

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03825289.9

[51] Int. Cl.

*C07C 67/03 (2006.01)*

*C07C 69/52 (2006.01)*

*C07C 69/24 (2006.01)*

*C11C 3/04 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年3月1日

[11] 公开号 CN 1741982A

[22] 申请日 2003.9.8 [21] 申请号 03825289.9

[30] 优先权

[32] 2002.9.20 [33] DE [31] 10243700.9

[86] 国际申请 PCT/EP2003/009965 2003.9.8

[87] 国际公布 WO2004/029016 德 2004.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.20

[71] 申请人 莱尔康内曼榨油机股份有限公司

地址 德国莱尔市

[72] 发明人 约斯滕·康内曼 于尔根·费希尔

汉斯·格罗斯 阿尔内·菲利普森

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 吴林松

权利要求书 6 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

生物柴油的制造方法及制造装置

[57] 摘要

本发明涉及到一种生物柴油的持续制造方法及制造装置。这种生物柴油源于含油脂的初始/原始化合物，其游离脂肪酸的含量很高。

1. 从包含了游离脂肪酸的原始甘油脂肪酸的混合液中提炼和生成所需烃酯，特别是生物柴油的连续过程，通常是不外加压力的酸性酯化反应和碱性酯交换反应过程，其中包括以下的步骤：

- a) 对游离脂肪酸进行一次或多次的酯化反应和分离过程。这一过程需要在彼此相联接的一系列的酯化反应装置中进行。反应过程中需要 C1-C4-一元醇，酸性催化剂以及作为助流剂的甘油共同作用在 60 至 65 摄氏度的环境下；
- b) 对酯化混合物的部分纯化。也就是对混合物中分离助流剂，酸性催化剂以及未反应完全的 C1-C4-一元醇的部分分离；
- c) 对甘油脂肪酸混合液进行至少两次的酯交换反应过程。这一过程需要在彼此相联接的一系列的酯交换反应装置中进行。反应过程中需要 C1-C4-一元醇，碱性催化剂在 60 至 65 摄氏度的环境下的共同作用；
- d) 对酯交换混合物的纯化，也就是对酯交换反应中的碱性催化剂、未反应完全的 C1-C4-一元醇和反应产生的甘油的纯化，这个过程需要至少一台分离装置来对混合液中的水分进行处理干燥。

基于以上的步骤，以及之前章节对于整个系统的描述，在酯化反应过程中所需的 C1-C4-一元醇和助流剂，在提炼酯交换混合物过程中所需的水，都至少部分可以从进行酯化反应和酯交换反应的混合物中提取。而之前用于酯化反应和酯交换反应的酸性催化剂和碱性催化剂在纯化后也可以转化为可以做为肥料的盐。

2. 在要求 1 中，在反应中涉及到的各种含有游离脂肪酸的甘油脂肪酸的原始混合液中的游离脂肪酸的含量，无论是反应需要的或是不需要的，无论是未被提炼或是经过提炼的，无论是植物脂肪，动物脂肪，工业脂肪或是它们的混合物，一律以百分比 0%到 100%来表示。

3. 在要求 1 和 2 中，将进行提炼的油或脂肪原料应当从以下原料中选取：皂料，棕油脂，黄油脂，工业皮脂，工业乳脂，熔结油，动物脂肪残料，食用牛羊脂肪，未经过提炼的植物原油，未经过提炼的动物脂肪以及上述这些原料的混合物。

4. 在要求 3 中，未经过提炼的植物原油应当从以下原料中选取：甜菜油，豆油，向日葵籽油，棕榈油，玉米油，棉籽油，棕榈籽油和椰子油。

5. 在要求 2 至 4 中，未经过提炼的原油混合液须在酯化反应前进行净化过程。

6. 在要求 2 中，经过提炼的油或脂肪必须是植物的或是动物的，精炼过或是半精炼过的油或脂肪。

7. 在要求 6 中，植物的或是动物的油或脂肪应当从以下原料中选取：甜菜油，豆油，向日葵籽油，棕榈油，玉米油，棉籽油，棕榈籽油和椰子油。

8. 在前面所述的要求中，酯化反应装置是指经过设计的柱状装置。这种柱状装置可以附带了或者未附带陶瓷或金属包装，附加了金属网格包在装置外围或未附加金属网格包在装置外围。

9. 在前面所述的要求中，注入酯化反应装置进行反应的 C1-C4-一元醇必须是乙醇或者甲醇。

10. 在前面所述的要求中，注入酯化反应装置进行反应的酸性催化剂必须是硫酸或者对甲苯磺酸。

11. 在前面所述的要求中，根据在脂肪酸在起始原料中的浓度，必须在前后相连接的独立的酯化反应装置中经过 2 到 8 次的酯化反应。

12. 在要求 11 中，在各个酯化反应装置中，在每次反应之后，必须在酯化混合液中加入

助流剂，一元醇和酸性催化剂共同流入下一台连接的装置之中进行下一步的酯化反应。

13. 在要求 12 中，在不同的酯化反应装置中，必须根据情况加入不同量的酸性催化剂。

14. 在要求 12 和 13 中，在酯化反应装置中混合溶液完成反应之后，一部分混合液流入前一台连接的装置，而另外一部分混合液流入后一台连接的装置。

15. 在要求 11 至 14 中，酯化反应混合物在进入下一个反应器之前必须进行部分纯化。

16. 在要求 15 中，在酯化反应完成之后，混合溶液中的底层物质如助流剂，酸性催化剂、未反应完全的一元醇以及在反应阶段生成的水，必须进入分离、纯化装置进行分层分离。

17. 在要求 16 中，从混合液中分离的底层物质必须在干燥装置中分离掉水和一元醇。

18. 在要求 17 中，在干燥装置中，可以用分子筛或微孔筛除去水分或者通过蒸馏除去水分和一元醇。

19. 在要求 17 和 18 中，在干燥装置中，一元醇和（或者）水一元醇混合物将通过管道通往精馏装置进行进一步的纯化。

20. 在要求 19 中，在精馏装置进行过纯化的一元醇如果水浓度在 1%到 2%的话，就达到了在酯化装置中与高级脂肪酸反应的要求。这时就可以从精馏装置中使这些经过纯化的一元醇流回酯化装置中。

21. 在要求 17 和 18 中，在干燥装置中酯化混合溶液经过处理分离了水和一元醇之后，包含有助流剂，酸性催化剂的这一部分混合液的分流将流回酯化装置中，而另外一部分分流，也就是产品混合液将流入酸化装置中。

22. 在前面所述的要求中，在混合液经过酯化系统的最后一个酯化装置中进行了酯化反应之后，所生成的混合液必须流入萃取装置中，并且在其中从一元醇或一元醇与助流剂的混合物之中把未被酯化的游离脂肪酸萃取出来。

23. 在前面所述的要求中，在混合液经过酯化系统的最后一个酯化装置中进行了酯化反应之后，或者是在混合液在萃取装置中进行了萃取过程之后，一般来说，基本上原始混合液中所有的纯脂肪酸都将被酯化，必须使反应后混合液的酸含量在大约 1 到 0.5 之间，而水含量最大值不超过 0.5%。

24. 在要求 23 中，在混合液经过酯化系统的最后一个酯化装置中进行了酯化反应之后，或者是在混合液在萃取装置中进行了萃取之后，所生成的混合溶液将流入酯交换反应装置中，来对混合液中的脂肪酸甘油酯进行碱性酯交换反应。

25. 在要求 24 中，经过酯化反应的混合溶液在进行酯交换反应之前，必须确保甘油脂肪酸原液中脂肪酸的含量在大约 0%到 1%之间。

26. 在要求 25 中，要直接进行酯交换反应的原始混合液必须是经过精炼或是半精炼的产物，如甜菜油，豆油，向日葵籽油，棕榈油，玉米油，棉籽油，棕榈籽油和可可脂。

27. 在要求 24 至 26 中，经过酯化反应的混合溶液以及要直接进行酯交换反应的原始混合液必须在前后相连接的独立的酯交换反应装置中根据混合物的成分经过 2 到 6 次的酯交换反应。

28. 在要求 27 中，酯交换反应装置是指经过设计的柱状装置。这种柱状装置可以附带或者未附带陶瓷或金属外层，附加了金属网格包在装置外围或未附加金属网格包在装置外围。

29. 在要求 24 至 28 中，注入酯交换反应装置参与酯交换反应的 C1-C4-一元醇必须是乙醇或者甲醇。

30. 在要求 24 至 29 中，注入酯交换反应装置进行反应的碱性催化剂必须是氢氧化钾，氢氧化钠或甲醇钠。

31. 在要求 24 至 30 中，将进行酯交换反应的混合液在反应前必须经过一个预先纯化过程。

32. 在要求 31 中，在酯交换反应完成之后，混合溶液中的包含了甘油，碱性催化剂和未反应完全的一元醇的底层混合物，经过一个分离过程。也就是在净化装置中将这些物质从混

合液中分离出来，流入酸化装置中。

33. 在要求 21 至 32 中，在净化装置中酯交换反应混合溶液经过处理分离的一元醇，将与包含有助流剂，酸性催化剂的酯化反应混合液合流入酸化装置中，而在另外一部分分流混合物中，底层中的碱性催化剂将被中和并且底层将被充分的酸化。

34. 在要求 31 至 33 中，未经过提炼的酯交换混合溶液将流入下一个连接的分离装置中进行进一步的纯化。

35. 在要求 34 中，在分离装置中，必须将含水的酯交换反应混合物中的一元醇，皂类物质，碱性催化剂以及甘油混合物用水中从中分离提取出来。

36. 在要求 35 中，使用的水是经过调节 PH 值和缓流的，特别是要求是冷凝水或是去离子水。

37. 在要求 34 至 36 中，在分离装置中经过提炼的酯交换反应混合物将通过管道流入下一台的连接的酯交换反应装置中，进行下一步的酯交换反应。

38. 在要求 34 至 36 中，从最后一台酯交换反应装置流出的经过提炼的酯交换反应混合物，必须在另外一台独立的分离装置中经过进一步的纯化。

39. 在要求 38 中，酯交换反应混合物在上述的分离装置中经过至少一次的分离后，必须通过管道流入一台干燥装置中，对混合液进行干燥和纯化。

40. 在要求 39 中，酯交换反应混合物在干燥装置中进行了纯化过程之后，将得到所需的反应产物及相应的生物柴油，主要成分是由游离脂肪酸和 C1-C4-一元醇生成的酯和高级脂肪酸和 C1-C4-一元醇生成的酯组成。

41. 在要求 34 至 36 或要求 38 中，在分离装置中，从酯交换反应混合物提取出来的一元醇，皂类物质，碱性催化剂以及甘油的液体混合物将进入酸化装置中，然后进入分离装置。

42. 在要求 32 至 41 中，在与净化装置相连接的下一台分离装置中，在酯交换反应中生成的部分脂肪酸将从上文所述的液体混合物中分离出来，并通过管道流回酯化反应装置中。

43. 在要求 42 中，从上文所述的包含水的剩余混合液将通过管道从分离装置流入精馏装置中。

44. 在要求 43 中，在精馏装置中，从上文所述的液体混合物分离出来的一元醇，如果水浓度在 1%到 2%的话，浓度最好在 0.1%之下，就达到了在酯化装置中与脂肪酸反应的要求。这时就可以从精馏装置中使这些经过纯化的一元醇流回酯化装置中。

