

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101180383 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200680012660. 5

B01D 71/06(2006. 01)

(22) 申请日 2006. 02. 27

B01D 71/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 61/14(2006. 01)

60/656, 372 2005. 02. 28 US

C11D 19/00(2006. 01)

C11C 3/04(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 10. 16

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2006/000286 2006. 02. 27

US 6262285 B1, 2001. 07. 17,

US 6620958 B2, 2003. 09. 16,

US 5972057 A, 1999. 10. 26,

(87) PCT申请的公布数据

W02006/089429 EN 2006. 08. 31

审查员 张建国

(73) 专利权人 渥太华大学

地址 加拿大安大略省

(72) 发明人 安德烈·伊夫·特伦布莱

马克·阿诺德·杜布

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司 72003

代理人 高龙鑫

(51) Int. Cl.

C10L 1/08(2006. 01)

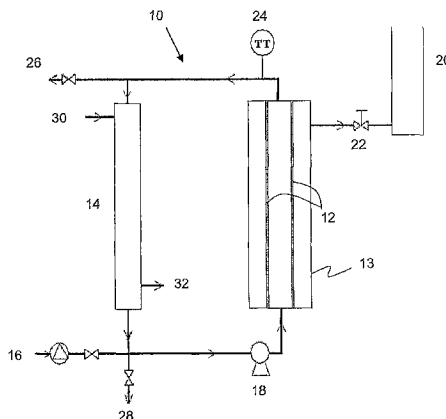
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 12 页

(54) 发明名称

生物燃料生产的装置和方法

(57) 摘要

公开了由植物衍生油、动物脂肪或其混合物生产适用于柴油机的生物燃料或生物燃料添加剂的装置。该装置包括用于从渗透物分离反应混合物的多孔膜，所述反应混合物包括醇、包括植物衍生油、动物脂肪或其混合物的供料和用于将供料转化为生物燃料或生物燃料添加剂的催化剂，其中，所述多孔膜基本是不渗透供料的，但基本上渗透所述生物燃料或生物燃料添加剂。还公开了在生产生物燃料或生物燃料添加剂中使用该多孔膜的方法。



1. 生产适用于柴油机的燃料或燃料添加剂的方法,所述方法包括以下步骤:
提供放置在反应器(10)的循环回路内的多孔膜(12)作为错流过滤器;
将反应混合物置于多孔膜(12)的反应混合物一侧,所述反应混合物包括醇包油乳液和酯交换催化剂,且所述油为脂质或甘油三酯物质的任何原料;
在 15°C - 150°C 的温度下,使所述反应混合物循环通过循环回路,从而使所述油与所述醇发生酯交换反应以产生所述用于柴油机的燃料或燃料添加剂,所述燃料或燃料添加剂与所述醇基本混溶;
所述多孔膜(12)中的孔尺寸为 $1\text{nm} \sim 3\mu\text{m}$,因此,所述多孔膜基本不可渗透所述乳液中的油滴,但至少基本渗透所述燃料或燃料添加剂,且任选渗透所述醇;和
使所述多孔膜(12)两侧产生优选为 $3\text{kPa} \sim 70,000\text{kPa}$ 的压力差,从而使至少所述燃料或燃料添加剂在所述反应混合物沿放置在循环回路内作为错流过滤器的所述多孔膜(12)循环时渗透到与所述反应混合物一侧相对的所述多孔膜(12)的渗透物一侧形成渗透物。
2. 根据权利要求1的方法,其中所述油包括甘油单酯(MG)、甘油二酯(DG)、甘油三酯(TG)的任意组合,使得反应混合物中的所述MG、DG和TG发生酯交换而产生脂肪酸烷基酯(FAAE)作为所述燃料或燃料添加剂。
3. 根据权利要求1的方法,其中置入反应混合物的步骤包括将所述反应混合物通过反应混合物流提供到多孔膜的反应混合物一侧,所述油和醇在进入反应混合物流前任选地进行预混合。
4. 根据权利要求3的方法,其中置入反应混合物的步骤包括通过反应混合物泵(16; 40, 42)将所述反应混合物泵到反应混合物一侧,其中所述泵任选地在反应混合物流中引起湍流。
5. 根据权利要求3的方法,其进一步包括一个或多个以下步骤:
将所述渗透物中的醇再循环到所述反应混合物流中;
将所述渗透物中的催化剂再循环到所述反应混合物流中;和
将所述渗透物从所述渗透物一侧排出以形成渗透物流。
6. 根据权利要求1的方法,其进一步包括:将所述渗透物分成燃料富集部分、醇富集部分和任选的甘油富集部分。
7. 用于权利要求1所述的生产适用于柴油机的燃料或燃料添加剂的方法的装置,所述装置包括:
包含循环回路的反应器(10),其中通过所述循环回路来循环反应混合物;
放置在所述循环回路内作为错流过滤器的多孔膜(12),其用于使反应混合物与渗透物分离;
所述多孔膜(12)中的孔尺寸为 $1\text{nm} \sim 3\mu\text{m}$,由此使所述多孔膜基本不可渗透所述乳液中的油滴,但基本渗透所述燃料或燃料添加剂,且任选渗透所述醇;和
循环泵(18),其用于使所述反应混合物循环通过所述循环回路。
8. 根据权利要求7的装置,其进一步包括反应混合物泵(16; 40, 42)以将所述反应混合物流泵到所述多孔膜(12)的反应混合物一侧,所述反应混合物泵任选地在反应混合物流中引起湍流,任选地在如湍流促进器或超声发生器的设备的辅助下提高剪切力。

9. 根据权利要求 7 的装置,其进一步包括渗透物分离装置,用于将渗透物分成燃料富集部分、醇富集部分和任选的甘油富集部分。

10. 根据权利要求 7 的装置,其在远离多孔膜位置进一步包括用于承载或临时容纳一定容量的反应混合物的一种或多种组分的储槽。

生物燃料生产的装置和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生产燃料和燃料添加剂的装置和方法。特别是,本发明涉及适用于柴油机的燃料和燃料添加剂的生产。

背景技术

[0002] 柴油机可由多种燃料起动,包括由石油原料以及可再生原料衍生的燃料。例如,已经研究将醇,例如乙醇,溶解到基于石油的柴油中。在其他实例中,柴油可以衍生自脂质原料,例如植物油、动物脂肪和废煎炸油(waste frying oils)。在此情况下,油原料的各种组分可以转化成适于在柴油机中燃烧的产品。例如,脂肪酸甲酯(FAME)可衍生自植物油、动物脂肪和废煎炸油产生带有或不带有其他添加剂的适用于柴油机的“生物柴油”。在其他实例中,这样的生物柴油产品可与基于石油的柴油混合生成生物柴油/常规柴油混合燃料。

[0003] 生物柴油相对于石油基柴油的优点是本领域公知的。例如,生物柴油可由更易于再生的原料产生,且其更易于生物降解,以及其在燃烧时产生更小的污染物。然而,生产生物柴油的成本大于由石油原料生产柴油的成本。为了使任何种类的生物柴油在经济上可以替代基于石油的生物柴油,需要可以改善生物柴油的生产效率的装置和方法。

发明内容

[0004] 本发明的一个目的是,至少在一个优选的实施方式中是,提供生产适用于柴油机的燃料的装置。

[0005] 本发明的另一个目的是,至少在一个优选的实施方式中是,提供生产适用于柴油机的燃料的方法。

[0006] 在本发明的一个方面中,提供了生产适用于柴油机的燃料或燃料添加剂的装置,该装置包括:从渗透物分离反应混合物的多孔膜,所述反应混合物包括醇包油乳液和用于将醇包油乳液中的油转化为包括所述燃料或燃料添加剂的产物的催化剂;

[0007] 其中所述燃料或燃料添加剂与所述的醇基本互溶,所述多孔膜基本不可渗透所述乳液中的油滴,但至少基本渗透所述燃料或燃料添加剂,且任选渗透所述醇。

[0008] 在本发明的另一个方面中,提供了生产适用于柴油机的燃料或燃料添加剂的方法,该方法包括以下步骤:

[0009] 提供多孔膜;

[0010] 将反应混合物置于多孔膜的反应混合物一侧,该反应混合物包括醇包油乳液和用于将醇包油乳液中的油转化为包括所述燃料或燃料添加剂的产物的催化剂,所述燃料或燃料添加剂与所述的醇基本互溶,所述多孔膜基本不可渗透所述乳液中的油滴,但至少基本渗透所述燃料或燃料添加剂,且任选渗透所述醇;和

[0011] 使至少所述燃料或燃料添加剂透过所述多孔膜,使在与所述多孔膜的反应混合物一侧相对的渗透物一侧形成渗透物。

附图说明

- [0012] 图 1 是本发明例示装置的示意图。
- [0013] 图 2 是本发明另一例示装置的示意图。
- [0014] 图 3 是本发明另一例示装置的示意图。
- [0015] 图 4 是本发明另一例示装置的示意图。
- [0016] 图 5 是说明通过多孔膜分离油和 FAME 的示意图。
- [0017] 图 6 是下层相 (卡诺拉油, canola oil) / 整个混合物的体积比 vs. 卡诺拉油在混合物中的体积百分数的点图。
- [0018] 图 7 是温度 vs. FAME 或生物柴油 (由间歇式工序 (batch process) 生产且含有 > 95% 脂肪酸甲酯, 或 95% + 脂肪酸甲酯) 的点图。
- [0019] 图 8 是标准物混合物的 HPLC 色谱图。
- [0020] 图 9 是反应混合物样品的 HPLC 色谱图。
- [0021] 图 10 是渗透物样品的 HPLC 色谱图。
- [0022] 图 11 是反应温度和酸 - 催化剂浓度的影响的点图 (对 0.05、2 和 4wt. % 作线性拟合, 不对 6wt. % 作拟合)。
- [0023] 图 12 提供本发明一个示例性方法的略图。
- [0024] 图 13 表示在以下情况衍生自本发明装置的渗透物的照片, a) 在室温下静置几个小时, 和 b) 使用自来水加热到 40°C。

具体实施方式

- [0025] 定义:
- [0026] 装置 / 膜反应器: 指这里说明的任何用于根据本发明的讲授产生燃料或燃料添加剂的装置。
- [0027] 生物柴油: 指任何由本发明的装置或方法产生的适用于起动柴油机或有助于起动柴油机或有助于为柴油机提供内燃烧的燃料或燃料添加剂。
- [0028] 乳液: 指任何包括醇和油的混合物, 其中由于油和醇基本不混溶, 油在醇中形成油滴。
- [0029] 燃料或燃料添加剂: 指任何适于起动柴油机的燃料, 或任何适于加到一种或多种适于起动柴油机的其他组分或燃料中有助于起动柴油机的燃料添加剂。
- [0030] 渗透物: 指任何渗透过多孔膜的物质。例如, 在选择实施方式中这样的物质可以包括醇和 / 或来自例如 FFAE 的反应混合物的反应产物。优选地, 渗透物可以在渗透物流中放掉 (drawn off), 且可以至少在选择实施方式中进一步包括醇和 / 或催化剂。
- [0031] 渗透物一侧: 指在多孔膜的一面的任何位置, 或指多孔膜包括渗透物的上游。因此, 表述“渗透物一侧”意指包括多孔膜含有渗透物的一面。另外, 表述“渗透物一侧”包括在渗透物流中与多孔膜相邻或其下游的任何包含渗透物或其组分的位置。
- [0032] 多孔膜 / 膜: 指任何在反应混合物和渗透物之间形成的选择性可渗透的屏障的物质。膜可以是任何合适的形式或构造, 且包括任何使得到所要求的选择渗透性的含有合适大小的孔的物质。在优选的实施方式中, 膜可以是圆柱形或多网眼的 (multi-lumen), 用于插入流体连通中的圆柱形模块单元 (module unit), 或膜可以是具有输入反应混合物

流 (input reaction mixture) 和输出渗透物流 (output permeate stream) 的板框模块 (frame module) 中的平板。在优选的实施方式中, 多孔膜可以包括一种或多种烧结碳、石墨、陶瓷、钛氧化物、铝、Teflon™ 和不锈钢。

[0033] 模块:指本发明装置的任何组件,其包括多孔膜,且含有或接受与多孔膜相邻的反应混合物或其产品,使得如所需要的使选择的反应产物渗透穿过膜。例如,模块可以具有用于接受反应混合物流的输入管线,和用于输出渗透物流的输出管线。在其他实施方式中,模块可以应用在间歇式工序中。在最优选的实施方式中,模块可以在具有反应混合物流和渗透物流的流体连通中成圆柱形构件 (cylindrical member),用于连续工序。

