



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108949366 A

(43)申请公布日 2018.12.07

(21)申请号 201810768038.1

(22)申请日 2018.07.13

(71)申请人 中国科学院青岛生物能源与过程研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路189号

(72)发明人 李学兵 林冠楠 王忠 李青洋

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 李颖

(51)Int.Cl.

C11C 3/10(2006.01)

C11C 3/04(2006.01)

C10L 1/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种可用于生产生物柴油的酯交换工艺与装置

(57)摘要

本发明涉及生物柴油的合成技术,具体的说是一种可生产脂肪酸甲酯的酯交换工艺及装置。装置为一体式循环反应装置,包括反应器罐体、接触塔、离心机和蒸发器,所述反应器罐体上方设有接触塔,底部设有出料口,出料口分别引出两条输料管,其中一条输料管从反应器罐体底部由出料口引出,与物料输送泵相连延伸到接触塔顶部内与输料喷头连接;另一条输料管从反应器罐体底部由出料口引出,依次与产物输送泵、离心机和膜蒸发器相连。本发明的优点在于可增大反应物接触面积,提高转酯化率,缩短反应时间,而且不需要甲醇冷凝装置,没有废气废水产生,无污染。

1. 一种可用于生产生物柴油的酯交换装置,其特征为:装置为一体式循环反应装置,包括反应器罐体、接触塔、离心机和蒸发器,所述反应器罐体上方设有接触塔,底部设有出料口,出料口分别引出两条输料管,其中一条输料管从反应器罐体底部由出料口引出,与物料输送泵相连延伸到接触塔顶部内与输料喷头连接;另一条输料管从反应器罐体底部由出料口引出,依次与产物输送泵、离心机和膜蒸发器相连。

2. 按权利要求1所述的可用于生产生物柴油的酯交换装置,其特征为:所述反应器罐体上方一侧设有进料口,出料口设有放料口阀门,出料口引出的物料管分别设有阀门。

3. 按权利要求1所述的可用于生产生物柴油的酯交换装置,其特征为:所述膜蒸发器为脱除甲醇的第一膜蒸发器和蒸馏的第二膜蒸发器。

4. 一种利用权利要求1所述装置生产生物柴油的酯交换工艺方法,其特征为:将甘油酯与甲醇、甲醇钠溶液送入反应器罐体内混合,加热,使甲醇沸腾,在输送泵作用下将物料送至反应器罐体上方接触塔顶,物料通过喷头沿接触塔从上向下喷出,与气态甲醇充分混合;反应结束后,从出料口将产物放出到离心机,离心分离粗甲酯相和粗甘油相,粗甲酯相经过脱醇处理后再蒸馏,即得生物柴油。

5. 按权利要求4所述的生产生物柴油的酯交换工艺方法,其特征为:将甘油酯与甲醇、甲醇钠溶液送入反应器罐体内混合,70-80℃下加热,使甲醇沸腾,开启出料口使甘油酯与甲醇钠溶液通过输送泵送至反应器罐体上方接触塔顶,物料通过喷头沿接触塔从上向下喷出,与气态甲醇充分混合,反应1-3h;转酯化反应后产物从出料口通过输送泵进入离心机,离心除去催化剂及底层甘油离心分离粗甲酯相和粗甘油相,粗甲酯相经过脱醇处理后再蒸馏,即得生物柴油。

6. 按权利要求4或5所述的生产生物柴油的酯交换工艺方法,其特征为:所述甘油酯是经过预酯化处理后的废弃油脂或者酸值低于4mgKOH/g的油脂;甘油酯和甲醇的摩尔比为1:4-9;甲醇钠质量为甘油酯质量的0.8%-1.2%。

7. 按权利要求4或5所述的生产生物柴油的酯交换工艺方法,其特征为:所述离心获得粗甲酯相依次经过脱除甲醇的第一膜蒸发器和蒸馏的第二膜蒸发器实现脱醇和蒸馏;其中,脱除甲醇的条件为压力0.1-1mbar、温度为60-70℃,时间;脱醇后于压力为0.01-0.1mbar、温度为150-180℃条件下再蒸馏即可获得纯度99.5-99.9%的脂肪酸甲酯产品。

一种可用于生产生物柴油的酯交换工艺与装置

技术领域

[0001] 本发明涉及生物柴油的合成技术,具体的说是一种可生产脂肪酸甲酯的酯交换工艺及装置。

背景技术

[0002] 随着世界经济的快速发展,日益突出的能源短缺和环境污染等问题已成为各国必须面对的世界性难题,目前较好的解决思路是寻找和发展可再生、环境友好型替代能源。生物柴油技术在这一背景下得到了迅速的发展。

