



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101631608 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 200780046989. 8

(22) 申请日 2007. 10. 19

(30) 优先权数据

0620925. 8 2006. 10. 20 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2007/004010 2007. 10. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/047142 EN 2008. 04. 24

(73) 专利权人 再生控股有限公司

地址 英国萨里

(72) 发明人 欧文·马修·戴维斯

理查德·大卫·杰克逊

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 吴贵明 张英

(51) Int. Cl.

B01J 19/24(2006. 01)

C11C 3/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5514820 A, 1996. 05. 07,

EP 0041204 A, 1981. 12. 09,

DE 10226543 A1, 2003. 12. 24,

审查员 王辉

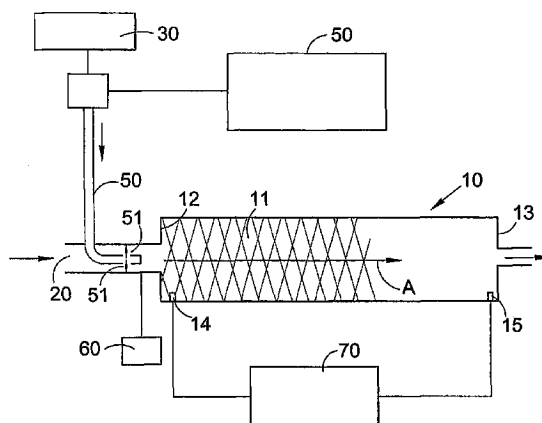
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

生物质柴油的合成

(57) 摘要

本发明提供了一种用于使天然油与短链醇在碱性催化剂存在下进行反应的方法和设备,其中天然油、短链醇和碱性催化剂的混合物在过渡或湍流状态下在沿着管式反应器的一个方向上进料,以使反应物在垂直于流动方向的方向上的混合程度大于平行于流动方向的方向上的混合,或者使反应物在垂直于流动方向的方向上混合,以使90%的流体组分通过反应器所花的时间处于反应物在反应器内的平均停留时间的20%之内。本发明还提供了一种船,其包括用于储存在合成生物质柴油中使用的原料的装置、用于合成生物质柴油的装置和用于储存所合成的生物质柴油的装置。



1. 一种使天然油与短链醇在碱性催化剂存在下进行反应的方法,其中,将包含天然油、短链醇和碱性催化剂的反应物的混合物在过渡或湍流状态下在沿着管式反应器的一个方向上进料,其中所述管式反应器具有在 2 ~ 200mm 范围内的直径和在 30 ~ 100m 范围内的长度,所述管式反应器包括静态混合元件,所述管式反应器长度的至少前 20% 和所述管式反应器长度的至少后 30% 存在所述静态混合元件,并且其中包括所述管式反应器长度的至少 20% 的所述管式反应器的部分没有混合器元件,以使所述反应物在垂直于流动方向上的混合的程度大于平行于流动方向的方向上的混合。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述天然油、短链醇和碱性催化剂的混合物在进入所述管式反应器时处于湍流状态。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述湍流通过将短链醇的液流,可选地连同溶解于其中的碱性催化剂一起注入到天然油的液流中而产生。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述反应物处于超过 0.5bar 表压的压力下。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中,从流入端到流出端横跨所述管式反应器的压降为 0.1bar ~ 10bar 的范围内。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中,所述管式反应器中的雷诺数处于 200 ~ 10000 的范围内。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中,每单位重量的功率超过 0.5W/kg。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中,所述管式反应器的直径处于 6 ~ 200mm 的范围内。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中,所述管式反应器的长度处于 40 ~ 100m 的范围内。

10. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中,所述管式反应器长度的至少前 30% 存在静态混合器元件。

11. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中,没有混合器元件的所述管式反应器的部分是所述管式反应器长度的至少 30%。

12. 一种用于使天然油与短链醇在碱性催化剂存在下进行反应的设备,包括具有在 2 ~ 200mm 范围内的直径和在 30 ~ 100m 范围内的长度的管式反应器、包括天然油进料器、短链醇进料器和碱性催化剂进料器的反应物进料器,所述进料器布置成将所述反应物的混合物在沿着管式反应器的一个方向上进料,在所述管式反应器中提供静态混合元件以使所述反应物处于过渡或湍流状态下进料,其中所述管式反应器长度的至少前 20% 和所述管式反应器长度的至少后 30% 存在所述静态混合元件,并且其中包括所述管式反应器长度的至少 20% 的所述管式反应器的部分没有混合器元件,使得所述反应物在垂直于流动方向的方向上混合的程度大于平行于流动方向的方向上的混合。

13. 根据权利要求 12 所述的设备,其中,所述天然油、短链醇和碱性催化剂的混合物在进入所述管式反应器时处于湍流状态。

14. 根据权利要求 13 所述的设备,包括用于将短链醇的液流,可选地连同溶解于其中的碱性催化剂一起注入到天然油的液流中的装置。

15. 根据权利要求 12 所述的设备,包括用于将所述反应物置于超过 0.5bar 表压的压力

下的加压装置。

16. 根据权利要求 12 所述的设备,其中,从流入端到流出端横跨所述管式反应器的压降处于 0.1bar ~ 10bar 的范围。

17. 根据权利要求 12 所述的设备,其中,所述管式反应器中的雷诺数处于 200 ~ 10000 的范围。

18. 根据权利要求 12 所述的设备,其中,每单位重量的功率超过 0.5W/kg。

19. 根据权利要求 12 所述的设备,其中,所述管式反应器的直径处于 6 ~ 200mm 的范围内。

20. 根据权利要求 12 所述的设备,其中,所述管式反应器的长度处于 40 ~ 100m 的范围内。

21. 根据权利要求 12 所述的设备,其中,所述管式反应器长度的至少前 30% 存在静态混合器元件。

22. 根据权利要求 12 所述的设备,其中,没有混合器元件的所述管式反应器的部分是所述管式反应器长度的至少 30%。

23. 一种用于生产生物质柴油的装置,包括根据权利要求 12 ~ 22 中任一项所述的设备,以及用于天然油脱胶的设备和用于酯化天然油中的游离脂肪酸的设备中的至少一种。

24. 一种根据权利要求 23 所述的用于生产生物质柴油的装置,包括从所述脱胶装置到根据权利要求 12 ~ 22 中任一项所述的设备的进料装置,或从所述用于酯化游离脂肪酸的设备到根据权利要求 12 ~ 22 中任一项所述的设备的进料装置。

25. 一种船,包括用于储存用于生产生物质柴油的原料的装置、根据权利要求 23 所述的用于生产生物质柴油的装置和用于储存所生产的生物质柴油的装置。

26. 根据权利要求 25 所述的船,其中,所述用于生产生物质柴油的装置包括根据权利要求 12 ~ 22 中任一项所述的设备或根据权利要求 23 或 24 所述的用于生产生物质柴油的装置。