[0034] 油:指任何适用于本发明装置的脂质或甘油三酯物质的原料。在优选的实施方式中,油可以包括一种或多种来自脂质供料的油,所述脂质供料选自下列组成的非限定的组:初榨植物油 (virgin vegetable oils),植物油,动物脂肪,棕榈油,非食用油和废煎炸油。

[0035] 反应混合物:指适于生成适用于柴油机的燃料或燃料添加剂的催化剂和反应物的任何混合物。

[0036] 反应混合物一侧:指在多孔膜的一面的任何位置,或指多孔膜包括反应混合物的上游。因此,例如在间歇式工序中,表述“反应混合物一侧”意指包括多孔膜含有反应混合物的一面。另外,表述“反应混合物一侧”包括在反应混合物流中与多孔膜相邻或其上游的任何含有反应混合物或其组分的位置。

[0037] 储槽:指任何容纳或保存反应混合物的一种或多种组分体积的装置,例如在本发明的装置的连续环路中。这样的储槽可以是任何构造或形式。在优选的实施方式中,储槽可包括具有比装置中其他地方的管或池(可能是在几千升的量级)更大网眼的管或池。池可以是封闭的(在压力下)或与大气连通。如果管与大气连通,则可以在出口装冷凝器以防止汽化的醇逃逸。

[0038] 通过极具创造性的灵活性,发明人利用有关膜分离技术的知识生产生物柴油。在优选的实施方式中,方法涉及反应物和产物的连续性流动,其是最优选的实施方式中进一步包括所选物质的再循环。虽然本发明将会通过具体参考脂肪酸烷基酯 (FAAE) 和脂肪酸甲酯 (FAME) 的生产而说明,但是应该理解:本发明的装置和方法可以用于任何合适的基质 (substrate) 和反应物以实现生物柴油生产。

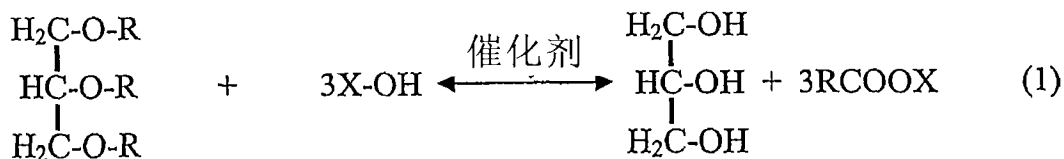
[0039] 在优选的实施方式中,基于植物衍生油、动物脂肪或其混合物的油供料通过泵提供到膜反应器一侧与醇和催化剂一起生成反应混合物。油供料与醇在催化剂的存在下进行酯交换反应产生脂肪酸烷基酯(生物柴油)和甘油。生物柴油穿过膜孔到达膜的另一侧。任选地,醇也可以渗透膜。由于FAAE至少在反应条件下与醇基本混溶,因此在一些实施方式中可以预见FAAE与醇共渗透。设置膜孔的大小使生物柴油产物、醇和溶解的甘油可以穿过,但是阻止不与醇混溶的油醇穿过。从膜的反应的一侧连续除去产物可以改善产率,特别是对于平衡限制的反应 (equilibrium limited reactions)。同样,进料泵的剪切作用可以打碎油-醇乳液中的油原料滴,从而增加可以酯交换反应的油的表面积。

[0040] 本发明其它优选的特征是由于副产物脂肪酸盐 (soap) 的形成和除去由脂肪酸烷基酯渗透物形成的团聚物从而保持乳液潜在的稳定性。这极大地改善了各种供料的加工性能。

[0041] 脂肪酸烷基酯 (FAAE) 可以通过植物油和脂肪与醇在合适的催化剂存在下进行酯

交换（也称为醇解）而产生。另外，该工艺可以产生甘油。一般的反应路线如下反应 1 所示：

[0042]



[0043] 转化包括三个连续的可逆反应，以甘油二酯 (DG) 和甘油单酯 (MG) 作为中间产物。反应过后，可以通过沉降或离心分离甘油且将其纯化用于所需的用途。例如，甘油可以用于新开发的动物饲料，作为发酵中的碳供料，和作为聚合物、表面活性剂、中间产物和润滑剂。

[0044] 酯交换反应可以通过均相和非均相催化剂以及酶、碱和酸催化剂催化。较常用的碱催化剂为氢氧化钠，甲醇钠和氢氧化钾。较常用的酸催化剂为硫酸，盐酸和磺酸。非均相催化剂包括酶，硅酸钛，阴离子交换树脂和在有机聚合物上杂化 (heterogenized) 的胍 (guanadines)。

[0045] 碱性催化剂是最常用的，因为过程可以快些且反应条件更加温和。但是，其与含有较高游离脂肪酸 (FFA) 的较廉价的原料（例如动物脂肪和废煎炸油）在酯交换中一起使用通过中和油中的 FFA 而产生脂肪酸盐，导致甘油三酯皂化。两种脂肪酸盐的形成都是不想要的副反应，因为其部分消耗了催化剂，降低了生物柴油产率，使分离和纯化步骤复杂化。结果，需要额外的从反应混合物中除去水和 FFA 或脂肪酸盐的步骤。商业化的碱催化工艺常使用酸-催化预酯化反应器以除去多余的引起脂肪酸盐的 FFA，以及稳定乳液使在常规工艺中导致低 FFAE 回收率。尽管如此，本发明的装置和方法至少在优选的实施方式中可以减少这样的问题的影响。

[0046] 除了反应速率慢以外，酸催化工艺的另一个缺点是要求反应器抵御酸性环境。尽管如此，对四种使用不同种类的油（初榨油 vs. 废油）和催化剂（酸 vs. 碱）的不同连续工序进行经济评价并显示出，虽然使用初榨油的碱催化工艺具有最低的总投资额，但是使用初榨油的成本导致较高的总制造成本 (Zhang et al., 2003)。当在碱催化工艺中使用废煎炸油时，需要一个预处理单元使降低 FFA 的含量。因此，预处理单元的相关成本抵消了由于使用废煎炸油而节省的成本。

[0047] 酸催化工艺的另一个缺点是：需要高醇/油比以促进油向 FFAE 的转化。这些较高量的醇增加了反应器的大小。然而，醇的再循环可以减轻部分相关费用的增加。从 FFAE 分离大量 (substantial amounts) 醇的问题变得复杂而重要。

[0048] 困扰 FFAE 生产的其他问题是从生物柴油产品中除去残余的 TG 和甘油。一个方法是使反应尽可能使 TG 完全转化。但是，TG 的酯交换是平衡反应，因此限制了这种方案。其它方案使用产品流的水洗步骤，其可引起有争议的对于废水流的废物处理问题。

[0049] 由于催化剂浓度不足和在供料中存在水而导致生物柴油中存在未反应的油，这是困扰工业的主要问题。在反应器中保留油相可以完全解决这个问题，因为没有未反应的油通过膜。除此以外，植物油可以含有至多 2% 的未反应的有机物质，其常常留在间歇式工序的后反应介质中。这些物质必须进一步分离，其留在生物柴油产品中会引起质量问题。在本发明中，这些亲有机物质留在反应器中的油相中，且没有在 FFAE 渗透物中发现。

[0050] 混溶性在生物柴油生产中是一个重要的因素。常规酯交换方法导致两相反应，其

受到质量转移 (mass-transfer) 的限制。更具体而言,植物油和甲醇不相混溶。很多现有企业的方法主要集中在通过试图克服该不混溶性而提高反应速率的步骤上。例如,加入共溶剂产生均相反应混合物可以极大提高反应速率 (Boocock et al., 1996, 1998)。虽然极大提高了反应速率,但是共溶剂最终必须从生物柴油分离,而需要额外的加工。考虑到反应速率不一定限制工艺的收益性,酯交换是一个平衡反应且生物柴油的下游处理是极受关注的。

[0051] 与现有生产 FFAE 的工艺正相反,本发明利用了两相酯交换反应的性质的优点将甘油三酯 (TG) 转化为脂肪酸烷基酯 (FAAE)。具体地,使用可渗透 FFAE 但是不渗透乳化形式的 TG 的膜可以促进产品分离,且至少在优选的实施方式中,可以有利于推动反应平衡向产生 FFAE 移动。

[0052] 如在前面反应路径 1 中所示,反应由在醇 (例如,甲醇,乙醇,丙醇,丁醇) 和催化剂 (例如,碱,酸,酶) 的存在下将 TG 转化为 FFAE 组成,例如脂肪酸甲酯 (FAME),且甘油为主要副产物。在反应路径 1 中,X 代表醇的烷基 (例如,甲醇的 CH_3),同时 R 代表碳链,其长度一般但非必须为 11 ~ 20 个碳原子。

[0053] 已经确定醇 (例如甲醇) 仅略为与油 (例如卡诺拉油) 混溶,且温度对混溶性的影响很小。为了所有实践的目的,可以说两相基本不混溶。相反,FAAE (例如 FAME) 一般与醇 (例如,甲醇) 在宽温度范围内混溶。在一般的反应温度下 (例如,60°C), FAME 和甲醇混溶。表明以上观点的示例性的证据将在实施例部分有进一步详细的讨论。

[0054] 根据本发明,油与醇的不混溶使得有机会改善 FFAE 的生产。通过混合醇和油 (在合适的催化剂存在下) 在渗透的膜一侧形成乳液可以用于 FFAE 生产。乳液可以提供大的油 / 醇界面的表面积以改善 FFAE 生产的速度。而且,膜可以具有的尺寸足够小的孔以基本上防止醇包油乳液颗粒 (即,油滴) 穿过,且足够大以使 FFAE 反应产物穿过。这样,促进了 FFAE 的生产。

[0055] 在优选的实施方式中,可以在相对于环境温度增加的温度下进行反应。这样可改善反应的速度和反应物和产物的流动性。

[0056] 在选择的实施方式中,FAAE 产物可以从与膜的含有醇包油乳液一侧相对的一侧脱去 (“渗透物一侧”)。在其他实施方式中,醇包油乳液可以是在压力下的。在任何情况下,在优选的实施方式中在膜的醇包油一侧施正压,或在膜的另一侧施负压有助于 FFAE 穿透或从膜的孔中脱去,因而提高了 FFAE 生产的速率。

[0057] 膜孔大小可以极大变化,且仍然实现分离乳液和渗透物所需的效果。例如孔大小从 1nm 至几微米都是合适的,条件是孔的大小足够小以防止或基本防止醇包油乳液颗粒穿过。

[0058] 转到附图,图 1 说明本发明的代表性装置 10 的示意图,其包括前面讨论的膜。为了这个和其他实施例,该装置的说明将参考使用卡诺拉油作为油和 TG 源,甲醇作为醇的情况。然而,本发明不限于此。由于 TG 源 (例如卡诺拉油) 和醇 (例如甲醇) 不混溶,且由于各种表面力,卡诺拉油会以乳液形式存在;即悬浮在甲醇中的液滴。因此,酯交换可以在卡诺拉油滴表面进行。在模块 13 中渗透膜 12 存在下,油滴太大不能穿过膜的孔。相反,FAME 与甲醇混溶且可以任选与甲醇、甘油和催化剂一起穿过膜孔。包括 FAME 的渗透物可以收集到膜 12 的渗透物一侧,且反应平衡可以向 FAME 生产方向移动。

[0059] 装置的膜 12 可以是任何合适的有机或无机材料。无机膜更适于与有机溶剂使用，因为其优异的热稳定性，其可以在高反应温度下使用。

[0060] 如图 1 所示，进料泵 16 用于将反应物混合物（包括醇、TG 原料和催化剂）加入系统，同时循环泵 18 用于循环该混合物。混合物可以从例如包括混合物（未示出）的进料池传递，其内容物可以循环或混合以有利于形成均相混合物。循环泵 18 可以优选进一步作用以在反应混合物中产生湍流，有助于形成含有较小液滴的乳液，因而增加油 / 醇界面的总表面积。表面积的总体增加提高了反应速率，因为酯交换在油滴表面发生。

[0061] 热交换器 14 被用于控制反应温度，且包括进口 30 和出口 32，温度受控的水或传热介质（举例）可以由此输入或输出。

[0062] 根据反应进料的速率以及收集渗透物所需的速率、渗透物的纯度等在膜的渗透物一侧和反应混合物一侧之间建立压力差，使得足以引起或提高至少醇中的 FAME 产物通过膜 12 到反应器 10 的渗透物一侧的渗透。其他的反应组分可以包含在渗透产物中，例如甘油副产物和催化剂，因为它们足够小可以从膜渗透。可任选使用反压控制器 22 等控制膜反应器 10 的渗透物一侧和反应混合物一侧之间的相对压力差。渗透物可收集在渗透物收集池 22 中，并可以使用任何合适的方法进一步纯化或分离。更优选反应混合物在反应混合物一侧的压力通过泵 16 增加或强制 (forcing) 反应物输入而提高。

