甘油进入粗甘油暂存罐,被加热后由粗甘油添加泵送往静态混合器一,原料油与粗甘油通过静态混合器一充分混合后进入预酯化反应塔进行预酯化反应,粗甘油在皂催化作用下,与原料油中的游离脂肪酸反应生成甘油酯,使原料油的酸价降低;预酯化反应塔内的温度为 $185 \pm 5^{\circ}\text{C}$,表压为 -0.06MPa ,预酯化反应时间为3小时以上;所述预酯化反应过程中,沸点低于甘油的水分和小分子杂质从所述预酯化反应塔的气相出口排出;预酯化反应得到的甘油酯进入薄膜蒸发器中进行蒸馏,薄膜蒸发器内的蒸发温度为 $200 \pm 5^{\circ}\text{C}$,表压为 -0.095MPa ;薄膜蒸发器蒸发出的气相物质进入汽液分离器分离,从汽液分离器顶部排出的甘油蒸汽经甘油冷凝器冷凝后得到质量分数为96%以上的甘油。

2. 根据权利要求1所述的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,其特征在于:从汽液分离器底部排出的浮油回到原料油调质罐中继续参与循环。

3. 根据权利要求1所述的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,其特征在于:从所述薄膜蒸发器底部排出的中性油降温后,加入氢氧化钠及甲醇,经静态混合器二混合后共同进入酯交换反应装置进行酯交换反应得到含醇甲酯,含醇甲酯经脱醇得到生物柴油。

4. 根据权利要求3所述的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,其特征在于:从所述薄膜蒸发器底部排出的中性油先与原料油调质罐排出的原料油通过换热器进行间接换热,再由水冷却器将中性油的油温调节至酯交换反应所需的温度。

5. 根据权利要求3所述的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,其特征在于:所述酯交换反应装置底部排出的酯交换副产品包括含甲醇的粗甘油和少量甲酯,进入隔油槽静置分层后,从上层溢出的甲酯回到酯交换反应装置循环,隔油槽下部含甲醇的粗甘油被送入甲醇精馏塔的中部入口,甲醇蒸汽从甲醇精馏塔的顶部被抽出,经甲醇冷凝器冷凝成为液态,进入甲醇暂存罐,甲醇暂存罐回收的甲醇一部分进入甲醇精馏塔顶部的回流口,另一部分回到所述酯交换反应装置中循环,粗甘油从甲醇精馏塔的底部排出。

6. 根据权利要求5所述的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,其特征在于:从甲醇精馏塔底部排出的粗甘油进入甘油干燥塔循环干燥,彻底脱水的粗甘油被泵回到粗甘油暂存罐中,为预酯化反应提供含皂粗甘油。

7. 根据权利要求3所述的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,其特征在于:所述酯交换反应装置包括反应罐和分离罐,所述反应罐的下部通过连通管与分离罐的下部连通,在反应罐中搅拌桨叶的搅动下,反应生成的甲酯和溶有甲醇的甘油由于密度差在反应罐的沉降分离区进行初步分离,密度较大的甘油位于反应罐的底部,密度较小的甲酯位于上方从连通管进入分离罐的内腔,部分未彻底分离的甘油也进入分离罐的内腔继续进行分离,在分离罐中由于没有桨叶的扰动,甲酯和甘油能够得到很好地分离,在反应罐和分离罐的底部分别设有界面传感器与副产物出口气动阀连锁控制甘油相与甲酯相的界面,实现从两罐体的锥底连续排出反应生成的副产物,甲酯从分离罐的上部排出。

8. 根据权利要求7所述的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,其特征在于:所述酯交换反应装置设有两级,中性油与氢氧化钠及甲醇混合后,进入第一级酯交换反应,然后继续加入氢氧化钠及甲醇进行第二级酯交换反应。

9. 根据权利要求3所述的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,其特征在于:中性油

酯交换反应的温度为 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

10. 根据权利要求6所述的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,其特征在于:所述甲醇精馏塔的进料温度为 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔顶温度为 $65\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔底温度为 $105\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔顶回流比为1/3,塔底回流比为2/3;所述甘油干燥塔内的脱水温度为 $100\pm 5^{\circ}\text{C}$,表压为-0.095 MPa。

11. 根据权利要求8所述的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,其特征在于:所述反应罐和分离罐内腔的表压为-3~-5毫巴;第一级酯交换反应中甲醇添加量为中性油重量的15%、氢氧化钠添加量为中性油重量的0.3%,反应时间为30分钟;第二级酯交换反应中甲醇添加量为中性油重量的6%、氢氧化钠添加量为中性油重量的0.1%,反应时间为30分钟。