27. 根据权利要求 26 所述的船,其中,由所述船发动机产生的废热被利用以向所述用于生产生物质柴油的装置供热。

28. 根据权利要求 26 或 27 所述的船,其中,所述货舱构造包括多个用于油的隔间。

生物质柴油的合成

技术领域

[0001] 本发明涉及用于合成生物质柴油的方法和设备以及包括用于合成生物质柴油的设备的船。

背景技术

[0002] 生物质柴油 (biodiesel) 通过动物或植物油 / 脂肪的酯交换进行生产。这样的油和脂肪包括含有长链脂肪酸部分的甘油三酸酯。在生物质柴油合成中, 这样的甘油三酸酯用短链醇, 典型地是甲醇并且有时是乙醇, 虽然也能使用其它的醇进行酯交换。反应能够在酸性或碱性催化剂存在下进行, 一般而言, 碱性催化剂更快, 其中最常用的是氢氧化钠或氢氧化钾。典型地, 含水量较低 (特别是粉末或球粒形式) 的氢氧化钠或氢氧化钾与醇例如甲醇混合, 然后再与油混合。

[0003] 对于生物质柴油商业化生产, 期望在合理的时间周期内达到相对较高程度的甘油三酸酯转化成生物质柴油 (优选 96.5% 或更高)。在过去, 已经发现, 达到这样高水平的转化率所需的时间相当长。

[0004] 所遇到的问题是碱性甲醇和油混合不是特别好, 因为它们的密度不同以及因为它们各自物相的聚结性而导致。

[0005] 用于改进整个动力学的传统方法包括升高温度, 以及通过搅拌施加较大程度的剪切作用。

[0006] 例如, 在过去, 酯交换反应是在装有搅拌器的间歇反应器中进行。尽管利用这样的反应器获得了比较合理的结果, 但是对于大规模工业化生产过程而言, 优选连续系统, 而不是间歇工艺工艺。

[0007] 管式反应器一种是用于生物质柴油生产的连续反应器合适设计。

[0008] 各种装置已经用于管式反应器中以提供高剪切作用, 但是许多这些装置 (例如喷嘴、机械搅拌器、振荡流动) 需要高能量输入水平, 这会导致运行代价高昂或者涉及相对敏感的设备。在许多情况下, 在实施的时间间隔内, 仍然无法达到高度转化。

[0009] W099/26913 公开了一种生产脂肪酸甲酯的方法, 其中采用了产生高或强力湍流的静态混合器。横跨静态混合器存在相当大的压降。这要求非常高的操作压力, 这是不经济的。

[0010] 提出本发明以克服了本技术领域内的这些问题。

[0011] 本发明的发明人已经实现, 酯交换反应本身非常快速 (即, 具有非常高的速率常数) 并且达到期望的完成水平的所需时间并非由速率常数自身所限制, 也不是简单地由空间因素 (液滴的反应表面积) 所限, 而是由传质因素和化学计量因子所限定的。

[0012] 传质因素可以通过考虑在例如约 60°C 的温度下, 由甘油三酸酯包围的碱性甲醇液滴进行解释。在该液滴表面上的反应将会非常迅速地发生, 形成甲酯 (生物质柴油) 和甘油、甘油一酸酯和甘油二酸酯的层。这将导致一层层个包围甲酯 (外层)、甘油、甘油一酸酯和甘油二酸酯 (中间层) 和碱性甲醇液滴 (中心核) 的甘油三酸酯。为了反应继续, 甲酯

将不得不扩散到周围的甘油三酸酯中,并且甘油不得不被来自液滴减小核的碱性甲醇不断稀释。因此,反应就会受到反应物和反应产物的扩散速率的限制,即使甘油一酸酯和甘油二酸酯具有表面活性剂性质。这种限制在接近反应的最后四分之一时变得更加明显,例如在产生了 75% 的酯之后,当在近似浓碱性甲醇液滴内的甘油百分数过度降低反应速率时,由此使得最后四分之一的反应比前四分之三反应要花费显著更长的时间。甲醇在甘油中高度可溶。这种作用在现有技术中通过在该阶段,通过分离工艺移出甘油而克服。由于所移出的甘油保持大量最初所加的碱性甲醇,所以需要碱性甲醇的第二次注入和混合工艺才能完成反应,在这之后需要另一个甘油移出步骤。而且,在初始甲醇注入之后和在第一阶段甘油移出之前,存在相当比例的甘油一酸酯和甘油二酸酯,增加了甲酯溶解于甘油中并被移出的趋势。如果不通过另一种工艺提取,这种生物质柴油就会显著地降低整个工艺的产率。

[0013] 因此,还有一个问题是,两阶段的甘油移出工艺会在该工艺中产生显著的延迟、复杂性和低效能。

[0014] 在现有技术其他地方,设想了单次甲醇注入,如果以足够的比例提供,这可以在一个步骤中将反应完成超过 96.5% 的酯转化。一般而言,导致这样高水平转化的工艺参数还没有被解释和广泛理解。而且,一些现有工艺通过采用甲醇高度过量例如体积比 1 : 1 而达到了所需的结果,其后需要极昂贵的甲醇回收蒸馏。本发明的发明人已经认识到要使工艺步骤最少、优化甲醇利用和与整个工艺过程经济性相关的回收,以及最大化催化剂效能,由此减少下游催化剂移出阶段的负担,对于反应器停留时间或长度(如果断面面积均匀)的最后四分之一到三分之一保持反应器中一定水平的湍流状态是必要的。这种最后阶段的混合克服了由于内在的惰性甘油生成而产生和加剧的传质问题,并将最后的转化阶段缩短为几秒而不是几分钟或几小时。

[0015] 当考虑到化学计量因素时,甘油酯和短链醇酯(生物质柴油)之间的平衡位置通过油和短链醇的相对量确定。在管式反应器中的连续反应中,管式反应器中的不同阶段表示反应进程中的不同阶段。后期的阶段具有较低量的短链醇和油。本发明的发明人已经认识到,如果后起反应部分的反应体积通过早期反应部分的反应体积(管式反应器的上游部分)的回流进行混合,则反应物可以用反应产物(甘油和短链醇酯)稀释,这可能有害地影响平衡位置和实现其的速率。

[0016] 而且,如果存在来自工艺的不同反应阶段的高水平反应物混合,则存在一种风险,即反应体积的某些部分将会在其有时间进行完全反应之前而有效地通过该反应器,同样不利地影响油向甲酯转化的总转化程度。

[0017] 本发明尤其提供以提供天然油与短链醇在碱性催化剂存在下进行反应的连续工艺,其中在合理的时间内能够获得高转化程度。

[0018] 本发明基于以上描述的本发明发明人所发现的反应动力学的理解。具体而言,提出本发明以实现一种最佳的混合方案,其增强反应物的传质,同时没有引入以上描述的回流混合的问题。还期望避免使用横跨反应器的过高的压降。本发明的发明人已经认识到,垂直于流动方向的混合程度应该大于平行于流动方向的混合程度。类似地,本发明的发明人已经发现,流体组分通过反应器所花的时间应该在停留时间的一定范围内。

发明内容

[0019] 本发明提供了一种使天然油与短链醇在碱性催化剂存在下进行反应的方法,其中天然油、短链醇和碱性催化剂的混合物在过渡或湍流状态下沿管式反应器的一个方向进料,以使反应物在垂直于流动方向上混合至大于平行于流动方向的方向上的混合程度,或者以使反应物在垂直于流动方向的方向上混合,使得 90% 的流体组分通过反应器所花的时间处于反应物在反应器中的平均停留时间的 20% 之内。