[0063] 图 1 表示本发明特别优选的特征，涉及反应物的再循环。膜 12 有效作为错流过滤器 (cross flow filter) 而不是终端过滤器 (dead end filter)。利用这个优点，膜反应器 10 包括循环回路，反应物在其中泵送并任选使用热交换器 14 加热。循环泵 18 确保适当的循环。根据反应温度，循环泵 18 可以置于膜反应器 10 的循环回路中的任何位置，优选在反应物通过循环泵 18 时不为蒸汽相。热电偶 24 和 / 或额外的分析工具可以插入或与装置 10 密切接触 (allied to) 以监测任何流中的温度、流速、粘度、密度等。

[0064] 膜反应器 10 进一步包括出口 26 用于吹洗 (purgings) 反应器 10。

[0065] 可能用在反应器 10 中的 TG 源包括但不限于初榨植物油、植物油、动物脂肪、非食用油、废煎炸油等。

[0066] 作为替代催化剂与反应物在加入膜反应器 10 前的预混合步骤，催化剂可以单独加到醇中，或在非均相催化剂的情况下，可以装填反应器、涂覆或置于膜上或作为悬浮液进入。

[0067] 本发明特别优选的特征在图 1 中说明。注意装置包括连续环路，其使流流过模块 13 和热交换器 14。这样，退出模块 13 的醇和 / 或催化剂可以循环回到（这时通过热交换器 14）反应混合物的输入流。这样，减少了加入新的催化剂或醇到反应混合物中的需要，改善了装置的连续性。如果需要，额外的催化剂和 / 或醇可以在酯交换中装入装置以帮助推动反应平衡向产生 FAME 方向移动。

[0068] 前面反应路径 1 所示的反应是可逆的。本发明的装置优选包括一些特征以推动平衡向生产 FFAE 和甘油的方向。为了增加 FFAE 的生产，在反应期间可以除去产品以便推动平衡向产物一侧。在选择实施方式中，取决于反应 / 产品流的条件，渗透物中可以存在甘油。优选地，乳液和 / 或渗透物中的甘油形成第三相（与醇或油相分离），因此甘油可以通过例如相分离技术无困难地分离。优选地，这使得 FAME 生产的甘油含量比以前的方法小几个数量级而无须昂贵且消耗时间的分离步骤。

[0069] 示例性的多孔膜反应器 10 可以从多孔膜的反应混合物一侧向多孔膜的渗透物一侧选择性渗透 FAME、醇和甘油。可以选择从纳米孔到微米孔的各种孔大小（例如，1nm ~ 5000nm），使得油滴被阻挡不能穿过膜中的孔。孔大小可以进一步根据所需的反应温度、TG 源的混溶性 / 不混溶性、TG 源的类型、保留的一侧（retention side）和渗透物一侧的压差等而选择。

[0070] 膜反应器 10 的多孔膜 12 可以包括任何合适的具有所需尺寸的孔的组合物。优选地，多孔膜包括适于耐醇和 / 或 FAME 的降解或分解的物质。这样的多孔膜物质的实例包括但不限于：烧结碳、矾土、氧化钛（titania）、钛氧化物、不锈钢、陶瓷、Teflon、石墨和例如带有钛氧化物层的石墨的复合物。

[0071] 图 2 表示本发明另一示例性装置 60。装置 60 与图 1 所示的相似，不同的是使用了分离的进料泵 40 和进料泵 42 分别提供醇（和合适的催化剂），和 TG 源。这使得 TG 源或醇以单独的形式预处理。例如，TG 源可以包括在室温下基本为固体的物质，且预热 TG 源可以改善其用于连续工序的流动性。另外，TG 源可以按照需要过滤。

[0072] 图 3 表示本发明另一示例性装置 70。装置 70 在与 TG 源进料泵 42 流通的部分中包括加热器 44 用于将 TG 源预加热到足以确保或改善油的流动性的温度。另外，在这个实施方式中不需要热交换器，因为 TG 源的加热通过加热器 44 进行。这使得油可以流动而无需将醇加热到接近醇的沸点。这有助于降低反应器 70 中的蒸汽量。而且，在油加入装置的连续回路中时通过使用加热器 44 加热油，可任选省略热交换器。循环回路可以涉及腐蚀性环境，将热交换器从这个环境移除可以降低装置维护的次数，因而降低反应器 70 的维护费。

[0073] 图 4 表示本发明另一示例性装置 80。装置 80 包括醇进料泵 40 和油进料 42，如果需要，醇进料 40 也可用于催化剂进料。还包括带有输入 30 和输出 32 的热交换器 14。如前面讨论的，如果需要，在连续回路中可以没有热交换器 14，且任选由加热器代替，该加热器加热输入油流 42，如图 3 所示。

[0074] 任何情况下，装置 80 的渗透物一侧更适合（与之前的实施方式相比）再循环由模块 13 传递的渗透物中的醇相。冷却器 50 可以用于降低渗透物产物的温度，因而有利于渗透物的渗透物相分离 52 例如成为 FAME / 醇相，和醇 / 催化剂相。然后再循环醇 / 催化剂相，例如回到醇输入流 40（已示出）或回到模块 13 前的连续回路中的反应混合物中（未示出）。如需要，FAME / 醇相中任何残余的醇可以蒸发和回收。如前面讨论的，渗透物中可以存在甘油，且相分离技术可以进一步回收甘油。实际上，发明人已经成功地从渗透物中回收了甘油，其具有高纯度，无需进一步的洗涤和 / 或分离步骤。

[0075] 图 5 示意性说明油和 FAME 通过分离膜的分离。图 5 中表示的膜的孔尺寸约为 $0.05 \mu\text{m}$ 。多孔膜 90 表示包括约 $0.05 \mu\text{m}$ 大的孔 91。多孔膜分离反应混合物一侧 100 和渗透物一侧 101。油在醇 95 中有效形成油滴 92 的乳液，其中油滴太大不能穿过孔 91。多孔膜的反应混合物一侧还存在催化剂分子 93。在油滴的表面 94 上，油和醇之间存在界面 97，在这里油中的 TG 可以通过催化剂引发的酯交换反应最终形成 FFAE 96，例如 FAME。FAAE 基本与醇混溶，可以穿过多孔膜 90 的孔 91 到渗透物一侧 101，可能带有甘油和 / 或催化剂。例如膜两侧的压力差可以协助 FFAE 通过膜。而且，反应混合物可以是在相对于环境温度提高的温度下，由此促进反应过程且提高 FFAE 在醇中的溶解性。

[0076] 在本发明特别优选的实施方式中，卡诺拉油可以用作 TG 源且甲醇作为醇，因而生

成 FAME。将 FAME 从渗透物的其他组分中分离可以任选有效地使用合适的分离方法进行，例如洗涤。使用合适孔尺寸的膜使得渗透物由 FAME、催化剂、醇和甘油组成，事实上渗透物中没有 TG 或油。渗透物的温度可以调节到形成两相（甲醇 /FAME 相和甘油相）便于分离。这还使得催化剂和甲醇可以通过膜反应器再循环。

[0077] 使用高 FFA 供料 / 低成本供料的工艺

[0078] 为了有助于降低生产成本并使“生物柴油”可与石油柴油竞争，可以使用低成本供料，例如非食用油、废煎炸油和动物脂肪作为原料物质。但是，这样的供料中较高含量的游离脂肪酸 (FFA) 和水（例如相对于卡诺拉油）会例如在碱催化剂存在下导致产生脂肪酸盐。因此，一般要求额外的从反应混合物中除去水和 FFA 或脂肪酸盐的步骤。典型的商业方法涉及 FFA 与酸催化剂预反应（即，酯化）然后中和，加入碱进行油的酯交换。

[0079] 在一般反应条件下，使用带有较高游离脂肪酸含量的低成本供料会通过中和油中的游离脂肪酸而产生脂肪酸盐，其导致甘油三酯皂化。脂肪酸盐的形成是不需要的副反应，因为其会部分消耗催化剂，降低生物柴油产率且使渗透物的分离和纯化步骤复杂化。

[0080] 但是，当使用本发明的装置进行这样的 TG 源的酯化时，皂化不是一个问题。

[0081] 可以作为成核位置用于形成胶束（脂肪酸盐团聚物）的微粒可以通过多孔膜过滤。因此，可以降低在渗透物中形成脂肪酸盐团聚物。渗透物中可能还存在实际的脂肪酸盐，但是减少了团聚物的形成。虽然在反应混合物中会形成团聚物，但是这样的团聚物优选不能通过多孔膜，使得 FAME- 富集相从甲醇 - 甘油相的分离和之后的 FAME 的水洗相对简单。考虑到孔尺寸的限制，至少纳滤和超滤已经成功使用，因此低于 0.5 微米的孔尺寸可以有效滤走微粒。尺寸在 0.45 ~ 5 微米之间也可以用于过滤 (some benefits infiltering)，虽然非常细小的胶质和非常小的微粒也可以穿过膜。

[0082] 如上所述，当使用高 FFA 供料时（例如，使用煎炸油或黄脂膏 (yellowgrease)），与反应混合物相比，渗透物可以轻易分离，其含有细小的微粒（小于 5 微米）和来自脂肪酸盐和甘油的胶质。这些可以作为脂肪酸盐的成核位置形成稳定的乳液并且抑制移相 (dephasing)。这是常规间歇式反应器中的常见问题，因为 FAME 不易从反应混合物中分离。在本发明优选的涉及连续工序的装置中，亚微米微粒保留在反应混合物回路中，因而不会作为渗透物流中的成核位置。这样，渗透物流中的甘油 - 富集相和 FAME- 富集相更易分离。其遵循在选择实施方式中，油供料可以要求最少的预处理。如果需要，油供料可任选进行非常粗的过滤和除水（如果需要）。

[0083] 在使用酸催化剂的装置和方法中，可以不需要预处理油原供料除去 FFA，因为酸催化剂可以将 FFA 酯化成 FAME（与酯交换相反），并且保留的 TG 可以酯交换。示例性的酸催化剂是硫酸、盐酸和磺酸。在碱催化过程中，如果可以允许在反应混合物中形成脂肪酸盐，可以不需要预处理除去 FFA。示例性的碱催化剂包括但不限于氢氧化钠、甲醇钠和氢氧化钾。

[0084] 使用高成本供料的工艺

[0085] 可以在制备 FFAE 中使用初榨植物油包括但不限于大豆油、葵花油、菜籽油和卡诺拉油作为 TG 的原料。这样的油可以具有较低的游离脂肪酸含量，因而有助于避免团聚和脂肪酸盐形成。碱催化剂和酸催化剂都可以用于推动反应。碱性催化剂有更高的成本效率，因为过程更快且反应条件腐蚀性较小。

[0086] 温度

[0087] 发明人已经确定很宽的反应温度都适于从 TG 生产 FFAE。如前面所讨论的, TG 源应该可以流过膜反应器且应该与反应混合物的醇基本上不混溶。最低合适的温度取决于 TG 源变化。具有较高 FFA 含量的 TG 源经常比具有较低 FFA 含量的油供料要求稍高的温度。在室温下, 观察到低 FFA 供料的流动性。FAAE 在醇中基本混溶对于本发明的装置的操作和渗透物中存在 FAME 也是很重要的。在如图 7 所示的各种浓度和温度下, FAME 在醇中基本混溶, 其显示由间歇式反应所得的 FAME 相在甲醇中的混溶性。在约 60°C ~ 70°C 的示例性反应温度下, 进行在渗透物中得到高产率高纯度的 FAME 的反应。

[0088] 压力差

[0089] 膜反应器的渗透物一侧和保留一侧之间的压力差优选使酯交换产物穿过多孔膜形成渗透物。优选约 7 千帕的最小压力差, 用于本发明装置的有效操作。较高的渗透速率易于增加反应速率且进一步有助于推动酯交换反应平衡向 FAME 生产方向移动。在本发明装置中提高压力可以进一步允许更高的反应温度而不会将反应混合物的组分蒸汽化。可以根据多孔膜的厚度和强度在多孔膜两侧使用各种压力差。较厚壁模块可以具有 7000 千帕的压力。用于特定的应用的系统的压力可以高达约 70000 千帕, 该系统包括具有合适强度的膜套 (membrane housing), 因为反应器回路的操作压力与膜的跨膜压力限制无关 (decoupled)。

