

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 69/003 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610022443.6

[43] 公开日 2008年6月11日

[11] 公开号 CN 101195572A

[22] 申请日 2006.12.8

[21] 申请号 200610022443.6

[71] 申请人 四川古杉油脂化学有限公司

地址 621100 四川省绵阳市三台县南河路40号

[72] 发明人 俞建秋 陈德裕 李俊雄 陈自宏
陈躬豪

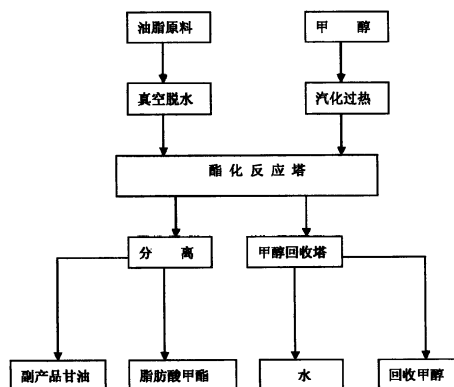
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

一种脂肪酸甲酯的合成方法

[57] 摘要

本发明公开了一种脂肪酸甲酯的合成方法，属油经过化学改性而获得酯类物质的方法技术领域。它是将油脂原料过滤除去杂质后预热器加热到160℃在-0.09MPa经连续真空闪蒸脱水器脱水后加压至1~4MPa，经预热器加热到110~240℃，连续从上部进入酯化反应塔，原料甲醇用泵加压至1~4MPa，经汽化后加热到110~240℃，从酯化反应塔底部经气体分布器连续进入酯化塔。油脂原料自上而下，甲醇汽自下而上逆流接触，在高温和压力作用下发生水解、酯化、酯交换，以及汽提、吸收、精馏等化学反应及化工过程而得产品。与已有技术相比，本发明原料成本低，对设备的腐蚀小，甲醇的消耗少。



1、一种脂肪酸甲酯的合成方法，依次包括如下步骤：

A、油脂原料经真空脱水，使含水降至 0.1% 以下；

B、脱水后的油脂原料用泵加压至 1~4Mpa 输送，经预热器预热到 110~240℃ 连续从反应塔上部进入反应塔；

C、含水 < 0.2% 的原料甲醇用泵加压至 1~4Mpa 输送，经汽化过热成过热甲醇蒸汽，连续从反应塔底部的气体分布器进入反应塔底部；

D、在反应塔中油脂原料自上而下，甲醇汽自下而上逆行接触，发生油脂水解、脂肪酸酯化及油脂与甲醇的酯交换反应，生成脂肪酸甲酯及甘油，反应在 1~4Mpa, 110~240℃ 进行；

E、过量的甲醇汽带着反应产生的水从反应塔顶排出，经甲醇回收塔连续回收甲醇，循环使用，并从甲醇回收塔底部分离排出酯化产生的反应水；

F、从酯化反应塔底部放出反应产物：粗甲酯与甘油的混合物。

2、根据权利要求 1 所述的脂肪酸甲酯的合成方法，其特征在于，游离脂肪酸含量从 0 到 100% 的各种油脂原料，包括各种等级的动植物油脂、食用油精炼副产品酸化油、餐馆废油、地沟油等均可作为原料。

一种脂肪酸甲酯的合成方法

(一) 技术领域：本发明涉及一种脂肪酸甲酯（生物柴油），特别涉及油经过化学改性而获得酯类物质的方法。

(二) 背景技术：由于世界能源消耗的增加和石油资源的短缺，原油价格暴涨，引发对可再生能源生物柴油的需求日益增长，生产发展很快，生产方法大多以大豆油、菜籽油经精炼到游离酸含量 $<0.1\%$ 以后，与碱性催化剂的甲醇溶液，通过酯交换反应合成。

对于游离脂肪酸含量高的原料，碱性酯交换法不能适用，对于游离脂肪酸含量较高的原料，在先采用酸催化剂酯化降低游离脂肪酸含量后，也可以采用碱性酯交换的方法。

对于游离脂肪酸含量高的原料，有用混合酸性催化剂进行酯化和酯交换的方法。也有先将油脂水解成脂肪酸后再用酸催化酯化或加压酯化等各种方法，还有采用高温高压的超临界酯化方法。

综上所述，这些方法都存在不足：碱性酯交换法要用精炼豆油、菜籽油做原料，成本高。酸催化酯化交换法因强腐蚀性要用搪瓷设备，不利于大规模生产，硫酸用量大易引起环境污染。高温高压或超临界酯化因强腐蚀性要用高级合金材料做设备，投资大，高温反应后需要急冷，能耗较高。

(三) 发明内容：

1、发明目的：本发明的目的在于针对已有技术方案的不足，提供一种原料成本和加工成本低，便于大规模工业化生产的生物柴油合成方法。

2、技术方案：本发明的技术内容分为两部：

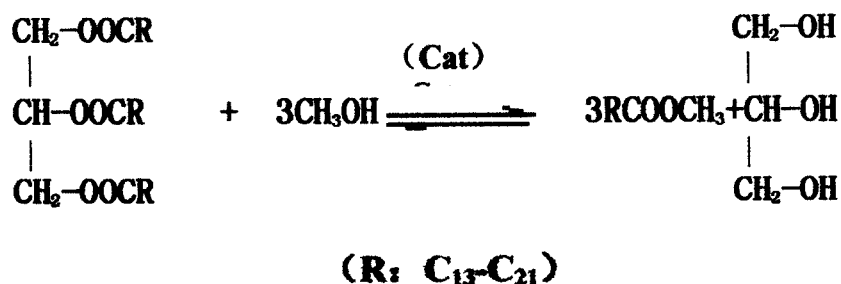
①、原料预处理：油脂原料经过滤除去机械杂质后，进入油脂原料贮罐。贮罐内的油脂原料用泵输送，经预热器加热到 160℃ 在 -0.09Mpa 经连续真空闪蒸脱水器脱水后送去酯化。

