



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101641429 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200880008137. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 03. 13

C10L 1/19 (2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

60/894, 724 2007. 03. 14 US

US 20050261144 A1, 2005. 11. 24, 说明书第 0004、0010、0022、0030、0038-0040、0043-0046、0055 段, 权利要求 5.

60/894, 726 2007. 03. 14 US

60/894, 730 2007. 03. 14 US

US 20060293533 A1, 2006. 12. 28, 说明书 0010、00011、0019 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 09. 14

审查员 王晓明

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2008/056837 2008. 03. 13

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/112881 EN 2008. 09. 18

(73) 专利权人 恩迪科特生物燃料 II 有限责任公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 W·D·摩根

(74) 专利代理机构 北京嘉和天工知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11269

代理人 甘玲

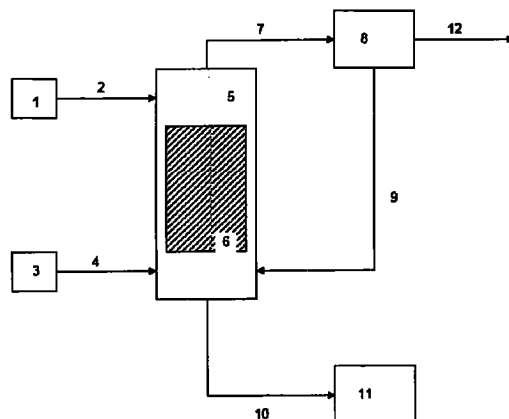
权利要求书1页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

低甘油低硫生物柴油燃料的生产

(57) 摘要

本发明涉及通过反应蒸馏从含有脂肪酸、用甘油处理的脂肪酸和甘油的原料生产羧酸酯类和/或生物柴油燃料的方法和设备。具体地,在一个实施方案中,本发明涉及具有低甘油、水和硫含量的生物柴油燃料在工业规模上的生产。



1. 一种用于从脂肪酸供料流制备生物柴油的酯化方法,所述酯化方法包括:
  - a) 连续地向反应容器中引入醇蒸汽供料流;
  - b) 连续地向所述反应容器中引入所述脂肪酸供料流;
  - c) 在所述反应容器中的反应区内催化酯化所述醇蒸汽和脂肪酸以生成脂肪酸烷基酯产品流和水,所述反应区含有非均相催化剂;
  - d) 用所述醇蒸汽从所述反应容器汽提所述水;
  - e) 从所述醇蒸汽分离所述水并将所述醇再循环到所述反应容器;
  - f) 收集脂肪酸酯产品流;以及
  - g) 将所述脂肪酸烷基酯产品流转化为符合或超过生物柴油标准 ASTM D 6751 的生物柴油,其中所述转化包括通过至少一种纯化方法从所述脂肪酸烷基酯产品流移除杂质,所述纯化方法选自自由蒸馏、再沸汽提、惰性气体抽提、物理吸附和重力分离组成的组。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述脂肪酸烷基酯产品流包括脂肪酸甲酯。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述脂肪酸酯供料流是将甘油三酯原料引入到裂脂器接着蒸馏以生产富脂肪酸供料流的产品。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述脂肪酸供料流含有在约 2%和约 10%重量之间的甘油。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述反应区包含具有  $-SO_3H$  或  $-CO_2H$  官能团的离子交换树脂催化剂。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述醇是  $C_{1-6}$  的直链、分支或环状醇。
7. 如权利要求 4 所述的方法,还包括步骤:

在沉降罐分离所述脂肪酸烷基酯产品流以产出脂肪酸酯和甘油;以及  
将所述脂肪酸烷基酯转化为生物柴油。
8. 如权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (g) 包括使用沉降罐、蒸馏、再沸汽提、惰性气体抽提或物理吸附。
9. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述生物柴油的水含量小于 0.050% 体积。
10. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述生物柴油的运动粘度为在 1.9 和  $6mm^2/s$  之间。
11. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述生物柴油的硫含量小于 500ppm。
12. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述生物柴油的硫含量小于 15ppm。
13. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述生物柴油的十六烷值大于 47。
14. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述生物柴油的总甘油含量小于 0.20% 重量。
15. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述生物柴油的甲醇含量小于 0.2% 重量。
16. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述非均相催化剂存在于一个在另一个之上安装的多盘。
17. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述生物柴油的浊点小于  $-20^{\circ}C$ 。
18. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述脂肪酸送料流包括选自自由癸酸、十二烷酸、十四酸、十六酸、十八酸、十八碳烯酸、亚油酸、花生酸和异硬脂酸组成的组的一种或更多种脂肪酸。
19. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述脂肪酸送料流包括 99% 或更高的脂肪酸。

## 低甘油低硫生物柴油燃料的生产

[0001] 依据 U. S. C. 119(e), 本申请要求于 2007 年 3 月 14 日递交的美国临时申请 60/894, 724, 于 2007 年 3 月 14 日递交的美国临时申请 60/894, 726 和于 2007 年 3 月 14 日递交的美国临时申请 60/894, 730 的优先权。每一个上述申请的内容通过引用并入本文。

### 发明领域

[0002] 本发明涉及通过反应蒸馏从含有脂肪酸、用甘油处理的脂肪酸和甘油的原料生产包含生物柴油燃料的羧酸酯类的方法和设备。具体地, 在一个实施方案中, 本发明涉及具有低甘油、水和硫含量的生物柴油燃料的生产。

### [0003] 背景

[0004] 柴油燃料是在驱动世界上大多数的火车、轮船和大货车的引擎中燃烧的精炼石油产品。石油, 理所当然, 是供应有限的非可再生资源。过去的二十五年中, 工业化国家已遭受了石油和源自石油的精炼产品的严重短缺和价格上的急剧上涨。此外, 靠石油基柴油运转的柴油引擎排放相对高水平的某些污染物, 特别是细粒。相应地, 广泛的研究工作正以用源自可更新源(例如农作物)的燃烧更清洁的燃料来取代一些或全部石油基柴油燃料为方向。

[0005] 为了部分地取代对石油基柴油的依赖, 植物油已被直接添加到柴油燃料中。这些植物油主要由甘油三酯构成, 并常含有小量的(典型地在 1% 和 10% 重量之间)游离脂肪酸。一些植物油还可以含有小量的(典型地小于百分之几重量)甘油单和双酯。

[0006] 甘油三酯是丙三醇( $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ )和三个脂肪酸的酯类。而脂肪酸则是含有 4 到 24 个碳原子并具有末端羧基基团的脂肪族化合物。甘油二酯是丙三醇与两个脂肪酸的酯类, 而甘油单酯是丙三醇与一个脂肪酸的酯类。天然存在的脂肪酸类, 除少数外, 具有偶数个碳原子且, 如果存在不饱和, 则第一双键通常位于第九和第十个碳原子之间。甘油三酯的特征受其脂肪酸残基的性质的影响。