[0090] 实施例

[0091] 下面的实施例仅是说明目的, 并不限制本发明权利要求书的意义和范围。

[0092] 实施例 1: 不混溶性 / 混溶性的分析**[0093] 物质**

[0094] 甲醇 (95% 工业纯) 由 (Commercial Alcohols Inc., Brampton, ON) 提供, 且卡诺拉油由 (No Name [®], Toronto, ON, 且在当地食品店购买) 提供。FAME 或生物柴油由间歇式工序生产, 且含有 > 95% 脂肪酸甲酯 (Zheng, 2003)。硫酸 (95% - 98%, 试剂纯) 和四氢呋喃 (99.95%, 色谱纯) 由 (EMD Chemicals Inc., Gibbstown, New Jersey, U. S. A.) 提供。

[0095] 实验设计

[0096] 测定在几个温度和组成下卡诺拉油在甲醇中的相对混溶性和 FAME 在甲醇中的相对混溶性。考察在 25°C、30°C、40°C、50°C、60°C 和 70°C 的温度下卡诺拉油 / 甲醇和 FAME / 甲醇的 9 个体积比: 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 和 90%。在 30mL 玻璃瓶中制备混合物, 摇动并置于温度受控的水浴中。每相的相对体积通过测量分离两相的弯液面的高度而计算。

[0097] 测量混溶性之后, 构建膜反应器。在反应器中使用碳膜 (Koch Membrane Systems, Inc., Wilmington, DE, U. S. A.)。膜的孔尺寸为 0.05 μ m。膜的内径和外径为 6mm 和 8mm。碳膜管的长度为 1200mm。膜的整个面积为 0.022m²。膜反应器系统的示意图如前面讨论的图 1 所示。使用控制器体积泵 (controller volume pump) (Milton Roy Company, Ivyland, PA, U. S. A.) 将甲醇加至系统, 同时使用无密封离心屏蔽电泵 (seal-less centrifugal canned motor pumps) (Labcor Inc. Concord, ON) 循环混合物。使用热交换器 (Neslab Instruments, Inc., Portsmouth, NH, U. S. A.) 控制反应温度。

[0098] 在 60°C、65°C 和 70°C 的 300mL 膜分离反应器中进行 6 小时实验。考察浓度为

0.5wt%、2wt%、4wt%和6wt%的硫酸催化剂。每次使用100g卡诺拉油。膜的渗透一侧和反应一侧之间的压力控制在138kPa。油和FAME通过分离膜的分离在图5中示意。所有实验和样品分析以任意顺序进行以将任何可能的实验误差最小化。

[0099] 将甲醇和酸催化剂预混合,并在每个反应之前加入反应器系统。将卡诺拉油加入膜反应器,密封该膜反应器,启动循环泵。使用置于循环回路中的热电偶监测反应温度。将反应器内容物循环10分钟后,在酯交换期间将甲醇和酸催化剂连续加入膜反应器中,且开启热交换器。从每个实验中取出渗透物产物。将渗透物产物与相同体积水混合,所得混合物沉降24小时。保留上层混合物,用1L反渗透水洗涤。混合物再沉降24小时,然后将样品置于30mL小瓶中待分析。高效液相色谱(HPLC)分析显示纯化方法是有效的,且样品中没有发现残余的酸。然后将留在膜反应器中的油置于容器中并进行分析。

[0100] 油/甲醇混合物的实验混溶性

[0101] 卡诺拉油/甲醇的体积比通过如下方程计算:

[0102]

$$\text{卡诺拉油/混合物的体积比} = \frac{\text{小瓶中油相的高度}}{\text{小瓶中混合物的总高度}} \quad (2)$$

[0103] 在图6说明的图中,下层相(即,卡诺拉油相)的体积比对应卡诺拉油的实际含量作图。图中清楚表示,温度对于卡诺拉油与甲醇的混溶性只有很小的作用。所有迹象表明,甲醇在卡诺拉油中轻微混溶。对于所有实践目的,可以说两相不混溶。

[0104] FAME/甲醇混合物的实验混溶性

[0105] 在图7说明的图中,温度对应FAME的实际含量作图。这样,温度对于FAME和甲醇的混溶性有显著影响。这显示FAME是条件性地与甲醇混溶。发明人观察到FAME和甲醇在很宽的温度范围内20%~70%不混溶。实际上,酯交换反应优选在高于60°C下进行。而且,在室温或室温以下观察到各种浓度的FAME的混溶性。FAME与甲醇在此温度下混溶。在反应器中使用微孔膜可以从含有FAME、甘油和催化剂的甲醇溶液中分离油滴。随着反应物从反应器中除去,反应平衡向生产FAME和甘油方向移动得到更高的转化率。

[0106] 酯交换在悬浮在甲醇中的卡诺拉油滴的表面进行。反应后,FAME可以在接近卡诺拉油滴表面(见图5)的位置形成层。如图7所示,卡诺拉油和甲醇在反应温度下不混溶。另一方面,在反应温度下,可以预见FAME溶于甲醇。FAME在甲醇中的浓度可以通过向反应器加入甲醇而控制。

[0107] 在酯交换过程中,微孔碳膜反应器可以从反应区选择性渗透FAME、甲醇和甘油。卡诺拉油分子留在液滴中形成乳液。液滴不能穿过膜的孔,因为它们比碳膜的孔大。结果是,在反应期间,渗透物一侧不出现卡诺拉油。使用HPLC测定渗透物和残余物中的化合物。使用Waters Corp. HPLC系统,使用两个300×7.5mm Phenogel柱(3μm颗粒且孔径100Å)分析渗透物和残余物流的内容物。由5个标准样形成如图8所示的标准曲线。

[0108] 残余物的典型的HPLC色谱如图9所示。图中观察到残余物几乎完全由TG(即,卡诺拉油)组成。TG向FAME的转化由下式直接计算:

$$[0109] \quad X = \frac{M_{oil(t=0)} - M_{oil(t=t)}}{M_{oil(t=0)}} \quad (3)$$

[0110] 其中 X 是质量转化分数, $M_{oil}(t=0)$ 是反应器中油 (或 TG 等价物) 的初始质量。 $M_{oil}(t=t_1)$ 是在反应 6 小时后反应器中剩余的 TG 质量。操作 6 小时后得到的转化率为 99%。

[0111] 图 10 显示渗透物的典型色谱。观察到通过示例方法生产了纯度非常高的 FAME。

[0112] 实验不混溶性 / 混溶性总结

[0113] 显示卡诺拉油和甲醇在温度 25 ~ 70°C 下仅轻微混溶。甲醇微溶于卡诺拉油, 70°C 下为从 1.1vol. % ~ 最大 7.4vol. %。低浓度 (< 30vol. %) FAME 与甲醇在 70°C 几乎完全混溶。这些混溶性特征表明使用两相膜反应器从卡诺拉油生产生物柴油 (FAME) 是可行的。

[0114] 实施例 2 : 装置和反应实验优化

[0115] 物质

[0116] 甲醇 (99.85% 试剂纯含有 < 0.1% 水由 (Commercial Alcohols Inc., Brampton, ON) 提供且卡诺拉油由 (No Name ®, Toronto, ON, 且在当地食品店购买) 提供。FAME 或生物柴油由间歇式工序生产, 且含有 > 95% 脂肪酸甲酯。其由以前的研究的废油的酸催化酯交换生产 (Zheng, 2003)。硫酸 (95% -98%, 试剂纯) 和四氢呋喃 (99.95%, 色谱纯) 由 (EMD Chemicals Inc., Gibbstown, NJ, U. S. A.) 提供。

[0117] 示例性装置设计和实验设计

[0118] 构建 300mL 膜反应器系统, 其在图 1 示意。在反应器中使用碳膜 (KochMembrane Systems, Inc., Wilmington, DE, U. S. A.)。膜的孔尺寸为 0.05 μ m。膜的內径和外径分别为 6mm 和 8mm。碳膜管的长度为 1200mm。膜的整个面积为 0.022m²。使用控制器体积泵 (Milton Roy Company, Ivyland, PA, U. S. A.) 将油和甲醇 / 催化剂混合物加至系统, 同时使用无密封离心屏蔽电泵 (Labcor Inc. Concord, ON) 以 15.2mL/分钟的速度循环混合物。使用热交换器 (Neslab Instruments, Inc., Portsmouth, NH, U. S. A.) 与 Lab View™ 软件结合控制反应温度。

[0119] 在 60°C、65°C 和 70°C 下的 300mL 膜分离反应器中进行 6 小时实验, 考察浓度为 0.5wt%、2wt%、4wt% 和 6wt% 的硫酸催化剂 (见表 1)。每次使用 100g 卡诺拉油。膜的渗透一侧和反应的一侧之间的压力控制在 138kPa。所有实验和样品分析以任意顺序进行以将任何可能的实验误差最小化。还进行几次重复 (见表 1)。进行额外的实验验证甲醇进料流速的影响和使用碱性催化剂的影响。

[0120] 表 1 : 实验条件

[0121]

温度 (°C)	催化剂浓度 (wt. %)	重复的 #
60	0.5	2
65	0.5	2
70	0.5	2
60	2	3
65	2	3

70	2	2
60	4	2
65	4	2
70	4	2
60	6	4
65	6	4
70	6	4

[0122] 示例性膜反应器实验步骤

[0123] 将甲醇和硫酸预混合,并在每个反应之前加入膜反应器系统。将 100g 卡诺拉油加入膜反应器,密封该膜反应器,启动循环泵。循环 10 分钟后,用进料泵将甲醇和酸催化剂以 6.1mL/ 分钟的流速连续加入膜反应器中。开启热交换器实现反应温度 (60°C、65°C 和 70°C)。使用热电偶监测反应温度。从热交换器启动开始,在 30 分钟内达到 60°C,40 分钟内 65°C,45 分钟内 70°C 的稳定的反应温度 (+ / -0.1°C)。压力控制在 138kPa。渗透物产物收集在 2000mL 烧瓶中。所有实验进行 6 小时。

[0124] 进行额外的实验观察甲醇 / 酸催化剂进料流速对于酸催化酯交换和碱催化酯交换的转化率的影响。流速为 2.5mL/ 分钟、3.2mL/ 分钟和 6.1mL/ 分钟。在整个实验时间中收集的渗透物产物与相同体积反渗透水 (由自来水生产) 混合,并手摇约 5 分钟。这一步骤通过促进含有大多数催化剂的甘油相从 FAME 相分离而停止了样品中任何进一步的反应。使混合物沉降 24 小时,并使用 0.5 μm 的膜过滤器 (Nalge Company, New York, NY, U. S. A.) 过滤。将所得两相混合物的上层转移到分液漏斗,并用 1L 反渗透水洗涤。将所得混合物再沉降 24 小时,然后上层用高效液相色谱 (HPLC) 根据 Dube et al. (2004) 所用的方法进行分析。

[0125] 将样品置于 30mL 小瓶中待分析。高效液相色谱 (HPLC) 分析显示纯化方法是有效的,且样品中没有发现残余的酸。然后将留在膜反应器中的油置于容器中并分析。残余物流中的未反应的油也用 HPLC 进行分析。用 HPLC 分析之前,用氢氧化钠溶液中和残余物溶液。HPLC 分析显示纯化方法是有效的,且在样品中没有发现残余的酸。

[0126] 高效液相色谱 (HPLC) 分析

[0127] 使用由 HPLC 泵、控制器、差示折射计和自动取样器组成的 Waters Corp. HPLC 系统分析渗透物和残余物流的内容物。使用 Waters Millennium 32™ 软件 (Waters) 进行分析。使用的柱是两个串联的 300×7.5mm Phenogel 柱 (3 μm 颗粒且孔径 100 Å) (Phenomenex, Torrance, CA, U. S. A.)。流动相是四氢呋喃 (THF),23°C 下流速为 0.5mL/ 分钟。

[0128] 使用 THF 制备 20mg/g 样品溶液。将 2g 溶液注入自动取样器小瓶。分析之前,溶液通过 0.5 μm 聚四氟乙烯 (PTFE) 注射过滤器过滤。

[0129] 根据 Dube et al. (2004) 和 Darnoko et al. (2000) 的方法进行 HPLC 分析。由 5

个标准样产生标准曲线：甘油三油酸酯 (triolein) (TG)、甘油二油酸酯 (diolein) (DG)、甘油一油酸酯 (MG)、油酸甲酯 (FAME)、甘油。对应峰面积标出注入质量。每个标准样以 5 个不同的浓度注入 3 次。标准溶液的标准曲线表现出良好的线性。标准物的保留时间显示在表 2 中。图 8 显示标准物混合物的典型色谱（注意：样品浓度为 0.548mg/mL TG, 0.654mg/mL DG, 0.602mg/mL MG, 0.642mg/mL FAME 和 0.584mg/mL 甘油（注入体积为 2 μ L）。

