



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105176696 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510500990. X

C07C 69/24(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 04. 01

(62) 分案原申请数据

200880128327. X 2008. 04. 01

(71) 申请人 SK 化学株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 赵显竣 金柄熙 金秀炫 慎镛竣

全新镐

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 肖靖泉

(51) Int. Cl.

C11C 3/04(2006. 01)

C10L 1/02(2006. 01)

C07C 67/08(2006. 01)

C07C 69/52(2006. 01)

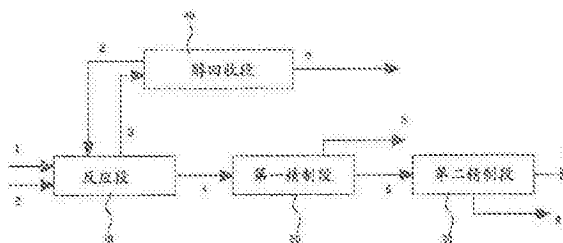
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

使用脂肪酸制备脂肪酸烷基酯的方法

(57) 摘要

本发明公开使用脂肪酸制备脂肪酸烷基酯的方法,其中脂肪酸、具体地说脂肪酸馏出物与醇在金属催化剂、而不是常规的酸或固体酸催化剂的存在下反应。所述方法不需要甘油纯化过程并且具有优异的脂肪酸转化率。用于制备脂肪酸烷基酯的方法包括在金属催化剂的存在下进行脂肪酸原料与醇的酯化反应的步骤。优选地,所述酯化反应在 200 ~ 350°C 的温度和大气压到 10 巴的压力下进行,并且所述金属催化剂为含有选自如下的金属的化合物:钴、铁、锰、锌、钛、以及它们的混合物。



1. 制备用于生物柴油的脂肪酸烷基酯的方法,其包括在金属催化剂的存在下进行脂肪酸原料与醇的酯化反应的步骤,

其中所述酯化反应在 200 ~ 350°C 的温度和大气压到 10 巴的压力下进行,和使用所述金属催化剂使得该催化剂中金属的量相对于所述脂肪酸为 30 ~ 200ppm(以重量计),并且

其中所述金属催化剂选自醋酸钴、醋酸锰、醋酸锌、醋酸铁、二氧化锆、钛酸四丁酯、以及它们的混合物。

2. 权利要求 1 的制备脂肪酸烷基酯的方法,其中将所述金属催化剂以醇溶液的形式加入所述酯化反应。

使用脂肪酸制备脂肪酸烷基酯的方法

[0001] 本申请是国际申请日为 2008 年 4 月 1 日、申请号为 200880128327. X、发明名称为“使用脂肪酸制备脂肪酸烷基酯的方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及使用脂肪酸制备脂肪酸烷基酯的方法,更具体地说涉及通过使脂肪酸(具体地说,脂肪酸馏出物)与醇在金属催化剂、而不是常规的酸或固体酸催化剂的存在下反应而制备用于生物柴油的脂肪酸烷基酯的方法。所述方法不需要甘油纯化过程并且具有优异的脂肪酸转化率。

背景技术

[0003] 各种得自原油(crude mineral oil)的燃料中的柴油具有例如良好的燃料效率、低成本和低二氧化碳生成的优势。另一方面,存在柴油燃烧产生大量空气污染、特别是颗粒物质的问题。为了解决该问题,已经对具有与柴油类似的物理性质并且在经济上是优选的而且还可以防止空气污染的替代燃料进行了许多研究。生物柴油具有与柴油类似的物理性质,使空气污染显著地减少,并且是天然地再循环的能源。通常,生物柴油是通过植物油例如菜子油、大豆油、葵花子油、棕榈油等,动物脂肪,废弃烹调油等与醇在酸催化剂或碱催化剂的存在下的酯交换反应制造的。在生物柴油的制造中,产生作为副产物的相对于生物柴油总量为约 10 重量%的甘油。最近,由于用于生物柴油的工厂建造快速地和遍及全球地发展,预期甘油会供给过剩。

[0004] 另一方面,油和脂肪通常含有游离的脂肪酸,所述脂肪酸以与脂肪酸的甘油三酯的混合形式存在。在油和脂肪的精制过程中,将游离的脂肪酸作为副产物分离。已知若干种由所述分离出的游离脂肪酸制备脂肪酸烷基酯的方法。用于游离脂肪酸的酯化的方法公开于欧洲专利公布 No. 127104A、欧洲专利公布 No. 184740A 和美国专利 No. 4, 164, 506 等中。在所述方法中,酯化反应通过在硫酸或磺酸催化剂的存在下在约 65°C 下加热脂肪酸和脂肪酸甘油三酯与甲醇的混合物而进行。欧洲专利公布 No. 708813A 公开了提高来自油和脂肪的脂肪酸烷基酯的产率的方法。在该方法中,将游离脂肪酸与作为酯交换反应的产物的甘油相分离,然后将分离出的游离脂肪酸酯化。在该方法中,游离脂肪酸是通过甘油相的中和获得的,并且使所得的游离脂肪酸在强硫酸催化剂的存在下在约 85°C 下反应 2 小时,这使脂肪酸的量从 50% 减少到 12%。此外,公开了用于改善脂肪酸的酯化反应效率的方法(韩国专利未审公布 No. 2004-0101446、国际公布 No. WO 2003/087278),其利用用于在反应器中引起动态湍流的机械装置或超声波。在该方法中,通过使用硫酸或离子交换树脂作为催化剂使脂肪酸和/或油以及脂肪中所含的脂肪酸与醇在高压和高温下反应而进行酯化。此外,韩国专利未审公布 No. 2004-87625 公开了使用固体酸催化剂从废弃烹调油中除去游离脂肪酸的方法。上述方法通常使用酸催化剂例如硫酸等。如果在反应之后没有完全除去这样的酸催化剂,则生物柴油的质量恶化。因此,必然需要用于中和、过滤、洗涤和清除(清洁, clean)酸催化剂的复杂过程,并且由于反应器的耐腐蚀性等级而存在生产