[0007] 从甘油酯类生产烷基酯类能够通过酯交换作用发生。然而, 因为酯交换作用的反应通常需要添加酸或碱催化剂, 所述催化剂必须先被中和从而生成盐和皂, 而使得酯交换作用变差。另外, 尽管酯交换作用导致脂肪酸酯类从甘油三酯类的分离, 但也导致甘油的生成, 而甘油必须随后被从所述脂肪酸酯类、甘油、过多量的醇、盐和皂分离。再者, 强酸, 例如硫酸的使用由于所述酸与所述脂肪酸链中的双键反应而典型地引起在得到的生物柴油中较高的硫含量。

[0008] 为了克服一些与羧酸酯类和生物柴油的生产相关的问题, 本发明使用反应蒸馏作为协助生产具有低甘油、水和硫含量的生物柴油燃料的方法。反应蒸馏在从酯化步骤的进料中的含有相对高浓度甘油酯类的原料生产脂肪酸酯类当中也是有用的。反应蒸馏是这样方法, 其中多个特定的反应受主反应的不利平衡位置影响, 其中在所述主反应期间一种或更多种物质被连续地从所述反应混合物中移除。硫含量通过在固体催化剂床上使用反应蒸馏被减少, 并且游离甘油浓度通过使用脂肪水解被减少。

### [0009] 概述

[0010] 本发明提供用于从含有相对地高浓度甘油酯的脂肪酸类原料生产低甘油、硫和水的生物柴油燃料的连续工艺。在一个实施方案中,本发明提供一种方法,其中脂肪水解被用于生产脂肪酸流,大体上不含甘油酯,所述脂肪酸流通过非均相离子交换树脂催化剂之上的反应蒸馏与醇类反应以生产生物柴油。在另一个实施方案中,本发明提供一种方法,其中含有甘油酯的脂肪酸流通过离子交换树脂催化剂之上的反应蒸馏与醇类反应以生产脂肪酸烷基酯。本发明的另一个目的是提供一种方法,通过连续地以醇蒸汽移除水含量而允许在平衡反应中增强的转化。在一个实施方案中,本发明提供一种用键合的或游离的甘油消除生物柴油的残余污染的装置。

[0011] 根据本发明的一个方面,提供了一种方法,所述方法允许在用于脂肪酸酯在工业规模上的制备的脂肪酸原料中更高的甘油含量。具体地,本发明涉及通过水解作用制备脂肪酸,使得显著量的甘油单、双和三酯留在原料中,由此降低水解作用的成本。本发明为在经由反应蒸馏工艺和汽-液和/或液-液平衡段的酯化作用期间处理提高的甘油含量做准备。

[0012] 根据本发明的一个方面,提供了一种连续工艺,所述工艺用于通过脂肪水解作用生产大体上无甘油和无甘油酯的脂肪酸类。所述脂肪酸类然后通过脂肪酸组分与醇组分的反应被转变为生物柴油,其中所述脂肪酸组分和醇组分以逆流关系通过保持在酯化作用条件下并含有固体酯化作用催化剂的酯化作用区。在某些实施方案中,所述酯化作用催化剂可以选自具有磺酸基团、羧酸基团或两者的细粒离子交换树脂。所述工艺的特征在于,所述酯化作用区包含提供有一个在另一个之上安装多个酯化作用盘的柱式反应器,每个酯化作用盘适于保持预定的液体体积和固体酯化作用催化剂负载。所述脂肪酸组分和所述醇组分的较低挥发性的组分以液相被供应给所述反应柱的最上区段,并且较高挥发性的组分作为蒸汽被供应给所述反应柱的较低部分。包括所述较高挥发性的组分和来自酯化作用的水的蒸汽可从所述柱式反应器的上部回收,并且生物柴油可从所述柱式反应器的下部回收。

[0013] 在另一个实施方案中,提供连续工艺,所述工艺用于通过富含甘油酸酯的脂肪酸组分与醇组分的反应生产羧酸酯类,其中所述脂肪酸组分和醇组分以逆流关系通过保持在酯化作用条件下并含有固体酯化作用催化剂的酯化作用区。在某些实施方案中,所述酯化作用催化剂可以选自具有磺酸基团、羧酸基团或两者的细粒离子交换树脂。所述工艺的特征在于,所述酯化作用区包含提供有一个在另一个之上安装多个酯化作用盘的柱式反应器,每个酯化作用盘适于保持预定的液体体积和固体酯化作用催化剂负载。在每个酯化作用盘上提供一些装置以允许液相向下经过所述柱式反应器到下一个酯化作用盘,同时保留所述固体酯化作用催化剂。另外,提供一些装置以允许蒸汽从下方进入该酯化作用盘并搅动液体和固体酯化作用催化剂的混合物。所述脂肪酸组分和所述醇组分的较低挥发性的组分以液相被供应给所述反应柱的最上区段,并且较高挥发性的组分作为蒸汽被供应给所述反应柱的较低部分。包括所述较高挥发性的组分和来自酯化作用的水的蒸汽可从所述柱式反应器的上部回收,并且羧酸酯可从所述柱式反应器的下部回收。

[0014] 在另一个实施方案中,提供用于从脂肪酸原料制备脂肪酸甲酯类或生物柴油的方法。甲醇蒸汽供料流和脂肪酸供料流被连续地引入到反应容器。在所述反应容器中非均相酯化作用催化剂的存在下于所述反应区催化反应所述甲醇和脂肪酸以生产脂肪酸甲酯类和水。所述水与所述甲醇蒸汽从所述反应区移除并从所述醇分离,且所述脂肪酸甲酯类或

生物柴油作为产品被收集。

[0015] 在另一个实施方案中,提供用于从甘油三酯原料制备生物柴油燃料的方法,其中所述生物柴油具有低甘油和硫含量。所述甘油三酯原料被引入到裂脂器中以生产富脂肪酸供料流,所述供料流被连续地供料给反应容器。相似地,醇蒸汽供料流被引入到所述反应柱。所述脂肪酸供料流和醇供料流逆流通过保持固体催化剂的平衡段时被催化反应以生产生物柴油和水。由于所述平衡段的作用,水伴随醇蒸汽从反应容器中被汽提,在附加的步骤中从所述醇分离,且所述醇被再循环到所述反应容器。在一个实施方案中,所述催化区包含包括  $-SO_3H$  或  $-CO_2H$  官能团的离子交换树脂催化剂。