[0130] 表 2：标准物的保留时间

[0131]

标准物	保留时间（分钟）	相对保留时间
甘油三油酸酯 (TG)	24.57	1
甘油二油酸酯 (DG)	25.45	1.04
甘油一油酸酯 (MG)	27.12	1.10
油酸甲酯 (FAME)	28.68	1.17
甘油	30.95	1.26

[0132] 基于反应器中剩下的油的量，油向 FAME 的转化分数代表实际的转化率。在时间 t 时油向 FAME 的转化由下式计算：

$$[0133] \quad X = \frac{M_{oil(t=0)} - M_{oil(t=t)}}{M_{oil(t=0)}} \quad (3)$$

[0134] 其中 X 是转化分数， $M_{oil(t=0)}$ 是反应器中油（或 TG 等价物，为了计算存在的 DG 或 MG）的初始质量。 $M_{oil(t=t)}$ 是在反应 6 小时后反应器中剩余的 TG 质量。

[0135] 因此确定，在酯交换过程中微孔反应器可以从反应区选择性渗透 FAME、甲醇和甘油。卡诺拉油分子留在液滴中形成乳液。液滴不能穿过膜的孔，因为它们比碳膜的孔大。结果是，在反应期间，渗透物一侧不出现卡诺拉油。使用 HPLC 测定渗透物和残余物中的化合物。残余物的典型 HPLC 色谱显示在图 9 中。可以看出残余物中的主要组分是 TG（保留时间 = 25 分钟）或卡诺拉油。

[0136] 痕量的 DG（保留时间 = 26 分钟）和 FAME（保留时间 = \sim 29 分钟）也很明显。

[0137] 图 10 显示渗透物的典型色谱。在 25 分钟处完全没有峰说明通过膜反应器生产了纯度非常高的 FAME。

[0138] 在这个研究的反应条件下，如前所述，甲醇仅轻微混溶于卡诺拉油中。同时，FAME 和甲醇混溶。这些物理性质使膜反应器可以从油中分离 FAME。

[0139] 温度的实验效果

[0140] Liu(1994) 注意到更快的反应要求加热，且酸催化酯交换的反应时间可以在 60–90 $^{\circ}$ C 下从几分钟变化到几小时。从实验上，选择了三个不同的反应温度：60 $^{\circ}$ C、65 $^{\circ}$ C 和 70 $^{\circ}$ C。图 11 说明转化率对温度的数据作为酸浓度的函数。在每个酸浓度下，最终的转化率明显随着温度增加而增加。

[0141] 催化剂浓度的实验效果

[0142] 发现催化剂浓度影响卡诺拉油向 FAME 的转化。图 11 明显表示酸浓度增加可以提高 TG 向 FAME 的转化。基于图 11 提供的信息,可以看出酸浓度在 0.5 ~ 2wt. % 时转化率在较高温度下基本提高,但是转化率在浓度为 2wt. %、4wt. % 和 6wt. % 时没有显著差异 (< 10% 转化率)。因此,在 70℃ 下酸的浓度不必超过 2wt. %。另外,在高的酸浓度下反应对温度更加敏感。

[0143] 流速的实验效果

[0144] 在酸浓度为 2wt. % 下,在三个分别的实验中,甲醇 / 酸催化剂进料流速设置为 2.5mL/ 分钟、3.2mL/ 分钟和 6.1mL/ 分钟 (见表 3)。观察到随着流速增加转化率显著提高。

[0145] 表 3 :流速对转化率的影响

[0146]

实验	流速 (mL/ 分钟)	温度 (°C)	通过酸催化剂的转化率 (%)	通过碱催化剂的转化率 (%)
1	2.5	65	35	95
2	3.2	65	48	96
3	6.1	65	64	96

[0147] 碱催化剂的实验效果

[0148] 测试在不同流速下使用 1wt. % NaOH 催化剂浓度 (见表 3)。与酸催化的情况相比,表示碱催化剂比酸催化剂具有更高的转化率。Freedman et al. (1984) 研究了催化剂类型对反应的影响。发现在使用 1wt. % 氢氧化钠情况下可以有 98% 转化率。还发现在在使用 1wt. % 硫酸情况下,大于 90% 的油转化为甲酯。在本碱催化实验中,在洗涤水中检测到少量脂肪酸盐。这些在酸催化过程中没有发现。一个可能的原因是卡诺拉油含有大量 FFA 通过碱催化转化成脂肪酸盐而不是 FAME。这暗示使用酸催化剂虽然反应速率较慢,但是技术和成本上的优点是可以使用低成本废原料,其含有较高 FFA (Zhang et al., 2003a, 2003b)。

[0149] 膜材料的耐降解性 (resistance to degradation)

[0150] 当涉及高酸或碱催化剂浓度时一个重要的考虑是在反应器中使用的碳膜的使用寿命。在实验中,碳膜可以耐高酸和高碱环境。FAME 也表现为非常强的溶剂质量。在操作和与甲醇 / 酸或甲醇 / 碱溶液接触 10 个月后,没有观察到膜降解的实物证据。

[0151] 实验过程概要

[0152] 表 4 说明膜功能 (function) 和孔尺寸在半连续膜反应器中的效果。使用浓度为 0.5% 的碱催化剂。反应温度为 65℃ 且反应器压力为 138kPa。使用初榨卡诺拉油作为 TG 源。不管膜中所用的孔尺寸,所有实验过程显示在渗透物产物中没有油。

[0153] 表 4 :膜功能 (function) 和孔尺寸效果

[0154]

碳膜孔尺寸	初始注入 100g 油	初始注入 150g 油	初始注入 175g 油

老的 0.05 μm	I-#1	I-#2	I-#3
新的 0.05 μm	I-#4	I-#5	I-#6
新的 0.2 μm	I-#7	I-#8	I-#9
新的 0.5 μm	I-#10	I-#11	I-#12
新的 1.4 μm	I-#13	I-#14	I-#15

[0155] 图 13 提供了样品从本发明的装置渗透的照片。在图 13a 中,通过将渗透物在室温下沉降几小时使渗透物分离成至少两个清晰的层而相分离。相反,图 13b 显示在 40°C 自来水加热后的没有分离成相的渗透物。图 13a 所示的相的分析在表 6 中示出。

[0156] 表 5

[0157]

相	质量% FAME	质量% 甘油	质量% 甲醇
上层	21.4	6.2	72.4
下层	82.2	0.0	16.7

[0158] 上层相中高水平的甲醇说明其适于再循环到例如连续工序的反应混合物流中。进一步的相分离可以将甘油从甲醇中分离。

[0159] 表 6 总述了在体积为 330mL 的膜反应器中进行的实验。在生产渗透物中没有甘油三酯和甘油单酯,但是有一些甘油二酯。然而,在渗透物产品中有催化剂和醇,甘油二酯中间产物在冷却到室温之前可以继续反应生成 FAME。如果孔尺寸小于 0.2 微米,不需要渗透物进一步反应。

[0160] 表 6 :17 个实验过程

[0161]

过程	碳膜孔尺寸 (μm)	油的初始注入质量 (g)	初始摩尔比	渗透物中 DG 浓度 (%质量)	渗透物中的 MG	渗透物中的 TG
1	老的 0.05	100	50.3	/	/	/
2	老的 0.05	150	26.2	/	/	/
3	老的 0.05	175	19.4	/	/	/
4	0.05	100	50.3	0	0	0
5	0.05	150	26.2	0	0	0
6	0.05	175	19.4	0	0	0

7	0.2	100	50.3	0	0	0
8	0.2	150	26.2	0.265	0	0
9	0.2	175	19.4	0.458	0	0
10	0.5	100	50.3	0	0	0
11	0.5	150	26.2	0.320	0	0
12	0.5	175	19.4	0.74	0	0
13	1.4	100	50.3	0.157	0	0
14	1.4	150	26.2	0.821	0	0
15	1.4	175	19.4	1.10	0	0
16	老的 0.05	100	50.3	/	/	/
17	0.05	175	19.4	/	/	

[0162] 表 7 说明一系列实验过程,监测了其它条件,反应温度、反应器压力和醇、油和催化剂的种类。

[0163] 表 7 :19 个实验过程

[0164]

过程	膜 MWCO (300kD)	醇	脂质	催化剂	初始体积比	进料摩尔比	总摩尔比	反应器 T (°C)	反应器 P (psi)	注释
1	ATZ	85% / 15% 乙醇	卡诺拉油	1.08% 碱	1	17	18	65	30-32	
2	ATZ	甲醇	卡诺拉油	1% 碱	1	16.5	10.14	70	30	
3	ATZ	甲醇	卡诺拉油	1% 碱	0.5	16.14	15.40	65	45	
4	ATZ	甲醇	卡诺拉油	无			20	65	45	
5	ATZ	甲醇	卡诺拉油	无			20	65	45	泵坏了
6	ATZ	甲醇	卡诺拉油	0.5% 碱	1	20	20	65	45	Res. 时间 3 小时
7	ATZ	甲醇	卡诺拉油	0.5% 碱	1	20	20	65	45	Res. 时间 1 小时
8	ATZ	甲醇	卡诺拉油	无	1	20	20	65	45	Res. 时间 1 小时
9	ATZ	甲醇	动物脂肪	1% 酸	1	20	20	65	30	Res. 时间 3 小时
10	ATZ	甲醇	动物脂肪	1% 酸	1	20	20	70	30	Res. 时间 3 小时
11	ATZ	甲醇	卡诺拉油	1% 碱	1	20	20	70	40	Res. 时间 1 小时
12	ATZ	再循环极性相	卡诺拉油	1% 碱	1			70	40	Res. 时间 1 小时
13	ATZ	甲醇	废煎炸油	4% 酸	1	20	20	70	40	Res. 时间 3 小时
14	ATZ	甲醇	废煎炸油	4% 酸	2 : 1	48	48	70	40	Res. 时间 4 小时

15	TiO ₂	甲醇	废煎炸油	3%酸	2 : 1	48	48	70	30	Res. 时间 4 小时
16	TiO ₂	77.5/22.5 MeOH/EtOH	废煎炸油	1%碱	1	20	20	65	40	Res. 时间 3 小时
17	TiO ₂	甲醇	废煎炸油	1%碱	1	20	20	70	50	Res. 时间 3 小时
18	TiO ₂	甲醇	废煎炸油	1%碱	1.5 : 1	36	36	65	40	Res. 时间 3 小时
19	TiO ₂	甲醇	废煎炸油	无, FFA 洗涤	1	20	20	50/60	40	再循环渗透物

[0165] 在前面表中说明的结果显示本发明装置和方法的灵活性。例如分析了各种膜孔尺

寸、反应温度和压力,对于生产含有 FFAE 和低量酯交换中间产物的渗透物而言,每个具有不同的成功度。

[0166] 在一个示例性半间歇式工序中,使用大的甲醇:油比例。通过视觉观察,FAME 在渗透物中的浓度随着反应进程不是常数。刚开始时,FAME 渗透物非常浓,但是随着反应进行,FAME 渗透物的浓度降低。在连续工序中,油和甲醇可以以固定比例加入到反应器中,使得连续生产浓缩的渗透物。上面概述的实验说明油和甲醇很容易在反应器中以约 1:2 的体积比共存,而不堵住膜孔。这使得反应可以在乳液中进行,其中油和反应产物可以连续分离以便生产无 TG 的 FAME。

[0167] 在大多数商业方法中,作为反应进展,形成的 FAME 将最终作为 TG 和醇相的互溶剂。Noureddini 和 Zhu(1997) 已经讨论过随着反应形成 FAME 而形成均匀的醇/TG/FAME 相的好处。如上面讨论的,在膜反应器中维持两相系统抑制了 TG 和未反应的脂质转移到产品流。生产无 TG 的 FAME 的其中一个好处是简化了常见的 FAME 繁杂的下游纯化工艺。这显然导致了生产高质量的 FAME。膜反应器造成了限制在产物中存在 TG 和未反应的脂质的相阻碍(phase barrier)。高度要求维持生物柴油生产中的质量保证。维持相阻碍禁止高疏水性分子转移到产物中。这在生物柴油的生产中提供了限制阻碍。这对应于在石油加工工业中使用蒸馏维持产品质量的优点。