设备的高成本的缺陷。而且,固体酸催化剂的寿命周期通常不是那么长,以致用于使其再循环的成本太过昂贵。此外,在上述常规方法中,由于脂肪酸的酯化在低温下进行,反应期间产生的水未有效地移到反应体系的外部。因此,脂肪酸到脂肪酸烷基酯的转化率低,并且所获得的脂肪酸烷基酯的物理性质不适合用于生物柴油。此外,本申请人的韩国专利申请 No. 10-2006-38872 公开了用于解决上述缺陷的方法和装置,但是所述方法和装置不使用催化剂,并且反应速率不令人满意。

发明内容

[0005] 技术问题

[0006] 因此,本发明的一个目的是提供制备适合用于生物柴油的脂肪酸烷基酯的方法。

[0007] 本发明的另一目的是提供通过使用不会影响产品质量并且容易通过纯化作为残余物除去的金属催化剂在高的温度范围下用醇对脂肪酸进行酯化而制备脂肪酸烷基酯的方法。所述方法不同于通过在酸或固体酸催化剂的存在下进行植物油或动物脂肪与醇的酯交换反应而制备脂肪酸烷基酯和甘油的常规方法。

[0008] 本发明的又一目的是提供通过使用在植物油的精制过程期间作为副产物产生的脂肪酸馏出物作为原料方便地和经济地制备脂肪酸烷基酯而不产生甘油的方法。

[0009] 技术方案

[0010] 为了实现这些目的,本发明提供制备用于生物柴油的脂肪酸烷基酯的方法,其包括在金属催化剂的存在下进行脂肪酸原料与醇的酯化反应的步骤。优选地,所述酯化反应在 200 ~ 350°C 的温度和大气压到 10 巴的压力下进行,并且所述金属催化剂为含有选自如下的金属的化合物:钴、铁、锰、锌、钛、以及它们的混合物。

[0011] 具体而言,本发明包括如下方面。

[0012] <1>. 制备用于生物柴油的脂肪酸烷基酯的方法,其包括在金属催化剂的存在下进行脂肪酸原料与醇的酯化反应的步骤。

[0013] <2>. 根据 <1> 的制备脂肪酸烷基酯的方法,其中所述酯化反应在 200 ~ 350°C 的温度和大气压到 10 巴的压力下进行,和使用所述金属催化剂使得该催化剂中金属的量相对于所述脂肪酸为 30 ~ 200ppm(以重量计)。

[0014] <3>. 根据 <1> 的制备脂肪酸烷基酯的方法,其中所述金属催化剂为含有选自如下的金属的化合物:钴、铁、锰、锌、钛、锶、锆、铅、以及它们的混合物。

[0015] <4>. 根据 <1> 的制备脂肪酸烷基酯的方法,其中所述金属催化剂选自醋酸钴、醋酸锰、醋酸锌、醋酸铁、二氧化锆、钛酸四丁酯、以及它们的混合物。

[0016] <5>. 根据 <1> 的制备脂肪酸烷基酯的方法,其中将所述金属催化剂以醇溶液的形式加入所述酯化反应。

[0017] 有益效果

[0018] 在本发明的用于制备脂肪酸烷基酯的方法中,脂肪酸和醇在金属催化剂的存在下在预定的高温和压力下反应。因此,不需要用于除去催化剂的中和、过滤、洗涤和清除过程。在本发明中,可通过两步蒸馏过程获得高纯度和高转化率的脂肪酸烷基酯。因此,简化了用于制造脂肪酸烷基酯的总的过程并且降低了工艺设备及其运行的成本。此外,由于使用无价值的脂肪酸馏出物和 / 或廉价的脂肪酸作为原料,因此本发明在经济上是有利的。在本

发明中,未产生副产物例如甘油,并且可以回收和再利用过量的醇。

附图说明

[0019] 图 1 是显示用于根据本发明的实施方式制备脂肪酸烷基酯的装置的整个配置的图。

[0020] 图 2 是显示图 1 中所示反应段的实施方式的图。

[0021] 图 3 和图 4 是显示可用于根据本发明的制备脂肪酸烷基酯的方法的反应器的实施方式的图。

具体实施方式

[0022] 参考如下具体描述和附图,将更好地理解本发明的更完整理解及其许多伴随的优点。

[0023] 图 1 显示可用于根据本发明的实施方式的制备脂肪酸烷基酯的方法的装置的整个配置。如图 1 中所示,将脂肪酸原料 1(在下文中,如果必要,则简称为“脂肪酸”)和醇 2 引入到反应段 10 中,然后在预定的温度和压力下进行酯化反应。将该酯化反应中产生的粗制脂肪酸烷基酯 4 输送到第一精制段 20,并且可以经由蒸馏通过第一精制段 20 的蒸馏塔顶部除去具有低沸点的杂质 5。将第一精制的脂肪酸烷基酯 6 输送到第二精制段 30,并且进行蒸馏以在第二精制段 30 中留下残余物(残余杂质 8,例如反应中使用的金属催化剂)。通过第二精制段 30 的蒸馏塔顶部排出经蒸馏和纯化的脂肪酸烷基酯 7。另一方面,将反应段 10 与醇回收段 40 连接,以便将在反应段 10 处产生的水和未在反应段 10 处反应的过量的醇的混合物(醇/水为 3)引入到醇回收段 40 中。在醇回收段 40 中,将醇 2 蒸馏和再循环到反应段 10 并且将水 9 输送到废水处理工厂。