45. 在要求 44 中，从上文所述的含水的剩余混合液将通过管道从精馏装置流入蒸发装置中。

46. 在要求 45 中，在蒸发装置中，水将从混合物中分离出来，然后通过管道流回分离装置中。

47. 在要求 46 中，由甘油，酸性催化剂和碱性催化剂所组成混合物将流入蒸馏装置中进行下一步的纯化。

48. 在要求 47 中，甘油在蒸馏装置中从催化剂中分离出来，然后在过滤装置中经过纯化之后，部分将流回酯化反应装置中。

49. 在要求 47 中，在蒸馏装置中分离出来的酸性催化剂和碱性催化剂将通过管道从蒸馏装置中流入薄层蒸发装置中。经过一定的反应转换，这些酸性催化剂和碱性催化剂将生成可用作肥料的盐类物质。

50. 总而言之，用于从包含了游离脂肪酸的甘油脂肪酸原是混合液中生产生物柴油的装置的组成结构如下：由相互连通的至少两台酯化装置(9, 171, 173, 175, 177 和 11)共同组成酯化反应系统(3)，来对游离脂肪酸进行酯化反应；接下来与酯化反应系统相连接的是由至少两台酯交换反应装置(15 和 17)所组成的酯交换反应系统(5)，来对甘油脂肪酸进行酯交换反应。然后与酯交换反应系统相连接的是一套纯化系统(6)，来对生成的生物柴油进行纯化；而连接的另外一套是纯化(8)，来对从酯化反应系统(3)和(或者)酯交换反应系统(5)

和（或者）纯化系统（6）中流出的液体混合物中的上文所提到的相关物质进行提炼和分离；这一过程通过众多通流管道来实现：纯化系统（8）通过至少一条导入管道（101）和至少一条导入管道（127, 153, 155）来与酯化反应系统（3），酯交换反应系统（5）和纯化系统（6）相连接，来使得在酯化反应系统（3）和酯交换反应系统（5）中生成的物质能够在提炼系统（8）中同时进行纯化和分离，然后所提取的在反应循环过程中能够作为酯化反应原始反应物的物质将流回酯化反应系统（3）中得到再次利用。

51. 在要求 50 所述的装置中，酯化反应系统（3）中使用了进行酯化反应所需的 C1-C4-一元醇，酸性催化剂和助流剂，酯交换反应系统（5）使用了进行酯交换反应所需的碱性催化剂和 C1-C4-一元醇，以及在纯化系统（6）中使用了水。

52. 在要求 50 和 51 所述的装置中，酯化反应系统（3）一般由 2 到 8 台彼此相连，前后相通的酯化反应装置（9, 171, 173, 175, 179, 11）所组成。

53. 在要求 50 至 52 所述的装置中，酯化反应装置（9, 171, 173, 175, 179, 11）以柱状装置的形式前后连接。

54. 在要求 53 所述的装置中，最后一台酯化反应装置（11）是一台萃取柱状装置。

55. 在要求 50 至 54 所述的装置中，酯化反应装置（9, 171, 173, 175, 179, 11）将通过导入管道（41, 185, 187, 189, 191, 201）使反应混合物流入下一台连接的装置中。

56. 在要求 55 所述的装置中，经过导入管道（41, 185, 187, 189, 191, 201）的反应混合物将通过分流装置（39）使部分混合液，也就是在酯化反应装置（9, 171, 173, 175, 179, 11）中所生成的产品将流回相同的酯化反应装置中或者前一台连接的酯化反应装置中。

57. 在要求 50 至 56 所述的装置中，至少其中的一台酯化反应装置（9, 171, 173, 175, 179, 11）将通过导入管道（37, 169）连接到一台混合装置（35, 199），来使得在混合装置（35, 199）中生成的由 C1-C4-一元醇，酸性催化剂和助流剂所组成的混合物能流入酯化反应装置中参加反应。

58. 在要求 57 所述的装置中，两台或者更多的酯化反应装置（9, 171, 173, 175, 179, 11）将通过独立的导入管道（37, 169）连接到一台混合装置（35, 199），来使得在混合装置（35, 199）中生成的不同浓度的由 C1-C4-一元醇，酸性催化剂和助流剂所组成的混合物能流入酯化反应装置中参加反应。

59. 在要求 50 至 58 所述的装置中，酯化反应装置（171, 173, 175, 179, 11）将通过导入管道（181, 183, 193, 195）与之前的酯化反应装置连接，将在酯化反应装置中生成的混合液中经过重度反应分离出来的未反应完全的甘油，酸性催化剂以及一元醇通往前一台连接的酯化反应装置（9, 171, 173, 175, 179）。

60. 在要求 59 所述的装置中，导入管道（181, 183, 193, 195）将通过干燥装置（197）目的是为了除去反应中底层的水和一元醇。

61. 在要求 60 所述的装置中，干燥装置（197）可以设计成蒸馏装置来蒸发掉水-一元醇混合物，也可以在其中使用分子筛或者微过滤器来从混合物中除去水。

62. 在要求 59 至 61 所述的装置中，导入管道（181, 183, 193, 195）将通过分离管道（203, 205）来使得混合物的底层溶液流回同一台酯化反应装置（171, 173, 175, 179, 11）中。

63. 在要求 50 至 62 所述的装置中，酯化反应装置（9, 171, 173, 175, 179, 11）至少要通过一条管道（47）来与酯交换反应系统（5）相连接，使得从酯化反应装置（9, 11）中反应生成的产品混合物能够流入酯交换反应系统（5）中。

64. 在要求 50 至 63 所述的装置中，酯交换反应系统（5）一般由 2 至 4 台彼此相联，前后连接的酯交换反应装置（15, 17）共同组成。

65. 在要求 64 所述的装置中，酯交换反应装置（15, 17）以一般是经过设计的相联接的柱状装置。

66. 要求 64 至 65 所述的装置中，酯交换反应装置（15, 17）将通过至少一条导入通流

管道(105, 106)来与纯化系统(6)相连接,来使得在酯交换反应装置(15, 17)中生成的产品混合物能够流入纯化系统(6)中进行纯化。

67. 在要求 50 至 66 所述的装置中,纯化系统(6)一般由至少 4 台彼此相联,前后连接的分离装置(71, 73, 75, 77)和一台干燥装置(159)共同组成,来对通入其中的产品混合物进行纯化。

68. 在要求 67 所述的装置中,分离装置(71, 73, 75, 77)将通过一条导入通流管道(57)来与干燥装置(159)相连接,来使得在分离装置(71, 73, 75, 77)中从碱性催化剂,一元醇,酸性催化剂和助流剂中分离出来的产品混合物能够流入干燥装置(159)中。

69. 要求 67 和 68 所述的装置中,干燥装置(159)将有一条通流管道(163),来将在干燥装置(159)中经过提炼的最终产品导出装置。

70. 要求 67 和 68 所述的装置中,分离装置(71, 73, 75, 77)将通过导入通流管道(107, 109)与纯化系统(8)相连接,来使得在分离装置(71, 73, 75, 77)中提取的由碱性催化剂,一元醇,酸性催化剂和助流剂中所组成的混合物能够流入纯化系统(8)中进行进一步的纯化。

71. 在要求 50 至 70 所述的装置中,纯化系统(8)一般至少由一台干燥装置(97),一台净化装置(103),一台分离装置(113),一台精馏装置(117),一台蒸发装置(121),一台蒸馏装置(131),一台薄层蒸发装置(139)和一台过滤装置(147)共同组成。

72. 在要求 50 至 71 所述的装置中,酯化反应装置(9, 11)将通过至少一条导入管道(95)来与干燥装置(97)相连接,来使得在酯化反应装置中经过分离过程生成的由未反应完全的 C1-C4-一元醇,酸性催化剂和助流剂所组成的混合物能够流入干燥装置中。

73. 在要求 72 所述的装置中,干燥装置(97)将通过一条导入管道(125)来与精馏装置(117)相连接,来使得在干燥装置中分离出来的 C1-C4-一元醇能够流入精馏装置(117)中。

74. 在要求 72 和 73 所述的装置中,干燥装置(97)将通过一条导入管道(101)来与酸化装置(103)相连接,来使得在干燥装置中分离出来的由酸性催化剂,助流剂和提取剩余的 C1-C4-一元醇所组成的混合物能够流入酸化装置(103)中。

75. 在要求 71 和 74 所述的装置中,酸化装置(103)将通过导入管道(107, 109)来与分离装置(71, 73, 75, 77)相连接。

76. 在要求 74 和 75 所述的装置中,酸化装置(103)将通过导入管道(111)来与分离装置(113)相连接,来使得在酸化装置(103)中经过酸化的混合液能够流入分离装置(113)中。

77. 在要求 76 所述的装置中,分离装置(113)将通过导出管道(155)来与酯化反应系统(3)相连接,来使得在分离装置(113)中经过分离的脂肪酸能够流回酯化反应系统(3)中。

78. 在要求 76 和 77 所述的装置中,分离装置(113)将通过导入管道(115)来与精馏装置(117)相连接,来使得在分离装置(113)中生成的由酸性催化剂,碱性催化剂和提取剩余的 C1-C4-一元醇所组成的混合物能够流入精馏装置(117)中。

79. 在要求 78 所述的装置中,精馏装置(117)将通过导出管道(127)来与酯化反应系统(3)相连接,使得在精馏装置(117)中经过分离的一元醇能够流回酯化反应系统(3)中。

80. 在要求 78 和 79 所述的装置中,精馏装置(117)将通过导入管道(119)来与蒸发装置(121)相连接。

81. 在要求 80 所述的装置中,蒸发装置(121)将通过导入管道(123)来使得在蒸发装置(121)中的水分排出。

82. 在要求 80 和 81 所述的装置中,蒸发装置(121)将通过导入管道(129, 133)来与干燥装置(131)以及蒸馏装置(135)相连接,使得在蒸发装置(121)中经过分离的由酸性

催化剂，碱性催化剂和甘油所组成的混合物能够流入蒸馏装置（135）中。

83. 在要求 82 所述的装置中，蒸馏装置（135）将通过导入管道（137）来与薄层蒸发装置（139）相连接，来使得在蒸馏装置（135）中经过分离的由酸性催化剂和碱性催化剂所组成的混合物能够流入薄层蒸发装置（139）中。

84. 在要求 83 所述的装置中，薄层蒸发装置（139）将通过通流管道（141）来注入由酸性催化剂和碱性催化剂经过酯交换反应生成的用作肥料的盐类物质。

85. 在要求 83 所述的装置中，蒸馏装置（135）将通过导入管道（145）来与过滤装置（147）相连接，来使得在蒸馏装置（135）中分离出来的甘油能够流入过滤装置（147）中。

86. 在要求 85 所述的装置中，过滤装置（147）将通过导出管道（149）来与酯化反应系统（3）相连接，来使得在过滤装置（147）中经过过滤的甘油部分流入酯化反应系统（3）中，作为助流剂参与反应。