[0168] 与石油柴油一样,生物柴油(例如 FFAE)在压燃式发动机中操作,例如用于农场设备和私人商业汽车中。基本上不需要改变发动机,且生物柴油维持了柴油的有效载重量和范围。由于生物柴油是氧化的,其为比柴油更好的润滑剂,提高了发动机的寿命,且燃烧更充分。实际上,很多国家正在引入生物柴油混合物代替低硫柴油中的硫化合物的润滑效果(Anastopoulos et al.,2001;Dmytryshyn et al.,2004)。生物柴油更高的闪点使其成为使用、操作和储存更加安全的燃料。由于其相对低的发射性质(emission profile),其是在敏感环境的优异燃料,例如海洋区域、国家公园和森林,和重污染城市。

[0169] 本发明进一步包括本发明的装置在生产适于柴油机中使用的燃料或燃料添加剂的应用。本发明进一步包括所有涉及例如本发明的装置在生产适于柴油机中使用的燃料或燃料添加剂的所有方法。本发明的一个示例性方法在图 12 中表示。在此用于生产适于柴油机中使用的燃料或燃料添加剂的方法中,该方法包括:

[0170] 在步骤 200 提供多孔膜;

[0171] 在步骤 201 将反应混合物置于多孔膜的反应混合物一侧,所述反应混合物包括醇包油乳液和将醇包油乳液中的油转化为包括所述燃料或燃料添加剂的产物的催化剂,所述燃料或燃料添加剂在所述醇中基本混溶,所述多孔膜基本不渗透乳液中的油滴,且基本渗透所述醇和所述燃料或燃料添加剂;和

[0172] 在步骤 202 使至少燃料或燃料添加剂渗透所述多孔膜,在多孔膜的与反应混合物一侧相反的渗透物一侧形成渗透物。

[0173] 如上讨论的和在权利要求书中概述的本发明装置的所有方面应用在本发明这里讨论的方法中。

[0174] 在选择的实施方式中,渗透物可以包括甘油,且该方法可进一步包括以下步骤:

[0175] 冷却渗透物引起甘油相分离成分离的相。在富集 FAME 的相中的甲醇可以通过蒸发回收,且 FAME 水洗除去痕量甘油。富集甲醇的相可以至少在优选的实施方式中被再循环

到反应器中。在再循环中,甘油可留在反应器中并与原料中未反应的物质一起从反应器回路中除去 (purged)。

[0176] 在一定的操作条件下,观察到甘油在反应器中形成第三个高度亲水的相,且进一步保留。可以通过利用密度差 (density difference) (甘油的比重为 1.2vs 甲醇的比重为 0.79 且 FAME 的比重为 0.88) 的优点在再循环回路中使用旋流或涡流阱而增加其去除。

[0177] 虽然本发明是参考具体实施方式和用于生产适于柴油机中使用的燃料或燃料添加剂装置和方法的实施例而说明的,本领域技术人员将会理解其他相似的装置和方法也在本发明的范围内,其包括所有这样的在权利要求书范围内的变型。

[0178] 参考文件

[0179] 1. Anastopoulos, G., Lois, E., Karonis, D., Zanikos, F., Kalligeros, S., 2001. A Preliminary Evaluation of Esters of Monocarboxylic Fatty Acid on the Lubrication Properties of Diesel Fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 452-456.

[0180] 2. Armor, J. N., 1989. Catalysis with Permselective Inorganic Membranes. *Appl. Cat.*, 49, 1-25.

[0181] 3. Armor, J. N., 1998. Applications of Catalytic Inorganic Membrane Reactors to Refinery Products. *J. Membrane Sci.*, 147, 217-233.

[0182] 4. Bam, N., Drown, D. C., Korous, R., Hoffman, D. S., Johnson, T. G., Washam, J. M., 1995. Method for Purifying Alcohol Esters. US Patent No5, 424, 467, June 13.

[0183] 5. Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mao, V., Lee, C., Buligan, S., 1998. Fast Formation of High-Purity Methyl Esters from Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75, 1167-1172.

[0184] 6. Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mao, V., Sidi, H., 1996. Fast One-phase Oil-Rich Processes for Preparation of Vegetable Oil Methyl Esters. *Biomass and Bioenergy*, 11, 43-50.

[0185] 7. Canakci, K., Van Gerpen, J., 1999. Biodiesel Production via Acid Catalysis. *Trans. ASAE*, 42, 1230-1210.

[0186] 8. Coltrain, D., 2002. Biodiesel: Is It Worth Considering. 2002 Risk and Profit Conference, Manhattan, Kansas.

[0187] 9. Darnoko, D., Cheryan, M., Perkins, E. G., 2000. Analysis of Vegetable Oil Transesterification Products by Gel Permeation Chromatography. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 23, 2327-2335.

[0188] 10. Dmytryshyn, S. L., Dalai, A. K., Chaudhari, S. T., Mishra, H. K., Reaney, M. J., 2004. Synthesis and Characterization of Vegetable Oil Derived Esters: Evaluation for Their Diesel Additive Properties. *Biores. Tech.*, 92, 55-64.

[0189] 11. Dubé, M. A., Zheng, S., McLean, D. D., Kates, M., 2004. A Comparison of Attenuated Total Reflectance-FTIR Spectroscopy and GPC for Monitoring Biodiesel Production. *J. Am. Oil Soc. Chem.*, 81, 599-603.

[0190] 12. Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., 1984. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*,

61,1638-1643.

[0191] 13. Freedman, B. , Buttterfield, R. O. , Pryde, E. H. ,1985. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. J. Am. Oil Chem. Soc,63,1375-1380.

[0192] 14. Hayafuji, S. , Shimidzu, T. , Oh, S. , Zaima, H. ,1999. Method and Apparatus for Producing Diesel Fuel Oil from Waste Edible Oil. US Patent No. 5, 972, 057, Oct. 26.

[0193] 15. Hsieh, H. P. ,1991. Inorganic Membrane Reactors. Cat. Rev. :Sci. Eng. ,33, 1-70.

[0194] 16. Hsieh, H. P. ,1996. Inorganic Membranes for Separation and Reaction, Elsevier Science. Amsterdam.

[0195] 17. Karaosmanoglu, R, Cigizoglu, K. B. , Tuter, M. , Ertekin, S. ,1996. Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production. Energy&Fuels,10, 890-895.

[0196] 18. Kim, L-C, Kim, J. -H. , Lee, K. -H. , Tak, T. -M. ,2002. Preparation and Properties of Soluble Copolysulfoneimide and Performance of Solvent-Resistant Ultrafiltration Membrane. J. Appl. Polym. Sci. ,85,1024-1030.

[0197] 19. Liu, J. ,2004. Biodiesel Production from Canola Oil Using a Membrane Reactor, M. A. Sc. thesis, Dept. of Chemical Engineering, University of Ottawa, Canada.

[0198] 20. Liu, K. ,1994. Preparation of Fatty Acid Methyl Esters for Gas-Chromatographic Analysis of Lipids in Biological Materials. J. Am. Oil Chem. Soc,71,1179-1187.

[0199] 21. McBride, N. ,1999. Modeling the Production of Biodiesel from Waste Frying Oil. B. A. Sc. thesis, Dept. of Chemical Engineering, University of Ottawa, Canada.

[0200] 22. Nouredдини, H. , Zhu, D. ,1997. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. J. Am. Oil Chem. Soc,74,1457-1463.

[0201] 23. Nye, M. J. , Williamson, T. W. , Deshpande, S. , Schrader, J. H. , Snively, W. H. ,1983. Conversion of Used Frying Oil to Diesel Fuel by Transesterification : Preliminary Test. J. Am. Oil Chem. Soc,60,1598-1601.

[0202] 24. Ripmeester, W. ,1998. Modeling the Production of Biodiesel from Waste Frying Oil. B. A. Sc. thesis, Dept. of Chemical Engineering, University of Ottawa, Canada.

[0203] 25. Saracco, G. , Neomagus, H. W. J. P. , Versteeg, G. F. , van Swaij, W. P. M. ,1999. High-Temperature Membrane Reactors : Potential and Problems. Chem. Eng. Sci. ,54, 1997-2017.

[0204] 26. Saracco, G. , Specchia, V. ,1994. Catalytic Inorganic-Membrane Reactors : Present Experience and Future Opportunities. Cat. Rev. :Sci. Eng. ,36,305-384.

[0205] 27. Saracco, G. , Versteeg, G. F. , Van Swaij, W. P. M. ,1994. Current Hurdles to the Success of High Temperature Membrane Reactors. J. Membrane Sci. ,95,105-123.

[0206] 28. Watanabe, Y. , Shimada, Y. , Sugihara, A. , Tominaga, Y. ,2001. Enzymatic

Conversion of Waste Edible Oil to Biodiesel Fuel in a Fixed-bed Bioreactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78, 703-707.

[0207] 29. White, L. S., Nitsch, A. R., 2000. Solvent Recovery from Lube Oil Filtrates with a Polyimide Membrane. 179, 261-214.

[0208] 30. Zaman, J., Chakma, A., 1994. Inorganic Membrane Reactors. *J. Membrane Sci.*, 92, 1-28.

[0209] 31. Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., Kates, M., 2003a. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil 1: Process Design and Technological Assessment. *Biores. Tech.*, 89, 1-16.

[0210] 32. Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., Kates, M., 2003b. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil 2: Economic Assessment and Sensitivity Analysis. *Biores. Tech.*, 90, 229-240.

[0211] 33. Zheng, S., 2003. Biodiesel Production from Waste Frying Oil: Conversion Monitoring and Modeling. M. A. Sc. Thesis, Dept. of Chemical Engineering, University of Ottawa, Canada.