一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,属于油脂加工技术领域。

背景技术

[0002] 随着人们对不可再生能源日益减少及环境污染的日趋关注,废弃资源综合利用,开发新型环境友好的可再生燃料或高价值的工业原料已成为当今科学研究的热点课题之一。将废弃油脂转化为柴油的代用燃料有着可再生及可生物降解等优点,对减轻大气温室气体浓度、改善人类的生存环境、实现经济的可持续发展具有重要的意义。我国每年有着大量的废弃油脂,充分利用这类油脂具有很高的经济价值,又可以解决地沟油流向餐桌,威胁人们的饮食安全。但是由于这类油脂酸值高、杂质多、成分复杂,不宜直接用于制取生物柴油,必须先对其进行降酸除杂。

[0003] 现有的降酸工艺一:脱除原料油中的杂质、胶质、水分后,采用酸碱两步法制备生物柴油、加入硫酸催化(或其他固体酸),通入过量甲醇与原料中的游离脂肪酸进行预酯化反应,来降低原料的酸价并带走生成的水分促进反应向正方向进行,经预酯化充分反应后,加入氢氧化钠,甲醇,进行酯交换反应,反应完全后静置分离出副产物甘油,分离出甘油后,分别脱醇、水洗干燥、精馏得精制甲酯。

[0004] 现有的降酸工艺二:经预处理后的原料,采用物理脱酸的方法,脱除原料中的游离脂肪酸后,加入氢氧化钠,甲醇,进行酯交换反应,反应完全后脱醇,并静置分离出副产物甘油后,水洗干燥、精馏得精制甲酯。经脱酸生成的游离脂肪酸与甲醇在对苯磺酸(或其他催化剂)催化条件下生成脂肪酸甲酯。

[0005] 现有工艺中无论是降酸工艺一或降酸工艺二,都使用了酸,不可避免的造成了含酸废水的排放,对环境影响较大。

[0006] 采用酸碱两步法制备生物柴油方法,对设备材质要求高,对管道腐蚀严重,产生酸水造成环境污染,处理困难,采用固体催化剂成本高,催化效果不好。采用气相甲醇预酯化反应,甲醇蒸汽易跑冒滴漏,易造成损耗,甲醇蒸汽有毒、易燃、易泄漏,不利于操作人员的健康且对车间电器防爆等级要求高。甲醇气化过程中相变消耗能量,过量甲醇经冷凝后含水多需精馏,需消耗较高的能量,增大了精馏负荷且需要大量的蒸汽。

[0007] 采用物理方法脱出游离脂肪酸,能耗高;脱出的游离脂肪酸进行甲酯化反应时,甲醇消耗高,反应生成的脂肪酸甲酯的品质差;工艺相对复杂,设备初次投入的成本高。

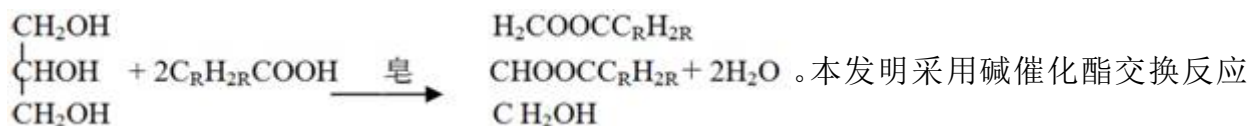
发明内容

[0008] 本发明的目的在于,克服现有技术中存在的问题,提供一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,可以减少对设备的腐蚀,减少酸水的产生、使工艺更环保、节能且降低生产成本。

[0009] 为解决以上技术问题,本发明的一种利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,包括如下步骤:脱除杂质及水分后的废弃油脂进入原料油调质罐,被加热后由原料油泵送往静态

混合器一,含皂粗甘油进入粗甘油暂存罐,被加热后由粗甘油添加泵送往静态混合器一,原料油与粗甘油通过静态混合器一充分混合后进入预酯化反应塔进行预酯化反应,粗甘油在皂催化作用下,与原料油中的游离脂肪酸反应生成甘油酯,使原料油的酸价降低。

[0010] 相对于现有技术,本发明取得了以下有益效果:在预酯化反应塔中,在无水的情况下,粗甘油在皂催化作用下,与原料油中的游离脂肪酸反应生成甘油酯,反应过程为:



生成的粗甘油代替甲醇与原料油中的游离脂肪酸反应,可以将酸价22的原料油降至2以下,满足下一步碱酯化交换的要求,可用于不同酸价范围的原料,可以节约甲醇消耗,减少蒸汽消耗,减少酸水排放,减少设备腐蚀;防止甲醇的跑冒滴漏、提高车间的安全性。粗甘油中的弱碱皂作为酯化反应的催化剂,不用另外添加催化剂;操作更安全可靠,经济效益更高。