[0024] 在本发明中,作为用于制备脂肪酸烷基酯 7 的脂肪酸原料 1,可使用其中脂肪族部分(R)的碳原子数为 14~24 的纯脂肪酸(RCOOH)。然而,优选使用脂肪酸馏出物作为原料。该脂肪酸馏出物是在对从植物例如油菜子、大豆、葵花子、棕榈等中收集的粗制植物油进行精制的过程期间作为副产物产生的。该精制过程可通过高压蒸汽进行以获得精制的植物油,例如菜子油、大豆油、葵花油或棕榈油等。如果必要,可使用所述纯脂肪酸和所述脂肪酸馏出物的混合物。该脂肪酸馏出物通常含有 65~95 重量%、优选 80~85 重量%的其中脂肪族部分(R)的碳原子数为 14~24 的脂肪酸。该脂肪酸馏出物的剩余组分包括 β -胡萝卜素、其中脂肪族部分(R)的碳原子数小于 14 或者大于 24 的脂肪酸等。在根据本发明的制备脂肪酸烷基酯的方法中,使用脂肪酸馏出物作为原料在经济上是有利的。作为用于本发明的醇,可使用具有 1~10 个碳原子的一元醇,优选具有 1~4 个碳原子的一元醇例如甲醇、乙醇、丙醇等,并且更优选甲醇。

[0025] 本发明的制备脂肪酸烷基酯的方法在金属催化剂的存在下进行。金属催化剂的实例包括含有选自如下的金属的化合物:钴、铁、锰、锌、钛、锑、锆、铅、以及它们的混合物。优选的金属催化剂包括上述金属的醋酸盐、氧化物、醇盐、氢氧化物、碳酸盐等。金属催化剂的实例包括醋酸钴、醋酸锰、醋酸锌、醋酸铁、二氧化锆、钛酸四丁酯等。优选地,将该金属催化剂以醇溶液的形式加入到酯化反应中。优选地,将该金属催化剂加入到酯化反应中,使得催化剂中金属的量相对于脂肪酸原料为 30~200ppm,优选 50~100ppm(以重量计)。如

果金属催化剂的量小于上述范围,则由于慢的反应速率,这在经济上是不合乎需要的。如果所用金属催化剂的量超过上述范围,反应速度不进一步增加,但是这在经济上是不利的。同时,如果脂肪酸原料含有抑制金属催化剂活性的杂质例如磷(P),则根据杂质的量提高金属催化剂的量是合乎需要的。当将金属催化剂以醇溶液形式加入到反应器中时,可以控制醇的量以使金属催化剂完全溶解。

[0026] 在本发明中,酯化反应可以一步或者两步进行。在一步酯化反应中,反应段 10 由一个反应器和一个蒸馏塔组成。在两步酯化反应中,反应段 10 可由两个反应器和一个蒸馏塔组成,其中所述一个蒸馏塔是共用的,或者每个步骤可使用一个反应器和一个蒸馏塔,如图 2 中所示。此外,反应器和蒸馏塔可不是分开的,而是可以为集成的,其中该集成装置的下部起到反应器的作用,该集成装置的上部起到蒸馏塔的作用。在这种情况下,可以在用于蒸馏塔的上部和用于反应器的下部之间安装密封塔板以防止水从上部落入下部。根据本发明的酯化反应可通过间歇方法或连续方法进行,并且如前所述通过一步或两步进行。在连续方法中,如果保留(停留)时间足够长,则一步反应可提供足够高的转化率,然而优选进行两步反应。在间歇方法的情况下,如果第一反应的转化率不足,则可通过以改变的反应条件进行第二反应而改善转化率。

[0027] 图 2 显示图 1 中的反应段 10 的实施方式,其由两个反应器 11、12 和两个蒸馏塔 13、14 组成。参考图 2,将通过在第一反应器 11 中的反应获得的产物 4a 与醇 2 一起引入到第二反应器 12 中以在第二反应器 12 中进行第二反应。将作为第二反应器 12 中的第二反应的产物的粗制脂肪酸烷基酯 4 输送到图 1 中的精制段 20、30。将含有在各反应器 11、12 处产生的水和未反应的过量的醇的混合物 3a 分别排到蒸馏塔 13、14 中。将混合物 3a 在蒸馏塔 13、14 中分离,从而使纯的醇或者醇/水共沸物 3b 经由蒸馏塔 13、14 的上部排出并且其中水的浓度高的含有醇和水的混合物 3 通过蒸馏塔 13、14 的下部排出。这里,在蒸馏塔 13、14 的上部获得的纯的醇或者醇/水共沸物 3b 可以作为引入到反应段 10 中的醇再利用。将其中水的浓度高的醇/水混合物 3 输送到图 1 的醇回收段 40。

