

Изобретение относится к способу этерификации жирных кислот и/или жирных кислот, содержащихся в жирах и маслах, одноатомными спиртами, содержащими от 1 до 4 атомов углерода, в частности метанолом, при этом жирные кислоты смешиваются с сильными неорганическими кислотами, например серной кислотой, растворенной в одноатомном спирте, в частности метаноле, и/или только в низших спиртах, в частности метаноле, с кислыми ионообменными смолами. Кроме того, изобретение относится также к установке для проведения способа.

Из учебников по органической и препаративной химии, например «Organikum 13. Auf L1974 S.441ff» или Weygand/Hilgetag, «Organisch-Chemische Experimentierkunst, 4. Aufl. 1970, S 377ff», известно, что эфиры карбоновых или жирных кислот могут быть получены путем этерификации свободных кислот низшими спиртами, предпочтительно при температуре кипения спиртов, в присутствии сильных кислот, таких как хлористый водород, серная кислота или сульфокислота.

Способ этерификации смеси жирных кислот/эфиров жирных кислот, выделенных из «глицериновой фазы», описан в заявке EP 708813 A, причем свободные жирные кислоты, полученные при нейтрализации «глицериновой фазы», 2 ч нагревают при 85°C с метанолом и концентрированной серной кислотой в качестве катализатора, причем содержание свободных жирных кислот снижается от примерно 50 до 12,5%, и вся смесь без дальнейшей обработки подается на переэтерификацию, катализируемую щелочью, а кислота-катализатор выводится в процессе переэтерификации.

Другие способы этерификации свободных жирных кислот описаны в заявках EP 127104 A, EP 184740 A и US 4164506 A, причем свободные жирные кислоты находятся в смеси с триглицеридами жирных кислот, и этерификация проводится путем нагревания с метанолом при 65°C и серной кислотой или сульфокислотой в качестве катализатора.

Кроме того, из заявки WO 90/08127 A известны способ и устройство для производства эфира карболовой кислоты, причем этерификация проходит в противоточной реакционной колонне. В этой противоточной реакционной колонне сверху вводится этерифицируемая карбоновая кислота, а снизу спирт, в частности метанол, в виде пара. Смесь для проведения этерификации практически рециркулируется. В колонне установлено несколько тарелок с ионообменниками, карбоновая кислота реагирует со спиртом в зоне этерификации. Вода, которая образуется при этерификации, отводится вместе с парами метанола в процессе этерификации в верхней части колонны, а эфир - из нижней части колонны.

Далее, из заявки US 5324853 A известен способ каталитической или некatalитической этерификации кислот. В ходе этого способа реакционную смесь нагревают в резервуаре с различными мешалками, чтобы в процессе этерификации отвести воду, образующуюся в виде пара.

В заявке US 5945529 A описан процесс переэтерификации по принципу противотока с применением инертного газа. При этом способе низший спирт, образующийся при переэтерификации, удаляется в процессе с помощью отдувки газом. Для переэтерификации применяется многоступенчатая колонна или многоступенчатый противоточный реактор.

Из заявки EP 0713857 A1 известна этерификация ненасыщенных карбоновых кислот. В этом случае образующаяся при этерификации вода в течение процесса экстрагируется посредством среды в виде пара из отдельных зон этерификации, содержащих ионообменник. Пары отводятся в течение процесса, а реакционная вода рециркулирует. Применяемый для этого реактор имеет неподвижный слой с числом ступеней от 1 до 10. Каждая ступень состоит из фильтрующего слоя и слоя катализатора.

Из базы данных WPI; Sektion Ch, Week 199818; XP 002251804 известен горизонтальный резервуар с мешалками, в котором пар отводится в течение процесса, для экстракции образующейся воды.

Далее в заявке WO 02/38529 A описан способ получения сложных эфиров жирных кислот и низших спиртов, при котором путем нейтрализации глицериновой фазы и последующей этерификации кислотой получают топливо, эквивалентное дизельному.

Однако огромный недостаток всех этих известных способов состоит в том, что такая стадия этерификации требует огромных затрат времени. Так, при этерификации такого типа требуется, как правило, перемешивание в течение от 2 до 3 ч.

Задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы разработать способ указанного в начале типа, который обеспечивает рациональное получение в одной экономически оправданной установке, предпочтительно в установке промышленного масштаба, но также делает рентабельными и маленькие установки.

Представленная задача решена с помощью данного изобретения.

Способ согласно изобретению отличается тем, что в зоне реакции поверхности раздела фаз смеси увеличиваются с помощью высоких, или сильных, динамических сдвиговых усилий и/или турбулентности, причем этерификация начинается под давлением, давление в начале зоны реакции составляет от 2 до 500 бар, в частности от 50 до 200 бар, в особенности от 70 до 150 бар, а во время этерификации давление понижается, причем понижением давления сохраняют высокую поверхность раздела фаз, и эта реакция осуществляется в зоне реакции при температуре от 50 до 300°C, в частности от 80 до 150°C.