[0016] 在另一个实施方案中,制备的生物柴油燃料具有小于 0.050% 体积的水含量。在另一个实施方案中,所述生物柴油燃料具有在 1.9 和  $6mm^2/s$  之间的运动粘度。在另一个实施方案中,所述生物柴油燃料具有小于 500ppm、优选地小于 15ppm 的硫含量。在另一个实施方案中,所述生物柴油燃料的游离甘油含量小于 0.020% 重量。在另一个实施方案中,所述生物柴油的总甘油含量小于 0.240% 重量。

[0017] 附图的简要说明

[0018] 图 1 显示用于经由反应蒸馏制备脂肪酸酯类的本反应的一个实施方案。

[0019] 图 2 显示用于制备脂肪酸酯类的本发明的另一个实施方案,包含所述酯产品的分离步骤。

[0020] 图 3 显示本发明的另一个实施方案,还包含预酯化工艺。

[0021] 图 4 显示本发明的另一个实施方案,还提供沉淀罐。

[0022] 图 5 显示本发明的另一个实施方案,还包含用于制备脂肪酸酯和醚添加剂的反应容器。

[0023] 图 6 显示本发明的另一个实施方案,还包含裂脂器。

[0024] 详细描述

[0025] 本发明提供用于从脂肪酸类和用甘油处理的脂肪酸类生产具有低甘油,以及可选地,低硫含量的脂肪酸酯类和 / 或生物柴油燃料的方法。

[0026] 生物柴油燃料包含脂肪酸的酯类,尤其是甲酯类。一般地,从羧酸类形成酯类,举例来说,根据以下反应进行:



[0028] 其中,  $R^1$  是氢或一价有机基,并且  $R^2$  是一价有机基。如前面所指出的,脂肪酸酯类还可以通过酯交换作用生产,由此甘油酯在酸或碱催化剂的存在下与醇类反应以获得酯类和甘油。通过酯交换作用的脂肪酸酯类的生产一般地生成具有盐类和皂类的产品流,和显著浓度的未反应甘油,所述具有盐类和皂类的产品流是由用酸和 / 或碱的处理造成的。根据本发明的脂肪酸类的酯化作用允许在原料中包含甘油而没有对得到的产品的不当后果。优选地,根据本发明的脂肪酸酯类和 / 或生物柴油燃料的生产在工业规模上发生。举例来说,在优选的实施方案中,生产以从每天 500kg 或更多的原料发生。替换地,生产可以在每天 1,000kg、5,000kg、10,000kg 或更多的原料批量发生。全球生物柴油生产估计在每年几百万吨。

[0029] 本发明的方法使用较高挥发性的两种组分的蒸汽流(即,所述脂肪酸组分和醇组分的更大挥发量),以移除在酯化作用反应器中产生的水,而有利地不移除显著量的较低挥

发性的组分。为此原因,在所述酯化作用反应器最上段的优势压力下,离开所述酯化反应器的所述蒸汽混合物的沸点或存在于蒸汽混合物中的最高沸化合物的沸点必须显著地低于在所述压力下所述两种组分中较低挥发性的的一种的任一种的沸点。如本文所使用的关于所述沸点,“显著地低于”应意指在所述柱的相关操作压力下的沸点的差异应是至少约 20°C,且优选地至少约 25°C。实践中,所述两个中的较高挥发性的组分常常是醇组分。举例来说,甲醇在由脂肪酸混合物的生产中将是所述较高挥发性的组分,所述脂肪酸混合物是通过水解用于后续过程的脂肪酸甲酯混合物中的甘油三酯得到的,所述后续过程举例来说,用于通过酯氢化反应生产洗涤剂醇。

[0030] 然而,典型的酯化作用工艺使用纯的或接近纯的(即,99%或更高)脂肪酸原料,本发明提供一种方法,其中所述原料可以包括至少或直到 2%的甘油,至少或直到 3%、至少或直到 4%、至少或直到 5%、至少或直到 6%、至少或直到 7%、至少或直到 8%、至少或直到 9%,或至少或直到 10%的甘油,所述甘油作为甘油三酯裂解的结果包含在脂肪酸原料中。在 2%和 10%之间每个量的范围和子范围也被预见。

[0031] 一般地,甘油三酯的任何来源均能够被用于制备提供具有期望的性质的燃料添加剂组合物的脂肪酸酯衍生物。适当的用于酯化作用的脂肪酸包含,但不限于,脂肪酸类,例如癸酸、十二烷酸、十四酸、十六酸、十八酸、十八碳烯酸、亚油酸、花生酸、异硬脂酸等等,以及其两种或更多种的混合物。脂肪酸的混合物通过天然存在的植物源甘油三酯(例如椰子油、菜籽油、妥尔油和棕榈油),和动物源甘油三酯(例如猪油、培根油脂、黄油、动物脂和鱼油)的水解作用商业地生产。另外的甘油三酯可以来源于鲸油和禽的脂肪,及谷物、棕榈仁、大豆、橄榄、芝麻,以及在本文中未明确指明的任何其他动物或植物源的油类。如果期望的话,这样的酸类的混合物可经蒸馏以除去具有比所选温度低的沸点的低沸酸(例如 C<sub>8</sub>到 C<sub>10</sub> 酸类),并由此生产“拔顶(topped)”酸混合物。可选地,所述混合物可被蒸馏以移除具有比第二所选温度高的沸点的高沸酸(例如 C<sub>22+</sub> 酸类),并由此生产“去尾”酸混合物。另外,低和高沸酸两者可以被移除并由此生产“拔顶和去尾”酸混合物。这样的脂肪酸混合物还可以含有烯键式不饱和酸类例如油酸。这些脂肪酸混合物可以以甲醇酯化以获得脂肪酸甲酯混合物。

[0032] 天然存在的脂类和油类因其充裕及可更新性而是典型优选的甘油三酯来源。具较高沸点的油类通常比具较低沸点的油类更优选,因为具较高沸点的油类在反应蒸馏工艺中容易使用。

[0033] 因此,如以上所指出的,本发明通过允许脂肪较不完全裂解而改进脂肪裂解。通过降低裂解的程度,而增加了脂肪裂解的生产能力并降低成本。

[0034] 在本发明的另一方面,提供根据本发明制备的生物柴油燃料。预见根据国际标准 EN14214 或 ASTM D6751 的生物柴油。

[0035] 生物柴油的硫含量是商业使用感兴趣的诸多参数之一。硫典型地作为使用硫酸催化剂的结果而存在,并能导致增加的引擎磨损和沉积。此外,环境方面的忧患决定在生物柴油燃料中期望的低硫含量。优选地,根据本文提供的方法制备的生物柴油具有(如通过 ASTM 测试方法 D5453 测量的)小于 3000ppm,或小于 500ppm,更优选地小于 200ppm、小于 100ppm、小于 50ppm、小于 25ppm、小于 10ppm,和最优选地小于 5ppm 的硫含量。