[0028] 在下文中,将详细描述根据本发明的脂肪酸烷基酯的制备条件。在本发明的酯化反应中引入金属催化剂,并且在高温下进行该酯化反应。因此,在本发明中可以获得高的反应速率和脂肪酸到脂肪酸烷基酯的高转化率。本发明的酯化反应的温度为 200 ~ 350℃,优选 250 ~ 320℃。本发明的酯化反应的压力为大气压到 10 巴,优选大气压到 5 巴。根据本发明的酯化反应可通过间歇方法或连续方法进行。在间歇方法的情况下,酯化反应可在维持大气压到 10 巴的恒定压力的同时进行。或者,初始的酯化反应在 3 巴~ 10 巴的相对高的压力下进行以提高反应速率,然后后来的酯化反应在大气压到 3 巴的相对低的压力下进行以从反应物中除去产生的水,从而提高该反应的转化率。优选地,将金属催化剂溶解在醇中,并且将该溶液与脂肪酸同时加入反应器中。在连续方法的情况下,所有反应程序中的压力可为大气压到 10 巴的恒定压力,或者两步反应的第一反应器维持在 3 巴~ 10 巴的压力并且两步反应的第二反应器维持在大气压到 3 巴的压力。如果反应温度和反应压力不在上述范围内,则脂肪酸的反应速率和转化率降低或者可发生不利的副反应。在连续方法的情况下,可将溶解在醇中的金属催化剂与脂肪酸一起连续地加入反应器中。

[0029] 由于脂肪酸的使用酸催化剂或固体酸催化剂的常规酯化反应在低于 100℃ 的低温下进行并且该酯化反应期间产生的水不能从反应体系中除去,因此该酯化反应不能进行得

超越反应平衡。然而,本发明的酯化反应在 200 ~ 350℃ 的高温下进行。因此,酯化反应期间产生的水可以与过量的醇一起从反应体系中除去。因此,根据本发明的酯化反应进行得超越了反应平衡,使得脂肪酸的转化率是优异的,接近完全反应。具体地说,为了使用脂肪酸烷基酯作为生物柴油,脂肪酸烷基酯的总酸值 (mg KOH/g) 应该小于预定值。然而,如果残留有未反应的脂肪酸组分 (脂肪族部分的碳原子数为 14 ~ 24),则产生的脂肪酸烷基酯的总酸值 (mg KOH/g) 变高,并且该脂肪酸烷基酯不能满足生物柴油的质量标准。由于未反应的脂肪酸组分具有与脂肪酸甲酯类似的沸点,该未反应的脂肪酸组分非常难以通过蒸馏而分离。因此,应该通过完全的酯化反应来防止有未反应的脂肪酸组分。根据本发明的制备脂肪酸烷基酯的方法具有超过 99.7% 的脂肪酸到脂肪酸烷基酯的转化率,这满足生物柴油的总酸值质量标准。另一方面,利用使用酸催化剂或固体酸催化剂制备脂肪酸烷基酯的常规方法,难以将脂肪酸的转化率提高到超过 99.7%。而且,在本发明的制造脂肪酸烷基酯的方法中,不使用所述被使用的酸催化剂,并且耐受酸催化剂的昂贵生产设备是不必要的。

[0030] 在连续方法中,醇的引入量相对于脂肪酸的引入量为约 0.5 ~ 5 倍重量,优选 1 ~ 3 倍重量。优选地,将金属催化剂溶解在醇中,并且其以相对于脂肪酸的重量比为 30 ~ 200ppm (基于金属组分) 的量加入反应器中。总的反应过程的保留时间为 1 ~ 10 小时,优选 3 ~ 5 小时。如果醇的引入量偏离上述范围,则反应速率和反应收率可降低,并且这在经济上是不合乎需要的。在间歇方法中,最初将脂肪酸、醇和溶解在该醇中的金属催化剂引入到反应器中,其中醇的量相对于脂肪酸的量为 0.1 ~ 3 倍重量并且溶解在该醇中的金属催化剂的量相对于脂肪酸的重量比为 30 ~ 200ppm (基于金属组分)。当反应器的温度和压力达到预定温度和压力时,将用于引起主反应的醇引入到反应器中。在这种情况下,在总的反应时间期间引入的醇的总量相对于脂肪酸的量为约 0.5 ~ 5 倍重量,优选 1 ~ 3 倍重量。反应时间为 1 ~ 10 小时,优选 3 ~ 5 小时。而且,在连续方法或间歇方法的反应后期 (后半段),如果醇的引入量相对于醇的初始引入量提高 1 ~ 3 倍,优选 1.5 ~ 3 倍,则可进一步改善反应转化率。

[0031] 本发明的示例性酯化反应器包括其上安装搅拌器的连续搅拌罐反应器 (CSTR 型)、其中安装挡板以提供充足的保留时间的活塞流反应器 (PFR) 等。在优选的反应器中,在反应器中安装至少一个分隔壁以将该反应器的内部分隔为若干隔间 (隔室, compartment)。在优选的反应器中,反应物连续地溢流过该分隔壁以连续地输送到相邻的隔间,这提供了充足的保留时间。