[0003] 生物柴油是指由动植物油脂(脂肪酸甘油三酯)与醇(甲醇或乙醇)经酯交换反应得到的脂肪酸单烷基酯,最典型的是脂肪酸甲酯。与传统的石化能源相比,其硫及芳烃含量低、十六烷值高、闪点高、具有良好的润滑性,可部分添加到石化柴油中。生物柴油是典型的“绿色能源”,大力发展生物柴油对经济可持续发展,推进能源替代,减轻环境压力,控制城市大气污染具有重要的战略意义。我国正面临石油资源不足的挑战,进口原油已超过总消耗量的50%,随着经济的快速发展,对燃料能源的需求也会越来越大。目前我国每年柴油的消耗量超过1.6亿吨,如果在石油基柴油中混配5%的生物柴油,则每年应配套生产生物柴油800万吨,预计未来生物柴油产品也会占更高的份额。

[0004] 过去生产生物柴油采用的是传统酸碱两步法,其中酸催化酯化原料适应性差、酯化率低、反应时间长以及废水污染严重等产业化关键技术问题,我们以前提出采用一种全新的无催化剂高温甘油酯化与高效碱催化转酯化过程相结合的“酯化—转酯化”两步法技术,即利用甘油在无催化剂高温低压反应条件下和油脂原料中的游离脂肪酸进行预酯化反应,使油脂原料达到碱催化转酯化反应的要求,进而生产生物柴油。预酯化之后进行转酯化反应,也称酯交换,是合成生物柴油的重要方法,是油脂与醇进行酯交换反应获得脂肪酸甲酯的过程,研究碱催化酯交换合成生物柴油具有重要的理论和实际意义。该方法存在的问题是,甲醇与甘油酯两者相容性低,混合效果不佳,即使在搅拌条件下,两者接触也不够充分,反应效率有待提高。

发明内容

[0005] 鉴于目前酯交换法存在的油脂/甲醇相容性低导致的物料之间接触不充分的问题,本发明目的在于提供一种可生产脂肪酸甲酯的酯交换工艺及装置。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用技术方案为:

[0007] 一种可用于生产生物柴油的酯交换装置,装置为一体式循环反应装置,包括反应器罐体、接触塔、离心机和蒸发器,所述反应器罐体上方设有接触塔,底部设有出料口,出料口分别引出两条输料管,其中一条输料管从反应器罐体底部由出料口引出,与物料输送泵相连延伸到接触塔顶部内与输料喷头连接;另一条输料管从反应器罐体底部由出料口引出,依次与产物输送泵、离心机和膜蒸发器相连。

[0008] 所述反应器罐体上方一侧设有进料口,出料口设有放料口阀门,出料口引出的物

料管分别阀门；与物料输送泵相连的物料管上设有输料阀门，依次与产物输送泵、离心机和膜蒸发器相连的物料管上设有产物阀门。

[0009] 所述膜蒸发器为脱除甲醇的第一膜蒸发器和蒸馏的第二膜蒸发器。

[0010] 一种利用所述装置生产生物柴油的酯交换工艺方法，将甘油酯与甲醇、甲醇钠溶液送入反应器罐体内混合，加热，使甲醇沸腾，在输送泵作用下将物料送至反应器罐体上方接触塔顶，物料通过喷头沿接触塔从上向下喷出，与气态甲醇充分混合；反应结束后，从出料口将产物放出到离心机，离心分离粗甲酯相和粗甘油相，粗甲酯相经过脱醇处理后再蒸馏，即得生物柴油。

[0011] 将甘油酯与甲醇、甲醇钠溶液送入反应器罐体内混合，70-80℃下加热，使甲醇沸腾，开启出料口使甘油酯与甲醇钠溶液通过输送泵送至反应器罐体上方接触塔顶，物料通过喷头沿接触塔从上向下喷出，与气态甲醇充分混合，反应1-3h；转酯化反应后产物从出料口通过输送泵进入离心机，离心除去催化剂及底层甘油离心分离粗甲酯相和粗甘油相，粗甲酯相经过脱醇处理后再蒸馏，即得生物柴油。

[0012] 所述甘油酯是经过预酯化处理后的废弃油脂或者酸值低于4mgKOH/g的油脂；甘油酯和甲醇的摩尔比为1:4-9；甲醇钠质量为甘油酯质量的0.8%-1.2%。

[0013] 所述离心获得粗甲酯相依次经过脱除甲醇的第一膜蒸发器和蒸馏的第二膜蒸发器实现脱醇和蒸馏；其中，脱除甲醇的条件为压力0.1-1mbar、温度为60-70℃，时间；脱醇后于压力为0.01-0.1mbar、温度为150-180℃条件下再蒸馏即可获得纯度99.5-99.9%的脂肪酸甲酯产品。