[0020] 本发明进一步提供了一种用于实施本发明方法的装置。

[0021] 本发明的装置包括管式反应器、天然油的进料器(进料口, feed)、短链醇的进料器和碱性催化剂的进料器,进料器布置成在沿着管式反应器的一个方向上供给反应物,提供湍流发生器以使反应物以过渡或湍流状态进料,以使反应物在垂直于流动方向上混合至大于平行于流动方向的方向上的混合程度,或者以使反应物在垂直于流动方向的方向上混合,而使得 90% 的流体组分通过反应器所花的时间处于反应物在反应器中的平均停留时间的 20% 之内。

[0022] 本发明的发明人进一步认识到,因为用于生物质燃料生产的大量原料在一个国家中生长,然后船运到另一国家,原料在船上花费了大量的时间。本发明的发明人已认识到,这个时间可以用于将原料转化成生物质柴油。

[0023] 高度紧凑和密实的生物质柴油反应器系统在船上的这种使用,减少了对于从农作物至成品的转化所需的总时间,因为递送时间被用于将油加工成生物质柴油,并且生物质柴油然后可以直接递送到进口国家的现存基础设施如基于码头或港口的精炼厂和/或油罐储存设施。这容许原料可以从热带或其它阳光强烈的地区进行进口和加工,因此在发达国家和发展中国家的高使用人群都能够经济地和可再生地获取世界范围内的原料。

[0024] 将加工装置(或加工设施)转移到船上的其它益处在于,船从收集油返程期间用于加工油所需的甲醇可以从递送生物质柴油的精炼厂收集,因为在数量巨大的情况下甲醇就会储存在这些设施中或者在其它精炼工艺期间在那里采用甲烷气制得。

[0025] 也可以使用已开发用于从其中可利用量不能判断是否建筑码头、泊位和其它极昂贵的传统港口系统的地区勘探油气储量的优势和技术。这些包括转动悬链锚腿系泊浮筒系统(calm buoy system),其用作海底卸油站,同时永久地固定于海床上并连接到陆地上合适的油生产设施。这样的系统可以用于卸载天然油以等候船舶运输到进口国家进行陆基加工或者在船载加工装置上的运输和加工。

[0026] 这种利用低成本海岸访问系统的构思,通过从经济方程中除去一个主要障碍,也就是“从传统运输基础设施到原料所在地有多远”,而允许考虑世界很多区域用于可再生原料植物的栽培。

[0027] 船基工艺设施的其它益处是:

[0028] ●如果船已经存在,在非常短的通告下生物质柴油装置(或车间)可以放到港口以在世界的任何地方提供容量或增加现有容量。

[0029] ●这种构思允许包括其自有主油库储存的装置(或车间)建筑在低成本的位置,并迅速地递送到位而降低入市时间和相关时间约束和规范以及陆地成本。

[0030] ●生物质柴油加工船可以从原料出口港口离岸转塔泊靠或铺展泊靠,提供半永久浮动生产和储存设施用于直馏油和脂肪储存与加工,并且最终生物质柴油的储存和卸载与通过船尾到船头或侧面对侧面泊系和卸载装置的船舶进行递送。

[0031] 因此,在第个二方面,本发明提供了一种船,包括用于储存在合成生物质柴油中所用的原料的装置、用于合成生物质柴油的装置(或车间),以及用于储存所合成的生物质柴油的装置。

[0032] 本发明的发明人进一步认识到,世界上适用于饲养动物或种植农作物(其可用作脂肪和油的来源)的许多地区都不便建设适用于泊系根据本发明第二方面的油轮或船的深水港。本发明的发明人已经认识到,船用无港液体装载系统,例如悬链锚腿系泊浮筒(CALM 浮筒)可以用于装载在这种条件下合成生物质柴油的天然油和脂肪。

[0033] 因此,在本发明的第三方面中,提供了一种用于从陆地至船舶装载生物质柴油或适用于合成生物质柴油的油和脂肪的系统,包括容纳生物质柴油或用于合成生物质柴油的天然油和脂肪的陆基储存器,以及至少一个从该储存器到浮动装载点牵设的管道,该浮动装载点固定于足够水深度中以允许船舶泊入或停靠在该浮动装载点附近,和用于从浮动装载点处的管道向船舶供应生物质柴油、油或脂肪的装置。优选地,浮动装载点是 CALM 浮筒。

具体实施方式

[0034] 本发明优选和可选的特征将在以下进一步进行描述。

[0035] 反应物

[0036] 本发明中所使用的天然油可以包括从天然来源如动物或植物源获得的脂肪、油或其混合物。

[0037] 这样的脂肪和油包括具有至少一个相对长链脂肪酸酯部分(例如,具有 12 ~ 22 个碳原子)的甘油三酸酯。这养的材料对于本技术领域内的普通技术员来说是熟知的。

[0038] 天然油可以通过任何合适的预处理工艺进行处理,例如脱胶,以及去除或转化干扰酯交换过程的组分如游离脂肪酸。

[0039] 短链醇可以包括任何合适的短链醇,如 C1 ~ C4 醇,直链或(如果合适的)支链的。优选地是甲醇或乙醇,最优选是甲醇。

[0040] 碱性催化剂优选地包括氢氧化钾或氢氧化钠,或者甲醇钠或钾。碱性催化剂可以以粉末或颗粒形式提供。

[0041] 反应物的相对量可以是任何合适的水平。优选地,短链醇与天然油的质量比范围为 1 : 3 ~ 1 : 10,更优选 1 : 3 ~ 1 : 6,最优选 1 : 4 ~ 1 : 5。

[0042] 碱性催化剂与天然油的质量比合适的范围为 0.001 : 1 ~ 0.02 : 1,优选 0.003 : 1 ~ 0.006 : 1。

[0043] 优选地,碱性催化剂和短链醇在与天然油混合之前进行混合。

[0044] 碱性催化剂和醇的预制混合物例如可以在另一地点制备获得。

[0045] 用于反应物的进料器可以包括任何合适的进料设备,例如它们可以包括泵。它们可以包括储存装置,如油罐。用于碱性催化剂的进料器和用于醇的进料器可以包括相同的进料器。优选地,天然油、短链醇和碱性催化剂在管式反应器的上游混合。

[0046] 优选地,混合的天然油、短链醇和碱性催化剂的流动在其进入管式反应器时处于湍流状态。

[0047] 湍流可以通过将短链醇(可选地连同溶解于其中的碱性催化剂)的液流注入到天

然油的液流中,优选地以与天然油的流动方向成一定角度(优选为直角)而产生。

[0048] 在天然油与碱性催化剂和短链醇混合之前,可以提供对其进行加热的装置。

[0049] 管式反应器中的温度优选升高到室温以上。优选地,该温度处于 40 ~ 130°C 的范围。

[0050] 管式反应器 – 设计和条件

[0051] 管式反应器可以包括任何合适的反应器设计。其应该具有流入端口和流出端口,流动方向限定为从流入端口到流出端口。

[0052] 反应器可以具有任何合适的内部构造。尽管横贯管式反应器长度的流动断面可以变化,但是优选其具有基本平行的侧壁。可以提供用于加热或冷却管式反应器的装置。

[0053] 管式反应器的直径范围可以为 2 ~ 200mm。优选地,该直径为 6mm 或更大,因为更容易形成湍流或湍流 / 层流。在非常小的反应器直径下,流动趋于层流,除非采用非常高的流速,但是这可能需要高压和高能量输入。