## 生物柴油的制造方法及制造装置

技术领域

本发明涉及到一种生物柴油的持续制造方法及制造装置。这种生物柴油源于含油脂的初始/原始化合物，其游离脂肪酸的含量很高。

背景技术

很久以来，人们一直希望在石油的基础上生产出价廉物美且环保的柴油。随着轿车和重型卡车产量的持续增长，石油的储藏却在不断下降，并因此而产生石油的制造成本不断上升，它们之间的矛盾使人们不得不寻求可替代的其他柴油。一个可能的选择是植物油，在中欧菜籽油在最初的生产时就被优先列入了考虑范围之内。

植物油在作为柴油发动机柴油使用前必须先花费一道工序来净化。通过添加磷酸或柠檬酸先将植物油中的卵磷脂，碳水化合物和蛋白质除去，然后用离心分离的方

法将处理过的油中的油胶去掉。菜籽油中的游离脂肪酸则要利用氢氧化钠溶液萃取去除。

在许多方面植物油都偏离了柴油机柴油技术性能（的要求）。作为柴油机柴油它的比重/密度太高。菜籽油的十六烷值（可燃性）比柴油机柴油的要求要低，因此可能会导致发动机不规律的行驶行为，从而会明显提高噪音。此外菜籽油的粘滞度数倍于柴油机柴油的要求。菜籽油过高的粘度会导致燃烧室内（柴油）无效喷射和燃烧。使用纯净的植物油会导致传统发动机的焦化，并增加颗粒物排放。

一些由于在不适当的发动机上使用了清洁的植物油而产生的问题可以通过油脂中的甘油三酸酯或甘油脂肪酸酯转化成脂肪酸烷基酯，特别是甲酯或乙酯来解决。因此当我们把这种酯当作生物柴油用于未经更改的柴油发动机中，基本上是没有问题的。与普通的柴油机柴油相比，生物柴油产生的未燃尽的碳水化合物和煤烟颗粒要少得多。

但是基于植物油生产的生物柴油由于生产原料和所要求的提炼萃取技术价格相对较高，无法与普通柴油竞争。这一点大大限制了生物柴油作为柴油在传统柴油机发动机上的使用。从长远的角度来看，为了使生物柴油在竞争中比普通柴油更具优势，就要求显著降低它的制造生产成本。其中一种可能的降低制造生产成本的方法是使用价格比菜籽油便宜得多的初始/原始化合物。

诸如此类可选择的原材料如饭店里使用过的废弃油和动物油脂。以美国为例，每年大约会产生 110 万吨这样的油（Haumann, Inform, 1(8) (1990), 722-725）。但是处理这种废弃油脂时会有一点问题，由于在酯化过程中使用了碱性的催化剂，会产生大量的游离脂肪酸。碱性催化剂会阻碍我们所需的生物柴油与碱性酯化过程中产生的大量甘油副产品之间的分离。因此建议使用不会产生副产品的酸性催化剂（Aksoy et al., JAOCS, 65 (1988), 936-938）。Canakci 和 Van Gerpen 的研究（Transactions of ASAE, 42(5)(1999), 1203-1210）显示，酸性催化剂可以避免酯化过程中游离脂肪酸的产生，可以避免生物柴油中含有甘油三酯。

利用富含油脂的使用过的废弃油脂原材料制造生产生物柴油必须改进工艺方法。Haas et al 描述了一种利用皂料（肥皂）生产生物柴油的方法，通过皂化可以将原材料中的所有脂肪酸酯化合物水解。在去除水分后可以将得到的游离脂肪酸在酸性条件下酯化。（Haset al., Energy & Fuels, 15 (2001), 1207-1212）。这种方法的缺陷在于，相对于脂肪酸混合物甲醇和硫酸的含量比较高（脂肪酸混合物：甲醇：硫酸摩尔比大约为 1: 30: 5，以重量计比例大约为 1: 4: 2），无论如何都不可能被认为经济的。另一种可以选择的方法是借助于酸性条件下的

酯化将原材料中的游离脂肪酸转化为酯，从而使脂肪酸甘油三酸酯在碱性条件下的酯化。方法如下，使用酸值为 66，比重为 10%的硫酸和大约 400%的甲醇（甲醇与脂肪酸混合物的摩尔比为 40: 1），用来使酯化可以达到 2.0 的酸值。使用这种方法生产率大约在 75%和 80%之间。这种方法也有明显的缺陷，那些由游离脂肪酸与乙醇产生的水会大大阻碍甚至完全阻碍后续的碱性条件下的酯化过程。

综上所述，利用使用过的废弃油脂制造生产的生物柴油在很大程度上无法满足（柴油机）柴油性能的要求。在现有技术条件下，利用使用过的废弃油脂制造生产的生物柴油中游离态和化合态的甘油含量过高，此外，生产柴油的组成随初始原料的变化而出现强烈的不稳定性。

### 发明内容

上述发明的问题主要是技术上的，需要寻找价格合适的方法与工艺来加工各种富含生物油脂的原材料，特别是使用过的废弃油脂。要将原材料有效的转化为生物柴油，并使其生产标准化，使其不需要更多的加工工序直接转化为柴油使用。

发明在解决所遇到的问题时主要采用常压工艺的方法，持续制造生产高脂肪酸的烷基酯，利用有利脂肪酸中的脂肪酸甘油三酸酯混合物在酸性和碱性条件下的酯化制造生产生物柴油：

- 1) 将游离态的脂肪酸与一个 C1-至 C4 的一元醇分别用单独的和相连的酯化装置进行一次或多次酯化，当中需使用酸性的催化剂和作为助流剂的甘油，温度在 60°C 到 65°C 之间，
- 2) 通过甘油，酸性催化剂和 C1-至 C4 的一元醇的分离达到酯化后混合物的提纯
- 3) 将游离态的脂肪酸与一个 C1-至 C4 的一元醇分别用单独的和相连的酯化装置进行至少两次酯化，当中需使用酸性的催化剂和甘油，温度在 60°C 到 65°C 之间，
- 4) 通过碱性催化剂和 C1-至 C4 的一元醇的分离以及酯化后形成并经过水处理的甘油达到最终的干燥。

通过上述过程可以看出，用于酯化的 C1-至 C4 的一元醇，甘油以及用于纯化酯化混合物的水得到了回收，酸性和碱性催化剂在酯化混合物纯化完成后转化为盐类，成为肥料。

上述发明在技术上的问题的解决还需要准备一个与该发明要求吻合的装置，这台装置应该能够清楚地展示酸性酯化和碱性酯化的一致与融合。

上述发明所要求的方法与装置应该可以用简单经济的方式利用大量纯净的和纯净的富含油脂的原材料来生产生物柴油。首先与那些普遍用于制造生产生物柴油的原材料的菜籽油相比应选用价格经济的游离脂肪酸含量各异的使用过的废弃油脂，如动物油，皂料或屠宰场的垃圾等等。这些原材料首先要经过初步的提纯，将其中诸如黏化的部分或不分解的颗粒如骨头去除，至少一次或多次使用酸性的催化剂和阻滞剂，将其与 C1-至 C4 乙烷基进行酸性酯化。经过一次或多次的酯化原材料中原先含油的游离脂肪酸就完全转化为相应的烷基酯。经过这种处理方式得到的酯化混合物，即它含有游离脂肪酸的烷基酯和以脂肪酸甘油三酸酯形式存在的油脂，这种处理以后，至少已经有一部分的未反应的一元醇，使用的酸性催化剂和阻滞剂被去除掉。在使用了碱性催化剂和未使用甘油的基础上直接用同样的 C1-至 C4 乙烷基进行至少两次碱性酯化。经过多次的碱性酯化所有原材料中含有的脂肪酸甘油三酸酯都转化为烷基酯。这是我们得到的酯化混合物，包含游离脂肪酸烷基酯和在原材料中以甘油形式存在的脂肪酸烷基酯。经过上面一系列的酯化反应，所使用的原材料已经几乎百分之百的转化为我们所需的生物柴油了。

上述发明所要求的方法与装置还有一个好处，可以同时使用多种不同的游离脂肪酸含量各异的原材料。上述发明所要求的方法与装置要求我们在选择原材料的时候选择游离脂肪酸含量高的原材料。这样得到的酯化混合物可以与不含脂肪酸的原材料混合酯化。还有另一种方法，可以把不同的原材料按照上述发明所要求的方法混合在一起再共同进行酯化和交换。

实施的酯化和转化反应的次数是根据所使用的原材料的性能，如游离脂肪酸和脂肪酸甘油三酸酯的含量，以及纯度来决定的。根据上述发明的要求可以看到，如果原材料中游离脂肪酸的含量很高而脂肪酸甘油三酸酯的含量相对较低的话，就需要更多的酯化过程和相对较少的交换过程，这一结果也是用于游离脂肪酸含量相对较低而脂肪酸甘油三酸酯含量很高的原材料。上述发明所使用的装置有一个显著优点，就是在使用不同的原材料时他只需简单的修改就可以了。这台装置总共有十个用于酯化和酯交换的柱体，如果原材料中游离脂肪酸的含量很高而脂肪酸甘油三酸酯的含量较低，这十个柱体中就有 8 个用于酸性酯化，两个用于碱催化酯交换。如果原材料中游离脂肪酸的含量较低而脂肪酸甘油三酸酯的含量较高，这十个柱体中就有 4 个用于酯化，4 至 6 个用于碱催化酯交换。根据发明的要求装置还应满足其中一些柱体应该可以关闭，只用较少的几个用于酯化和交换反应。发明要求装置应能根据所使用的原材料中脂肪酸的含量调节所使用的柱体数量。

根据发明要求生产出来的生物柴油纯度高，酸值低，甘油含量低，符合生物柴油的质量标准，例如它可以满足欧洲柴油标准 EN 14214 上所述的质量标准，但是 CFPPC（冷流性能）例外，这是所用原材料的一个固有因素，并且只能通过合适的添加剂来影响。

发明所要求的方法与装置还有一个优点就是与现行的生产制造生物柴油的方法与装置相比可以显著节能。节能一方面是因为它所要求的反应温度只在 60℃ 到 65℃ 之间，另一方面是因为每一个反应阶段在常压下都可以进行，这意味着，我们不再需要为提供一个高压环境而浪费能源。对原材料的节约体现在酯化过程中的催化剂可以用来中和转化过程中所使用的碱性催化剂。而与脂肪酸混合物初始数量相关的甲醇，只需要使用 25%，就可以得到 100% 的产率。在所使用的原材料上，即生产原料和添加剂上，也体现了节能的一面。它实现了所使用的材料的循环利用，上一个步骤所使用的材料和添加剂在下一个步骤中可以循环再用。在提纯环节上，由于是循环式，提纯试剂也可以多次使用。而在酸性酯化过程中使用的甘油也可以从酯化和酯交换后的产物中回收利用。在反应中没有发生反应的 C1-至 C4 乙烷基也可以从中回收利用，特别是在酯化过程中可以重新利用。在提纯环节中所使用的水和在酸性酯化过程中所产生的反应水可以在循环提纯环节中再利用，这样就降低了水的用量。还有在各个反应中所使用的酸性或碱性催化剂，可以在转化后的混合物中获得，相互转化，最后形成可作为肥料使用的盐。也就是说，根据发明制造生产生物柴油所使用的方法与装置同时也可以生产肥料。