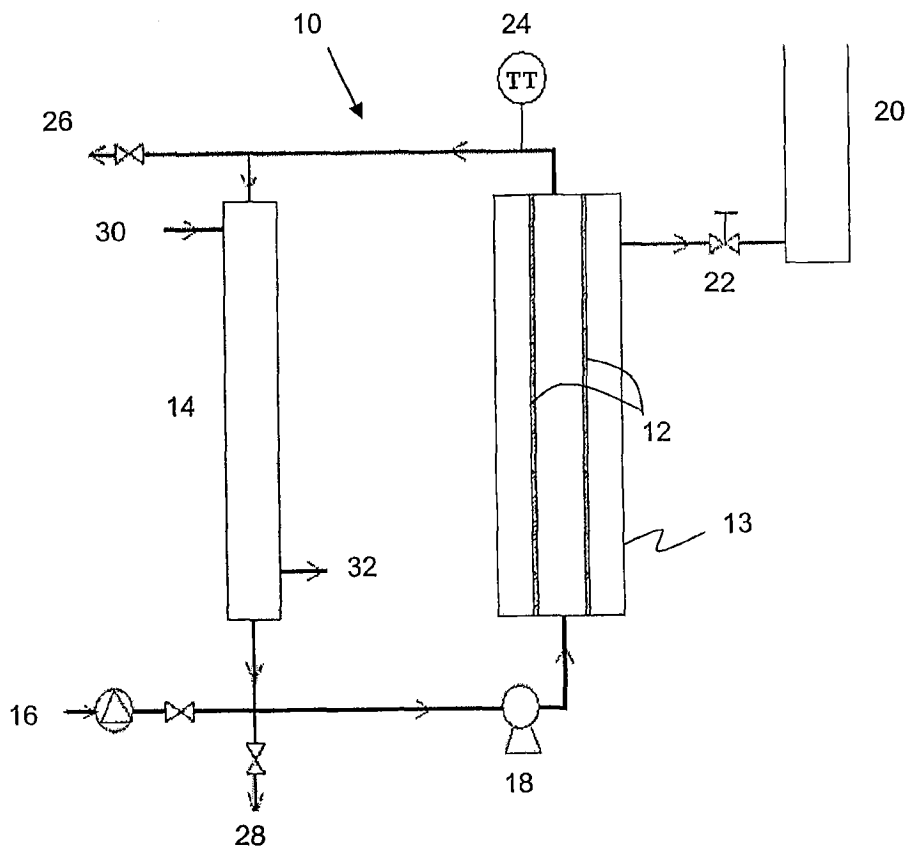


图1

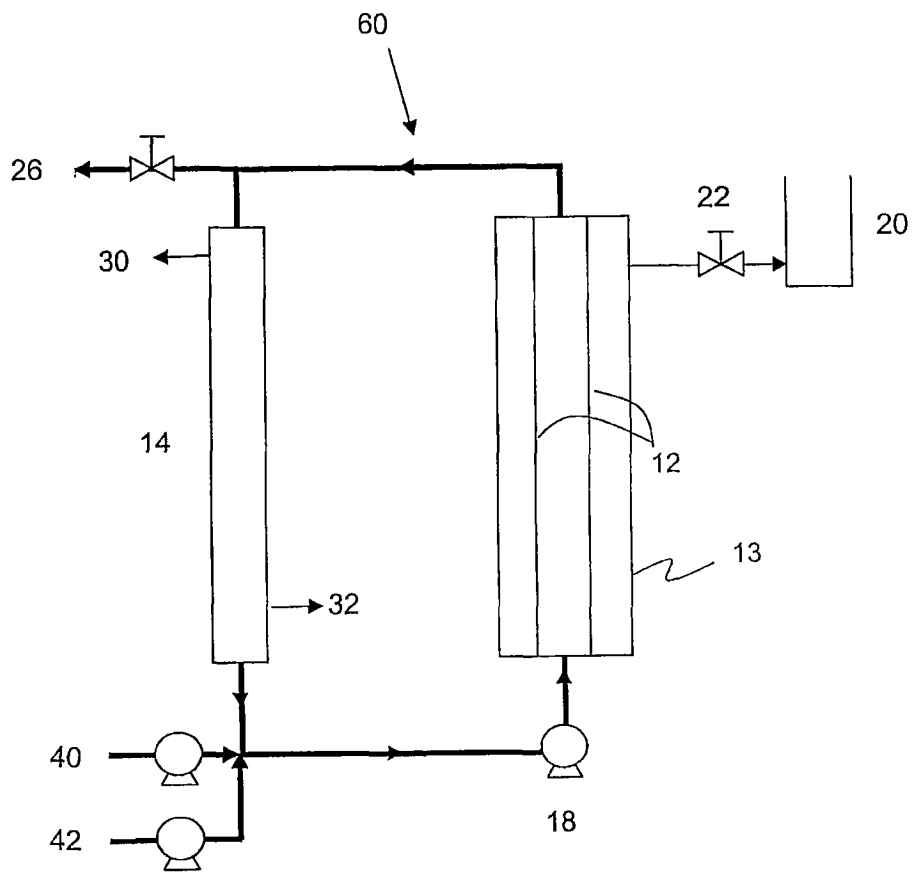


图2

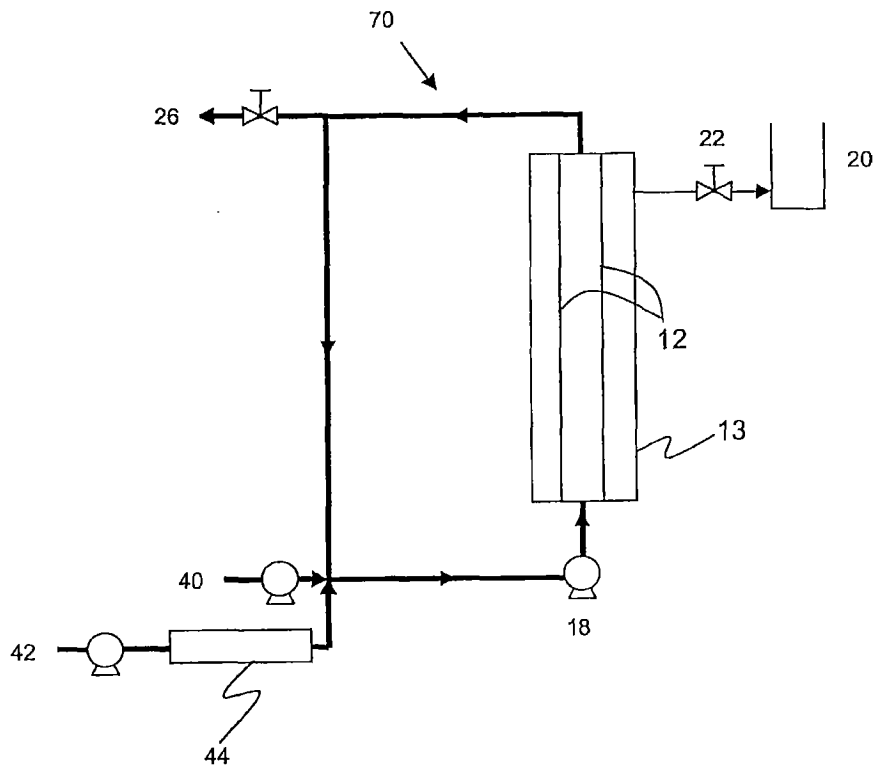


图3

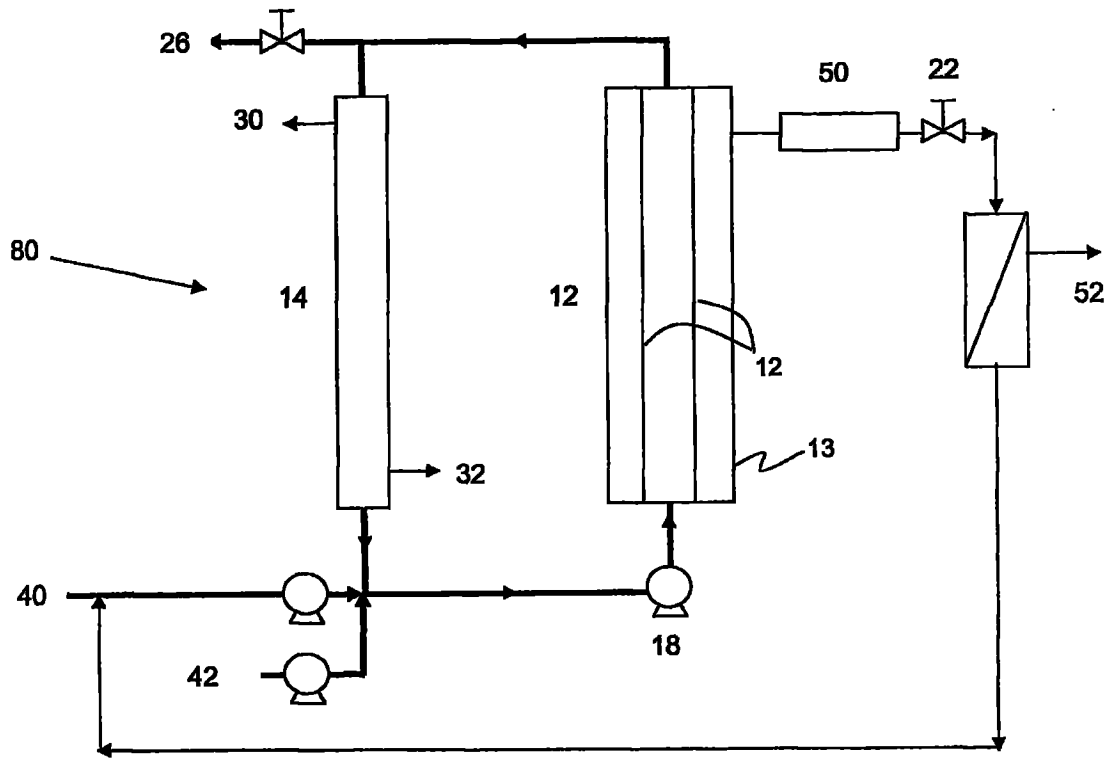


图4

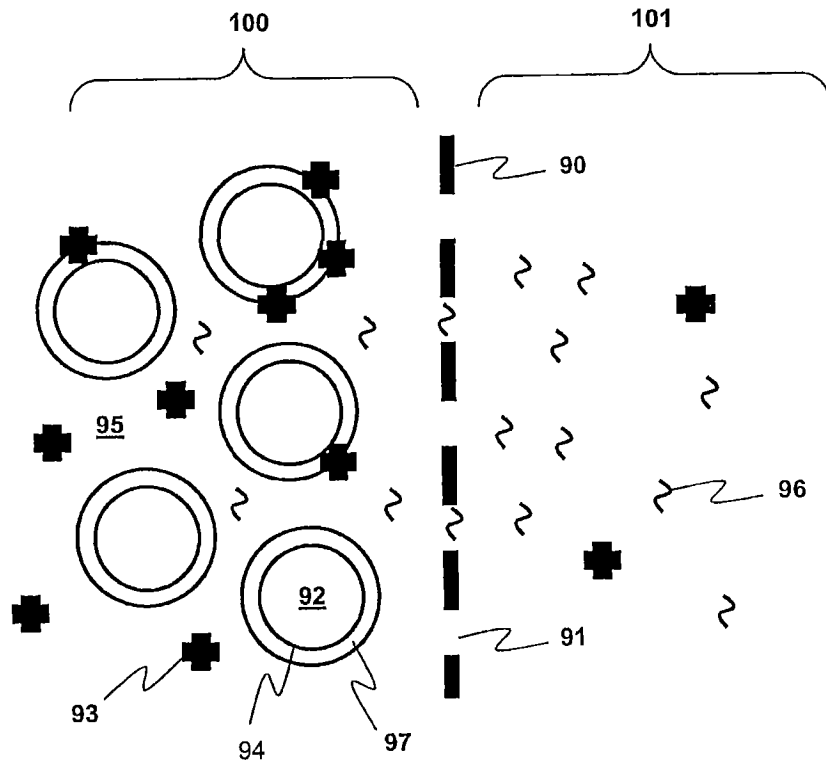


图5

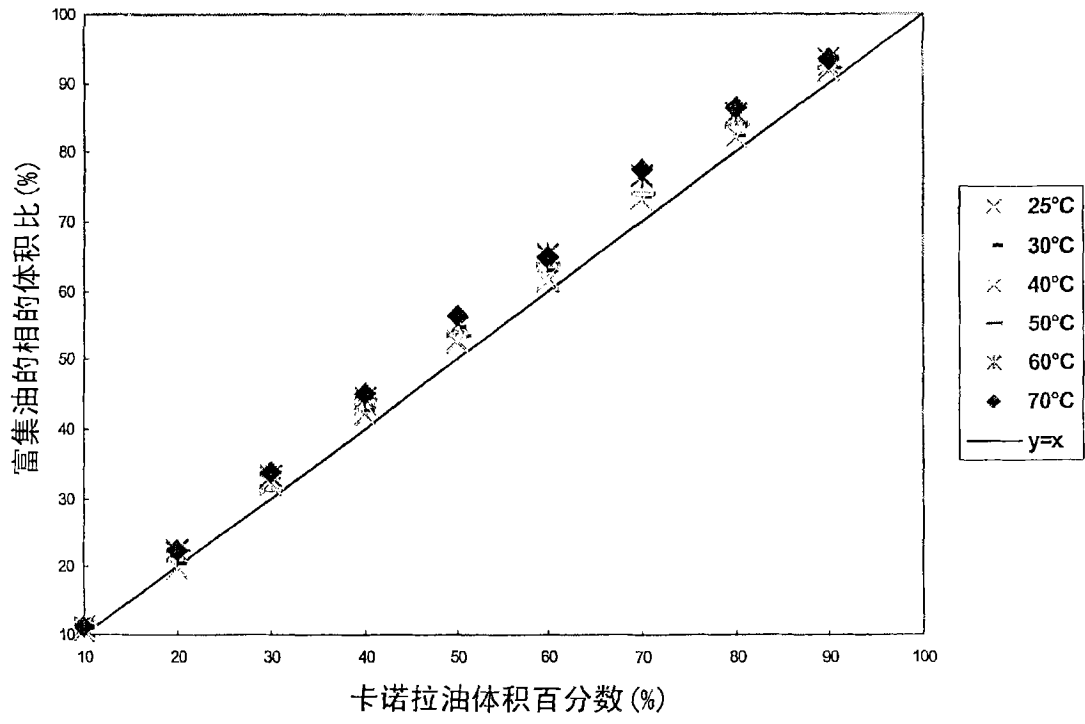


图6

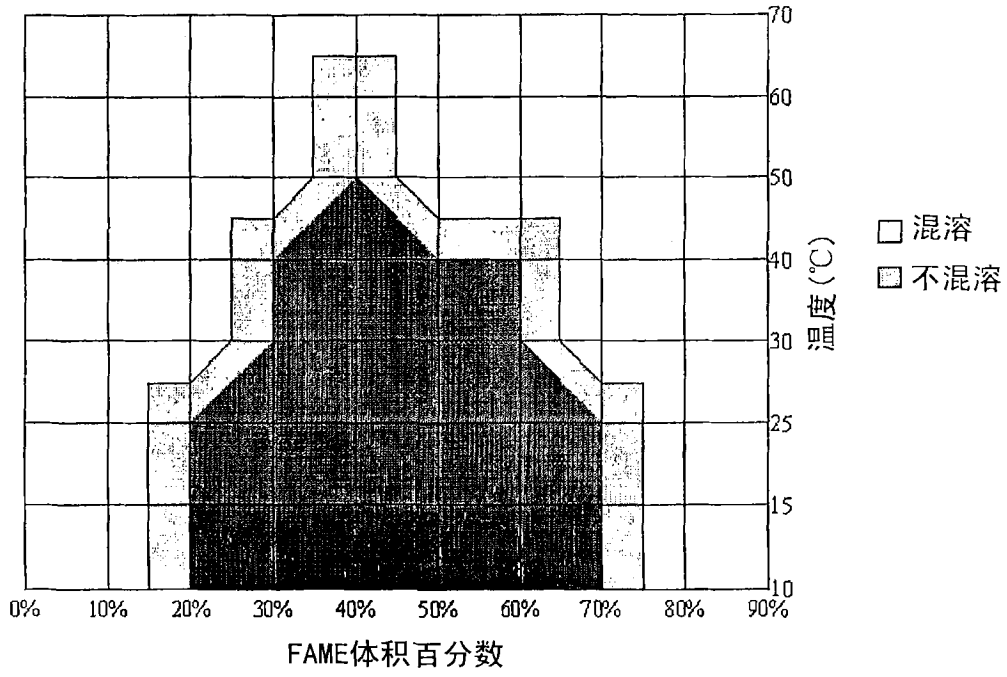


图7