[0036] 根据本方法制备的生物柴油燃料优选地具有相对高的闪点,优选地大于 130°C,更

优选地大于 140°C,还要更优选地大于 150°C,和最优选地大于 160°C。

[0037] 十六烷值(即,如通过 ASTM 测试方法 D976 或 D4737 测量的,所述燃料的点火性能的测量)为优选地大于 47,更优选地大于 50,和最优选地大于 55。

[0038] 浊点被定义为在所述燃料中出现晶体的云状物或雾的温度。浊点决定生物柴油燃料可以被使用的气候和季节。优选地所述生物柴油的所述浊点低于 0°C,更优选地低于 -5°C、低于 -10°C、低于 -15°C、低于 -20°C、低于 -25°C、低于 -30°C、低于 -35°C、低于 -40°C,以及最优选地,低于 -45°C。

[0039] 所述生物柴油中的总游离甘油优选地小于 0.03%重量,更优选地小于 0.20%重量、小于 0.018%重量、小于 0.016%重量,和最优选地,小于 0.015%重量。存在于所述生物柴油燃料中的总甘油为优选地小于 0.25%重量,更优选地小于 0.24%重量、小于 0.23%重量、小于 0.22%重量、0.21%重量,以及最优选地,小于 0.20%重量。

[0040] 所述生物柴油中的残留甲醇期望被最小化,并优选地小于 0.2%重量,更优选地小于 0.18%重量,和最优选地小于 0.15%重量。

[0041] 根据本发明生产的所述生物柴油燃料中的水含量优选地小于 500ppm,优选地小于 450ppm,更优选地小于 400ppm 和最优选地小于 300ppm。

[0042] 由于因注射泵和注射器泄露而造成的能量损失的原因,定义所述生物柴油燃料的最小粘度可以是重要的。优选地,所述生物柴油燃料的所述粘度在 1.0 和 8.0mm<sup>2</sup>/s 之间,更优选地在 1.9 和 6.0mm<sup>2</sup>/s 之间,还要更优选地在 3.5 和 5.0mm<sup>2</sup>/s 之间。

[0043] 醇类

[0044] 各种醇类,包含任何 C<sub>1-6</sub> 直链、分支或环状醇类可能是适于在本酯化反应中使用。优选地,所述醇选自叔丁醇、异丁醇、甲醇、乙醇、丙醇、丙醇的异构体、丁醇和戊醇的异构体、异戊醇,或其混合物。使用的醇类优选地是无水的,尽管小量水的存在对于本反应可以是可接受的。

[0045] 催化剂

[0046] 本发明的酯化反应优选地使用在其表面上具有酸性官能团的固体非均相催化剂。使用非均相意指,所述催化剂是固体,而所述反应物分别为气态和液态。

[0047] 所述固体酯化作用催化剂可以是含有 -SO<sub>3</sub>H 和 / 或 -COOH 基团的颗粒状离子交换树脂。该类型的大网络树脂是优选的。适当的树脂的实施例是那些以商标“Amberlyst”、“Dowex”、“Dow”和“Purolite”销售的树脂,例如 Amberlyst 13、Amberlyst 66、DowC351 和 Purolite C150。

[0048] 用在每个盘上或类似的对汽液平衡发生作用的器具上的所述催化剂可为选自具有酸性基团的细粒离子交换树脂的单一固体酯化作用催化剂。合成沸石或其他类型的混合的或单独的具有足够酸性的氧化物陶瓷材料也可以被使用。而且,不同的盘或段可以含有不同的催化剂。在其他情况下,甚至当一元羧酸酯为期望的产品时,所述醇组分和所述羧酸组分可以在将作为结果的平衡混合物引入到所述柱式反应器之前于酸性离子交换树脂存在下反应至平衡。

[0049] 固体细粒催化剂也可以被使用。该情况时,每个盘上的固体细粒或颗粒状酯化作用催化剂的负载为典型地足以提供相应于至少 0.2% w/v 的树脂浓度的在所述盘上的催化剂:液体比例,举例来说,在以干树脂计算的从约 2% w/v 到约 20% w/v 范围,优选地 5% w/

v 到 10% w/v 的树脂浓度。应使用足够的催化剂以使在相关操作条件下,在所选择的停留时间内,能够在所述盘上建立平衡或接近平衡的条件。此外,每个盘上的催化剂的量应保持在使得上升流蒸汽的搅动足以防止“死点”。针对典型的树脂催化剂,可以使用在从约 2% v/v 到约 20% v/v,优选地 5% v/v 到 10% v/v 范围内的树脂浓度。

#### [0050] 反应容器

[0051] 本发明可以在各种反应容器中,优选地在具有各种催化剂布置的蒸馏柱中实践。优选地,所述容器包含反应区,所述反应区提供在催化剂存在下充分接触所述反应物的装置。这样的装置可以包含多个盘,或类似于在柱中的所述多个盘操作的规整填料。用于根据本发明的反应蒸馏的适当的蒸馏柱在美国专利号 5,536,856 (Harrison 等人) 中被描述,所述专利通过引用并入本文中。针对平衡段的不同的设计在美国专利号 5,831,120 (Watson 等人) 和苏尔寿 (Sulzer) 销售手册““Katapak :催化剂和具有开放横流结构的催化剂载体”;苏尔寿化工技术;(未标明日期)”中被描述,其每一个通过引用并入本文中。在一个实施方案中,催化剂可以有选择地被添加和从所述反应容器移除。举例来说,当使用多个盘时,催化剂可以从一个盘被调换 (switched) 而不从其他盘移除催化剂。

[0052] 示例性的规整填料优选地包含多孔催化剂载体和在所述催化剂载体之间的针对所述汽提气的流动通道。在所述流动通道中,液体的下向流与上向的汽提气在所述酸性固体催化剂存在下相接触,而使酯化作用能够发生。

[0053] 优选地,所述催化剂是大孔的。此外,所选择的催化剂必需具有在必需操作温度的足够稳定性(即,最小的活性损失),所述的必需操作温度取决于所述反应的所述醇组分。举例来说,如果甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇或异丁醇被选为所述醇,则所述催化剂(举例来说,离子交换树脂),必需能够在 120°C 和 140°C 之间的温度使用;并且必需在该温度范围内仅适度地丧失活性。然而如果 2-乙基己醇被选为所述醇组分,则所述催化剂应在更高的温度可用,例如举例来说,大约 150°C 到 230°C。