[0054] 管式反应器可以以单个长度的管或连接到一起的多个长度的管构建。其可以具有基本直型的构造,或者其可以是弯曲的。其可以包括弯头或折叠。也可以提供用 U-弯头连接的多个直管部分,以提供一个紧凑结构。管式反应器可以包括用集管连接的多个基本直形的管部分。直线管部分可以容纳在单个结构内,例如绝热结构或用于容纳加热管式反应器的受热流体的容器内。

[0055] 在本发明中,基本上所有的油在单次通过管式反应器过程中都转化成短链醇酯。

[0056] 在管式反应器穿过换热器的情况下,换热器可以是在油进料到管式反应器之前使用的用于油初始加热的相同换热器。

[0057] 管式反应器的总长度应足以实现期望程度的天然油到甘油三酸酯的转化。该长度合适的范围为 30 ~ 100m,优选 40 ~ 100m,这取决于所要求的生产量范围。优选地,生产量为 50 ~ 200 吨 / 天。

[0058] 反应物在一个方向上流过反应器的意义在于,该流动不是脉动流。即不采用其它步骤以主动地使流动改变方向。这里提到的流动方向是总体流动方向。在本发明的装置中,可以提供泵或多个泵用于驱动液流通过反应器,这些泵一般在一个方向上工作。

[0059] 反应物优选以大于 0.25m/s 且优选小于 100m/s 的线性总体流速通过反应器进料。该流速应该足以使液流处于湍流或湍流 / 层流过渡状态。

[0060] 本技术领域的技术人员将能够确定管式反应器中的流动是否是层流、湍流或处于湍流 / 层流过渡状态。

[0061] 反应物优选处于超过 0.5bar 表压的压力下,更优选处于 1 ~ 30bar 表压的压力范围内。在 20 ~ 25bar 的范围内的压力可以用来最大化给料灵活性,并且管式反应器阶段之后的任何多余压头可以再循环。

[0062] 优选地,从流入端口到流出端口横跨管式反应器的压降处于 0.1 ~ 10bar,更优选 0.5bar ~ 8bar,最优选 3 ~ 7bar 的范围。

[0063] 混合的控制

[0064] 如上所指出的,本发明提供了一种方法和设备,其中控制混合以使传质在没有引入不期望回混(反混,back mixing)下得到增强。

[0065] 混合的控制将会根据以下四个参数进行描述:

[0066] 1. 相比于平均停留时间（也称为停留时间分布），流体组分通过反应器所花的时间；

[0067] 2. 近栓塞流条件的维持；

[0068] 3. 雷诺数和能量输入；

[0069] 4. 管式反应器中混合元件的设计。

[0070] 1. 流体组分通过反应器所花的时间

[0071] 根据本发明的一个方面，90%的流体组分通过反应器所花的时间为处于反应物在反应器中的平均停留时间的 20%之内。

[0072] 优选地，90%的流体组分通过反应器所花的时间处于反应物在反应器中的平均停留时间的 15%，优选 10%之内。作为其公知常识的一部分，技术人员将会明白如何确定平均停留时间和流体组分通过反应器所花的时间分布。然而，测定该参数的以下方法是可以采用的。

[0073] 提供两个电导率测定器件。一个提供到正好在管式反应器进口之前的管中。第二个提供到从管式反应器出口引出的管中。为了测定停留时间分布，在管式反应器中建立反应物的稳流。

[0074] 提供的管式反应器具有注入装置，用于向穿过管式反应器的液流中注入试验体积。

[0075] 包含反应物的试验体积在 0.05 ~ 2 秒的时间期内注入，该反应物例如通过使它们通过包含至少一个静态混合元件的一个单独管部分而充分混合。

[0076] 试验体积的量为使得试验体积垂直于总体流动方向延伸越过管式反应器的整个宽度。在时间 $t = 0$ 之后，试验体积通过第一电导探针。在时间 $t = r$ 时间期之后，试验体积通过第二电导探针。时间 r 定义为停留时间。

[0077] 当试验体积通过第一电导探针时，获得电导率随时间的变化，而获得一个峰，记录其形状。当试验体积通过第二电导探针时，检测电导率随时间的变化，获得第二峰，记录该第二峰的形状。第一峰的形状采用合适的数学方法从第二峰的形状减去。作为结果，获得的峰形表示停留时间的分布。然后，检测在该峰的某些部分处的停留时间分布。

[0078] 数学相减的方法一般称为重叠合法 (deconvolution)，并且主要用于分离光谱数据中的重叠峰。在本发明中，该方法可以采用简单傅里叶变换（例如，Excel™ 提供的傅里叶系统）用于从另一个峰形除去一个峰形的离差（宽度）。

[0079] 近栓塞流条件的维持

[0080] 本发明优选采用管式反应器中接近栓塞流的条件，其可以称为“近栓塞流”条件。这在以下称为“栓塞流维持”。

[0081] 优选地，栓塞流维持为 80%或更高。

[0082] 如本文使用的，“栓塞流维持”通过以下试验限定。

[0083] 栓塞流维持在两个指定点之间进行检测。优选地，所指定的点基本在管式反应器的流入端口和流出端口附近。它们可以正好位于在管式反应器外部。

[0084] 管式反应器在所指定点处提供有电导率测定装置。电导计之间的长度优选至少处于管式反应器长度的 100% ~ 110%范围内。

[0085] 为了检测栓塞流维持，优选在管式反应器中首先建立反应物的稳流。

[0086] 在定义为 $t = 0$ 之时, 将 1mol 盐 (氯化钠) 溶液的检测剂量注入到该液流中。所注入的盐溶液的量优选为使其足以界定一个相对窄厚度 (优选约 1cm) 的层, 优选在垂直于流动方向上延伸越过管式反应器整个宽度。

[0087] 在第一指定点的盐溶液层的宽度通过测量从第一电导计的电导率输出而测定。检测在电导率峰值半最大处的全宽。

[0088] 然后通过测量从第二电导计的电导率而检测在第二指定点处的层宽度。检测在电导率峰值半最大处的全宽。

[0089] 栓塞流维持定义为层宽度的第一测定值与层宽度的第二测定值的比值。

[0090] 优选地, 栓塞流维持高于 80%, 最优选高于 85% 而更优选高于 90%。

[0091] 如果栓塞流维持高于 80%, 来自管式反应器一部分的反应产物与来自上游阶段的反应物发生的相互混合 (通常已知为反混或回混) 就会保持足够低的水平, 从而容许酯交换反应快速进行到高转化水平。优选地, 转化水平超过 95%, 更优选超过 96.5%。转化水平可以通过确定在反应结束时剩余天然油的量作为进料的天然油的百分数 $Q\%$ 而进行测定, 并将转化率表示为 $100-Q\%$ 。本发明的发明人已经确定, 为了优化混合能量、热、催化剂和设备的使用, 要求最大程度减少反混, 以使化学计量比率应该尽最大可能地维持。