②、酯化：脱水后的油脂原料，用泵加压至 1~4Mpa，经预热器加热到 110~240℃，连续从上部进入酯化反应塔，原料甲醇用泵加压至 1~4Mpa，经汽化后加热到 110~240℃，从酯化反应塔底部经气体分布器连续进入酯化塔。油脂原料自上而下，甲醇汽自下而上逆流接触，在高温和压力作用下发生水解、酯化、酯交换，以及汽提、吸收、精馏等化学反应及化工过程。从塔顶部排出反应产生的水及剩余的甲醇。从塔底排出的反应产物经减压后闪蒸出的甲醇汽送至甲醇回收塔回收甲醇。油脂原料经酯化后，转化率可以达到 98.5~99.5%。分离甘油后的粗甲酯经进一步加工，得到符合国际标准的生物柴油。塔顶排出的含水甲醇气，经膨胀后进入甲醇回收塔。回收甲醇循环使用，同时从塔底分离除去酯化反应的生成水。

本发明的原理是：在连续操作的酯化反应塔内，油脂原料与甲醇汽逆流接触，自上而下发生油脂水解
脂肪酸酯化：



油脂与甲醇酯交换：



等化学反应，产生脂肪酸甲酯及甘油。

脂肪酸酯化产生的水被甲醇气汽提向上移动，遇到油脂可与其发生油脂水解反应。水解产生的脂肪酸向下移动可吸收上升的甲醇汽而被酯化。在反应塔的中段及下段，脂肪酸几乎已全部酯化。因此在塔的中、下段主要发生油脂与甲醇的酯交换生成脂肪酸甲酯及甘油。

3、有益效果：本发明与碱催化酯交换法相比，可以使用游离脂肪酸含量高的廉价油脂原料，大大降低原料成本，而碱催化酯交换法要用经过精炼的油脂；与酸催化酯化酯交换法相比，由于不用强酸性催化剂，对设备的腐蚀性较低，可以使用耐酸不锈钢制设备，便于大规模连续生产工艺；与超临界高温高压酯化法相比，温度与压力都较低，对设备腐蚀较低，可节省设备投资。且超临界法反应后，高温反应物要急冷，能耗较高，本法能耗较低。且由于本法采用酯化与甲醇回收连续工艺，过量甲醇经连续回收循环利用，因此甲醇的消耗较低。

(四)附图说明 说明书附图是本发明的工艺流程图。

(五)具体实施方式 油脂原料经过滤除去机械杂质后，进入油脂原料贮罐。贮罐内的油脂原料用泵输送，经预热器加热到 160℃ 在 -0.09Mpa 经连续真空闪蒸脱水器脱水后用泵加压至 1~4Mpa，经预热器加热到 110~240℃，连续从上部进入酯化反应塔，原料甲醇用泵加压至 1~4Mpa，经汽化后加热到 110~240℃，从酯化反应塔底部经气体分布器连续进入酯化塔。油脂原料自上而下，甲醇汽自下而上逆流接触，在高温和压力作用下发生水解、酯化、酯交换，以

及汽提、吸收、精馏等化学反应及化工过程。从塔顶部排出反应产生的水及剩余的甲醇。从塔底排出的反应产物经减压后闪蒸出的甲醇汽送至甲醇回收塔回收甲醇。油脂原料经酯化后，转化率可以达到 98.5~99.5%。分离甘油后的粗甲酯经进一步加工，得到符合国际标准的生物柴油。塔顶排出的含水甲醇气，经膨胀后进入甲醇回收塔。回收甲醇循环使用，同时从塔底分离除去酯化反应的生成水。

具体工艺过程为：油脂原料经真空脱水，使含水降至 0.1% 以下；脱水后的油脂原料用泵加压至 1~4Mpa 输送，经预热器预热到 110~240℃ 连续从反应塔上部进入反应塔；原料甲醇（含水 < 0.2%）用泵加压至 1~4Mpa 输送，经汽化过热成过热甲醇蒸汽，连续从反应塔底部的气体分布器进入反应塔底部；在反应塔中油脂原料自上而下，甲醇汽自下而上逆行接触，发生油脂水解、脂肪酸酯化及油脂与甲醇的酯交换反应，生成脂肪酸甲酯及甘油，反应在中压（1~4Mpa），温度（110~240℃）进行；过量的甲醇汽带着反应产生的水从反应塔顶排出，经甲醇回收塔连续回收甲醇，循环使用，并从甲醇回收塔底部分离排出酯化产生的反应水；从酯化反应塔底部放出反应产物：粗甲酯与甘油的混合物；可以使用各种油脂原料，包括各种等级的动植物油脂、食用油精炼副产品酸化油、餐馆废油、地沟油等，游离脂肪酸含量从 0 到 100%，均可作为原料；可以连续生产或间歇生产；反应塔与甲醇回收塔联结成一个系统，连续回收提纯从反应塔流出的甲醇与水的混合物，回收甲醇利用，同时除去反应产生的水，以利於反应的进行。