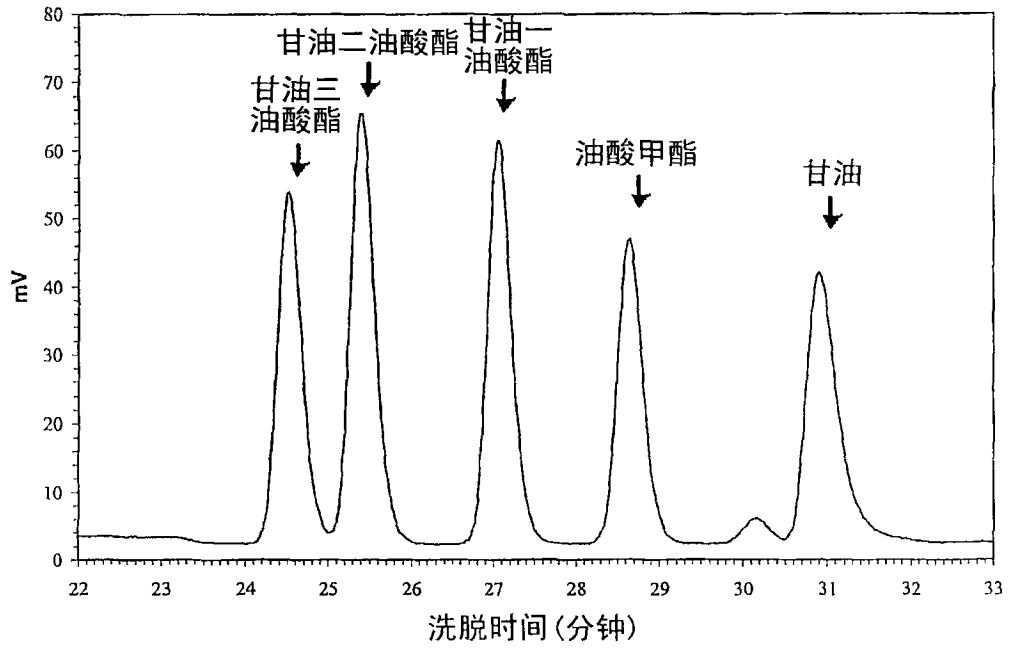


图8

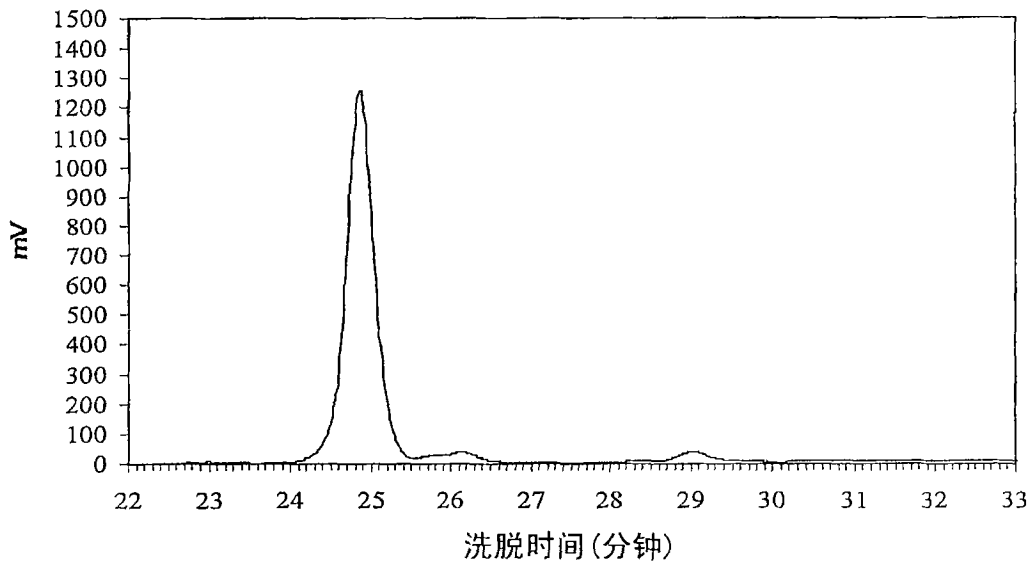


图9

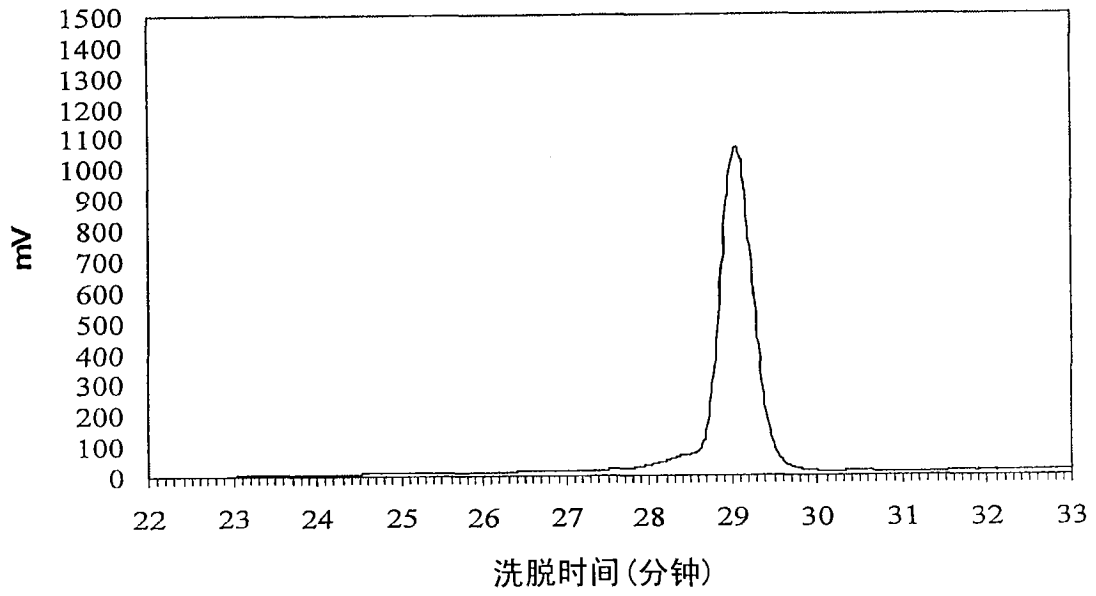


图10

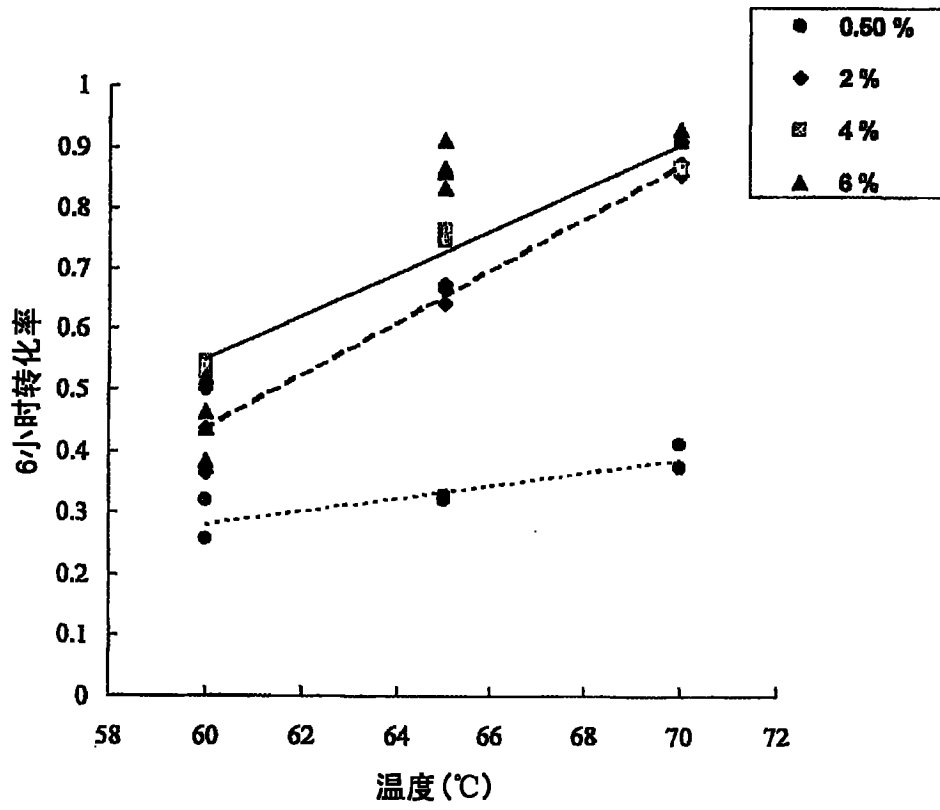


图11

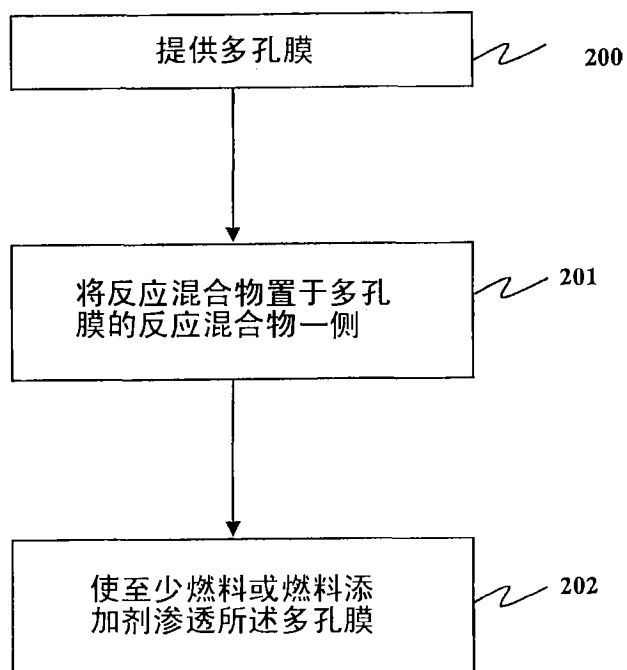
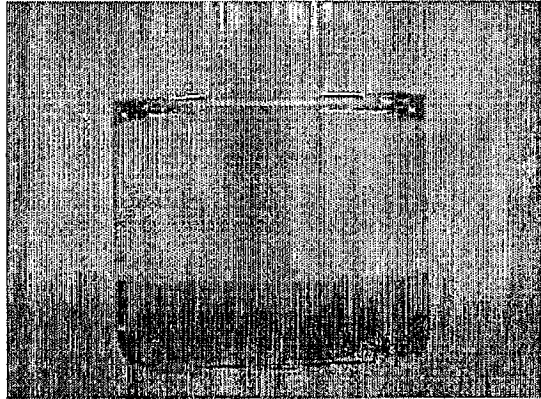


图12

a)



b)

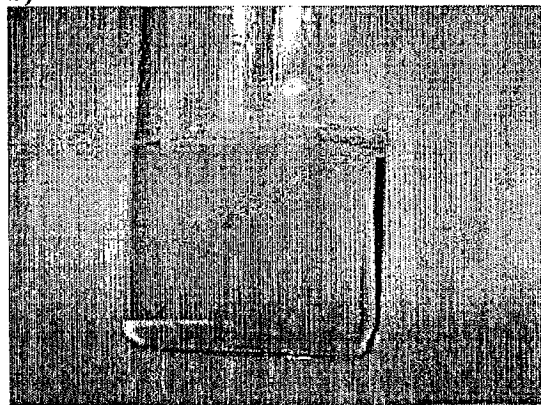


图13