[0011] 作为本发明的改进,所述预酯化反应过程中,沸点低于甘油的水分和小分子杂质从所述预酯化反应塔的气相出口排出。利用甘油的沸点高于水的沸点,预酯化反应塔内的温度和负压使得沸点低于甘油的水分和小分子杂质提前从预酯化反应塔顶部的气相出口排出,保证后续工段可以得到比较纯的甘油。

[0012] 作为本发明的进一步改进,预酯化反应得到的甘油酯进入薄膜蒸发器中进行蒸馏,薄膜蒸发器蒸发出的气相物质进入汽液分离器分离,从汽液分离器顶部排出的甘油蒸汽经甘油冷凝器冷凝后得到质量分数为96%以上的甘油。本发明在碱酯化交换前即可得到质量分数96%以上的甘油,可以作为本发明的产品直接出售,提高经济效益。

[0013] 作为本发明的进一步改进,从汽液分离器底部排出的浮油回到原料油调质罐中继续参与循环。本发明杜绝了浮油的排放,避免环境的污染及后续处理的成本,提高了本发明成品及半成品的得率。

[0014] 作为本发明的进一步改进,从所述薄膜蒸发器底部排出的中性油降温后,加入氢氧化钠及甲醇,经静态混合器二混合后共同进入酯交换反应装置进行酯交换反应得到含醇甲酯,含醇甲酯经脱醇得到生物柴油。降低酸价后的中性油降温至符合碱酯化交换的温度后,加入氢氧化钠作为催化剂,利用甲醇与中性油进入酯交换反应,脱醇后得到生物柴油,可以作为产品出售,使本发明具有很高的经济效益,生物柴油经蒸馏可以得到纯度更高的精甲酯和沥青,使废弃油脂可以得到高效益的转化利用,且生产过程中非常环保,无污染物的排放及腐蚀物质的产生。

[0015] 作为本发明的进一步改进,从所述薄膜蒸发器底部排出的中性油先与原料油调质罐排出的原料油通过换热器进行间接换热,再由水冷却器将中性油的油温调节至酯交换反应所需的温度。利用原料油对薄膜蒸发器排出的中性油进行冷却,使其符合酯交换反应装置所需的温度,实现了中性油的余热利用,减轻后道油温冷却的负荷,同时可以提高原料油的温度,达到节能增效的目的。

[0016] 作为本发明的进一步改进,所述酯交换反应装置底部排出的酯交换副产品包括含甲醇的粗甘油和少量甲酯,进入隔油槽静置分层后,从上层溢出的甲酯回到酯交换反应装置循环,隔油槽下部含甲醇的粗甘油被送入甲醇精馏塔的中部入口,甲醇蒸汽从甲醇精馏塔的顶部被抽出,经甲醇冷凝器冷凝成为液态,进入甲醇暂存罐,甲醇暂存罐回收的甲醇一

部分进入甲醇精馏塔顶部的回流口,另一部分回到所述酯交换反应装置中循环,粗甘油从甲醇精馏塔的底部排出。酯交换反应中难免有极少量的产品甲酯随副产品含甲醇的粗甘油排出,本发明利用密度差,将甲酯溢出并回到酯交换反应装置循环,重新参与反应,实现了闭式循环,避免了排出物的排放,确保所有反应生成的甲酯都得到回收,提高了产品的得率。利用甲醇与甘油的沸点差,通过甲醇精馏塔将粗甘油与甲醇分离开来,甲醇为前道的酯交换反应提供原料,得以全部回收利用。

[0017] 作为本发明的进一步改进,从甲醇精馏塔底部排出的粗甘油进入甘油干燥塔循环干燥,彻底脱水的粗甘油被泵回到粗甘油暂存罐中,为预酯化反应提供含皂粗甘油。本发明利用本系统产生的副产物为预酯化反应提供含皂粗甘油,实现了循环利用,使本发明实现了自身系统的连续循环运行,并产出较高纯度的甘油,大大提高了经济效益和环境效益。

[0018] 作为本发明的进一步改进,所述酯交换反应装置包括反应罐和分离罐,所述反应罐的下部通过连通管与分离罐的下部连通,在反应罐中搅拌桨叶的搅动下,反应生成的甲酯和溶有甲醇的甘油由于密度差在反应罐的沉降分离区进行初步分离,密度较大的甘油位于反应罐的底部,密度较小的甲酯位于上方从连通管进入分离罐的内腔,部分未彻底分离的甘油也进入分离罐的内腔继续进行分离,在分离罐中由于没有桨叶的扰动,甲酯和甘油能够得到很好地分离,在反应罐和分离罐的底部分别设有界面传感器与副产物出口气动阀连锁控制甘油相与甲酯相的界面,实现从两罐体的锥底连续排出反应生成的副产物,甲酯从分离罐的上部排出。该酯交换反应装置使反应、分离分别同步进行,反应转化率高,既保证了反应物的充分接触,又保证了副产品沉降分离的时间,还通过界面传感器与副产物出口气动阀的连锁使甘油相与甲酯相的界面不会过于靠近副产物出口,避免甲酯混入甘油中从副产物出口排出,可根据生产需要自主调节反应区域与分离区域。