[0032] 图 3 和图 4 显示可用作根据本发明制备脂肪酸烷基酯的装置的反应器的优选实施方式。如图 3 中所示,本发明的酯化反应器包括用于将全部脂肪酸的 80 ~ 90% 转化为脂肪酸烷基酯的第一反应器 30 和用于转化在第一反应器 30 中未转化为脂肪酸烷基酯的残留脂肪酸的第二反应器 40。将原料脂肪酸 1 和醇 2 引入到第一反应器 30 中用于第一反应。通过第一反应器 30 的下部取出第一反应的产物 4a,并且通过第一反应器 30 的上部取出气相的含有在第一反应中产生的水和在第一反应中未反应的过量的醇的混合物 3a。第二反应器 40 包括反应器主体 42 和至少一个分隔壁 46a、46b。分隔壁 46a、46b 将反应器 40 的内部划分为两个或更多个隔间 44a、44b、44c,其中分隔壁 46a、46b 的上部是开放的,使得反应物溢流过分隔壁 46a、46b。第二反应器 40 的划分的隔间 44a、44b、44c 可以在相同的平面上形成并且相邻的隔间 44a、44b、44c 可以经由分隔壁 46a、46b 的上部彼此液体可流动地连接。因

此,醇 2 和第一反应的产物 4a 被引入到第一隔间 44a 中,并且在第一隔间 44a 中充分反应。随着产物 4a 的引入量增加,产物 4a 越过第一分隔壁 44a 流到第二隔间 46b 中。在第二隔间 44b 中,产物 4a 再次与醇 2 反应并且然后越过第二分隔壁 46b 溢流到第三隔间 44c 中。在第三隔间 44c 中,该产物 4a 再次与醇 2 反应并且转化为粗制脂肪酸烷基酯 4。然后从第二反应器 40 中取出粗制脂肪酸烷基酯 4。此时,将含有醇和在反应期间产生的水的混合物 3a 经由第二反应器 40 的上部排出。另外,可在第一反应器 30 中和在第二反应器 40 的隔间 44a、44b、44c 中安装用于搅拌反应物的搅拌器 38、48。

[0033] 图 4 中所示的酯化反应器包括用于将全部脂肪酸的 80 ~ 90% 转化为脂肪酸烷基酯的第一反应器 30 和用于转化在第一反应器 30 中未转化为脂肪酸烷基酯的残留脂肪酸的第二反应器 50。第一反应器 30 具有与图 3 中所示相同的结构。第二反应器 50 包括反应器主体 52 和至少一个分隔壁 56a、56b。分隔壁 56a、56b 将第二反应器 50 的内部划分为两个或更多个隔间 54a、54b、54c。第二反应器 50 中的隔间 54a、54b、54c 以垂直堆 (stack) 的形式排列,并且分隔壁 56a、56b 形成隔间 54a、54b 的底板。即,第一隔间 54a 和位于第一隔间 54a 下面的第二隔间 54b 被第一分隔壁 56a 分开。导液道 (liquid guide path) 62 和导气道 (gas guide path) 64 安装在第一分隔壁 56a 上。导液道 62 和导气道 64 穿透第一分隔壁 56a。导液道 62 的一端定位在对应于位于第一隔间 56a 中的反应物的表面的高度处,并且导液道 62 的另一端定位在比位于第二隔间 54b 中的反应物的表面高的高度处。导气道 64 的一端定位在比位于第一隔间 54a 中的反应物的表面高的高度处,并且导气道 64 的另一端定位在比位于第二隔间 54b 中的反应物的表面高的高度处。导液道 62 和导气道 64 以上述方式安装在各个分隔壁 56a、56b 上。因此,竖直相邻的隔间 54a、54b、54c 经由安装在分隔壁 56a、56b 上的导液道 62 和导气道 64 彼此连通。结果,醇 2 和第一反应的产物 4a 被引入到第一隔间 54a 中,并且在第一隔间 54a 中充分反应。随着第一反应的产物 4a 的引入量增加,第一隔间 54a 的产物经由导液道 62 溢流到第二隔间 54b 中以与引入到第二隔间 54b 中的醇 2 反应,并且再经由安装在第二分隔壁 56b 上的导液道 62 溢流到第三隔间 54c 中。在第三隔间 54c 中,第二隔间 54b 的产物与醇 2 反应并且转化为粗制脂肪酸烷基酯 4。从第二反应器 50 中取出粗制脂肪酸烷基酯。此时,含有过量的醇和反应期间产生的水的混合物 3a 经由导气道 64 顺序移到上部隔间 54b、54a,并且最终通过第一隔间 54a 的上部从第二反应器 50 中排出。

[0034] 如上所述,在本发明中,全部脂肪酸的 80 ~ 90% 在第一反应器 30 中转化为脂肪酸烷基酯,并且残留的未转化的脂肪酸在第二反应器 40、50 中转化为脂肪酸烷基酯并且顺序通过第二反应器 40、50 的相邻隔间。因此,可延长脂肪酸的保留时间,并且可改善脂肪酸到脂肪酸烷基酯的转化率 (反应的转化率)。

[0035] 通过本发明的酯化反应获得的粗制脂肪酸烷基酯 4 的大部分为脂肪酸烷基酯。然而,为了使用本发明的脂肪酸烷基酯作为工业燃料或生物柴油,应从粗制脂肪酸烷基酯 4 中除去低分子量脂肪酸烷基酯、高分子量脂肪酸烷基酯、残余物等。特别是在脂肪酸甲酯的情况下,应除去脂肪族部分的碳原子数小于 14 或者大于 24 的脂肪酸烷基酯和其它低分子量杂质,以满足生物柴油的质量标准。因此,在本发明中,通过两步蒸馏法对粗制脂肪酸烷基酯 4 进行精制。参考图 1,在本发明的第一精制段 20 中,经由使蒸馏塔的下部的温度在 0.1 ~ 150 托、优选 0.1 ~ 40 托的真空条件下维持在 150 ~ 250℃、优选 180 ~ 220℃,通过