[0092] 雷诺数和功率输入

[0093] 本发明中所使用的混合的另一检测是确定雷诺数和能量输入。

[0094] 雷诺数通过下式给出:

$$[0095] \text{Re} = \rho Vd / \mu$$

[0096] 其中 ρ = 物料的平均密度 (其可通过本领域技术人员采用其公知常识确定)。

[0097] V = 平均速率。

[0098] d = 水力直径。这可以通过本领域技术人员从其公知常识所知的方式计算。

[0099] μ = 有效粘度, 其可以由本领域技术人员根据其公知常识计算, 将反应物混合物近似成单相。

[0100] 优选地, 本发明中的雷诺数在 200 ~ 10000, 更优选在 500 ~ 6000 的范围。

[0101] 混合能量输入可以通过横跨管式反应器的压降乘以体积流速而计算。混合程度可以表示为单位反应物重量的功率。对于本发明, 每单位重量的功率优选超过 0.5W/kg, 更优选处于 1W/kg ~ 10W/kg 的范围, 更优选超过 3W/kg 而优选低于 8W/kg。

[0102] 混合器设计

[0103] 已经发现, 本发明允许在少于 5min, 优选少于 2min 的时间周期内实现高转化水平 (超过 95%), 而且在良好质量的油的情况下, 在少于 1min 的时间内。

[0104] 已经发现, 许多方法和结构可以用于确保反应物在过渡或湍流状态下沿着管式反应器通过, 并且使得反应物在垂直于流动方向的方向上混合, 致使 90% 的流体组分通过反应器所花的时间处于反应物在反应器中的平均停留时间的 20% 之内。

[0105] 这样的构造和方法也可以用来实现期望的栓塞流维持和停留时间分布。

[0106] 例如, 管式反应器可以包括没有任何混合元件的简单管。如果液流维持正确的速率以使该液流处于湍流或在湍流和层流之间的过渡状态, 并且管道是足够长, 则可以获得所需的栓塞流维持和停留时间分布。

[0107] 然而, 优选地, 在管式反应器中存在静态混合元件。在一个优选的实施方式中, 静

态混合元件存在于要求实施在反应期间所需的特定混合操作的所选管道部分内。

[0108] 优选地,静态混合元件是这样一种设计,其在垂直于通过管式反应器的流动方向的方向上比平行于通过管式反应器的流动方向的方向上提供更高水平的流体流动路径的偏移。它们特别是在横跨该管的径向上进行混合。

[0109] 静态混合元件的合适设计可以从 Sultzer 或 Chemineer 获得,并且可以作为长度的函数以及单位长度基本费用选择它们对停留时间分布(离差)的作用。

[0110] 已经发现,静态混合器的某些设计在高雷诺数下离差较小。为了确定合适的静态混合器设计,测定了停留时间分布对压降的变化(适当地通过以上描述的试验进行测定)。然后,压降可以乘以流速而得到混合功率输入。因此,对于给定的混合功率输入,可以选择给出最小离差的最佳混合器设计。

[0111] 对于至少部分管式反应器长度,可以存在静态混合器。对于管式反应器长度的至少前 20% 优选存在静态混合器元件,更优选对于管式反应器长度的至少前 30% 存在静态混合器元件。优选地,对于管式反应器长度的至少后 30%,更优选至少后 20% 存在静态混合器元件。

[0112] 优选地,存在没有混合器元件的一部分管式反应器。该部分优选是反应器长度的至少 20%,并且更优选至少 30%。优选地,没有混合器元件的管式反应器部分从其末端替换。

[0113] 优选地,长度上 30%~40% 的混合器在管式反应器的前部分上,而长度上 60%~70% 的静态混合器在管式反应器的后部分上。

[0114] 已经发现,在反应的第一阶段,存在非常大量的未反应天然油,高度混合有利于获得高反应速率。在工艺的中间部分,天然油的大部分已经转化成甘油一酸酯或甘油二酸酯。已经发现具这些物质有表面活性剂的性质。这能够在反应中间部分中增强反应物的混合。在反应的最后部分中,天然油的大部分已经转化成甲酯,而且发现进一步的混合也是有益的。

[0115] 优选地,超过 95wt%,更优选超过 96.5wt% 的天然油在单次通过管式反应器中转化。优选地,没有另外的酯交换反应器。优选地,管式反应器中反应物的停留时间少于 5min,更优选少于 2.5min,最优选少于 2min,而在某些情况下,为几十秒。

[0116] 管式反应器可以包含一个包括位于短链醇、碱性催化剂或其混合物注入到物流中的位置点上游的混合器元件的部分。这确保了液流在反应物混合的点处已经处于湍流状态,获得高水平的相互混合和反应。

[0117] 生物质柴油生产工艺

[0118] 本发明的方法和设备优选形成用于从燃料作物生产生物质柴油的部分。这种工艺通常包括以下步骤:

[0119] a) 接收燃料作物,典型地以种子或坚果形式,(而且也可以是动物来源的动物脂)。可选地它们通过冲洗、清洁、分级、除去外来杂质等进行处理。

[0120] b) 压碎种子或坚果。这可以通过在本领域技术人员已知的设备中一步或多步实施。从压碎的种子或坚果中获得天然油,例如通过加压。

[0121] c) 己烷处理。本领域技术人员将会知晓合适的己烷处理技术。合适地,己烷循环利用。

[0122] d) 脱胶。这是这样一个工艺, 经过该工艺, 通常从种子或坚果壳材料获得的磷脂被除去。通常, 将该油加热到反应温度, 这个温度合适地处于 80 ~ 150°C, 优选约 90 ~ 120°C 的范围。然后与磷酸反应, 将磷脂聚合成固体, 然后该固体通过重力作用进行分离。所处理的油从分离罐顶部移出。分离的聚合的磷脂从分离罐的底部除去并进行处理。它们可以进行燃烧。通过燃烧释放的热量可以用于加热该工艺。

[0123] f) 游离脂肪酸的酯化。天然油通常包含一定量的未酯化游离脂肪酸。如果这在生物质柴油合成步骤期间存在, 其易于与碱性催化剂形成脂肪酸盐, 这引入了杂质并影响生物质柴油合成中的反应。游离脂肪酸通常通过与短链醇酯化而生成生物质柴油。酯化作用可以与 C1 ~ C4 醇 (直链或支链的) 进行, 最优选甲醇或乙醇。该工艺一般在 100 ~ 153°C 下, 合适地在约 120 ~ 140°C 的温度范围下实施。

[0124] 通常, 短链脂肪醇将大大过量地加入以促使反应完全。过量的短链醇可以通过蒸发除去。冷凝的短链醇可以回转到工艺的早期阶段。

[0125] g) 根据本发明, 通过酯交换反应合成生物质柴油。

[0126] h) 分离。分离可以通过任何常规手段实现, 例如通过重力分离、通过离心分离或通过旋风分离器, 使用或不使用聚结系统或内部装置如溢吝 (weir), 或者外部装置如接受器 (保护罩, boot) (设计用于移除之前浓缩重相物质的额外下室)。

[0127] 任何或所有下游分离装置可以加压并在管式反应器末端的相同下游压力下工作。这允许分离过程在剩余反应器压力经由压降阀降到下游操作水平之前发生, 分成轻相和重相。这种设计的益处在于, 残留在反应器中的过剩能量 (作为压力) 并未在越过多相压降阀中耗散。因此, 避免了生物质柴油、甲醇和甘油混合物通过压降过程发生混合。这允许分离过程采用较低资本设备可以更迅速和有效地发生。