[0014] 本发明与现有技术相比的具有以下优势：

[0015] 本发明装置极大的增大两相接触面积进而提高酯交换反应效率，采用本发明方法可以极大地改善原料甘油酯与甲醇因为相容性不佳而接触不充分的不足，使两者气液两相充分混合，增大接触面积，提高酯交换率，无需冷凝装置，而且不产生废气废水无污染；另外采用薄膜蒸发法对酯交换获得的甲酯相进行除醇、蒸馏提纯，可以得到纯度更高的脂肪酸甲酯。

附图说明

[0016] 图1为本发明酯交换工艺装置图，其中：1、反应器罐体，2、接触塔，3、输料喷头，4、物料输料泵，5、产物输料泵，6、离心机，7、第一薄膜蒸发器，8、第二薄膜蒸发器，9、进料口，10、放料口阀门，11、输料阀门，12、产物阀门。

具体实施方式

[0017] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的解释说明，但本发明并不仅限于如下实施方式。

[0018] 本发明将甘油酯与甲醇、甲醇钠溶液送入反应装置内混合加热，使甲醇沸腾，在输送泵作用下将混合物料从反应装置底部送至反应装置上方的接触塔顶，物料通过喷头沿接触塔从上向下喷出，与气态甲醇充分混合；反应结束后，从出料口将物料放出到离心机，离心分离甲酯相和甘油相，甲酯相送入薄膜蒸发器内，先脱醇再蒸馏获得生物柴油。该工艺中酯交换过程所用反应装置为一体式循环反应器，包括反应器罐体、接触塔、进料口、出料口、

输送泵、输料管、输料喷头,接触塔位于反应器罐体上方,输料管从反应器底部引出,经过输送泵延伸到接触塔顶部内并与输料喷头连接。本发明的优点在于可增大反应物接触面积,提高转酯化率,缩短反应时间,而且不需要甲醇冷凝装置,没有废气废水产生,无污染。

[0019] 实施例1

[0020] 装置为一体式循环反应装置,包括反应器罐体1、接触塔2、离心机6和蒸发器,所述反应器罐体1上方设有接触塔2,底部设有出料口,出料口分别引出两条输料管,其中一条输料管从反应器罐体底部由出料口引出,与物料输送泵4相连延伸到接触塔顶部内与输料喷头3连接;另一条输料管从反应器罐体底部由出料口引出,依次与产物输送泵5、离心机6和膜蒸发器相连。

[0021] 所述反应器罐体上方一侧设有进料口,出料口设有放料口阀门10,出料口引出的物料管分别设有输料阀门11和产物阀门12。

[0022] 所述膜蒸发器为脱除甲醇的第一膜蒸发器7和蒸馏的第二膜蒸发器8。

[0023] 实施例2

[0024] 将50kg甘油酯与10.9kg甲醇混合(摩尔比1:6),并加入0.5kg甲醇钠催化剂(甘油酯质量的1%),加入到反应器罐体里,70℃加热使甲醇沸腾。打开放料口阀门和输料阀门,并开启物料输料泵将物料输送到接触塔顶,通过输料喷头沿接触塔自上而下喷出,与甲醇蒸汽充分混合,反应1.3h。反应结束后,打开产物阀门,开启产物输料泵将反应后产物输送至离心机,离心分离粗甲酯相和粗甘油相;粗甲酯相输送至第一级薄膜蒸发器,在1mbar压力下68℃脱去甲醇,脱醇之后再输送至二级薄膜蒸发器,在0.05mbar压力、160℃下蒸馏,获得纯度为99.8%的生物柴油产品45.3kg。

[0025] 实施例3

[0026] 将50kg甘油酯与14.5kg甲醇混合(摩尔比1:8),并加入0.55kg甲醇钠催化剂(甘油酯质量的1.1%),加入到反应器罐体里,74℃加热使甲醇沸腾。打开放料口阀门和输料阀门,并开启物料输料泵将物料输送到接触塔顶,通过输料喷头沿接触塔自上而下喷出,与甲醇蒸汽充分混合,反应2.8h。反应结束后,打开产物阀门,开启输料泵将反应后物料输送至离心机,离心分离粗甲酯相和粗甘油相;粗甲酯相输送至第一级薄膜蒸发器,在0.5mbar压力下66℃脱去甲醇,脱醇之后再输送至二级薄膜蒸发器,在0.02mbar压力、155℃下蒸馏,获得纯度为99.5%的生物柴油产品44.9kg。