[0054] 在某些实施方案中,所述催化剂可以为固定床催化剂。在固定床布置中,所述反应容器能作为滴流柱被操作,其中所述柱的约 30 到 60% 体积,优选地约 50% 体积可以作为游离气体空间被所述汽提气利用,而所述柱的约 30 到 50% 体积,优选地 40% 体积可以被固体物质,即,所述固定床催化剂占据。剩下的反应空间,优选地约 10% 体积或更小,可以被所述滴流液体占据。当使用固定床时,所述液相的停留时间可以通过汽提气速度被调整。随着所述汽提气体积的速度更高,液相的停留时间提高。一般地,所述汽提气吞吐量可以在一宽的范围调整而对工艺进程没有不利影响。

#### [0055] 反应条件

[0056] 根据本发明用于蒸馏反应器中的酯化作用条件正常地包括使用直到约 160°C 的提高了的温度。典型地,所述反应条件基于较低挥发性的组分(典型地醇组分)的沸点被确定。一般地,所述酯化反应可以在从约 80°C 到约 140°C 的范围,优选地在从约 100°C 到约 125°C 的范围的温度进行。所述反应的具体操作温度还基于酯化作用催化剂的热稳定性、所述反应的动力学以及所述较低挥发性的组分在相关进口压力时的蒸汽温度被确定。柱式反应器进口处的典型操作压力可以在从约 0.1 巴到约 25 巴的范围变化。另外,可使用的通过柱式反应器的液时空速可以在从约 0.1 小时<sup>-1</sup> 到约 10 小时<sup>-1</sup>,典型地从约 0.2 小时<sup>-1</sup> 到约 2 小时<sup>-1</sup> 的范围变化。在一个实施方案中,所述酯产品在加工时被留在液相中。

[0057] 现在参考图 1, 提供针对具有在 1-10% 之间的甘油的脂肪酸原料的酯化作用的方法的实施方案。脂肪酸原料 1 经由线路 2 被供应给柱 5。如果所述脂肪酸为较低挥发性的组分 (与所述醇比较), 则脂肪酸 1 被供应到所述柱的较高部分, 优选为反应区 6 以上。醇 3, 优选地甲醇, 经由线路 4 被供应给所述柱。如果所述醇为较高挥发性的组分 (与所述脂肪酸比较), 则所述醇 3 被供应到柱 5 的底部, 优选地所述反应区 6 以下。

[0058] 所述反应区 6 优选地包含盘或规整填料, 所述盘或规整填料包含优选地为具有酸性官能团的离子交换树脂的非均相催化剂。如果使用规整填料, 优选地得到与使用盘所获得的相同的汽-液接触。本领域技术人员能够确定在蒸馏柱中针对给定数目的盘的等效尺寸和填料类型。

[0059] 所述醇以蒸汽在所述柱的底部被引入, 向上行进经过所述盘, 并优选地在合适的酯化作用催化剂存在下在所述反应区与所述脂肪酸接触。柱 5 优选地包含用于加热所述醇以生产蒸汽流的装置。所述醇流经由线路 7 离开柱 5, 优选地包含至少部分通过酯化反应生成的水。

[0060] 所述醇流可被供应给醇/水分离单元 8, 所述醇/水分离单元 8 将所述流分离为富水流 12 和富醇流 9, 所述富醇流 9 可以被再循环到所述蒸馏柱 5。

[0061] 产品流 10 作为底部液体离开所述蒸馏柱, 并包含脂肪酸烷基酯和甘油。所述底部流 10 还可以包含甘油的单、双和三烷基醚。

[0062] 现在参考图 2, 提供图 1 所示方法的替换的实施方案。图 2 显示图 1 的方法, 并进一步使用用于分离的装置 11 分离所述产品流 10。所述装置可以是本领域已知的用于从所述产品酯类分离甘油和未反应脂肪酸类的任何装置, 例如举例来说, 使用沉淀罐、蒸馏、再沸汽提、惰性气体抽提或物理吸附。所述分离装置 11 导致富酯流 13 和含甘油或脂肪酸的流 14。

[0063] 参考图 3, 提供根据图 2 的实施方案, 还包含预酯化单元 16, 其中所述甘油/脂肪酸原料经由线路 15 被引入。预酯化单元的使用可以如在美国专利号 5, 536, 856 (Harrison 等人) 中所描述的, 所述专利通过引用并入本文中。

[0064] 现在参考图 4, 提供根据图 1 的实施方案, 还包含用于分离线路 13 的甘油和脂肪酸酯产品的装置。相应地, 所述产品混合物经由线路 13 被供应到沉淀罐 17。所述罐中的内容物被允许沉淀, 并且所述脂肪酸酯 18 可以从所述甘油 19 中被分离。

[0065] 现在参考图 5, 提供根据图 1 的方法的替换的实施方案, 还包含用于生产包含甘油醚添加剂的生物柴油供料的装置。所述甘油醚添加剂可以通过使甘油在合适的温度和压力, 在催化剂存在下与醇反应而生产, 以生产甘油的单、双和三醚的混合物。

[0066] 可包含甘油和未反应的脂肪酸的粗制脂肪酸酯产品流 10 被引入到第二反应容器 20 中。反应容器 20 优选地为配置成反应蒸馏的蒸馏柱。所述粗制脂肪酸酯产品流 10 被引入到所述蒸馏柱中反应区 20 以上。反应区 20 优选地包含盘 (平衡段), 所述盘包含醚化作用催化剂。用于所述醚化作用的适当的催化剂包含那些前面确认的酯化作用催化剂。

[0067] 醇 22, 优选叔丁醇、异丁醇或异戊醇, 可以以蒸汽经由线路 23 被引入到反应容器 20 的底部, 并在所述酯化反应器中起与使用的所述醇蒸汽类似的功能。

[0068] 所述醇蒸汽 22 与来自粗制供料 10 的甘油反应以生产甘油醚。得自所述醚化反应的蒸汽态醇和水经由线路 24 离开所述反应器, 并被引入到分离器 25。分离器 25 可以是任

何已知的用于从甲醇分离水的装置,例如举例来说,蒸馏柱。富醇流 26 以蒸汽从分离器 25 被供应到所述酯化反应器 20 的底部。水经由线路 27 离开所述分离器 25。

