

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11C 3/00

C07C 67/08

C07C 69/533



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03808273. X

[43] 公开日 2005 年 7 月 27 日

[11] 公开号 CN 1646670A

[22] 申请日 2003.4.7 [21] 申请号 03808273. X

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 12 [33] AT [31] A569/2002

[86] 国际申请 PCT/AT2003/000101 2003.4.7

[87] 国际公布 WO2003/087278 德 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.12

[71] 申请人 能源环境技术股份有限公司

地址 奥地利克洛斯特新堡

[72] 发明人 N·艾尔格恩 P·潘宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

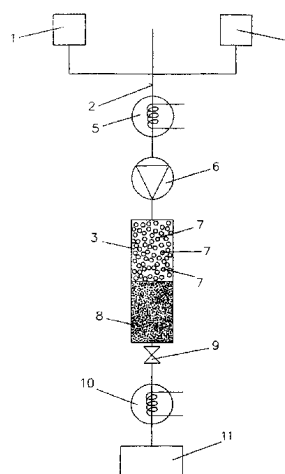
代理人 刘维升 李连涛

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 酯化脂肪酸的方法和设备

[57] 摘要

本发明涉及一种以低级一元醇，特别是甲醇酯化脂肪酸和/或酯化在脂肪和油中所含的脂肪酸的方法和设备。在溶解于低级醇，特别是甲醇和/或仅溶于低级醇，特别是甲醇中的含酸，如硫酸的脂肪酸中混入离子交换树脂。在反应段(3)中通过高的或强的动态剪切力和/或扰动来增大混合物的相界面。该酯化在高压下开始，并在酯化过程中降低压力，该压力损失保持高的相界面，并该反应段(3)中的反应在高温下进行。



ISSN 1008-4274

1. 一种以低级一元醇，特别是甲醇酯化脂肪酸和/或酯化在脂肪和油中所含的脂肪酸的方法，其中在溶解于低级醇，特别是甲醇和/或仅溶于低级醇，特别是甲醇中的含强无机酸，如硫酸的脂肪酸中混入
- 5 酸性离子交换树脂，其特征在于，在反应段（3）中通过高的或强的动态剪切力和/或扰动来增大混合物的相界面，其中在压力下开始酯化，并在酯化过程中降低压力，其中压力损失保持高的相界面，并反应段（3）中的反应在高温下进行。
2. 权利要求1的方法，其特征在于，反应段（3）开始时的压力
- 10 为2—500 bar，特别是50—200 bar，更好是70—150 bar。
3. 权利要求1或2的方法，其特征在于，该反应段（3）中的反应在50-300℃，特别是80-150℃下进行。
4. 权利要求1或2的方法，其特征在于，该高的剪切力或强的动态扰动通过反应段（3）中的机械内构件产生。
- 15 5. 权利要求1—3至少之一的的方法，其特征在于，通过超声产生大的相界面。
6. 权利要求1—5至少之一的的方法，其特征在于，在该反应段（3）后接有不扰动的后反应段（8）。
7. 权利要求1—6至少之一的的方法，其特征在于，在该后反应段
- 20 （8）中维持压力，优选维持反应段（3）的起始压力或任选地继续降低该压力。
8. 权利要求1—7至少之一的的方法，其特征在于，在该后反应段（8）中充填强酸性离子交换剂。
9. 一种实施权利要求1—8至少之一的的方法的设备，其特征在
- 25 于，该反应段（3）是充填有相同或不同大小的球（7）的管和/或任选地具有内构件，如导板、螺旋桨等。
10. 权利要求9的设备，其特征在于，在该反应段（3）中设置有超声波装置。
11. 权利要求9或10的设备，其特征在于，在该反应段（3）前
- 30 设置有加热器（5），任选地在反应段（3）或后反应段（8）后设置有冷却器（10）。
12. 权利要求9—11至少之一的的设备，其特征在于，为将液体送入反应段（3），设置有泵，特别是高压泵（6）。