С помощью данного изобретения можно, во-первых, приготовить полуфабрикат для получения биодизельного топлива путем катализируемой основаниями переэтерификации. Таким образом, создается возможность производить дизельное топливо, так называемое экодизельное или биодизельное топливо, со всеми его преимуществами при оптимальных условиях производства. Изобретение тем самым

приводит новые позитивные экономические и экологически аргументы, которые побуждают еще более интенсивно принимать во внимание обновленные виды энергии и сырья.

Изобретение имеет еще одно неожиданное преимущество, а именно в части удаления отходов или утилизации проблемных материалов. С помощью изобретения можно также сюда и снова экологично утилизировать старые пищевые растительные масла, также с высоким содержанием жирных кислот. Благодаря способу согласно изобретению, благодаря высокой чистоте конечного продукта, несомненно, становится возможным применение старых пищевых растительных масел.

Настоящее изобретение обеспечивает возможность ускорения реакции путем увеличения поверхности раздела и динамическим режимам при этерификации. На практике из-за высокой, или сильной, динамической турбулентности капли жидкой фазы эффективно уменьшаются, тем самым образуется так много капель меньшего размера, что создается гораздо более развитая поверхность и быстрее достигается химическое равновесие. Равновесие устанавливается иногда менее 1 мин. За счет этого происходит резкое снижение времени реакции. Однако способ согласно изобретению не пригоден для так называемого способа очистки путем отстоя, так как длительность седиментации из-за тонкого распределения капель была бы слишком большой.

Дальнейшее преимущество усматривается в том, что из-за высокого давления метanol остается жидким. Кроме того, из-за высокой температуры благоприятным образом достигается высокая скорость реакции.

Согласно одному выполнению изобретения высокие сдвиговые усилия или сильная динамическая турбулентность достигаются благодаря механическим элементам, встроенным в зоны реакции. Этот тип приборов прост в конструкции и поэтому не требует обслуживания при эксплуатации. Турбулентность возникает, в первую очередь, из-за быстрого обтекания смеси вокруг встроенных элементов. Кроме того, подобный реактор дешев и является крайне малогабаритным.

Согласно другому варианту выполнения изобретения большие поверхности раздела достигаются путем ультразвука. Включение ультразвукового прибора оказалось предпочтительным, так как с его помощью благодаря высоким поверхностям раздела можно целенаправленно ускорить этерификацию.

Согласно еще одному отличительному признаку изобретения за зоной реакции следует нетурбулентная постреакционная зона.

Благодаря длительности пребывания реакционной смеси в постреакционной зоне достигается повышение степени этерификации.

Согласно варианту выполнения изобретения в постреакционной зоне давление предпочтительно сохраняется на уровне давления на выходе из зоны реакции или снижается далее. Сохранение давления также способствует улучшению степени этерификации. Однако в соответствии с определенными предписаниями для процесса этерификации может быть также выгодным дальнейшее снижение давления.

Согласно особенному варианту выполнения изобретения постреакционная зона наполнена сильно-кислыми ионообменными веществами. Известно, что при проведении процесса с ионообменниками перемешивания жиров с кислотами не происходит. При таком способе также достигается оптимальный процесс этерификации.

Задачей изобретения является также создание установки для проведения способа.

Установка согласно изобретению отличается тем, что зона реакции представляет собой трубу, заполненную шариками одинакового или разного размера и/или, возможно, содержит встроенные элементы, такие как дефлекторы, пропеллеры и т.п., причем для ввода жидкости в зону реакции предусмотрен насос, в частности высоконапорный насос. Благоприятная турбулентность возникает, в первую очередь, благодаря быстрому обтеканию смеси вокруг шариков или встроенных элементов. Включение высоконапорного насоса является предпочтительным потому, что турбулентность создает для переэтерификации высокую динамику и, тем самым, высокую поверхность раздела.

Согласно другому варианту выполнения изобретения в зоне реакции предусмотрен ультразвуковой прибор. Включение ультразвукового прибора себя оправдывает, так как за счет этого благодаря большим поверхностям раздела можно целенаправленно ускорить переэтерификацию.

Согласно другому варианту выполнения изобретения перед зоной реакции установлен нагреватель, а в некоторых случаях после зоны реакции или постреакционной зоны установлен холодильник. С помощью нагревателя реакционная смесь может быть доведена до желаемой высокой температуры и охлаждаться холодильником в соответствии с заданными параметрами процесса.

Изобретение более подробно объясняется примером выполнения, показанного на чертеже.

Фигура схематически представляет установку для проведения способа этерификации жирных кислот.

Согласно фигуре из резервуара 1 сырье, например высшие насыщенные и/или ненасыщенные жиры растительного и/или животного происхождения, содержащие свободные жирные кислоты, поступают по подводящей линии 2 в зону реакции 3. Способ особенно подходит для жиров, имеющих повышенное или высокое содержание, предпочтительно более 5%, свободных жирных кислот. Этот способ может, например, применяться при производстве метилового эфира жирных кислот, благодаря чему может гарантироваться высокая рентабельность.