生产生物柴油所使用的方法和装置对其制造生产的过程有特别的环保要求。一方面强调原材料的回收利用，另一方面强调生产过程中所使用的材料和添加剂的回收和循环利用，这样是为了避免产生有害物质增加环境负担。

制造生产生物柴油的方法可以这样认为，就是利用富含脂肪酸的油脂类原材料通过多次酸催化性酯化和碱催化酯交换反应生产生物柴油的方法。

在上述的发明中除了生物柴油之外还有脂肪酸乙烷基酯的混合物，是由油脂类的原材料中获得的，在柴油机发动机中它可以直接作为柴油使用。

在富含游离脂肪酸的脂肪酸甘油三酸酯初始混合物中，它所含有的油脂和游离态的脂肪酸在经过酯化和转化过程后转化成了生物柴油。可以看出，在总化合物中油脂含量在 0% 和 100% 之间，首先最少为 20%，30% 更好，最好是选择含量超过 40% 的。游离脂肪酸的含量在 100% 到 0% 之间，首先最少是 1%。带有 1 至 7 个碳原子的脂肪酸被视为低级脂肪酸，带有 8-12 个碳原子的脂肪酸被视为中级脂肪酸，带有高于 12 个碳原子的脂肪酸被视为高级脂肪酸。

关于脂肪和油脂人们总是理解为一种植物或动物体内的固态、半固态或液态的甘油三酯。化学意义上说，它们是由混合甘油酯与高级脂肪酸和一定量的碳原子构成的。脂肪和油脂是不溶于水的而且密度总是比水小。植物脂肪和油脂事实上只含有直链脂肪酸，而在动物脂肪或油脂中则是非直链的碳素脂肪酸。储藏在植物脂肪或油脂中的不饱和脂肪酸表现为顺式结

构。而在动物脂肪或油脂中脂肪酸常常则是反式结构。

根据研究发现，那些含有一定量的游离脂肪酸（含量为 1%-100%，多数都多于 1%）使用过的或没使用过的，精炼过的或没有精炼过的植物、动物或工业油脂、脂肪或混合物一般作为原始混合物使用。所谓含脂肪或油脂成分材料为“使用过的脂肪或油脂”是指，这些由植物或动物原料制成的脂肪或油脂已经用于特定的工业或食品加工的目的，并且由于这种应用使它发生化学变化或者没有，或者它最终作为此种应用后的副产品出现。所谓含脂肪或油脂成分材料为“未被使用过的脂肪或油脂”是指，这些由植物或动物原料制成的脂肪或油脂还没有用于其他的工业或食品加工的目的，由于它还是源于原材料，当然换句话说它也以与原始材料相同的方式呈现。

“精炼过的”意味着，这些植物、动物或工业脂肪或油脂在使用前，已经使用某种方法进行了游离脂肪酸和甘油三酯提纯或/和富集的预处理，这样做的目的是去除其他物质，例如蛋白质、色素等等。而“精炼过的”则是指这些植物、动物或工业脂肪或油脂并没有以某种方法进行过相应的预处理。植物油脂和脂肪大部分是来源于植物原料例如种子、根、叶子或其他合适的植物部分。动物脂肪或油脂大部分来源于动物原料。如动物器官、组织或其他身体部位或体液，如牛奶。“工业用脂肪或油脂”是指从动物或植物中获得的，专门用于工业目的的脂肪或油脂。

那些已经投入应用的使用过的或没使用过的，精炼过的或没有精炼过的油脂和/或脂肪是一个很大的系列，它由肥皂、棕油、黄油、工业用脂，工业用油，煎炸用油，动物脂肪、菜油，植物生油，例如仙人掌油，动物生油或生脂以及油脂混合物等等。

肥皂是在植物油加工过程中产生的副产品，一般是基于豆油、甜菜油或向日葵油的菜油加工厂的副产品。肥皂一般含有 50%至 80%的游离脂肪酸。

棕油是由含动物脂肪的废料构成，一般含有 15%至 40%的游离脂肪酸。而黄油含有 5%至 15%的游离脂肪酸。

工业用油和工业用脂作为动物油脂，都是为了工业目的而生产的，并且采用干燥和湿融的方式从屠宰后的余料中获得的。工业用脂按照它的酸值进行评估和处理。它在游离脂肪酸中的含量按品质在 1 到 15 或 20GEW%之间，有时甚至更高。工业用脂一般在 10 到 40 之间或者甚至更高。属于这类的有其它工业用牛脂，美国上等动物脂、美国可漂白上等动物脂、美国特殊动物脂、美国动物脂 A 和动物胴体脂。

利用禽类、牛、猪、鱼类和海洋哺乳类的含脂类残余物制成的制品都属于动物脂肪。例如太阳硬脂精，一种固态残余物，它通过对油脂的挤压可从猪油中提取。未精炼过的植物生油是指一种固体和液体的混合物，它通过对植物原料的挤压获得。在进行通常时间段的沉淀、甩干和过滤过程时一般不进行其他的处理。其间为了从固体物质中分离出油，一般采用机械力，如重力、离心力或压力。未精炼过的植物生油也是一种通过分离获得的通过固态或者液态来分类的油脂，如果我们无法把它的性质通过嗅觉、颜色和品味区分，或者通过相应的，由挤压获得的植物油的具体的分析数据来区分。游离脂肪酸的含量在植物脂类和油类中是不同的。

所以在生仙人掌油中游离脂肪酸的含量约为 5%到 15%。属于未精炼过的植物生油同时也是新鲜生油的有甜菜油、豆油、葵花子油、玉米子油，棕榈油，仙人掌子脂和椰子油，它们的游离脂肪酸含量一般为 2%到 3%。理所当然的这些精炼过的植物油类，例如精炼过或半精炼过的，这些所谓的植物油也可以作为原料使用。

属于动物油脂类的有牛奶脂，羊脂，牛脂、猪油，鱼油，鲸鱼油以及其它类似的东西。这些动物油脂也存在精炼过和未精炼两种状态，并且作为原料以某种方式供生物柴油的生产使用。

此发明的主要过程是，那些未被精炼过的含有游离脂肪酸的原始混合物在第一道酯化工序前被精炼过了。预精炼工序通常运用在专业领域使用的油脂精炼方法，例如纯化、过滤、漂白处理或者酸碱处理，用来成功去除那些讨厌的杂质，如蛋白质、磷酸盐和粘液。

根据研究,如果有必要的话,预精炼的也即预处理过的油脂混合物在第一道工序时要一次或多次与 C1-C4 一元醇特别是甲醇或乙醇酯化。在第二道工序时至少两次与同样的 C1-C4 一元醇转化为酯。关于此发明,则是通过酯化反应获得酯类,它是由乙醇和酸,一般是游离脂肪酸转化来的。

当前的酯化技术可使原料中的游离脂肪酸转化成烷基酯中的游离脂肪酸。转酯化可以理解成为一种转化,一种酯,比如甘油三酯,转变成另外一种酯,比如高级脂肪酸的烷基酯,例如通过酸或碱的醇解。

按照当前研究可知,目前游离脂肪酸的酯化反应通过酸性催化剂来进行。催化剂是一种物质,它通过降低反应过程中的反应能量从而达到提高反应速度的目的,并且不影响反应的最终产物。酸性催化剂是一些 PH 值低于 7 的物质。按当前的技术,尤其是对酸的应用,很少在酯化催化剂中采用低浓度酸的,而大多数采用高浓度的无机酸如硫酸,有机酸如对甲苯磺酸或其它合适的酸性物质。

在酸性酯化过程中加一定量的 C1-C4 一元醇是很有好处的。一方面相比原来的酯化后的游离脂肪酸可以获得更多的一元醇,另一方面它还能保证在酯化反应结束后得到一种油或乙醇形式的纯净的分离物。C1-C4 一元醇如甲醇和乙醇主要用于原始混合物中的游离脂肪酸的酸性酯化反应中

当前一般使用甘油作为助流剂来完成对原始混合物中的游离脂肪酸的酯化。关于助流剂通常理解为一种惰性物质。它可以使混合物中的一种成分集聚,但是又不会和其结合成一种稳定的化合物。助流剂通过加强分离的效果来辅助相分离,并且用来调节相的密度以及控制反应溶液。当前甘油被当作助流剂来使用。

甘油作为甘油三醇的组成部分,在随后甘油三醇转变为烃酯的反应过程中总要释放出来。从中可以看出这是特别有利的方式,在转酯基反应中可以获得助流剂甘油,而它又被送回到前置的酯化反应中。因此本质上助流剂甘油只在整个工序的开始时有必要添加。

当前对游离脂肪酸的酸性酯化在 60° C 至 65° C 的温度及常压下进行。这意味着,酸性酯化适宜在较为温和的反应环境下进行。酸性酯化反应在一个或通常多个循环锅炉或柱式蒸馏塔中进行,它们被连通为级联形式,并且这两种液相以直流或对流的方式从中流过。游离脂肪酸酸性酯化习惯上方式上在一个柱式的酯化装置中进行。“蒸馏塔”是一个柱式或塔楼式的反应容器,它可以允许分离一种以上的物质。当前使用的蒸馏塔能够使用合适的柱子内部组件,如可调的或移动的柱体,填充物,液体分配器,金属丝网带的有序密封,回流分配器,塔板。当前使用的蒸馏塔通过它长管状的结构能够产生一个旋流,并且使以直流或对流方式流动的两种相态之间产生转化,而获得一个一直增长的平衡相位。

以此发明来说,用于酯化反应的蒸馏塔有自上至下和自下至上的直流式的和交流式的,它们都可以通过用泵压送的方式使各种相物质从中通过。

按照油类或脂类原始混合物的特性,原始混合物中的脂肪酸在不同的酯化蒸馏塔中通过一道或多道酸性酯化工序被分离。原始混合物的酸性酯化多数都至少要两次才能完成。按照这种方式,原料中含有的游离脂肪酸几乎 100%-ige 实现酯化。每个酯化蒸馏塔一个接一个设置并且相互联结,为了将在一个蒸馏塔中获得的酯化混合物继续酯化并增加酯化量,或者是为了在后续的蒸馏塔中降低其酸值。在最后一个后置蒸馏塔中同时被加入一种由助流剂,一元醇和酸性催化剂组成的新鲜混合物,然后游离脂肪酸的酸性混合物和这些混合物又被送回至前置的蒸馏塔中。这两种物质,即成为脂肪酸混合物的轻物质和混有助流剂的变重的甲醇催化剂混合物的重物质,主要以对流方式流动。为了在转酯基反应以前获得希望中的低酸值的酯化混合物,在每个相互联结的蒸馏塔中都含有不同浓度的酸性催化剂。以现在的技术来说,也能使每个蒸馏塔中的酸性催化剂的浓度不同。例如三个用于酯化的蒸馏塔,每一个蒸馏塔酸性催化剂的浓度可以分别设置为 3%到 10% (脂肪酸混合物的高酸值区), 1%到 5% (中酸值)和 0.1%到 1.5% (低酸值区,例如 SZ10 到 0.5)。

如果存在酯的反分解的危险,那么伴随着混合物中脂肪酸含量的减少,所用的酸性催化剂的浓度也会被减少。同时伴随着脂肪酸浓度的降低,甲醇的浓度则会升高。这意味着,伴随着一个较高的脂肪酸含量来实现酯化,是因为在后面的反应水的分离中,通过在一个较低的甲醇浓度下和较高的酸性催化剂浓度下进行蒸馏精炼可以减少反应能量。