[0019] 作为本发明的进一步改进,所述酯交换反应装置设有两级,中性油与氢氧化钠及甲醇混合后,进入第一级酯交换反应,然后继续加入氢氧化钠及甲醇进行第二级酯交换反应。采用二级酯交换可以缩短酯交换反应的时间,提高甲酯的转化率,实现连续化生产。

[0020] 作为本发明的进一步改进,预酯化反应塔内的温度为 $185\pm 5^{\circ}\text{C}$,表压为 -0.06MPa ,预酯化反应时间为3小时以上;薄膜蒸发器内的蒸发温度为 $200\pm 5^{\circ}\text{C}$,表压为 -0.095MPa ;中性油酯交换反应的温度为 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。与无催化剂的状态下,纯甘油与游离脂肪酸的反应时间需要八小时,本发明在有皂作为催化剂的情况下,原料油与粗甘油的酯化反应速度大幅度提高;预酯化反应塔内的温度及较大的负压使得水分和小分子杂质在预酯化反应过程中排出,保证后续工段可以得到比较纯的甘油;薄膜蒸发器的蒸发温度及更大的负压使得甘油得以蒸发。

[0021] 作为本发明的进一步改进,所述甲醇精馏塔的进料温度为 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔顶温度为 $65\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔底温度为 $105\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔顶回流比为 $1/3$,塔底回流比为 $2/3$;所述甘油干燥塔内的脱水温度为 $100\pm 5^{\circ}\text{C}$,表压为 -0.095MPa 。在此工艺参数下,甲醇和粗甘油可以得到迅速彻底的分离。

[0022] 作为本发明的进一步改进,所述反应罐和分离罐内腔的表压为 $-3\sim -5$ 毫巴;第一级酯交换反应中甲醇添加量为中性油重量的15%、氢氧化钠添加量为中性油重量的0.3%,反应时间为30分钟;第二级酯交换反应中甲醇添加量为中性油重量的6%、氢氧化钠添加量为中性油重量的0.1%,反应时间为30分钟。反应罐和分离罐在微负压下反应,可防止甲醇等有

毒物质泄漏,有利于提高反应的安全性;甲醇添加量和氢氧化钠的添加量可以正好满足反应的需要,可以使反应迅速、彻底。

附图说明

[0023] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明,附图仅提供参考与说明用,非用以限制本发明。

[0024] 图1为本发明利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺的流程图。

[0025] 图中:1.原料油调质罐;1a.原料油加热器;2.粗甘油暂存罐;2a.粗甘油加热器;3.预酯化反应塔;4.薄膜蒸发器;5.中性油接收罐;5a.换热器;6.酯交换反应装置;6a.反应罐;6a1.酯交换进料口;6a2.反应罐气相出口;6a3.反应罐副产品出口;6a4.连通管;6b.分离罐;6b1.酯交换产品出口;6b2.分离罐气相出口;6b3.分离罐副产品出口;6c.界面传感器;6d.副产物出口气动阀;7.甲醇精馏塔;8.甘油干燥塔;9.汽液分离器;10.甲醇暂存罐;11.脱醇装置;12.水冷却器;B1.原料油泵;B2.粗甘油添加泵;B3.酯化油泵;B4.甘油输出泵;B5.浮油泵;B6.中性油泵;B7.甘油甲醇输出泵;B8.回收酯泵;B9.精馏塔甘油泵;B10.甲醇添加泵;B11.粗甘油循环泵;G1.原料油管;G2.甘油管;G3.浮油回流管;G4.生物柴油输出管;G5.酯交换副产品管;G6.氢氧化钠及甲醇添加管;G7.粗甘油循环管;G8.粗甘油回用管;H1.静态混合器一;H2.静态混合器二;H3.静态混合器三;N1.蒸汽冷凝器;N2.甘油冷凝器;N3.甲醇冷凝器;N4.水汽冷凝器;P1.水封池;P2.甘油收集池;P3.隔油槽;S1.反应负压系统;S2.蒸馏甘油负压系统;S3.微负压系统;S4.甲醇精馏负压系统;S5.甘油脱水负压系统。