Естественно, способ может также использоваться в случае чистых жирных кислот.

Из резервуара 4 низший спирт, в частности метанол, с кислотой, в частности серной кислотой, по подводящей линии 2 закачивается в зону реакции 3.

Эта реакционная смесь с помощью нагревателя 5, который установлен перед зоной реакции 3, доводится до соответствующей температуры. Реакция в зоне реакции 3 осуществляется при температуре от 50 до 300°C, в частности при температуре от 80 до 150°C.

Эта нагретая реакционная смесь с помощью высоконапорного насоса 6 подводится в зону реакции 3. В зоне реакции 3 реакционная смесь испытывает высокие сдвиговые усилия, благодаря чему достигается сильная динамическая турбулентность. Это приводит к тому, что поверхности раздела фаз реакционной смеси очень сильно увеличиваются. Эти высокие сдвиговые усилия или сильная динамическая турбулентность достигаются с помощью механических элементов, встроенных в зону реакции 3.

Механические встроенные элементы в зоне реакции 3 могут быть шариками 7 разного или одинакового размера. Но при необходимости дополнительно могут также быть предусмотрены встроенные элементы, такие как дефлекторы, пропеллеры и т.п.

Для увеличения поверхности раздела фаз реакционной смеси может также применяться ультразвуковой прибор. Этот прибор может, естественно, быть предусмотрен дополнительно к механическим встроенным элементам.

На практике из-за высокой, или сильной, динамической турбулентности капли жидкой фазы эффективно измельчаются, благодаря чему образуется так много капель меньшего размера, что создается гораздо более развитая поверхность и быстрее достигается химическое равновесие. Равновесие устанавливается иногда менее 1 мин. В результате происходит резкое сокращение времени реакции.

В зоне реакции 3 давление, которое было на входе зоны реакции 3, частично снижается.

Для повышения степени этерификации после зоны реакции 3 может находиться нетурбулентная постреакционная зона 8, которая ламинирует реакционную смесь, возможно под давлением, равным давлению на выходе с зоны реакции 3. Для этого постреакционная зона 8 на конце имеет запорный вентиль 9. Однако если это идет вразрез с ходом процесса, то в постреакционной зоне 8 давление также может снижаться.

В соответствии с альтернативным ходом процесса без добавления кислоты на входе зоны реакции 3, в частности серной кислоты, в постреакционной зоне 8 предусмотрен сильнокислый ионообменник, в частности ионообменная смола.

За постреакционной зоной 8 установлен холодильник 10, который в соответствии с требованиями охлаждает реакционную смесь перед тем, как она скапливается в резервуаре 11 для дальнейшей переработки.

Также следует указать, что на фигуре для лучшего понимания изобретения отдельные конструктивные элементы и блоки представлены непропорционально и в искаженном масштабе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Способ этерификации жирных кислот и/или жирных кислот, содержащихся в жирах и маслах, одноатомными спиртами, содержащими от 1 до 4 атомов углерода, при этом жирные кислоты смешивают с сильными неорганическими кислотами, растворенными в одноатомных спиртах и/или только в низших спиртах, с кислыми ионообменными смолами, отличающийся тем, что используют реактор, имеющий форму трубы и заполненный средствами турбулизации, выполненными в виде шариков, что позволяет осуществлять реакцию в условиях высоких динамических сдвиговых усилий и турбулентности, при этом давление на входе зоны реакции поддерживают в диапазоне от 50 до 200 бар, а температуру в зоне реакции устанавливают в диапазоне от 50 до 150°C, что позволяет сохранить высокую поверхность раздела фаз.

- Способ по п.1, отличающийся тем, что в зоне реакции установлен источник ультразвуковых колебаний.

- Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что используют реактор, на выходе которого имеется нетурбулентная постреакционная зона.

- Способ по п.3, отличающийся тем, что постреакционная зона заполнена сильнокислыми ионообменными веществами.

- Установка для проведения реакции этерификации жирных кислот и/или жирных кислот, содержащихся в жирах и маслах, одноатомными спиртами, содержащими от 1 до 4 атомов углерода, содержащая реактор со средствами турбулизации потока реагентов, отличающаяся тем, что реактор имеет форму трубы, а средства турбулизации выполнены в виде шариков, помещенных в этот реактор, при этом для введения жидкости в зону реакции (3) предусмотрен насос.

- Установка по п.5, отличающаяся тем, что перед зоной реакции (3) установлен нагреватель (5) и, в случае необходимости, после зоны реакции (3) или постреакционной зоны (8), образованной на выходе реактора, установлен холодильник (10).

- Установка по п.5 или 6, отличающаяся тем, что средства турбулизации представляют собой шарики одинакового или разного размера.

8. Установка по п.5, отличающаяся тем, что для введения жидкости установлен высоконапорный насос.

9. Установка по любому из пп.5-8, отличающаяся тем, что в зоне реакции (3) установлен источник ультразвуковых колебаний.