[0069] 产品流 28 作为底部流离开所述反应容器 20,优选地包含反应容器 5 的所述脂肪酸酯产品和甘油烷基醚添加剂。

[0070] 现在参考图 6,提供生物柴油燃料的生产的替换的实施方案。来自动物或植物油的甘油三酯类经由线路 29 被供应给脂肪裂解单元,所述脂肪裂解单元使用蒸汽 (stream) 以分解甘油三酯至组分脂肪酸和丙三醇。所述脂肪裂解单元可以为在本领域已知,例如在美国专利号 2,486,630 (Brown) 中所提供的,所述专利通过引用并入本文中。所述甘油的大部分被从所述脂肪酸中分离,并经由线路 31 从所述脂肪酸原料移除。所述来自裂脂器 30 的脂肪酸流被供应到所述反应蒸馏柱的较高部分,优选地在反应区 6 以上。醇 3,优选甲醇,经由线路 4 被供应给所述柱。

[0071] 所述反应区 6 优选地包含盘或规整填料,所述盘或规整填料包括优选为具有酸性官能团的离子交换树脂的非均相催化剂。如果使用规整填料,优选地得到与用盘所获得的相同的汽-液接触。本领域技术人员能够确定在蒸馏柱中针对给定数目的盘的等效尺寸和填料类型。

[0072] 所述醇以蒸汽在所述柱底部被引入,向上行进通过所述盘,并优选地在合适的酯化作用催化剂存在下在所述反应区接触所述脂肪酸。柱 5 优选地包含用于加热所述醇以生成蒸汽流的装置。所述醇流经由线路 7 离开柱 5,优选地含有至少部分通过酯化反应生成的水。

[0073] 所述醇流可以被供应给醇/水分离单元 8,所述醇/水分离单元 8 将所述流分离为富水流 12 和富醇流 9,所述富醇流 9 可以被再循环到所述蒸馏柱 5。

[0074] 产品流 10 作为底部液体离开所述蒸馏柱,并包含脂肪酸烷基醚和甘油。所述底部流 10 还可以包含甘油的单、双和三烷基醚。

[0075] 所述产品流 10 被供应给分离装置 11 以从产品流 10 移除杂质。所述分离装置可以是本领域已知的任何用于从产品酯中分离甘油和未反应脂肪酸的装置,例如举例来说使用用于重力分离的沉淀罐。可选地,所述分离装置还可以包含过滤床(未显示),所述过滤床包含用于进一步纯化的铝土岩、粘土或离子交换树脂珠。所述分离装置 11 导致富酯流 13 和含甘油或脂肪酸的流 14。

[0076] 本领域技术人员将理解所述附图图示,且在商业设备中可要求设备的另外的部件例如回流罐、泵、真空泵、温度传感器、压力传感器、卸压阀、控制阀、流量控制器、液面控制器、收集槽、储槽等等。装备的这些辅助部件的供应不构成本发明的部分且与常规的化工实践相一致。

[0077] 对本发明有关脂肪酸原料、醇类和催化剂选择的更改与变动可由本领域技术人员从本发明前面的详细描述实施。这样的更改与变动被打算落入附加的权利要求书的范围内。