当前特别在低游离脂肪酸区,通过在一到两个蒸馏塔中的甲醇-催化剂混合物中进行自循环,游离脂肪酸混合物中甲醇的含量可以提高到2到12倍,不过一般只有4到6倍。它用于在酸性酯化以前的较高酸值的游离脂肪酸。

为了这个自循环必须能够得到尽可能低的酸值同时尽可能少的反应水(一般低于1%的水),那么这个按照成分增加的一元醇-助流剂-催化剂混合物的循环需要设置一个合适的分水器如分子筛或过滤膜。它们至少应该有两重并且用于改变水的含量。

此发明中的酯化蒸馏塔中的多个或每一个也可以进行自循环。

当然也存在这种可能,在一个蒸馏塔中的酯化反应结束后,在这个蒸馏塔中的获得酯化混合物只有部分进入了后置蒸馏塔中,而有一部分酯化混合物则进入了前置蒸馏塔中,并且再次被酯化。这意味着,各自相互一个接一个排列的蒸馏塔含有不同的,特别是浓度逐次递减的酸性催化剂,一部分得到的酯化混合物,将被导入到后置蒸馏塔中,然后在一个相对低浓度的酸性催化剂中继续酯化。然而一部分得到的酯化混合物,将被导入到前置蒸馏塔中,然后在一个相对高浓度的酸性催化剂中被酯化。通过将一部分已经获得的酯化混合物导回至前置蒸馏塔中,可以改善一元醇-催化剂混合物在甘油三酯-脂肪酸混合物中的溶解度和相应的反应速度,由此基本上接近100%浓度的游离脂肪酸可以实现酯化。

按目前的技术,在每个蒸馏塔中结束酯化后所获得的酯化混合物,在进入下一个酯化蒸馏塔或转酯基蒸馏塔前,必须被预精炼。这是为了确保随后的反应能够在较为优越的条件下进行。例如一部分的酯化副产物,如反应水,它必须被去除,因为它会对后面的反应造成严重的负面影响。酯化混合物主要通过这种方式被精炼,由助流剂,酸性催化剂,在酯化反应中产生的水,以未转化的C1-C4一元醇构成混合物,它表现为一种密度大的物质,与由密度小的物质构成的酯化混合物通过相分离至少部分被分离出来。

在预精炼阶段由相分离所分离出的混合物由助流剂、酸性催化剂和一元醇构成。这就是说,这些密度大的物质,会被送入专门用于精炼和混合组成物的分离的装置中。在这些精炼装置中也能够完成特殊的精炼过程和对混合组成物的回收,即助流剂甘油、酸性催化剂和一元醇。这些被分离和精炼后的产物可以重新被用于生产工序中,特别是酸性酯化阶段。

按照此发明,含有酸性催化剂、助流剂和一元醇的密度大的物质接着被送入干燥装置中。在干燥装置中大部分的未转化的一元醇和水从酸性催化剂和助流剂中分离出去。干燥装置中的水通过分子筛或者微过滤器被分离,或者和一元醇一起作为水-一元醇混合物由蒸馏器蒸发掉。在干燥装置中被分离的一元醇将会送入用于继续精炼的精馏装置中。精馏装置是指一种对流或塔式的蒸馏器,它通过液体和气体以对流的方式直接接触填充物来实现分离液态或气态混合物。在精馏装置中精炼后的C1-C4一元醇含有大约1%到2%的水,从精馏装置中出来后再次被送回酯化装置中,并且重新作为反应物使用。

在酯化装置中重新使用的精馏过的一元醇肯定含有1%到2%的水,因为在酯化反应中无论如何都会产生水,然后又被助流剂去除。因此在精馏的再循环过程中可以节省能量。

在干燥装置中剩下的,已经去除大部分水和一元醇的混合物,一般含有助流剂、酸性催化剂和剩余的一元醇,它们将被从干燥装置中取出,一部分混合物直接被再次投入酯化蒸馏塔中,另一小部分混合物则被投入转酯基反应的酸化装置中。这些用于转酯基反应的,已经去除了一元醇和反应水的助流剂-催化剂混合物,它的剂量要中和在转酯基反应过程中的含皂物质中的基本催化剂,然后调整到足够的酸化度。在酸化和由转酯基反应形成的肥皂中得到的脂肪酸进行离析而产生停留时间之后,这些混合物被投入分离器中。在分离器中存在的脂肪酸被分离并被送入酯化装置中。其它的剩余混合物,它们还含有甘油和大量的C1到C4

一元醇，被从分离器中取出并送入精馏器中，以用于继续精炼。在精馏器中，这些剩余的一元醇被分离出并以精炼过的形式送回酯化装置中。

在此发明的结构形式中可以知道，这些一个接一个排列的蒸馏塔的最后一个是作为萃取蒸馏塔。酯化混合物在提炼蒸馏塔中通过使用纯一元醇或一元醇-助流剂混合物被萃取，其间向下流动的酯化混合物和向上流动的密度小的一元醇或向上流动的密度小的一元醇-助流剂混合物相互分离。

萃取过程中那些没有被酯化的游离脂肪酸被提取出，再次被投入前置的蒸馏塔中进行循环并在那里被酯化。

在最后一个酯化蒸馏塔中完成最后的酯化反应以后，换句话说在萃取蒸馏塔中完成萃取以后，所得到的酯化混合物表现为，在甘油三酯原料混合物中的几乎所有的游离脂肪酸与C1-C4一元醇酯化了。由此在一定条件下所获得的酯化混合物在经历转酯基反应以前呈现一个较低的酸值，主要在0.5到1之间。在酯化混合物中的水含量最多为0.5%。

按当前技术可知，在最后的酯化蒸馏塔中酯化所获得的酸值为0.5到1，而水含量最多为0.5%的酯化混合物将被送入与最后一个酯化蒸馏塔相连的后置的转酯装置中，并对混合物原料中的脂肪酸甘油进行基本的转酯反应。甘油三醇与C1-C4一元醇的基本的转酯反应在大约60°C到65°C的温度下和常压下进行，其间可以从甘油三醇中化合的高级脂肪酸中获得烃酯和甘油。

由目前技术可知，在转酯反应以前，经过一次或多次精炼的甘油三醇混合物原料被加入酯化混合物，此混合物原料只含有很少量的游离脂肪酸，一般从0%到1%，因此并不需要再进行酸性酯化。

在酯化混合物中加入的精炼过的混合物原料主要指精炼过或半精炼过的植物油，如甜菜油、豆油、葵花子油、仙人掌油、玉米子油，BAUMWOLLSAAT，仙人掌子脂和椰子油或其它类似物质，或者是精炼或半精炼过的动物油脂，如鱼油或其它类似物质，或者是它们的混合物。

在经过最后一道酯化工序后所得到的酯化混合物和如有必要所添加的精炼过的混合物原料将根据原料的成分，在2到6个相邻排列、互相联结的独立的转酯反应装置中进行转酯反应。据此发明，有或者没有填充物的蒸馏塔一般也作为转酯装置使用。

甘油三酯主要与纯C1-C4一元醇进行转酯基反应，此一元醇原本用于游离脂肪酸的酸性酯化。在基本的转酯基反应中使用的一元醇基本上也是指甲醇或乙醇。甘油三醇的基本转酯基反应主要在大约60°C到65°C的温度下，在基本催化剂中进行。基本催化剂的原则要求是，一方面它要优化甘油三醇转变为高级脂肪酸的烃酯的转酯基过程。另一方面它能和使用的酸性催化剂构成一种盐，而这种盐可以作为肥料使用。在甘油三酯的转酯基反应中使用的基本催化剂主要为氢氧化钾。当然脱水的氢氧化钠或甲醇钠和其它的碱性物质都可以作为基本催化剂使用。

在蒸馏塔中经过转酯基反应后所获得的转酯反应物在送入下一个蒸馏塔前一般需要进行精炼。按照当前的技术，转酯基混合物首先送入物质分离的蒸馏塔，其间基本催化剂，未转酯的一元醇和在转酯反应中出现的甘油作为重物质至少部分与在轻物质中存在的转酯基混合物分离。经过分离预精炼后的转酯基混合物然后从蒸馏塔中出来，在送入下一个蒸馏塔前，在一个分离器中通过使用水继续精炼。关于使用的水是指用于调节PH值或者用其它合适的方式缓流的水，特别是缓冲的冷凝水或者缓冲的软化水。水中不允许含钙，因为否则会产生皂钙，由于它的非晶态结构在生产过程中及以后的产品运用中将会阻塞过滤装置。在分离器中基本催化剂，未转化的一元醇，肥皂，甘油以及用于精炼的水继续被从转酯基混合物中分离出去。

预精炼过的转酯基混合物进入后置的蒸馏塔中与乙醇继续进行甘油三酯的转酯基反应，特别是当它还含有未转化的甘油三醇的时候。关于精炼过的转酯基混合物是指最后一个转酯

基蒸馏塔中的转酯基混合物，其中几乎所有的甘油三醇都以转酯后的方式呈现，因而这些转酯基混合物需要在分离器中继续精炼。按目前的技术，在最后一个转酯基蒸馏塔中获得的转酯基混合物在至少三个并排设置的分离器中利用合适的水进行精炼。

接着在分离器中经过精炼的转酯基混合物送入一个干燥装置，其中剩余的水被去除。经过干燥装置的干燥后便获得了需要的经过精炼的最终产物生物柴油，它可以直接作为能源使用。

在物质分离的蒸馏塔中获得的，从转酯基混合物中所分离出的重物质，其中包含未转化的一元醇、基本催化剂和甘油。它们将送入一个酸化装置中继续进行精炼和成分分离。在分离器中获得的含有未转化的一元醇、基本催化剂和甘油的水状混合物也在酸化装置中继续进行精炼和成分分离。

按目前技术，出于省钱和节能的考虑，酸性酯化过程中的酸性催化剂中的一小部分被用来代替在酸化装置所必要的，原来通常为从外部加入的新鲜的酸。为了催化剂-助流剂混合物持续的和少量的更新，这小部分必须被离心分离出来。

含有助流剂的成分又被送回通常的甘油精炼中。然后这些甘油物质又作为助流剂送回酸性酯化的催化剂循环中，并以这种方式被持续更新。

在酸化装置中来自酯化物的酸性催化剂混合物和碱性重物质进行中和和酸化，其中所有混合物中的 1%到 10%来自酯化阶段，而 90%到 99%来自转酯基阶段。

在酸化和随后的停留时间之后，为了将已有的皂类分解为脂肪酸和碱，这些混合物将被从酸化装置中取出并送入分离器中。

在分离器中通过皂分解所释放出的脂肪酸将以精炼的方式被分离，被分离的脂肪酸直接又被送回酯化装置中。残留的物质中包含甘油，有酸性催化剂和基本催化剂构成的盐以及 C1-C4 一元醇和水，它们被从分离器中取出并送入精馏装置中继续精炼。