[0128] 从生物质柴油中分离出来的甘油可以通过任何合适手段进行处理, 例如如上所述, 可以进行燃烧而提供工艺所需的热量。

[0129] 优选地, 本发明的设备包括装置 (plant) 的一部分, 该装置包括用于天然油脱胶的设备和用于游离脂肪酸酯化的设备中的至少之一, 优选包括这二者。

[0130] 优选地, 具有用于加热天然油的加热器, 该天然油进料到脱胶设备或用于酯化游离脂肪酸的设备。

[0131] 在脱胶设备和用于酯化游离脂肪酸的设备都存在的情况下, 天然油优选首先通过脱胶设备。

[0132] 优选地, 存在进料装置, 例如管道, 其从脱胶设备到本发明的生物质柴油合成设备, 或从脱胶设备到用于酯化游离脂肪酸的设备, 或从用于酯化游离脂肪酸的设备到本发明的生物质柴油合成设备。优选地, 没有将温度降至接近于环境温度的中间冷却步骤。按照这种方式, 在工艺过程开始时递送到天然油的热能可以保持, 这降低了需要向设备输入的热能。

[0133] 应该注意, 在酯化游离脂肪酸的步骤之后除去游离脂肪酸的情况下, 由于短链醇汽化潜热的移出而使天然油可以被冷却。然而, 这并不是设计成作为一个冷却步骤。而且, 天然油的温度通常并不会通过该步骤降低到环境温度。

[0134] 在通过汽化除去短链醇的情况下, 短链醇可以单独浓缩, 并且汽化的潜热用于加热天然油。优选地, 其用于从环境温度加热天然油。已经发现, 当热流体和冷流体之间的温

差处于其最大值时,热传递最为有效。

[0135] 可能需要进一步的加热用于加热由于通过移除游离短链醇而被冷却的天然油,至生物质柴油合成设备中所需的温度。

[0136] 可以提供换热器,用于从已经在生物质柴油合成设备中制备的生物质柴油中将热量传递到进料到生物质柴油合成设备的天然油。

[0137] 冷凝的短链醇可以在酯化游离脂肪酸的步骤中再利用。

[0138] 船上的生物质柴油生产

[0139] 在第二方面,本发明提供了一种船,其包括用于储存在合成生物质柴油中使用的原料的装置、用于加工该原料以产生生物质柴油的装置(设施或车间, plant)和用于储存生成的生物质柴油的装置,以及在没有传统码头、泊位或船坞的情况下从海岸海滨卸载植物油的系统。

[0140] 在本发明的第二方面,生物质柴油生产装置安装在船上。利用旅行船基加工系统的一个经济优势在于,在整个生物质柴油工艺过程中,通过所有内燃机,无论是汽油、柴油内燃机或燃气轮机机的自然低效率产生的过量热,可以被捕获并用于加热天然油和脂肪。在该工艺中涉及泵送流体所需的动能较小,为整个生物质柴油加工成本的约 5%~10%。这个能量可以作为船蒸汽供应的副产物而获得(随后转化成电能),或者减少船的电力供应。泵送能量来自于何处的选择将会基于船舶系统的具体情况和经济性。

[0141] 生物质柴油生产装置优选制成适于海上(或“船用”)应用,例如提供对海水腐蚀的抗性和对船舶在海上颠簸的抗性。

[0142] 船用工艺装置可以制成模块,以易于维护,通过同时生产的组装速度,而且如果需要,或许在二十年服役后,一旦船舶寿命完结而易于转移到其它船体上。

[0143] 对船所需的主要改造如下:

[0144] (i) 货舱构造优选地包括用于甲醇的单独货舱,以便于储存加工生物质柴油所需的基本甲醇的初始进料。由于甲醇在整个工艺中将会回收并再利用,所以需要仅 10%体积的甲醇作为所加工油的部分。然而,如同所有的工业系统一样,将会遇到低效率,因此一些情况下大约 10%~15%体积的甲醇应该在使用之前储备。

[0145] (ii) 货舱构造优选地包括多个用于油的隔间(油舱)。优选地,随着每一隔间的油被加工成生物质柴油又最小化了已经加工的物料进行任何再加工。

[0146] (iii) 优选地,提供的换热器能够从传统海水/油转换到植物油/发动机油,因为船发动机在外面旅行期间通常应该进行冷却,而且在任何加工期间利用植物油冷却到一定程度。

[0147] (iv) 燃气轮机可以燃烧植物油,尤其是游离脂肪酸含量低时,并且可以设计成燃烧(如果不足)甘油副产物,例如作为与植物油、生物质柴油或传统船用柴油的部分掺混物。

[0148] (v) 优选地,舱面进行强化,以支持和维持工艺模块。

[0149] 本发明第二方面的船可以是不能够自我推进,其包括例如能够无限停泊的驳船。由于构建时一些可以由混凝土和其它惰性船用材料制成某些部分,因此利用驳船的优点在于尺寸、成本和寿命长。

[0150] 本发明第三方面适用于与本发明第二方面一起应用。

[0151] 还可以进一步具有从初始来源如种子提取油或脂肪并可选地对油进行处理的加工装置。该装置可以包括例如根据本发明第一方面的生物质柴油合成装置。可以具有多个储罐如油箱、油库等。可以具有多个浮动装载点。

[0152] 该系统可以对应于用于将矿物油装载到船上的系统。

[0153] CALM 浮筒可以如同用于矿物油装载的系统中的,并且可以是如在 EP1506920 或 GB2250253 中描述的那些。

[0154] 本发明将通过仅参考附图的实施例的方式进一步进行描述,其中:

[0155] 图 1 是用于实施本发明工艺的设备的示意图。

[0156] 图 2 是用于从原料进行生物质柴油合成的装置的示意性平面图。

[0157] 图 3 是根据本发明第二方面的船的示意图。

[0158] 图 4 是根据本发明第三方面的 CALM 浮筒系统的示意图。

[0159] 图 1 的设备包括管式反应器 10。

[0160] 天然油通过管道 20 从来源(未示出)进料,其可选地已被加热。

[0161] 油可以被加热到任何合适的温度,例如超过 40°C 的温度,更优选超过 40°C 的温度,而最优选处于 45 ~ 130°C 的范围。

[0162] 碱性催化剂从罐 30 进料,并在混合器 40 中与来自罐 50 的短链醇混合。

[0163] 在一种可替换的实施方式中,短链醇和碱性催化剂可以混合后才提供。混合器 40 还包括用于在压力下通过管 50 向管道 20 进料短链醇和碱性催化剂的混合物的泵。管 50 末端是一般垂直于通过管道 20 的流动方向的喷嘴 51。这在管道 20 中产生湍流。天然油、短链醇和碱性催化剂的湍流混合物进料到管式反应器 10 中。

[0164] 至少在第一部分中,管式反应器 10 包括混合元件 11,这些组件构造成它们在垂直于通过管式反应器 10 流动方向(箭头 A 所指示方向)的方向上发生混合,而优先于平行于流动方向 A 的方向上的混合。