[0027] 实施例4

[0028] 将50kg甘油酯与9kg甲醇混合(摩尔比1:5),并加入0.45kg甲醇钠催化剂(甘油酯质量的0.9%),加入到反应器罐体里,78℃加热使甲醇沸腾。打开放料口阀门和输料阀门,并开启物料输料泵将物料输送到接触塔顶,通过输料喷头沿接触塔自上而下喷出,与甲醇蒸汽充分混合,反应2h。反应结束后,打开产物阀门,开启产物输料泵将反应后物料输送至离心机,离心分离粗甲酯相和粗甘油相;粗甲酯相输送至第一级薄膜蒸发器,在0.2mbar压力下62℃脱去甲醇,脱醇之后再输送至二级薄膜蒸发器,在0.09mbar压力、178℃下蒸馏,获得纯度为99.7%的生物柴油产品46.2kg。

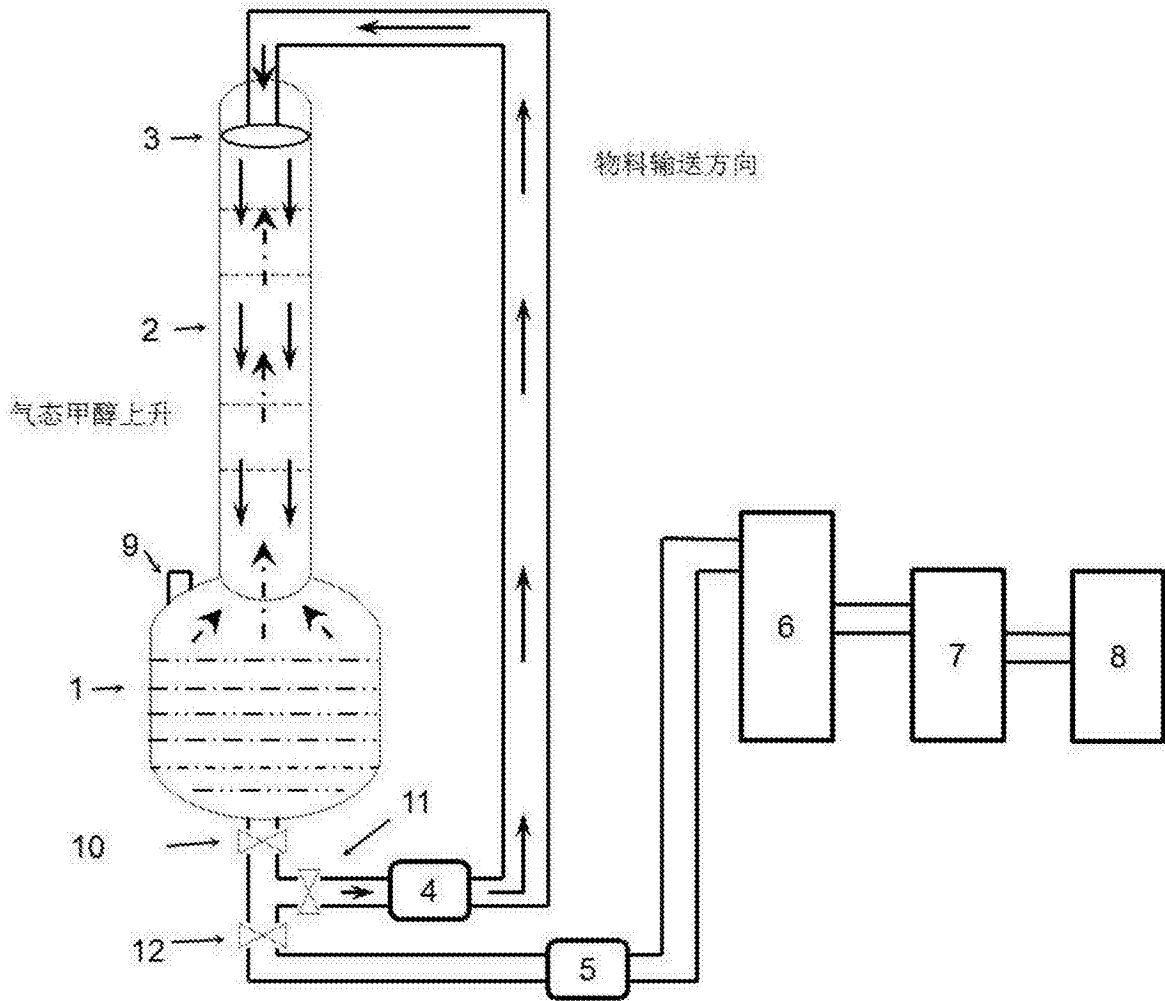


图1