在精馏装置中剩余的一元醇以精炼的方式与甘油和其余的成分分离并再被用于酸性醇化。在送回醇化反应的精炼过的一元醇含有大约 1%到 2%的水。从外部输入的新鲜一元醇的纯度一般为 99.85%，其水含量一般底于 0.1%。这种品质的醇一般在酸性酯化的低酸值区使用，因为此处需要尽可能低的水含量。而在酸性酯化的高酸值区则并不如此，因为在此处无论如何会产生大量的反应水（比如 3%到 6%的水，考虑到脂肪酸混合物）。因此在此区此一元醇可以被使用，它们来自精馏并且含有大量的水，准确的说 1%到 2%的水。所以精馏过程只要对冷凝一元醇进行很少的再循环，这就直接且明显地减少了整个工艺流程的气体消耗。

在精馏装置中积聚的，几乎不含甲醇的混合物，含有甘油，由酯化和转酯基反应催化剂构成的盐以及反应水和清洗水，将被送入蒸发装置中。其中水以精炼的方式从其它成分中分离，如所谓的生甘油，其由甘油和盐构成。精炼过的水从蒸发装置中导出，冷凝并送入分离器中，在其中它用于转酯基反应混合物的精炼而被更新。

生甘油通过干燥及蒸馏装置，过滤装置和薄层蒸发装置进行精炼，原来的混合物从酸性和基本催化剂构成的作为肥料的精炼盐中分离出。新获得的甘油的一小部分作为助流剂的替代物被送回到酯化装置中。

此发明同样涉及生产高级脂肪酸的烃酯，特别是生物柴油的装置，它是一个集成一体化生产线，其中包括一个酯化单元，至少含有两个用于游离脂肪酸酯化的酯化装置；一个与酯化单元相连的后置的转酯基单元，它至少包含两个用于甘油三酯转酯基反应的转酯装置；一个与转酯基单元相连的后置的精炼单元，用于将生产出的生物柴油进行精炼；还有一个与转酯基单元相连的后置的精炼单元，用于精炼和分离在酯化单元和/或转酯基单元和/或精炼单元使用的物质。

因此精炼单元至少通过一根输入导管和一根排出导管与酯化单元相联，由此在精炼单元中，酯化单元和转酯基单元使用的物质同时被精炼和分离，并且用于酯化的物质以循环的方式被送回酯化单元中再利用。

按照此发明，此用于生产生物柴油的装置以十分有利的方式适用于从新鲜的或使用过的植物、动物或工业油脂中提炼生物柴油。按此发明，此装置包含一套很有特点的酯化单元以及与其相联的后置转酯基单元，由此在酯化单元中的产物能够直接进入转酯基单元并在那里进行转酯基反应。

按照此发明，酯化单元体现了许多的优点，特别是以蒸馏塔形式设置的多个酯化装置以及同样多个以蒸馏塔形式设置的转酯基单元，其中酯化单元包含2个到比如7个独立的蒸馏塔而转酯基单元包含2个到比如4个独立的蒸馏塔。按需要此装置可以改变每个酯化或/和转酯基蒸馏塔的使用功能。工作的装置数实际上就是使用的蒸馏塔数主要按整体特性确定，也就是说按照油脂原料的组成和纯度和最终产物的期望成分和纯度。例如原料混合物中不含或只含有少量游离脂肪酸，那整个酯化单元也就是酯化单元中所有的蒸馏塔可以与其它装置隔离并且关掉，而原料只需要进行转酯基反应。

如果使用的原料混合物中基本为游离脂肪酸，而不含或只含有少量甘油三酯，那整个转酯基单元可以与其它装置隔离并且关掉，而只进行酯化反应。理所当然的也可以关掉酯化单元和/或转酯基单元中的单个蒸馏塔。因此有可能每个单元只使用两个蒸馏塔。

按照此发明，为了生产生物柴油此装置还要有两个精炼单元，其中一个精炼单元（以下称生物柴油精炼单元）用于精炼和获得最终产物生物柴油，而另一个精炼单元（以下称物质精炼单元）用来精炼、分离和回收在酯化单元、转酯基单元和生物柴油精炼单元所使用的物质。生物柴油精炼单元通常与转酯基单元相联，由此在转酯基单元所生成的产物，也即生物柴油可以直接进行精炼。此外生物柴油精炼单元还与物质精炼单元相联，以便在生物柴油精炼单元的剩余混合物，其中包含了在酯化单元、转酯基单元和生物柴油精炼单元所使用的物质，同样能够在物质精炼单元进行加工和回收。在酯化单元所使用的物质主要是指C1到C4一元醇，酸性催化剂和助流剂。在转酯基单元所使用的物质主要是指基本催化剂和C1到C4一元醇。在生物柴油精炼单元所使用的物质主要是指水。

按照发明，此用于生物柴油生产的装置的主要特征是，物质精炼单元不仅与转酯基单元而且与酯化单元通过输入管道相联。通过输入管道在酯化单元和转酯基单元中各自所形成的混合物（此混合物在相应的单元中通过相分离与各自的产品进行分离并且此混合物包含在此单元的中使用的物质和反应副产品）被直接导入物质精炼单元并在其中进行分离和精炼。

因此按照发明此装置允许对酯化反应、转酯基反应和生物柴油精炼所使用的物质在同一个精炼单元中同时进行精炼。这就导致相比按照传统的技术生产生物柴油的装置，此装置由于极大地节省了相应的支出而显得十分便宜，因为传统技术中的酯化单元不会与一个辅助的精炼单元联结。因此一定程度上此装置可以大量节省生产生物柴油的成本。

物质精炼单元以十分有益的方式通过排出导管与酯化单元相联。通过此导管进入精炼单元并在其中进行精炼、分离从而得到回收的物质，通过循环系统直接回到酯化单元并在那里又被使用。因此此生产生物柴油的装置包含有许多循环，特别是这整个酯化系统中这种酯基转移反应和（或者）伴随着反应过程中的参与反应物质的提炼以及逆反应的共同作用下，在此循环过程中，在参与反应的所有将被提炼的物质中，部分相互融合在了一起，而另外一部分恰好相反，在反应中分解成为了不同的物质。这些在代表当前尖端技术的装置中进行的完整的反应循环过程，使得参与反应的物质在反应过程后几乎能够完全得到回收，把损失量降到最小，这样使物质的再次应用成为可能，从而形成一个完整的循环反应过程。

在现有的技术下，标准的酯化系统中一般来说包括了一台或者更多的相关的酯化装置。在上文所提到的酯化过程的设计方案中一般包括了2到8台相互联系的，彼此连接的酯化装置。特别要提及的是，这些酯化装置一把被设计成圆柱状的。这些代表当前尖端技术的用于酯化的圆柱状装置通常设计得十分适合整个酯化过程，它由可以灵活调整的柱状底座，充液容器，分流管道以及由索状传送带，回流管道和支撑炉篦有序构成的整体机构所组成。通常整套系统的最后一台柱状装置被设计为萃取装置。

这些原来彼此分开的酯化装置在这套系统中通过通流管道连接在了一起，这其中任意一台装置都与下一台连接的装置对应连接起来，这样连接的好处是在每台装置中反应之后的反应产物或是未完全反应的酯化混合物都能比较容易的从通流管道进入下一台连接的装置。在反应之前的准备阶段也是非常重要的，并且与反应过程息息相关，也就是说，要确保每一台装置都要通过各个分支通流管道顺利的前一台装置或后一台装置连接在一起。这些分流管道的设计必须符合下列要求，来提高效率：从前一台反应装置中生成的产品混合物通到与此台装置连接的前一台装置上或者重新通回到此台装置。

另外要注意的是，至少每一台酯化装置接下来要通过至少一条通流管道来连接到混合装置中，这样就能做到使那些在混合装置中与 C1,C4 一元醇，酸性催化剂以及夹带剂混合后的液体能够流入此相对应的酯化装置中。

在接下来的酯化系统设计过程中，要保证使得两台或是更多台酯化装置中的每一台都有独立的一条或更多的通流管道来与混合装置进行连接。在此基础上每一台酯化装置就能做到既能与各自独立对应的混合装置连接，又能通往同一台混合装置。这样设计的目的是能够使不同的或者相同的反应混合物，以及不同的或者相同的一元醇，酸性催化剂和夹带剂的混合溶液，按照它们各自的路径流入相应的酯化装置。

之后，需要设计的是，要为每一台酯化装置增加附加的通流管道来使它们彼此相连。在进行反应阶段的混合液的分支溶液，也就是完成反应之后在这些柱状装置生成的包含了不参加反应的甘油，一元醇和酸性催化剂的混合液体就能通过这些管道流回上一台酯化装置。然后这些液体将通过接下来的管道通入干燥装置中，目的是在这一反应阶段中将其中的水和（或）一元醇通过干燥装置分离出来。这些干燥装置的类型是多种多样的，例如使用蒸馏设备的话，那么就要使用一元醇溶液来作为分子过滤器或是微过滤器，来对流体产生阻碍减速的作用，同时把水从产品混合物中分离出来。最后把这种经过水和（或）一元醇过滤后的反应产物再次输送到前一台连接的装置进行再次过滤。

总的来说，整套酯化装置系统的最优设计思路是这样的：在一台酯化装置中各种物质混合顺利的经过反应之后，我们应该通过相应的通流管道把其中的生成的反应混合物通往与之连接的下一台装置中，而把未参加反应的没有变化的甘油，一元醇和酸性催化剂的混合液体通往上一台与之连接的装置。也就是说，我们要保证这种甘油，一元醇和酸性催化剂的混合液体是沿着与反应（或反应生成的）混合液体的流向相反的方向从一台装置流向下一台装置。在上述过程中，必须注意这样一个事实：注入到整个反应系统的甘油，一元醇和酸性催化剂的混合液体会根据其中成分含量的不同显然会形成不同的液体。在每一台装置中允许不同浓度的这种混合液体同时加入，这是因为我们可以通过降低脂肪酸浓度的方法来提高其中一元醇的含量以及降低酸性催化剂的浓度。

在酯化装置系统的设计中，最后要注意的是：要为位于酯化装置系统中末端的这台装置连接至少一条通流管道，通往接下来的酯交换装置系统。这样就能使得在酯化装置系统中反应生成的产品混合物能够通过这条管道流入到酯交换装置系统，这一点是至关重要的。

以最优化的思想来设计酯化酯交换系统时，通常我们需要至少 2 台至多 6 台彼此联接的，前后连通的适于反应制造的酯交换装置来构成整个系统。与之前酯化反应系统的相同的是，酯交换系统中的装置通常也设计为圆柱形。每一台圆柱形酯交换装置至少要有有一条通流管道与混合装置相连接，这样使得在混合装置中混合形成的由碱性的催化剂和 C1-C4 一元醇组成的混合溶液能够通过这一管道流入酯交换装置中。接下来，每一台酯交换装置都必须拥有一根独立的通流管道来同物质提炼装置连接，特别是要与物质提炼系统中的净化装置相连接。这样的话，在每一台酯交换装置中的在过滤阶段所分离出来的混合溶液就能通过这些管道直接流入净化装置中，来进行物质提炼过程。一般来说，这些混合物是由碱性催化剂，有机溶液，酯交换反应完成后剩余的一元醇以及反应生成的甘油所构成。同时每一台酯交换装置都必须拥有至少一条独立的通流管道来同生物柴油提炼装置相连接，特别是要与生物柴油提