蒸馏塔的上部除去引入量（进料）的 1 ~ 10 重量%、优选 2 ~ 5 重量%。当通过蒸馏塔的上部除去的量小于进料的 1 重量%时，不能充分地除去具有低沸点的杂质。当通过蒸馏塔的上部除去的量超过进料的 10 重量%时，收率可降低。在这种情况下，通过蒸馏塔的上部除去的低沸点杂质的大部分为低分子量脂肪酸烷基酯。因此，除去的杂质可直接用作锅炉等的燃料而不进行额外的处理。在本发明的第二精制段 30 中，通过使蒸馏塔的下部的温度在 0.1 ~ 150 托、优选 0.1 ~ 40 托的真空条件下维持在 200 ~ 300℃、优选 220 ~ 280℃，使占引入进料的 1 ~ 25 重量%的杂质留在蒸馏塔的下部中以便除去，并且通过蒸馏塔的上部取出高纯度的精制脂肪酸烷基酯。除去的杂质（残余物）的量可以根据脂肪酸原料的组成而改变。然而，当残留在蒸馏塔下部的量小于进料的 1 重量%时，脂肪酸烷基酯的纯度可恶化。当残留在蒸馏塔下部的量大于进料的 25 重量%时，蒸馏收率可降低。这里，残留杂质中的大部分为脂肪族部分的碳原子数超过 24 的脂肪酸烷基酯。因此，残留杂质可用作用于锅炉等的燃料。此外，反应中使用的金属催化剂与所述残余物一起取出并且不使脂肪酸烷基酯的质量恶化。然后，与所述残余物一起取出的金属催化剂可被丢弃或者可通过燃烧后再循环而再利用。通过上述方法精制的脂肪酸烷基酯、特别是脂肪酸甲酯满足韩国和包括美国和欧洲的主要外国对生物柴油的所有质量标准。因此，本发明的脂肪酸烷基酯可直接用作生物柴油。

[0036] 另一方面，将在本发明的酯化反应期间产生的水与在酯化反应中未反应的过量的醇一起从反应段 10 中取出，并且将该混合物在醇回收段 40 分离。在分离之后，将水输送到废水处理工厂，并且将醇再循环到反应段 10 以再利用。醇回收段 40 包括蒸馏塔和为此的附属设备。根据醇的沸点控制醇回收段 40 的蒸馏塔的下部的温度以蒸馏醇。经蒸馏的和再再利用的醇可含有 0 ~ 10 重量%、特别是 0.001 ~ 10 重量%的水。如果醇中所含水量的量超过 10 重量%，则可降低反应段 10 中的酯化速率。而且，在使用甲醇的情况下，仅通过使用单个蒸馏塔就可以精制具有足够高纯度的甲醇并且可将其再循环到反应段 10。在使用具有至少 2 个碳原子的醇例如乙醇的情况下，从醇回收段 40 的蒸馏塔中取出醇 / 水共沸物并且使该醇 / 水共沸物经历脱水过程以除去水。然后，将除去了水的醇再循环到反应段 10。

[0037] 在下文中，提供优选的实施例以更好地理解本发明。然而，本发明不限于如下实施例。

[0038] 实施例 1 脂肪酸甲酯的制备（连续方法）

[0039] 使用图 3 中所示的反应器通过两步反应进行酯化反应。首先，将第一反应器控制为 300℃ 的温度和 3 巴的压力。将通过对天然 (crude) 棕榈油进行蒸馏获得的 1kg 脂肪酸馏出物和 1kg 含有 0.2g 醋酸钴的甲醇连续地引入到反应器中并且在第一反应器中的反应的保留时间为 1 小时。将第一反应器的反应物连续地引入到第二反应器中。然后，使第二反应器的温度维持为与第一反应器的温度相同，使压力降低到大气压，并且在第二反应器中的反应的保留时间为 1 小时。对于第二反应器中的反应，将 2kg 甲醇（第一进料量的两倍）等分为三份，并且将各等分的部分连续地引入到各隔间 44a、44b、44c 中。上述方法的向脂肪酸甲酯的转化率为 99.7%（总酸值：小于 0.4）。反应的总终止时间（总停留时间）降低至没有催化剂的情况下的反应时间的 50%。

[0040] 实施例 2 脂肪酸甲酯的制备（间歇方法）

[0041] 使用间歇反应器通过一步反应进行酯化反应。首先，将 1kg 脂肪酸馏出物和 0.5kg

含有 0.8g 钛酸四丁酯的甲醇引入到该反应器中。将该反应器控制为 300℃ 的温度和 3 巴的压力,并且进一步向反应器中加入 1kg 甲醇,使反应进行 1.5 小时。上述方法的向脂肪酸甲酯的转化率为 99.8%。完成反应的总时间为 1.5 小时,这相对于没有催化剂的反应时间降低了 50%。