具体实施方式

[0026] 如图1所示,废弃油脂的降酸系统包括原料油调质罐1、预酯化反应塔3和粗甘油暂存罐2,原料油调质罐1的入口与原料油管G1相连,原料油调质罐1的出口通过原料油泵B1与静态混合器一H1的入口相连,静态混合器一H1的出口与预酯化反应塔3的进料口相连,粗甘油暂存罐2的底部与粗甘油添加泵B2的入口相连,粗甘油添加泵B2的出口与静态混合器一H1的入口相连,原料油调质罐1及粗甘油暂存罐2分别设有加热装置。

[0027] 预酯化反应塔3顶部的气相出口通过蒸汽冷凝器N1与反应负压系统S1相连,蒸汽冷凝器N1的排液口连接有水封管,水封管的下端插入于水封池P1的下部。

[0028] 预酯化反应塔3的底部出口通过酯化油泵B3与薄膜蒸发器4的进料口相连,薄膜蒸发器4上部的气相出口与汽液分离器9的入口相连,汽液分离器9的顶部出口通过甘油冷凝器N2与蒸馏甘油负压系统S2相连,甘油冷凝器N2的冷凝液出口通过液封管插入甘油收集池P2的右半池中,甘油收集池P2的右半池下部通过甘油输出泵B4与甘油管G2相连。

[0029] 汽液分离器9的底部出口通过液封管插入甘油收集池P2的左半池,甘油收集池P2的左半池下部通过浮油泵B5及浮油回流管G3与原料油调质罐1的入口相连。

[0030] 薄膜蒸发器4的底部出口与中性油接收罐5的入口相连,中性油接收罐5的出口通过中性油泵B6及水冷却器12与静态混合器二H2的入口相连,静态混合器二H2的入口还连接有氢氧化钠及甲醇添加管G6,静态混合器二H2的出口与酯交换反应装置6的酯交换进料口6a1相连,酯交换反应装置6的酯交换气相出口与微负压系统S3相连,酯交换反应装置6的酯交换产品出口6b1与脱醇装置11相连,脱醇装置11的出口与生物柴油输出管G4相连。

[0031] 中性油接收罐5的内腔设有换热器5a,原料油泵B1的出口安装有原料油直通阀,原料油直通阀的入口与换热器5a的入口相连,换热器5a的出口与原料油直通阀的出口相连。

[0032] 酯交换反应装置6底部的酯交换副产品出口通过酯交换副产品管G5接入隔油槽P3的右半池中,隔油槽P3的右半池下部通过甘油甲醇输出泵B7与甲醇精馏塔7中部入口相连,甲醇精馏塔7的顶部气相出口通过甲醇冷凝器N3与甲醇精馏负压系统S4相连,甲醇冷凝器N3的冷凝液出口与甲醇暂存罐10的入口相连,甲醇暂存罐10的底部出口与甲醇精馏塔7顶部的回流口相连。隔油槽P3的左半池下部通过回收酯泵B8与静态混合器二H2的入口管道相连。

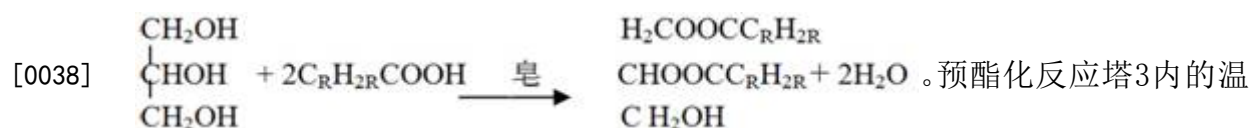
[0033] 甲醇精馏塔7的底部出口通过精馏塔甘油泵B9与甘油干燥塔8的上部入口相连,甘油干燥塔8顶部的抽气口通过水汽冷凝器N4与甘油脱水负压系统S5相连;甘油干燥塔8的底部出口与粗甘油循环泵B11的入口相连,粗甘油循环泵B11的出口通过粗甘油循环管G7与甘油干燥塔8的中部入口相连,粗甘油循环泵B11的出口通过粗甘油回用管G8与粗甘油暂存罐2的入口相连。

[0034] 酯交换反应装置6包括反应罐6a和分离罐6b,反应罐6a的内腔包括位于上部的反应区和位于下部的沉降分离区,反应罐6a的顶部设有酯交换进料口6a1和反应罐气相出口6a2,反应罐6a的底部设有反应罐副产品出口6a3,反应罐6a的下部通过连通管6a4与分离罐6b的下部相互连通,分离罐6b的上部设有分离罐气相出口6b2和酯交换产品出口6b1,分离罐6b的底部设有分离罐副产品出口6b3。