炼系统中必要的独立装置相连接，来使得在酯交换装置中生成酯交换混合溶液在经过部分提炼之后，能够在过滤阶段之后流入生物柴油提炼系统中的净化装置中来进行下一步的纯化。在顺利的完成纯化这一阶段之后，上述混合溶液会通过连接净化装置和下一台酯交换装置的管道流入下一台装置之中，来进行下一步酯交换反应。因此在上述过程中，每一个单独的酯交换装置都要与相对应的生物柴油提炼系统中的净化装置相互连接。与此同时，酯化酯交换系统中连接的最后一台机器必须与生物柴油提炼系统中的一台净化装置连接。而被连接的这台净化装置要能够通过通流管道与接下来的净化装置连接，来使得在前面流入的在酯交换系统中生成的混合溶液通过上述管道来利用生物柴油进行纯化。在这其中，必须要做到使酯交换系统中生成的混合溶液在接下来的过程中至少要经过三台净化装置的提炼，这就要求这三台或更多的生物柴油系统中的装置要通过一条通流管道彼此连接。

以最优化的思想来设计生物柴油提炼系统时，通常我们需要至少 4 台彼此联接的，前后连通的纯化装置和一台干燥装置来构成整个系统。在这些净化提炼装置中，借助碱性催化剂，酯交换反应完成后剩余的一元醇，反应生成的甘油以及酸型催化剂的未反应部分所构成的水蒸气，我们能够将酯交换反应所生成的混合物分离出来。在当前的技术条件下，这些参与反应的净化提炼装置要通过至少一条通流管道来与上述生物柴油提炼系统中的干燥装置相互连接。在这样的条件下，在这些净化提炼装置中从碱性催化剂，酯交换反应完成后剩余的一元醇，酸型催化剂以及助流剂里提炼出来的产品混合物，也就是生物柴油，就能通过这条管道流入干燥装置之中。在干燥装置中，我们就能得到最后的经过提炼的成品，生产柴油。

在当前的设计技术下，生物柴油提炼系统还需要通过独立的通流管道来同物质提炼系统相互连接，来进行下一步的物质提炼过程。在这其中，特别要注意的是，每一台生物柴油提炼装置都必须拥有至少一条独立的通流管道来同物质提炼系统相连接，特别是要与物质提炼系统中的净化装置相连接，来使得在生物柴油提炼系统的净化装置中从碱性催化剂，酯交换反应完成后剩余的一元醇，酸型催化剂以及助流剂里分离出的混合溶液，能够在流入物质提炼装置中，特别是物质净化装置中。

在当前的技术下，对酯化系统，酯交换系统以及生物柴油提炼系统中反应的物质进行纯化的物质提炼系统一般至少由一台干燥装置，一台酸化装置，一台分离装置，一台精馏装置，一台蒸发装置，一台蒸馏装置，一台薄层蒸发装置，一台过滤装置所构成。

以最优化的思想来设计物质提炼系统时，我们不仅仅要把这一系统与酯交换系统和生物柴油提炼系统连接起来，并且要通过至少一条通流管道与酯化反应系统连接起来。举例来说，我们需要将酯化反应系统通过一条管道同物质提炼系统中的干燥装置连接起来，同时通过另一条管道同物质提炼系统中的净化装置连接起来。通过这些管道，从酯化反应系统中的由未参加反应的 C1-C4-一元醇，酸型催化剂，助流剂以及反应生成的产品溶液所组成的混合溶液就能借助各个分离步骤流入物质提炼系统的干燥装置中。在物质提炼系统的干燥装置中这些混合溶液将会被进一步纯化，其中的重要步骤就是将混合溶液中的 C1-C4-一元醇从中分离出来，剩下的混合溶液将通过其他管道流入接下来连接的物质提炼系统的精馏装置中。此外，系统中的干燥装置还要通过独立的管道与净化装置相连接，使得经过初步提炼的包含酸型催化剂，助流剂，未分离完全的 C1-C4-一元醇的产品溶液所组成的混合溶液流入接下来的净化装置中。

物质提炼系统中的净化装置也同样需要通过独立的管道直接与酯交换系统和生物柴油提炼系统中的分离装置连接起来。通过这些管道，在酯交换装置中所得到的混合溶液以及在生物柴油提炼系统中的分离装置中所得到的混合溶液，包含水，甘油，皂液，碱性催化剂以及在酯交换反应中未反应完全的一元醇，能够借助各个分离步骤流入物质提炼系统的净化装置中。

在当前的设计技术下，净化装置需要通过一条通流管道来同物质提炼系统中的分离装置相互连接。在这些分离装置中，将进行皂液中的脂肪酸的提取分离过程。分离出来的脂肪酸

将通过另外的通流管道从分离装置中流回酯化反应系统中。此外，这些分离装置还要通过独立的管道与物质提炼系统中的精馏装置相连接，使得经过提炼的包含酸型催化剂，碱性催化剂，大量一元醇的产品溶液的混合溶液流入接下来的精馏装置中。

在精馏装置中进行的步骤是，将一元醇从上述溶液中分离出来从而得到进一步的纯化。进行反应的精馏装置将通过一条回流管道连接到酯化反应系统中，使得在精馏装置提炼出来的一元醇能够流回酯化反应系统中，从而在酯化反应系统中能够得到回收并被再次利用。此外，这些精馏装置还要通过独立的通流管道与物质提炼系统中的表面蒸发装置相连接，来使得在精馏装置从一元醇中提炼出来的混合溶液，包含水和甘油，碱性催化剂以及酸性催化剂的剩余部分能够流入蒸发装置中，从而进行下一步的提炼工作。

在蒸发装置中进行的步骤是，将水分从流入装置里的混合溶液中分离出来。在装置中蒸发出来的水蒸气会在一条管道中重新冷凝成液体，并且通过这条管道再次流回生物柴油提炼系统中。这些水分将会在生物柴油提炼系统的分离装置中回收并再次利用。此外，一台表面蒸发装置还要通过其他的管道与蒸馏装置以及物质提炼系统中的干燥装置相连接，使得经过提炼分离了水分的粗甘油以及包含酸型催化剂，碱性催化剂，甘油和未完全蒸发的水的混合溶液能够流入接下来的蒸馏装置中进行下一步的纯化。

在蒸馏装置中进行的步骤是，将甘油从反应中产生的所有伴生物质中分离出来，这些伴生物质主要是由碱性催化剂和酸性催化剂中产生的盐类物质。蒸馏装置需要通过一条通流管道来同物质提炼系统中的薄层蒸发装置相互连接，在薄层蒸发装置中来对粗甘油进行进一步的提炼，前一部中提炼出来盐类物质作为装置中的薄层物质也要流回薄层表面蒸发装置。然后，薄层蒸发装置需要通过一条通流管道来同过滤装置相互连接。借助连接薄层蒸发装置和过滤装置的通流管道，我们能够使提炼之后的精甘油流入过滤装置中，并在过滤装置中最终提炼出高纯度的药用甘油。

前述的整个技术制造过程可以在下面的图 1 和图 2 中近似的表现出来。

### 附图说明

图 1 以图表的形式展现了在当前技术下提炼生成生物柴油的装置组成。一般来说，这套装置包括酯化系统，酯交换系统，对提取出来的生物柴油进行提炼进化的系统以及对在酯化系统中参与酯化反应的物质进行分离和纯化的系统。

图 2 以图表的形式展现了对于酯化系统的设计方式。

### 具体实施方式

从图 1 中，我们可以清楚地看到：在整个过程中，我们利用装置 1 把生物柴油从原脂肪酸和（或）包含了油与脂肪的混合物中提炼出来，同时使用集成的相互连接的生物柴油提炼系统 6 和物质提炼系统 8 来对上述混合溶液进行进一步的净化。装置 1 是由酯化系统 3 中的柱状酯化反应装置 9 和 11 所共同组成的。柱状酯化反应装置 9 通过通流管道 37 与混合装置 35 相互连接。此外，酯化反应装置 9 还通过另外一条管道 41 与酯化反应装置（或是附加反应装置）11 相连接，来使得在酯化反应装置 9 中反应生成的酯化混合物能够流入装置 11 中。接下来酯化反应装置（或是附加反应装置）11 将通过通流管道 43 与贮藏 C1-C4-一元醇的贮藏装置 45 相互连接，来使得将参与反应的游离一元醇能够流入装置 11 中。另外，酯化反应装置（或是附加反应装置）11 还将通过通流管道 47 来与酯交换系统 5 中的酯交换装置 15 和 17 相互连接。

酯交换装置 15 和酯交换装置 17 将分别通过通流管道 65 与 67 和混合装置 63 相互连接。而混合装置 63 一方面通过通流管道 59 与贮藏 C1-C4-一元醇的贮藏装置 45 相互连接，另一方面又与贮藏碱性催化剂的贮藏装置 53 相互连接。接下来，酯交换装置 15 将通过通流管道 57 来与贮藏包含少量脂肪酸的混合溶液的贮藏装置 51 相互连接。在装置 15 中反应得到的混

合溶液将要接受一个物质分离过程。在这一过程之中，那些从在酯交换之后生成的混合物之中分离出来的液体混合物（包括为参加反应的一元醇，碱性催化剂和甘油），将通过通流管道 105 从装置 15 流入净化装置 103 中。

这些在装置 15 中经过酯交换反应得到的混合溶液，将在分离过程之后转变为所谓的提炼前混合物。这些混合物将通过通流管道 69 从装置 15 中流入装置 71 中进行下一步的纯化。

水贮藏装置 55 中将通过通流管道 93 和装置 71 相互连接，来使得水从装置 55 中流入装置 71。在装置 71 中，在装置 15 中经过酯交换反应得到的混合溶液，也就是从经过弥散或者说是经过分离的甘油，碱性催化剂以及 C1-C4-一元醇分离出来的混合物将通过通流管道 107 流入净化装置 103 中。而分离后剩余的混合物，也就是未完全反应的混合溶液将通过通流管道 79 从装置 15 流入下一台酯交换装置 17 中。

在酯交换装置 17 中混合溶液同样将要接受一个物质分离过程，在这个过程之中，从包含了大量的甘油，碱性催化剂和 C1-C4-一元醇的混合溶液中分离出来的混合物，将通过通流管道 106 流入管道 105，然后进入净化装置 103 中。此外，在酯交换装置 17 中，分离后剩余的混合物通过通流管道 81 流入下一台分离装置 73 中，并在其中进行进一步提炼。在分离装置 73，将会对液体混合物进行提炼并从中进一步提取出甘油，碱性催化剂，酸性催化剂和 C1-C4-一元醇。而经过提炼之后的混合溶液将通过通流管道 109 流入管道 105，然后进入净化装置 103 中。而分离装置 73 通过通流管道 91 与另外一台分离装置 75 连接起来，来为这台装置提供水或者是液化的水蒸气。而从酯交换装置 17 中流入的在分离装置 73 的中被提炼出来的混合物将通过通流管道 83 流入分离装置 75 中。而分离装置 75 又通过与分离装置 77 连接的通流管道 89，来为装置 77 提供水或者是液化的水蒸气。接下来，在分离装置 75 的中被进一步提炼出来的混合物会通过通流管道 85 流入分离装置 77 中。而分离装置 77 的水分由贮水装置 55 通过通流管道 87 提供。