[0165] 管式反应器 10 具有输入端 12 和输出端 13。在或非常接近于输入端 12 和输出端 13 处,分别提供了电导计 14 和 15。

[0166] 提供的计量装置 60 用于检测在管式反应器 10 输入端 12 和输出端 13 之间的栓塞流和停留时间分布维持。

[0167] 在输出端 13,包括生物质柴油、甘油和少量未反应组分的反应产物进料以进一步处理(未示出)。

[0168] 控制器 70 提供用于控制和监测电导计 14 和 15 的输出(量)。

[0169] 计量装置 60 可以用于向管道 20 的物流中注入 1mol 量的氯化钠,以这样的量以在垂直于流动方向 A 的方向上形成至少 1cm 宽的层。

[0170] 电导计 14 和 15 然后可以结合控制器 70 使用,以通过以上描述的方法检测横跨反应器长度的栓塞流和停留时间分布维持。

[0171] 图 2 是用于从原料如坚果或种子进行生物质柴油合成的完整装置的示意图。坚果或种子首先压碎并压入到压碎机 101 中。合适压碎机或加压机的设计对于本领域技术人员而言是已知的。压碎或加压的种子物料在 102 处排出,并可以例如通过燃烧产生热或者作为动物饲料进行处置。己烷提取可以用于从种子中进一步强化油的收集。部分处理的粗天然油进料到换热器 105 中。换热器 105 将部分处理的粗天然油温度升高到约 100°C,然后被

进料到脱胶装置中。

[0172] 己烷提取器的合适设计对于本领域中技术人员而言是已知的。脱胶装置的合适设计对于本领域中技术人员而言是已知的。在脱胶装置 106 中,将储存在罐 107 中的磷酸计量加入到受热的部分处理的粗天然油中以聚合磷脂,磷脂然后沉淀并在 108 处收集以处理。二次处理的天然油然后在容器上部收集,并进料到第二换热器 109 中,在此处温度升高到 130°C。加热的二次处理的粗天然油进料到反应容器 110 中。同时也向该反应容器中进料储存于容器 111 中的短链醇例如甲醇以及储存于容器 112 中的无机酸催化剂。无机酸催化二次处理的粗天然油中的游离脂肪酸发生酯化以生成脂肪酸的甲酯(即生物质柴油),以便除去任何游离脂肪酸。

[0173] 然后,将获得的最后处理的粗天然油进料到分离器 113 中。在反应器 110 中使用过量的短链醇以促使酯化反应高度完全。短链醇在分离器 113 中作为蒸气除去。

[0174] 蒸气通过管线 114 传送并冷凝,所产生的热量用于如图 2 示意性地显示的换热器 105。可以使用用于传递甲醇冷凝热的其他设置。然而,有利地,从气化甲醇移除热量的换热作用通过使其与处于环境温度的粗天然油接触而实现。因为这些具有非常大的温差,换热迅速并有效。

[0175] 天然油通常通过甲醇汽化而冷却到约 50~60°C,并且需要在第三换热器 114 中再次加热,在此处被加热到 130°C 的温度。受热的油然后进料到如图 1 所示的管式反应器 115 中。也如图示供给图 1 的碱性催化剂 116 和短链醇 117。管式反应器的进一步细节如图 1 所示,在此处不再进行描述。

[0176] 在管式反应器 115 中获得的生物质柴油和甘油的混合物,然后进料到分离器 116 中,在此处甘油和所用碱性催化剂被分离并在 117 处排出以进行处理,如合适可以进行燃烧或再利用。最后,在 118 处获得高质量的生物质柴油。

[0177] 图 3 示出了根据本发明第二方面的船的示意图。船 200 可以是传统尺寸和设计的近海船或油轮。

[0178] 然而,所述船提供有用于原料的第一储存舱 201。原料可以包括未加工的坚果或种子,或者如图 2 所示直到分离器 113 前任何阶段的完全或部分处理的天然油的某些形式。

[0179] 进料装置(例如泵或传送带-未示出)提供用于向合成生物质柴油的装置 202 进料原料。该装置可以对应于图 1 的管式反应器或者图 2 中所示的装置,或者图 1 的管式反应器和诸如本领域所知的油加工步骤的任意组合。装置 202 如所示安装在甲板室中,但是可以安装在单独货舱中。在装置 202 中产生的生物质柴油被递送到用于储存其的第二油罐 203。

[0180] 根据本发明第二方面的优选方面,在装置 202 中实施的工艺所需的热可以作为来自船发动机 204 的废热而获得。

[0181] 图 4 示出了用于从陆地向船装载生物质柴油或适用于生物质柴油合成的油和脂肪的系统的示意图。

[0182] 提供了储存装置或设施 300,容纳生物质柴油或适用于生物质柴油合成的油和脂肪(在该系统附近区域生产的)。装置 300 可以包括用于油处理的装置,以及可选地用于生物质柴油合成的装置。