[0035] 酯交换反应装置6设有两级,前一级的酯交换产品出口6b1通过静态混合器三H3与后一级的酯交换进料口6a1相连,静态混合器三H3的入口也同时与氢氧化钠及甲醇添加管G6相连。

[0036] 本发明利用废弃油脂生产甘油的降酸工艺,包括如下步骤:脱除杂质及水分后的废弃油脂进入原料油调质罐,被原料油加热器1a加热后由原料油泵送往静态混合器一,含皂粗甘油进入粗甘油暂存罐,被粗甘油加热器2a加热后由粗甘油添加泵送往静态混合器一,原料油与粗甘油通过静态混合器一充分混合后进入预酯化反应塔进行预酯化反应,粗甘油在皂催化作用下,与原料油中的游离脂肪酸反应生成甘油酯,使原料油的酸价降低。

[0037] 在预酯化反应塔中,在无水的条件下,粗甘油在皂催化作用下,与原料油中的游离脂肪酸反应生成甘油酯,反应过程为:



度为 $185 \pm 5^\circ\text{C}$,表压为 -0.06MPa ,预酯化反应时间为3小时以上;与无催化剂的状态下,纯甘油与游离脂肪酸的反应时间需要八小时,本发明在有皂作为催化剂的情况下,原料油与粗甘油的酯化反应速度大幅度提高。本发明采用碱催化酯交换反应生成的粗甘油代替甲醇与原料油中的游离脂肪酸反应,可以将酸价22的原料油降至2以下,满足下一步碱酯化交换的要求,可用于不同酸价范围的原料,可以节约甲醇消耗,减少蒸汽消耗,减少酸水排放,减少设备腐蚀;防止甲醇的跑冒滴漏、提高车间的安全性。粗甘油中的弱碱皂作为酯化反应的催化剂,不用另外添加催化剂;操作更安全可靠,经济效益更高。

[0039] 预酯化反应过程中,沸点低于甘油的水分和小分子杂质从预酯化反应塔的气相出

口排出。利用甘油的沸点高于水的沸点,在 $185\pm 5^{\circ}\text{C}$,表压为 -0.06MPa 下,沸点低于甘油的水分和小分子杂质提前从预酯化反应塔顶部的气相出口排出,保证后续工段可以得到比较纯的甘油。

[0040] 从预酯化反应塔3底部排出的酯化油由酯化油泵B3送入薄膜蒸发器4中进行蒸馏,气相物质从薄膜蒸发器4上部的气相出口进入汽液分离器9分离,甘油蒸汽从汽液分离器9的顶部出口排出,进入甘油冷凝器N2冷凝,冷凝得到的液态甘油通过液封管插入甘油收集池P2的右半池,再被甘油输出泵B4经甘油管G2送出,得到质量分数为96%以上的甘油,薄膜蒸发器内的蒸发温度为 $200\pm 5^{\circ}\text{C}$,表压为 -0.095MPa ,在此温度及较大负压下,甘油得以蒸发。甘油可以作为本发明的产品直接出售,提高经济效益。

[0041] 薄膜蒸发器4蒸馏出的气相物质中含有少量浮油,浮油经汽液分离器9分离出后,从汽液分离器9的底部出口通过液封管排入甘油收集池P2的左半池,被浮油泵B5抽出,经浮油回流管G3回到原料油调质罐1中继续参与循环,杜绝了浮油的排放,避免环境的污染及后续处理的成本,提高了本发明成品及半成品的得率。

[0042] 酯化油经薄膜蒸发器4将甘油蒸发后,中性油从薄膜蒸发器4的底部出口进入中性油接收罐5,经中性油泵B6送入水冷却器12中间接冷却,将中性油的油温调节至酯交换反应所需的温度 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$,然后进入静态混合器二H2的入口;氢氧化钠(催化剂)及甲醇也进入静态混合器二H2的入口,中性油与氢氧化钠及甲醇混合后进入酯交换反应装置6进行酯交换反应得到甲酯,经脱醇装置11脱醇得到精甲酯即通常的生物柴油,生物柴油经蒸馏装置蒸馏可以得到纯度更高的精甲酯和沥青。微负压系统S3保持酯交换反应装置6内微负压,防止甲醇等有毒物质泄漏,有利于提高反应的安全性。生物柴油可以作为产品出售,使本发明具有很高的经济效益,经蒸馏可以得到纯度更高的精甲酯和沥青,使废弃油脂可以得到高效益的转化利用,且生产过程中非常环保,无污染物的排放及腐蚀物质的产生。