在对酯交换反应生成的混合溶液进行了净化提炼过程之后，这些混合溶液将通过通流管道 157 流入干燥装置 159 中。在干燥装置 159 中，将对流入的混合溶液进行干燥作用。一方面在其中提取出来的水分将通过管道 161 排出，另一方面，经过干燥作用之后得到的经过提炼和浓缩的产品混合物将通过通流管道 163 流入贮藏容器 165 中。

流入酸化装置 106 中的由甘油，碱性催化剂，酸性催化剂和未反应的 C1-C4-一元醇混合溶液所组成的混合溶液，将通过通流管道 101 流入分离装置 113 中。而在分离装置 113 中，将对流入的混合溶液进行进一步的脂肪酸的分离。在分离装置 113 中分离出来的脂肪酸将通过通流管道 155 流入管道 21 中，然后回流到酯化系统 3 之中。另一方面，在装置 113 中被分离了脂肪酸的混合溶液将通过通流管道 115 流入精馏装置 117 中。在精馏装置 117 中还包含了从酯化系统 3 中流出的未反应的一元醇。这些一元醇在经过了在干燥装置 97 中去除水分之后，通过通流管道 125 流入精馏装置 117 中。在精馏装置 117 中，将对流入的混合溶液进行进一步的 C1-C4-一元醇的提炼。而在精馏装置 117 中，被分离了 C1-C4-一元醇的混合溶液将通过通流管道 119 流入蒸发装置 121 中，使得从分离装置中流入装置 121 的水分能够在其中从液体混合物里被蒸发，然后液化，最后通过通流管道 123 重新流回贮水容器 55 中。而在蒸发装置 121 中被蒸发后剩余的混合物将通过通流管道 129 流入干燥装置 131 中。然后通过通流管道 193 流入蒸馏装置 135 中。在蒸馏装置 135 中，混合物中的甘油将从由碱性催化剂和酸性催化剂形成的盐类中分离出来，并且通过通流管道 145 流入过滤装置 147 中进行进一步的提炼。在其中混合物经过过滤之后，被提炼出来的甘油将通过通流管道 149 流入甘油贮藏装置 151，之后这些甘油通过通流管道 153 流入管道 99 中。而管道 99 的作用是连接干燥装置 97 和助流剂贮藏装置也就是甘油贮藏装置 23。综上所述，在过滤装置中提炼出来的甘油将被导入甘油贮藏装置 23，然后经过回收之后作为新的助流剂被注入酯化系统 3 中。

在当前的技术条件下，对于生产生物柴油的整套系统之所以如此复杂，是因为我们要使得在酯化系统中未反应完全的 C1-C4-一元醇能够从之前的酯化系统流入到之后的提炼系统

中。同样的，我们也要使得在酯交换系统中未反应完全的 C1-C4-一元醇也能够流入到这套的提炼系统中。这些未反应完全的 C1-C4-一元醇能够在提炼系统中进行纯化过程，然后流回一元醇贮藏容器中。而这些一元醇贮藏容器将为之前的酸性酯化系统所需要的一元醇。而那些在回收上述一元醇的提炼系统中同时提取出来的助流剂，将通过另外的管道流回助流剂贮藏容器，也就是甘油贮藏容器中，然后经过回收重新提供给酸性酯化系统必需的助流剂。假设反应后碱性催化剂和酸性催化剂在此循环中不会流回前一台连接的反应装置，那么这些催化剂也要通过与上述过程相类似的步骤来回收利用：在提炼系统中提取的碱性催化剂和酸性催化剂将通过管道连入薄层蒸发装置来作为此装置中所必需的薄层盐类物质来加以利用。

图 2 表示的是对酯化系统 3 的一种设计方式，是由相互连通的酯化装置 9, 171, 173, 175, 177 和 11 共同组成的。在酯化系统中主要的进行步骤如下：将要在系统中进行反应的混合物首先注入酯化装置 9 中。混合溶液在酯化装置 9 中的轻度反应阶段中完成之后，生成的混合物将通过通流管道 185 流入下一个连接的酯化装置 171 中进行下一步的酯化反应。同样的，在酯化装置 171 中反应完成之后，生成的混合物将通过通流管道 187 流入下一个连接的酯化装置 173 中进行下一步的酯化反应。以此类推，在酯化装置 173 中生成的混合物将通过通流管道 189 流入下一个酯化装置 175 中进行反应，随后通过通流管道 191 流入下一个酯化装置 177 中，最后通过通流管道 201 流入最后一个酯化装置 11 中。

在当前的技术条件下，酯化系统 3 要通过两台独立分开的混合装置 199 和 35 来混合酯化反应所需的各种物质，包括甘油，酸性催化剂和一元醇，然后将混合物注入酯化系统 3 中。而混合装置 199 和 35 一方面通过通流管道 29 来连接甘油贮藏装置 23，另一方面通过通流管道 31 来连接酸性催化剂贮藏装置 25 以及通过通流管道 33 来连接一元醇贮藏装置 27 来获得反应所需的一元醇。也就是说，混合装置 199 和 35 通过甘油贮藏装置 23，酸性催化剂贮藏装置 25 和一元醇贮藏装置 27 来获得反应所需的各种物质。而在混合装置 199 和 35 中生成的混合物，包括甘油，酸性催化剂和一元醇，会根据不同的情况来调整各组成成分的密度。

接下来，混合装置 199 将通过通流管道 169 与装置 173 相互连接，来使得包含了甘油，酸性催化剂和一元醇的混合溶液能够从混合装置 199 中直接流入反应装置 173 中。在反应装置 173 中，混合物在经过了重度反应之后，那些未完全反应的甘油，酸性催化剂和一元醇将被分离出来，通过通流管道 181 流回上一个连接的反应装置 171 中。同样的道理，在反应装置 171 中，混合物在经过了反应之后，未完全反应的甘油，酸性催化剂和一元醇将被分离出来，通过通流管道 183 流回整个系统的第一个反应装置 9 中。

而在混合装置 199 中生成的由甘油，酸性催化剂和一元醇所组成的混合物将通过通流管道 37 直接连接到酯化装置 177 中。同样的在装置 177 中，也将进行一个分离过程，将未完全反应的各种物质通过通流管道 193 流回上一个连接的反应装置 175 中，而另外一部分混合溶液将重新流回到酯化装置 177 中。另一方面，在装置 175 中经过了酯化反应和分离过程之后所得到的混合物将通过通流管道 195 流入干燥装置 197，来将分离反应中的水分。之后去除了水分的混合物将通过通流管道 201 流回装置 175 中，然后其中的在重度反应中生成的混合物将流回装置 173 中。

总体来说，在整个酯化系统运转时，就目前的设计思路而言，我们主要是使在某一装置中经过反应后产生的混合物中的酯化物质通过管道流入下一台连接的装置，而另外的未反应完全的甘油，酸性催化剂和一元醇等物质流回前一台连接的装置。也就是说，甘油，酸性催化剂和一元醇等物质的流动方向是跟经过层层反应的酯化物质的流动方向是相反的。在上述过程中，必须注意这样一个事实：注入到整个反应系统的甘油，一元醇和酸性催化剂的混合液体会根据其中成分含量的不同显然会形成不同的液体。在每一台装置中允许不同浓度的这种混合液体同时加入，这是因为我们可以通过降低脂肪酸浓度的方法来提高其中一元醇的含量以及降低酸性催化剂的浓度。

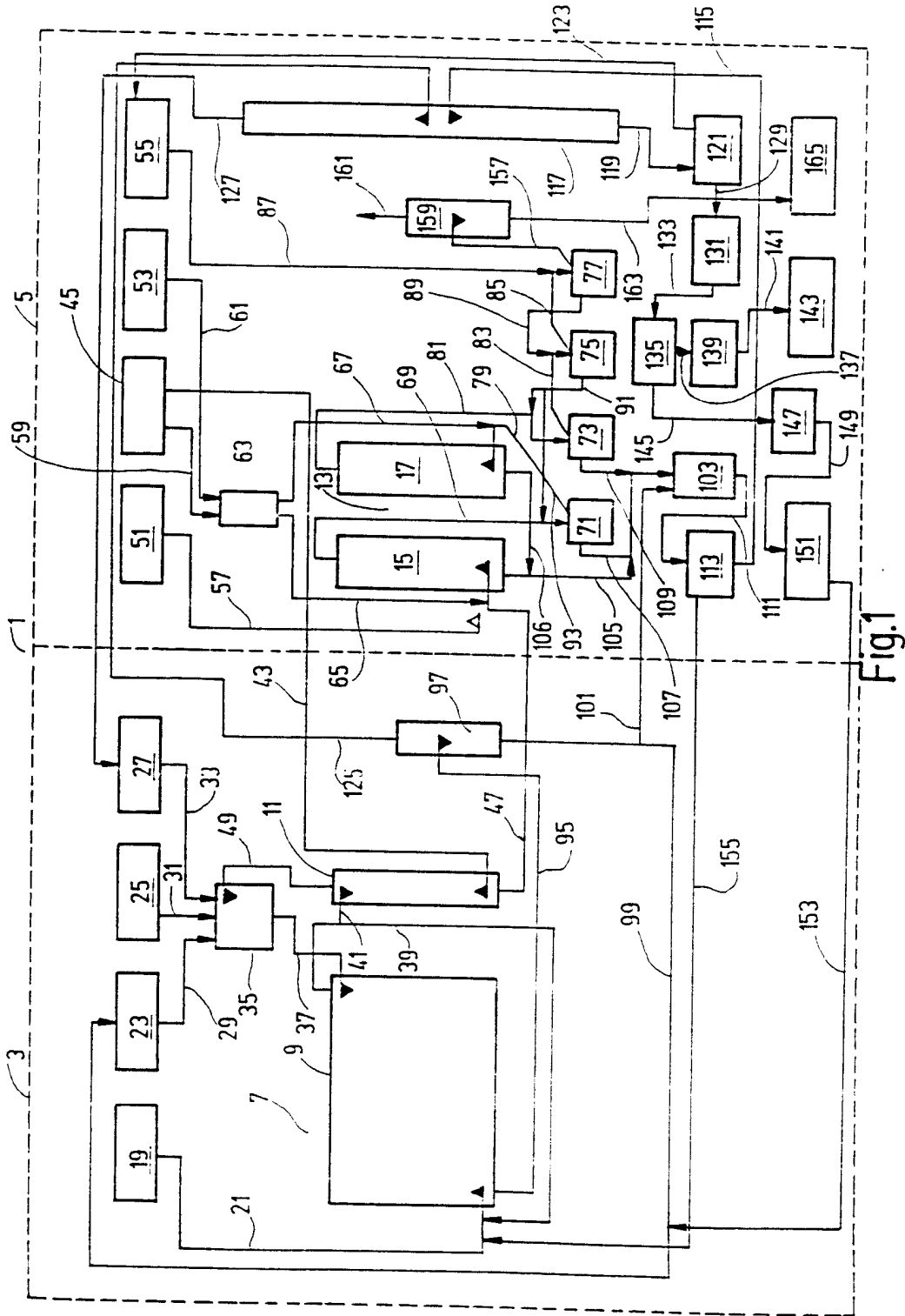


Fig. 1