[0042] 工业适用性

[0043] 根据本发明的制备脂肪酸烷基酯的方法可应用于工业规模以及小规模的生产装置。特别地,根据本发明制备的脂肪酸甲酯可以直接用作生物柴油而不进行额外的处理。

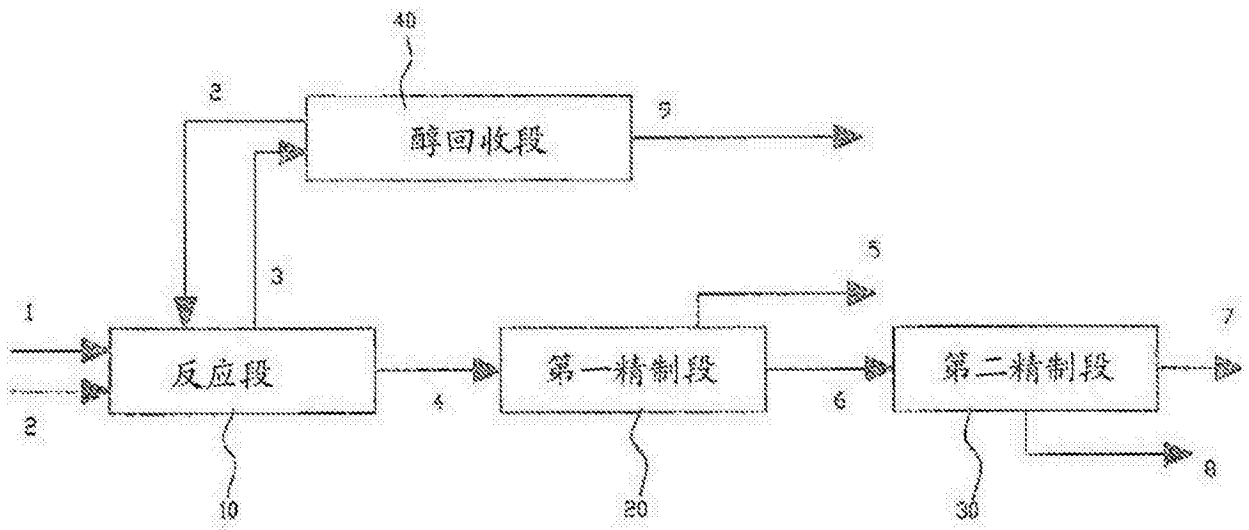


图 1