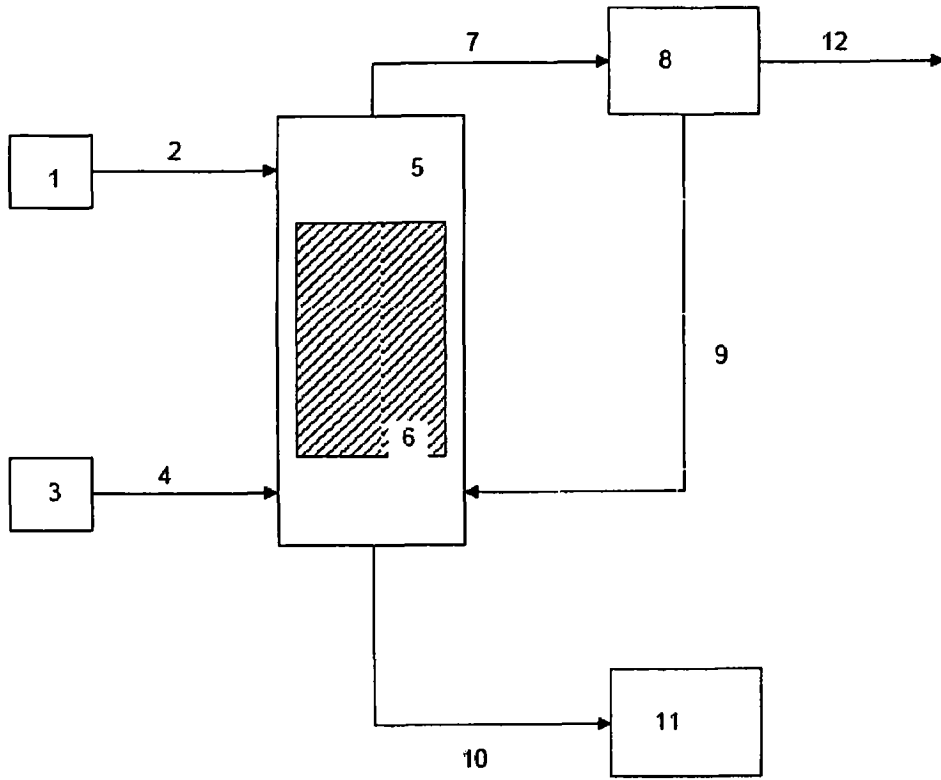


图 1

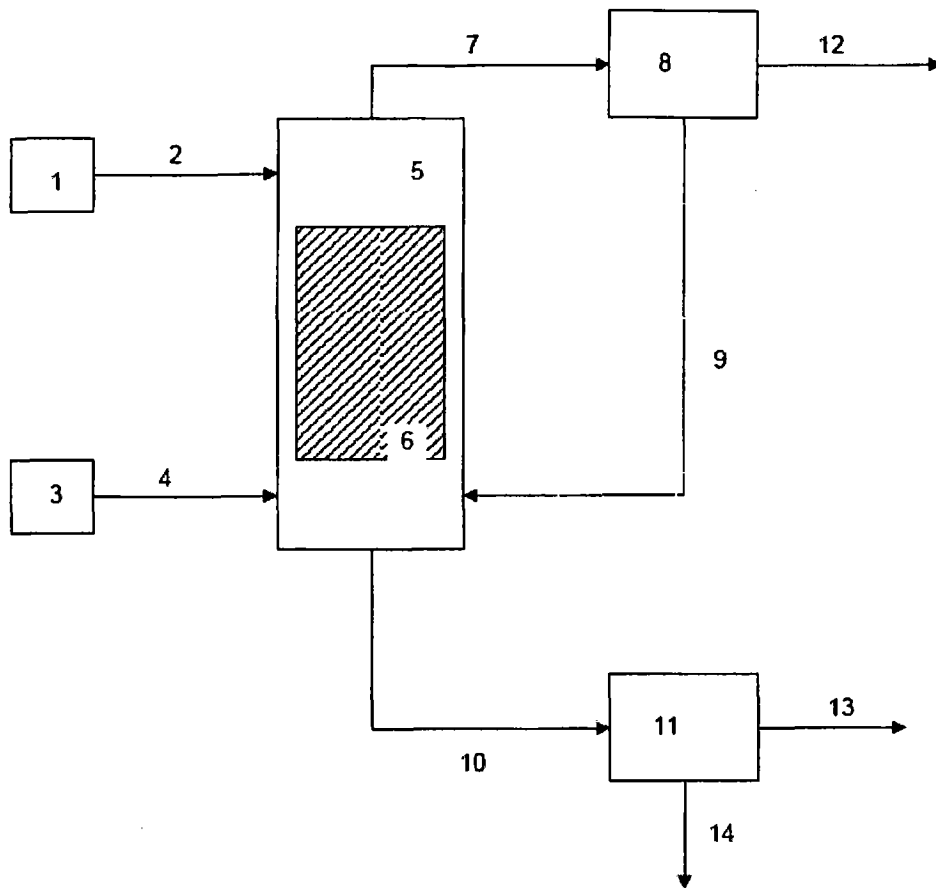


图 2

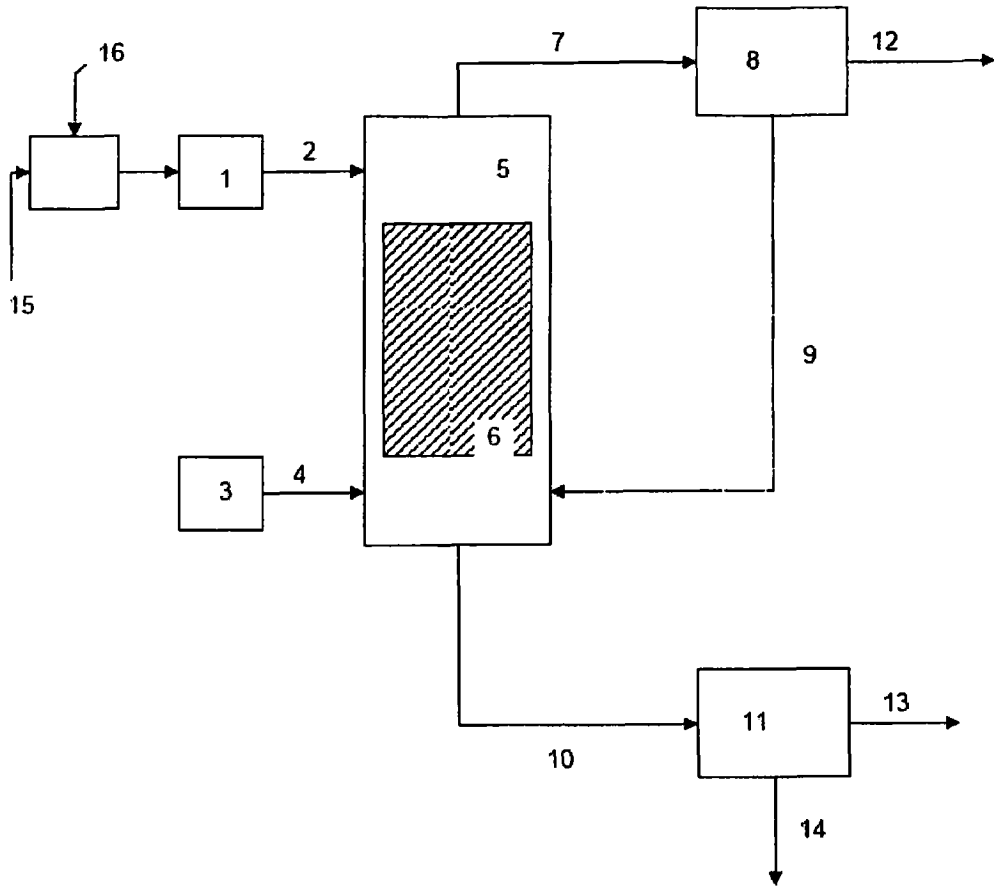


图 3