酯化脂肪酸的方法和设备

本发明涉及一种以低级一元醇，特别是甲醇酯化脂肪酸和/或酯化
5 在脂肪和油中所含的脂肪酸的方法，其中在溶解于低级醇，特别是甲
醇和/或仅溶于低级醇，特别是甲醇中的含强无机酸，如硫酸的脂肪酸
中混入酸性离子交换树脂。此外本发明还涉及实施该方法的设备。

从有机试剂化学教科书如“Organikum”第13版，1974，第441页
及以下或“Organisch-Chemische Experimentierkunst”第4版，1970，第
10 377页及以下已知，通过在有强酸，如盐酸、硫酸或磺酸存在下用低级
醇优选在该醇的沸点温度下酯化游离酸可酯化羧酸酯或脂肪酸酯。

在EP 708813 A中描述了酯化从“甘油相”中分离出的脂肪酸/脂
肪酸酯混合物的方法，其中将从中和“甘油相”所得的游离脂肪酸与
甲醇和在浓硫酸作为催化剂下加热到85℃达2小时，这时游离脂肪酸
15 含量从约50%降到12.5%，并且全部混合物无需进一步处理可送入碱
催化酯交换，该催化剂酸经酯交换过程排出。

酯化游离脂肪酸的另一些方法描述于EP 127104 A、EP 184740 A
和US 4164506 A中，其中该游离脂肪酸存在于含脂肪酸甘油三酯混合
物中，通过与甲醇一起在65℃下加热并以硫酸或磺酸作为催化剂来进
20 行酯化。

但是，所有这些已知方法的主要缺点在于，该酯化步骤需耗费大量
时间。因此在这类酯化中通常必须搅拌2—3小时。

本发明的目的在于，提供一种开头所述类型的方法，该方法可在经
济上合算的设备，优选在大型工业设备中进行合理的制备，但在小型
25 设备中也是经济的。

该目的通过本发明来达到。

本发明方法的特征在于，在反应段中通过高的或强的动态剪切力和
/或扰动来增大混合物的相界面，其中在高压下开始酯化，并在酯化过
程中降低压力，其中，压力损失保持高的相界面，并在反应段中的反
30 应在高温下进行。

本发明首次可通过碱性催化酯交换提供一种适于制备生物柴油的
前体产物。因此，提供了在最佳生态的生产条件下并具所有优点地制

备柴油燃料，即所谓生态-柴油或生物柴油的可能性。通过本发明提供了有利的经济策略的和生态的论据，它引起更深入地考虑再生能源和原料的作用。

通过本发明产生了另一惊人的优点，即在废物清除或危险物质处置
5 领域中。通过本发明也可以生态性循环利用废食用油（Altspeiseöl），甚至高含脂肪酸组分的废食用油。在本发明的方法中，通过最终产物的高纯度使毫不犹豫地利用废食物油成为可能。

本发明提供了通过增大界面和通过酯化时的动态过程以加快反应的可能性。通过高的或强的动态扰动实际上使液相中的液滴明显变
10 小，由此形成非常小的液滴，因此产生大得多的表面，并较快地达到化学平衡。该化学平衡的建立有时小于 1 分钟。这样使反应时间大大缩短。但本发明方法不适于所谓的沉降法（Absetzverfahren），因为由于液滴的细分布，其沉降需太长的时间。

按本发明特别的特征，反应段开始时的压力为 2—500 bar，特别是
15 50—200 bar，更好是 70—150 bar。有利的是通过高的压力可使醇维持在液态。

按本发明的另一特别特征，该反应段的反应在 50-300℃，特别是 80-150℃ 下进行。由于高温有利的是达到高的反应速度。

按照本发明的一个方案，该高的剪切力或强的扰动通过机械内构件
20 产生。这类装置在结构上是简单的，由此在运行中也是少维修的。该扰动首先通过该内构件周围的混合物的快速流动形成。此外这类反应器是廉价的且特别节省空间。