[0183] 泵 301 提供用于从装置 300 通过沿着海床水下延伸到 CALM 浮筒 303 的管道 302

泵送天然油或生物质柴油。CALM浮筒锚固在足够深的水中以允许船 304 侧靠于浮筒或泊系于其,以允许油或生物质柴油被泵送到船货舱中。

[0184] 实施例

[0185] 加热到 80°C 的葵花籽油液流,在 4bar 表压的压力下以 30L/h 的流速进料到直径 6mm 的管式反应器中。

[0186] 管式反应器绝热但不单独加热,其长度为 15m。Kenics™ KMX 混合器元件置于反应器中并填充管长度的 60%。

[0187] 制备在室温下的 KOH 和甲醇的供应源并在压力下通过与葵花籽油流动方向成直角延伸的喷嘴进料到葵花籽油液流中,以产生湍流。

[0188] 葵花籽油对甲醇流速的质量比为 4 : 1。

[0189] KOH 与甲醇最初以 24.5g 固体 KOH 对 1L 干燥甲醇的重量比进行混合。

[0190] 反应混合物的停留时间为 90s。

[0191] 如通过以上描述的方法测得的栓塞流维持超过了 90%。

[0192] 对于 90%流体组分通过反应器所花的时间处于反应物在反应器中的平均停留时间的 20%之内,通过以上描述的方法测得的。

[0193] 获得转化率超过 96.5%的甲酯(生物质柴油)。

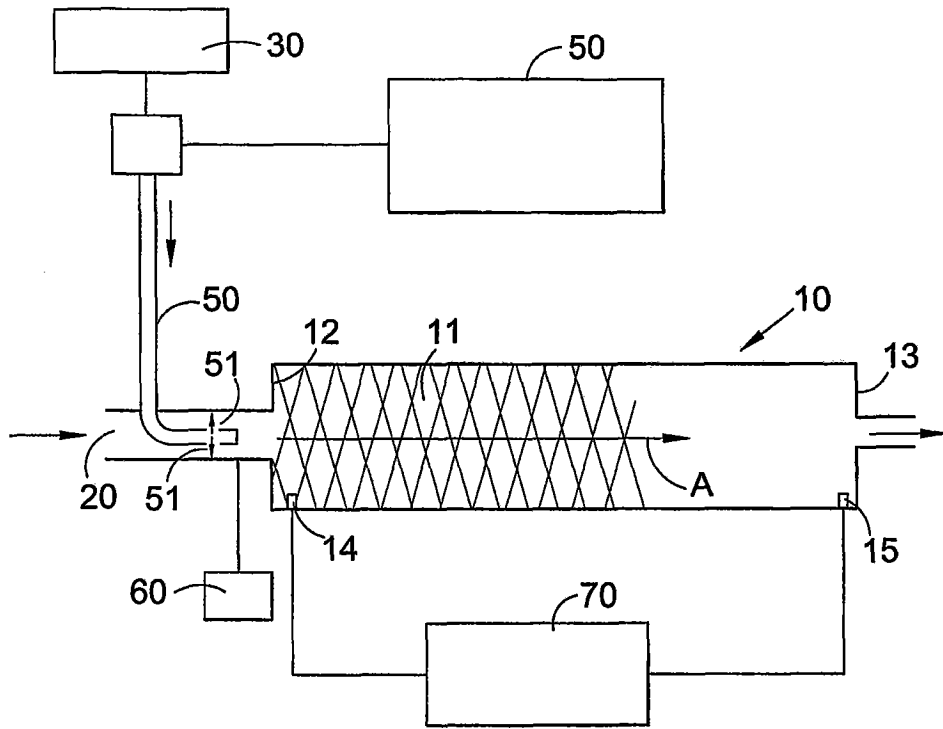


图 1

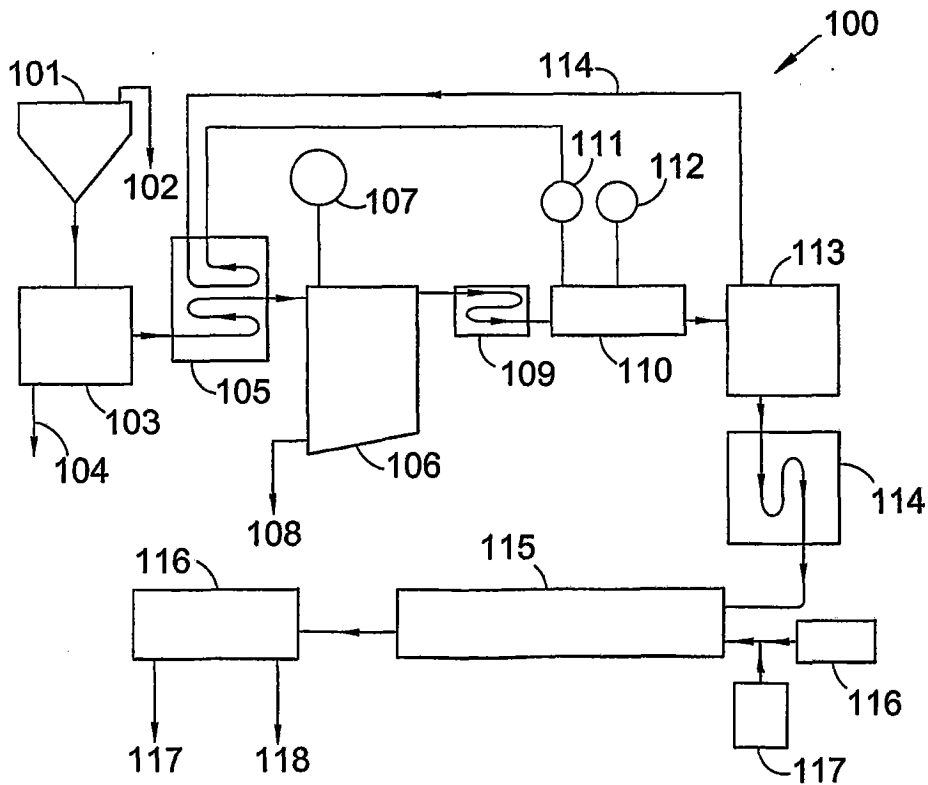


图 2

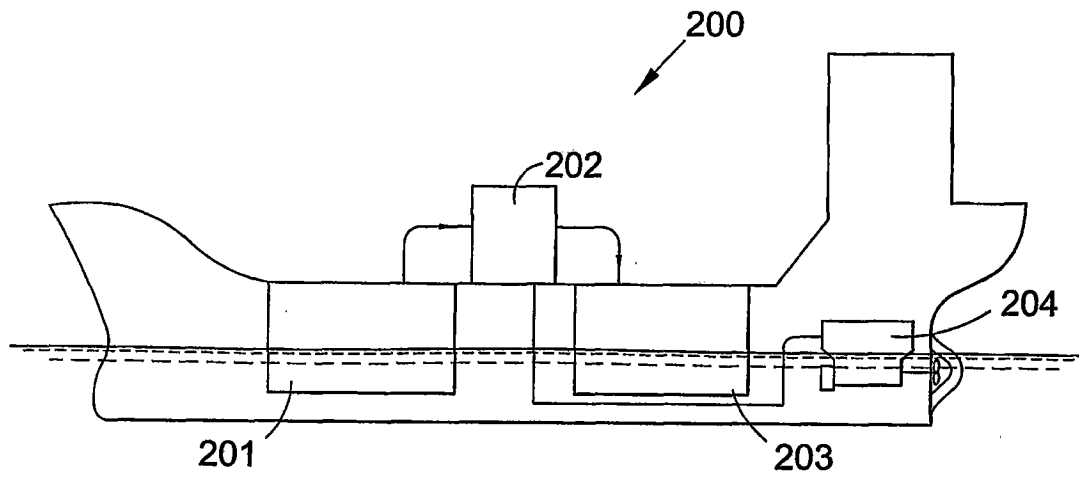


图 3

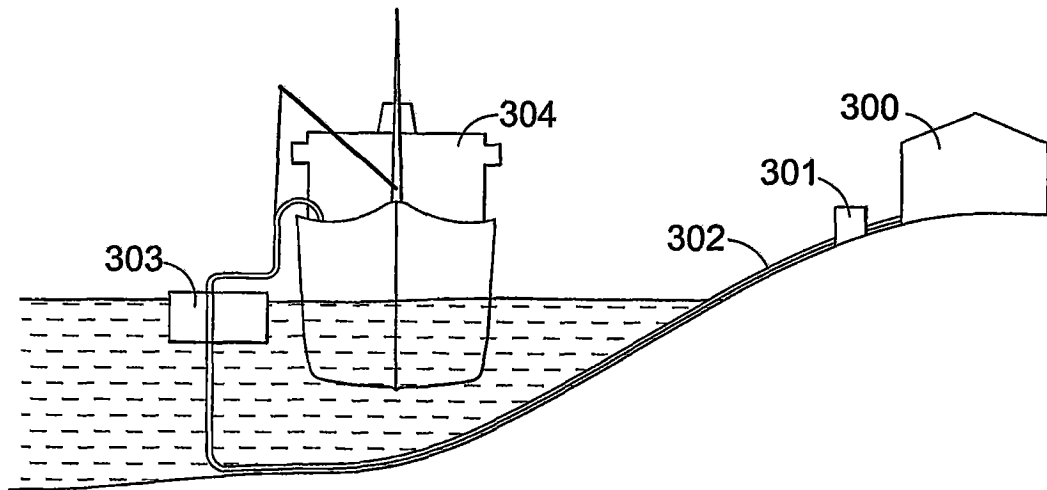


图 4