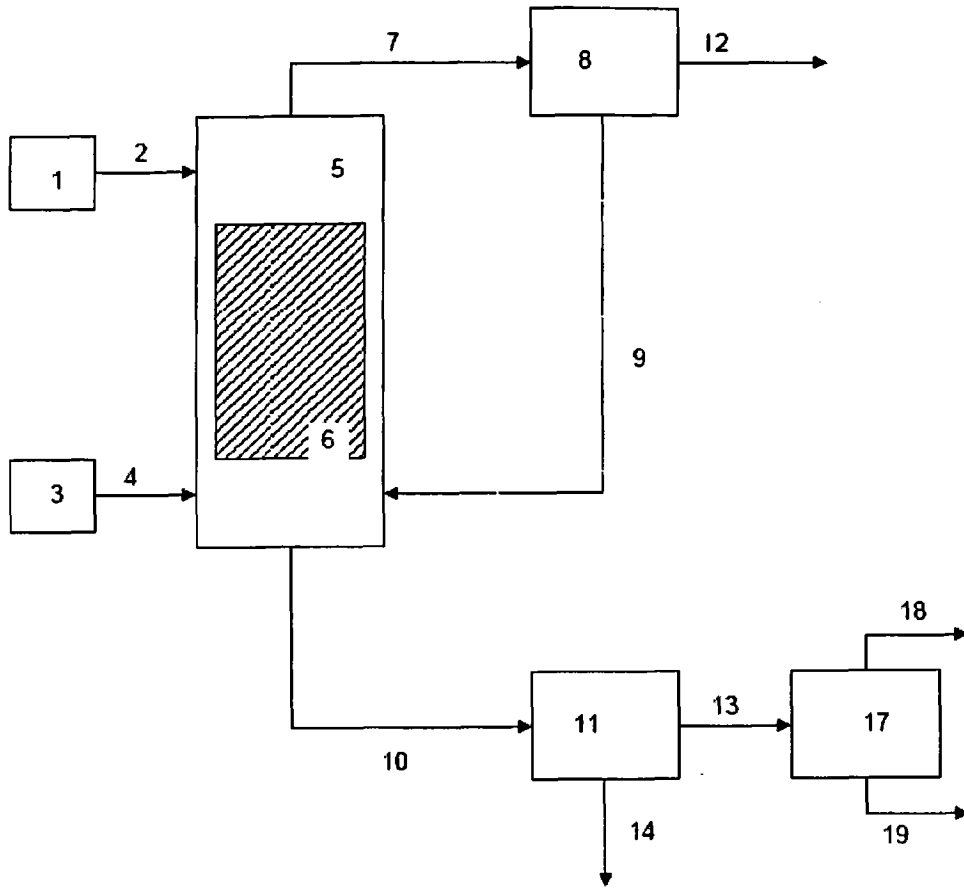


图 4

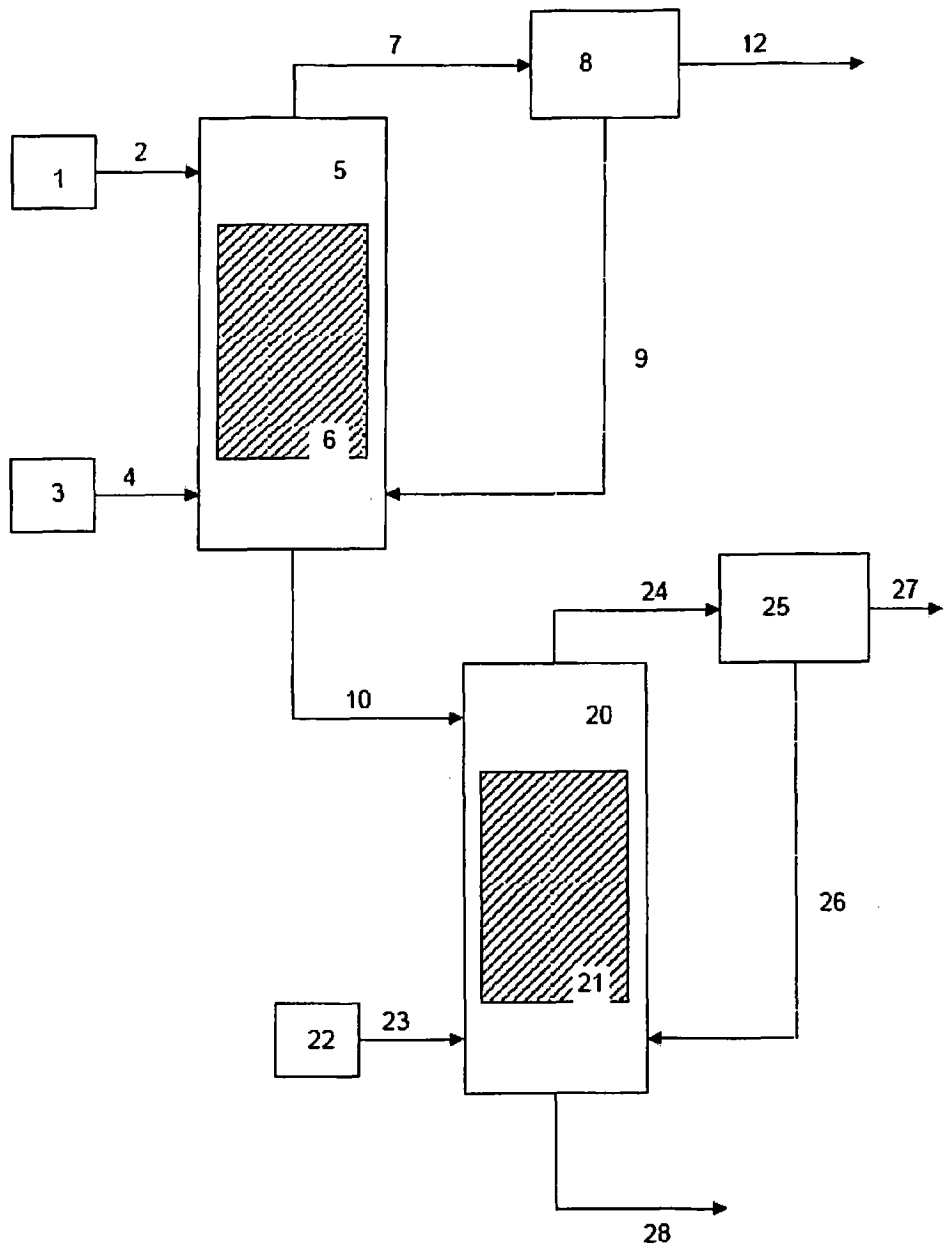


图 5

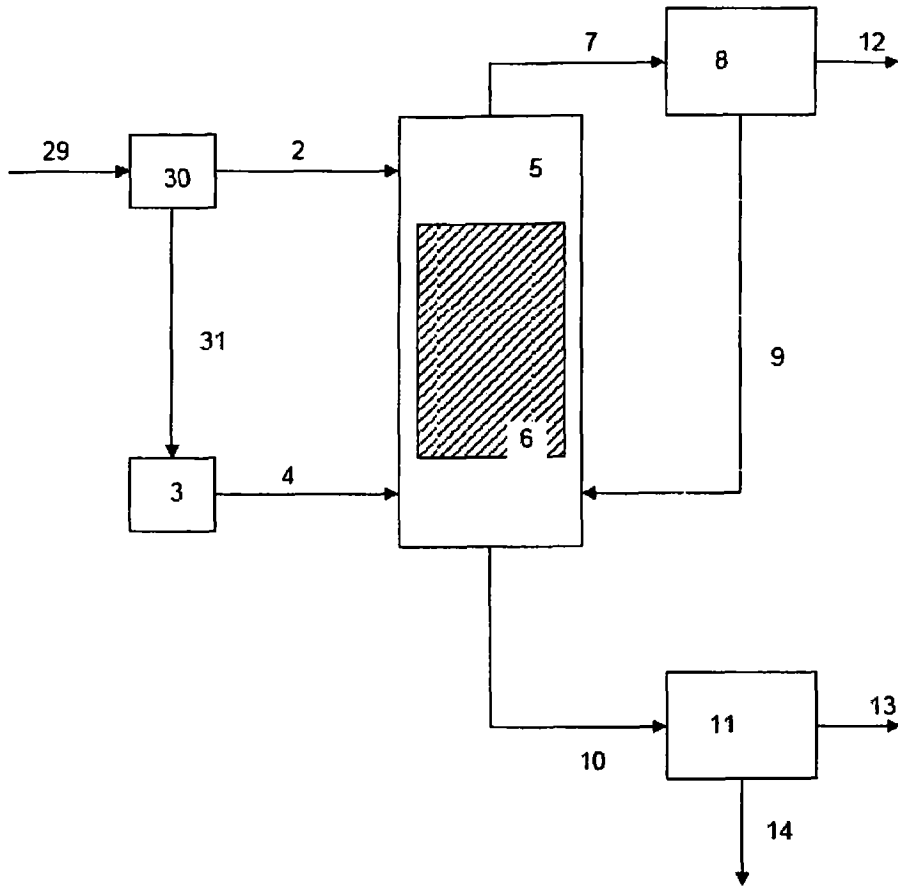


图 6