按照本发明的另一个方案，通过超声产生大的相界面。该超声装置的集成化是有利的，因为由此通过大的界面可有目的地加速酯化。

按照本发明的另一特别特征，在该反应段后接不扰动的后反应段。
25 通过该反应混合物在后反应段的停留时间达到提高酯化度。

按照本发明的一个方案，在该后反应段中维持压力，优选维持反应段的起始压力或任选地继续降低该压力。维持压力也有助于改进酯化度。但相应于酯化过程的特定参数，继续降压也是有利的。

按照本发明的特别扩展方案，该后反应段充填有强酸性离子交换剂。
30 在含离子交换剂的过程中，以已知的方法略去用酸对脂肪的掺入。采用这类过程也可达引最佳的酯化工艺。

本发明的另一目的是提供一种实施该方法的设备。

本发明的设备的特征在于,该反应段是充填有相同或不同大小的球的管和/或任选地具有内构件,如导板、螺旋桨等。首先通过球或内构件周围的混合物的快速流动形成有利的扰动。

- 5 按照本发明的另一个方案,在反应段中设置有超声装置。该超声装置的集成化证明是有利的,因为由此通过大的界面可有目的地加速酯交换。

- 按照本发明的另一个方案,在该反应段前设置有加热器,任选地在反应段或后反应段后设置有冷却器。通过加热器可将反应混合物加热到所需的高温,并相应于过程参数用冷却器冷却。

按本发明的扩展方案,为将液体送入反应段,设置有泵,特别是高压泵。高压泵的集成也证明是有利的,因为用于酯交换的扰动可达高的动态,并由此达大的界面。

下面以示于附图中的实施例来详述本发明。

- 15 附图示意给出实施酯化脂肪酸的方法的设备。

按附图,从容器1,原料,如来自植物和/或动物的较高饱和的和/或不饱和的含游离脂肪酸的脂肪经管道2流入反应段3。该方法特别适于含较高或高含量,优选大于5%的游离酸的脂肪。该方法例如可用于制备脂肪酸甲酯,由此可确保高的经济性。

- 20 当然该方法也可用于纯脂肪酸。

由容器4经管道2将含酸,特别是硫酸的低级醇,特别是甲醇以泵加入反应段3。

该反应混合物经设置于反应段3前的加热器5加热到相应的温度。该反应段3中的反应在50-300℃,特别是80-150℃下进行。

- 25 该经加热的反应混合物经高压泵6送入反应段3。在反应段3中,该反应混合物经受高剪切力,由此产生强的动态扰动。这导致该反应混合物的相界面极大地增大。这种高的剪切力或强的动态扰动是通过在反应段3中的机械内构件产生的。

- 30 在反应段3中的机械内构件可以是不同或相同大小的球7。但需要时也可有其它的内构件,如导板、螺旋桨等。

为增大该反应混合物的相界面,也可采用超声装置。当然除机械内构件外还可提供这种装置。

通过高的或强的动态扰动，该液体相的液滴实际上达到有效地变小，由此形成小得多的液滴，这就产生非常大的表面，并迅速地达到化学平衡。达平衡有时只需小于1分钟。由此大大缩短了反应时间。