[0043] 从薄膜蒸发器4底部排出的中性油先与原料油调质罐1排出的原料油通过换热器5a进行间接换热,再由水冷却器12将中性油的油温降至酯交换反应所需的温度,中性油酯交换反应的温度为 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。利用原料油对薄膜蒸发器4排出的中性油进行冷却,使其符合酯交换反应装置所需的温度,实现了中性油的余热利用,减轻后道水冷却器12的负荷,同时可以提高原料油的温度,达到节能增效的目的。

[0044] 酯交换反应装置6中反应产生的酯交换副产品包括含甲醇的粗甘油和少量甲酯,酯交换反应中难免有极少量的产品甲酯随副产品含甲醇的粗甘油排出,进入隔油槽P3的右半池中进一步静置分层后,甲酯从隔油槽P3上部的溢流口溢流进入左半池中,通过静态混合器重新回到酯交换反应装置6重新参与反应。隔油槽P3右半池的甲醇和甘油被甘油甲醇输出泵B7送入甲醇精馏塔7的中部入口,甲醇蒸汽从甲醇精馏塔7的顶部排出,经甲醇冷凝器N3冷凝成为液态,进入甲醇暂存罐10,甲醇暂存罐10回收的甲醇一部分进入甲醇精馏塔7顶部的回流口。甲醇暂存罐10的下部出口通过甲醇添加泵B10与氢氧化钠及甲醇添加管G6相连。甲醇暂存罐10回收的甲醇另一部分由甲醇添加泵B10经氢氧化钠及甲醇添加管G6送入酯交换反应装置6中,使酯交换反应装置6使用甲醇来自于自身酯交换反应的副产品,实现闭式循环,降低了物料的消耗,避免了有毒物质的排放。

[0045] 甲醇精馏塔的进料温度为 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔顶温度为 $65\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔底温度为 $105\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔顶回流比为1/3,塔底回流比为2/3,甲醇精馏塔内腔的表压为 $-3\sim -5$ 毫巴。在此工艺参数

下,甲醇和粗甘油可以得到迅速彻底的分离。

[0046] 酯交换反应装置6产生的反应副产品甲醇和甘油经甲醇精馏塔7精馏后,粗甘油从甲醇精馏塔7的底部出口排出,经粗甘油循环泵B11送入甘油干燥塔8的上部入口,粗甘油在粗甘油循环泵B11的作用下在甘油干燥塔8中循环,甘油干燥塔内的脱水温度为 $100\pm 5^{\circ}\text{C}$,表压为 -0.095 MPa ,在甘油脱水负压系统S5的作用下脱水,水蒸汽从甘油干燥塔8顶部的抽气口排出,由水汽冷凝器N4将其冷凝为液态,并排入水封池P1。经彻底脱水的粗甘油经粗甘油回用管G8回到粗甘油暂存罐2中,为预酯化反应提供含皂粗甘油。本发明利用本系统产生的副产物为预酯化反应提供含皂粗甘油,实现了循环利用,使本发明实现了自身系统的连续循环运行,并产出较高纯度的甘油,大大提高了经济效益和环境效益。

[0047] 在反应罐6a中搅拌桨叶的搅动下,反应生成的产品甲酯和副产品溶有甲醇的甘油由于密度不同在反应罐6a的沉降分离区进行初步分离,密度较大的甘油位于下方可以从反应罐副产品出口6a3排出,密度较小的甲酯位于上方从反应罐连通口通过连通管6a4进入分离罐6b的内腔,部分未彻底分离的甘油也进入分离罐6b的内腔继续进行分离;在分离罐6b中由于没有桨叶的扰动,甲酯和甘油能够得到很好地分离,反应生成的副产物甘油从两罐体的锥底排出。在反应罐6a和分离罐6b的底部分别设有界面传感器6c与副产物出口气动阀6d连锁控制甘油相与甲酯相的界面,实现连续排出反应生成的副产物。甲酯最终从分离罐6b上部的酯交换产品出口6b1排出,甘油从反应罐副产品出口6a3和分离罐副产品出口6b3排出。

[0048] 该酯交换反应装置6使反应、分离分别同步进行,反应转化率高,既保证了反应物的充分接触,又保证了副产品沉降分离的时间。反应罐和分离罐内腔的表压为 $-3\sim -5$ 毫巴,防止甲醇等有毒物质泄漏,有利于提高反应的安全性。还通过界面传感器与副产物出口气动阀的连锁使甘油相与甲酯相的界面不会过于靠近副产物出口,避免甲酯混入甘油中从副产物出口排出,可根据生产需要自主调节反应区域与分离区域。

[0049] 酯交换反应装置设有两级,中性油与氢氧化钠及甲醇混合后,进入第一级酯交换反应,然后继续加入氢氧化钠及甲醇进行第二级酯交换反应。采用二级酯交换可以缩短酯交换反应的时间,提高甲酯的转化率,实现连续化生产。