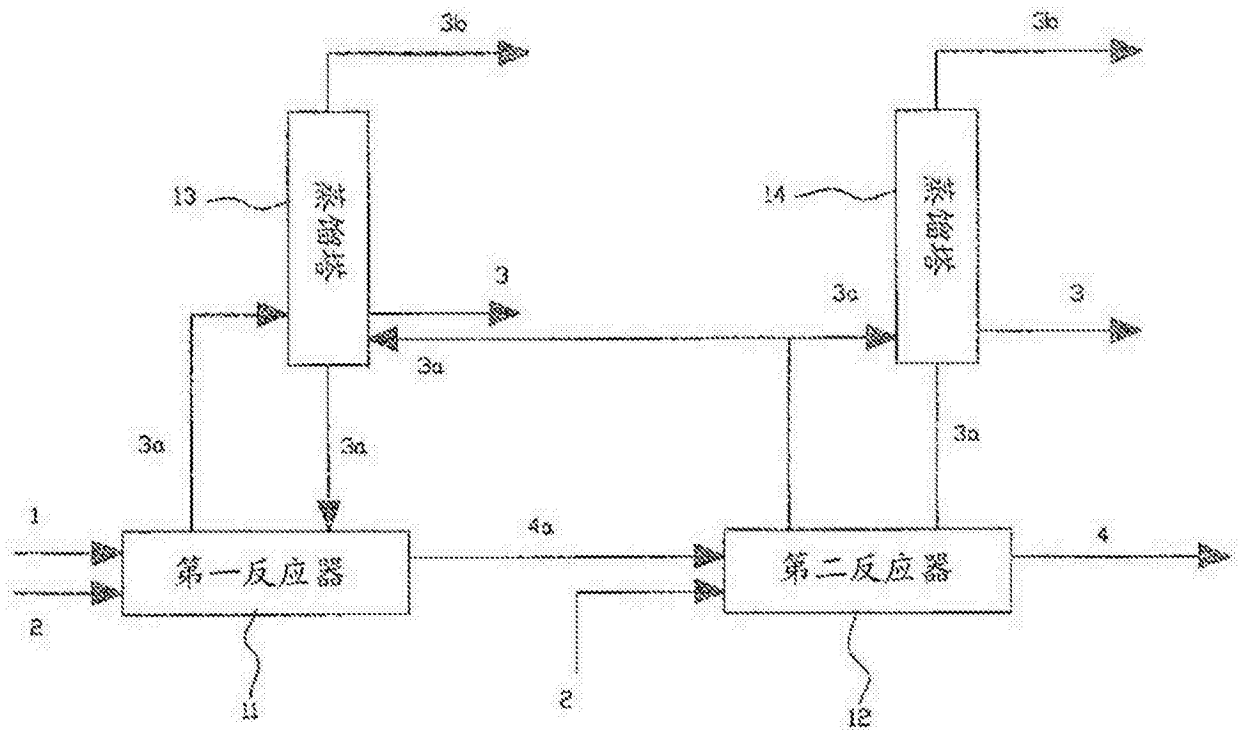


图 2

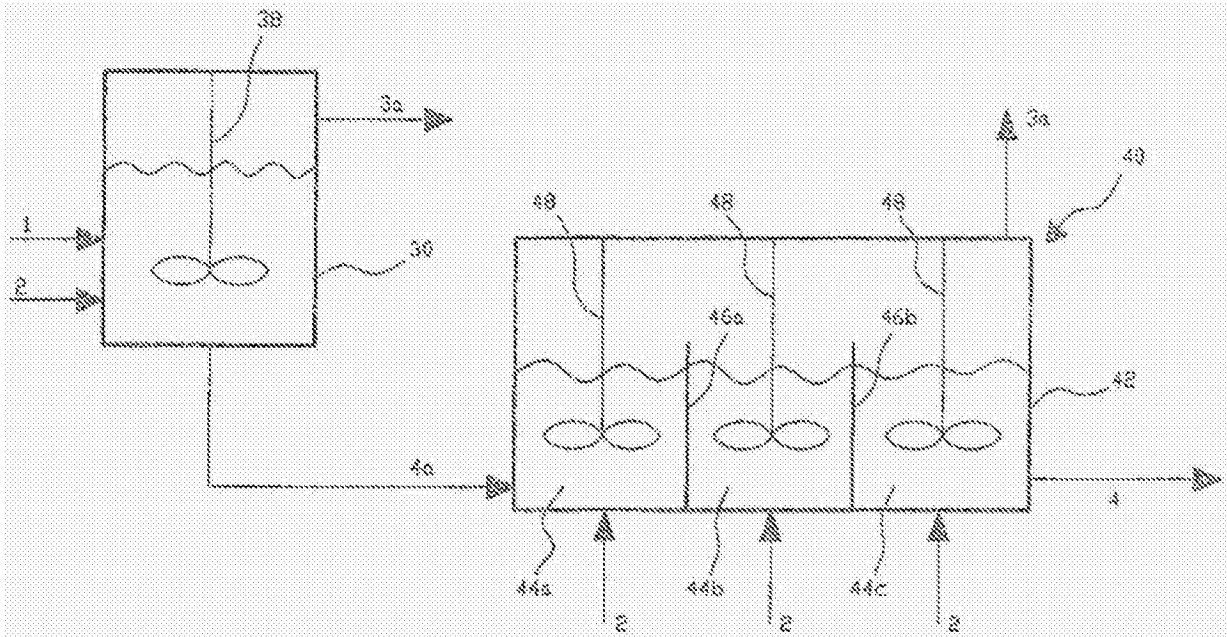


图 3

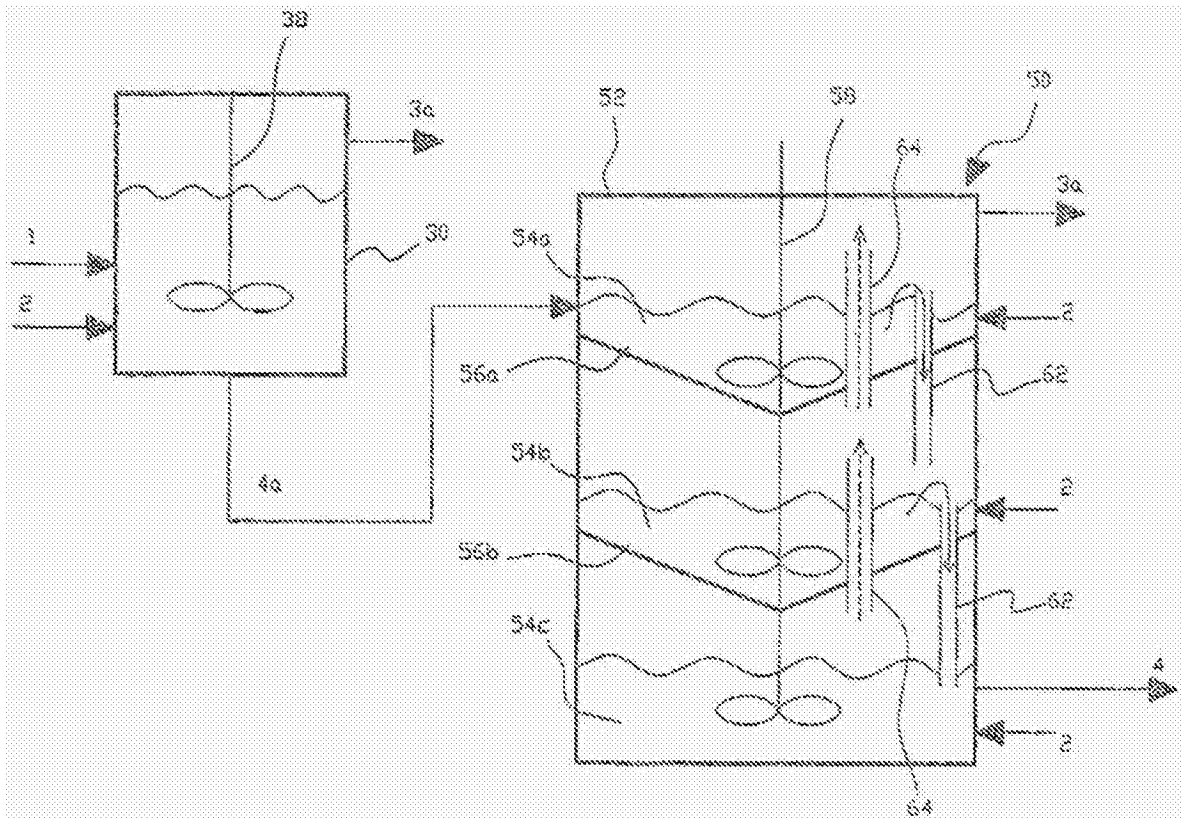


图 4