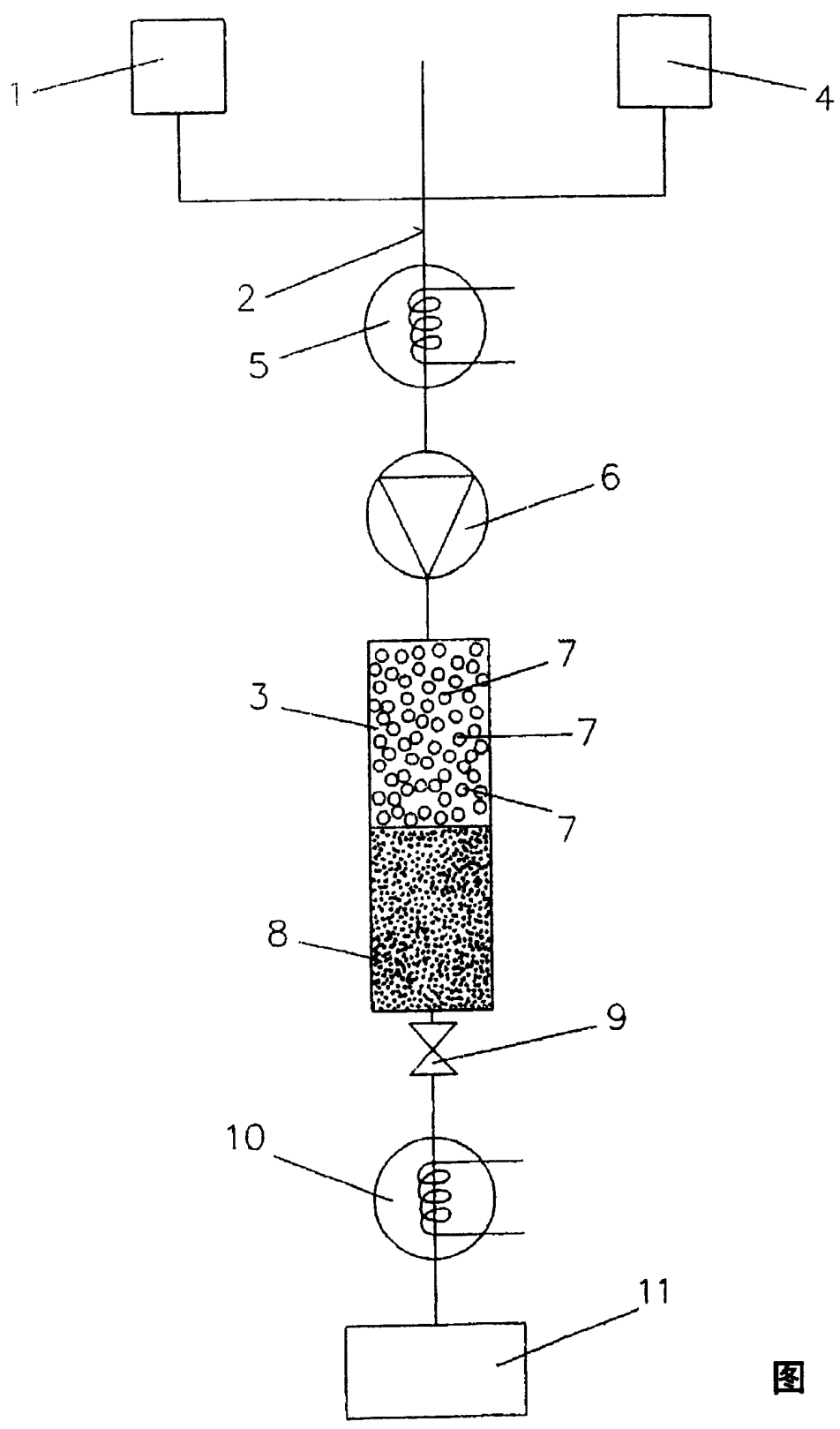
在反应段3中，在反应段3的开始处的部分压力下降了。

- 5 为提高酯化度，在反应段3后接有不扰动的后反应段8，它任选地在反应段3的起始压力下使反应混合物稳定下来。为此，在该后反应段8的端部接有恒压调节阀9。但如果对过程进行有利，则也可在后反应段8中降低该压力。

- 10 相应于另一个在反应段3开始时不加酸，特别是硫酸的工艺过程，在后反应段8中提供有强酸离子交换剂，特别是离子交换树脂。

在后反应段8后接有冷却器10，在将反应混合物收集在容器11中进一步加工之前对其进行相应冷却。

最后应指出，为更好地理解本发明，在图中的各构件和组件未按比例和尺寸画出，而是作了变化。



图