[0050] 第一级酯交换反应中甲醇添加量为中性油重量的15%、氢氧化钠添加量为中性油重量的0.3%,反应时间为30分钟;第二级酯交换反应中甲醇添加量为中性油重量的6%、氢氧化钠添加量为中性油重量的0.1%,反应时间为30分钟。甲醇添加量和氢氧化钠的添加量可以正好满足反应的需要,可以使反应迅速、彻底。

[0051] 以上所述仅为本发明之较佳可行实施例而已,非因此局限本发明的专利保护范围。除上述实施例外,本发明还可以有其他实施方式。凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案,均落在本发明要求的保护范围内。本发明未经描述的技术特征可以通过或采用现有技术实现,在此不再赘述。

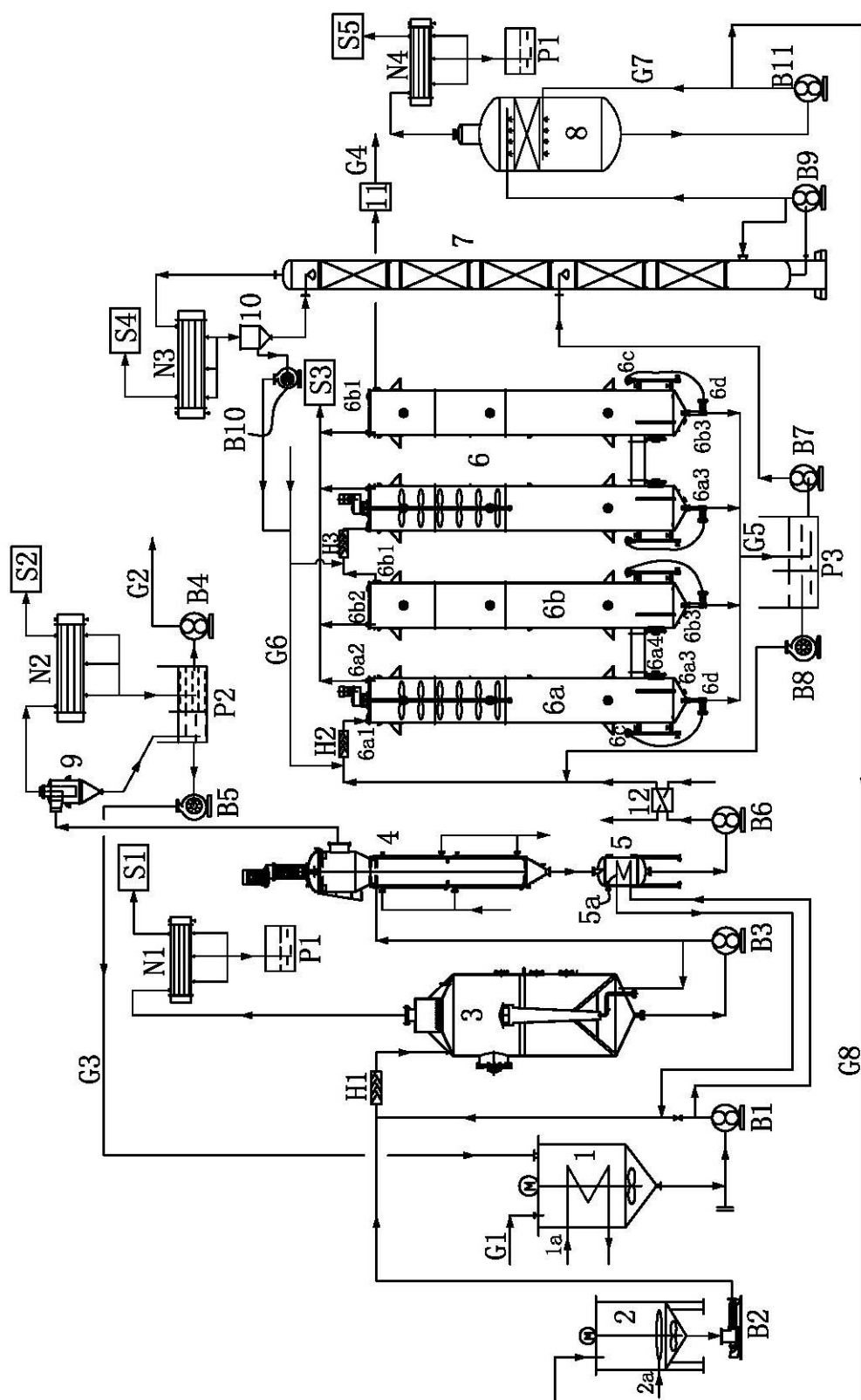


图1