



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102557870 A

(43) 申请公布日 2012.07.11

(21) 申请号 201110421531.4

(22) 申请日 2011.12.15

(71) 申请人 北京金骄生物质化工有限公司

地址 102606 北京市大兴区采育镇经济开发
区政中路3号

(72) 发明人 颀二旺 张维

(74) 专利代理机构 北京元本知识产权代理事务
所 11308

代理人 秦力军

(51) Int. Cl.

C07C 31/08 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

C12P 7/54 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种利用醋酸和甲醇制备燃料乙醇的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用醋酸和甲醇制备燃料乙醇的方法,首先将醋酸与甲醇进行超临界酯化反应,制得醋酸甲酯;再将醋酸甲酯与氢气进行氢化反应,制得燃料乙醇。本发明采用超临界酯化反应,反应时间短,无需使用催化剂,酯化反应中醋酸的转化率高;采用铜锌铝-稀土复合催化剂进行氢化反应,与传统的铜锌铝催化剂相比,能够明显提高醋酸甲酯的转化率和乙醇的收率,氢化反应效率高。

1. 一种利用醋酸和甲醇制备燃料乙醇的方法,包括如下顺序进行的步骤:
 - 1) 将醋酸与甲醇进行超临界酯化反应,制得醋酸甲酯;
 - 2) 将醋酸甲酯与氢气进行氢化反应,制得燃料乙醇。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 1) 中所述醋酸和甲醇的摩尔比为 1 : 2-20,所述超临界酯化反应的温度为 220-350℃,反应绝对压力为 10-20MPa,反应时间为 1-3h。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 1) 中所述醋酸的制备方法包括如下顺序进行的步骤:
 - A) 将废弃生物质进行酸水解反应,制得水解液;
 - B) 利用乙酸菌对水解液进行厌氧发酵,制得醋酸混合液。
4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,步骤 A) 中利用稀硫酸对废弃生物质进行所述的酸水解反应,其中,稀硫酸的质量百分比浓度为 0.5-1%,废弃生物质与稀硫酸的重量配比为 1 : 2-4;酸水解反应温度为 120-150℃,反应的绝对压力为 0.2-0.6MPa,反应时间为 1-3 小时。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 2) 中在铜锌铝-稀土复合催化剂的作用下进行所述的氢化反应,其中铜锌铝-稀土复合催化剂与醋酸甲酯的重量配比为 1.0-1.5 : 100。
6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述铜锌铝-稀土复合催化剂包括铜锌铝催化剂和稀土复合催化剂,铜锌铝催化剂和稀土复合催化剂的重量配比为 8-10 : 1。
7. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述铜锌铝催化剂包括氧化铜、氧化锌和氧化铝,其中氧化铜的质量百分比含量为 50-70%,氧化锌的质量百分比含量为 20-30%,氧化铝质量百分比含量为 10-20%。
8. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述稀土复合催化剂包括氧化镧和氧化铈,其中镧元素与铈元素的摩尔比为 1-2 : 1。
9. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 2) 中所述的氢气与醋酸甲酯的摩尔比为 20-60 : 1,所述氢化反应的温度为 200-300℃,绝对压力为 2-5Mpa,反应时间为 0.5-2h。
10. 一种燃料乙醇,其特征是按照权利要求 1-9 任一所述的方法制备而成。

一种利用醋酸和甲醇制备燃料乙醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备乙醇的方法,特别涉及利用废弃生物质发酵制得的生物醋酸来制备燃料乙醇的方法。

背景技术

[0002] 乙醇又称酒精,是由 C、H、O 三种元素组成的有机化合物,在常温常压下是无色透明的液体,可与水以任何比例混合并产生热量,易挥发,易燃烧。燃料乙醇,一般是指体积浓度达到 99.5% 以上的无水乙醇,是燃烧清洁的高辛烷值燃料,是一种可再生能源,其燃烧所排放的 CO_2 和作为原料的生物源生长所消耗的 CO_2 ,在数量上基本持平,对减少大气污染及抑制温室效应意义重大。燃料乙醇可作为新的燃料替代品,直接作为液体燃料或者同汽油混合使用,可减少对不可再生能源——石油的依赖。此外,燃料乙醇对提高油品质量,发展化工和化纤(如聚酯纤维和苯系化工)等方面均具有重要的意义。

[0003] 乙醇在工业上通过两种方法制得,一是化学合成法,即使用石油、煤炭裂化所得到的乙烯经酸催化发生水合作用生成乙醇;二是由碳水化合物(即生物质原料)经微生物发酵生产乙醇。生产乙醇的生物质原料有三类,糖类生物质原料,包括甘蔗、甜高粱、甜菜等;淀粉类,包括玉米、小麦、甘薯、木薯等;纤维素类,包括秸秆、麻类、农作物壳皮、树枝、落叶、林业边角余料等。目前,我国近 90% 的乙醇由生物发酵法生产。

[0004] 公开号为 CN1283701 的中国发明专利申请公开了一种农作物秸秆生产乙醇工艺,该工艺方法是由将农作物秸秆粉碎经硫酸处理及石灰乳中和水解得糖液,所得糖液按常规乙醇发酵工艺加酵母发酵、蒸馏制得乙醇。公开号为 CN101168749 的中国发明专利申请公开了用甜高粱秸秆制取乙醇的方法:(1) 取甜高粱秸秆,去掉甜高粱秸秆的穗和根,得到净甜高粱秸秆;(2) 把净甜高粱秸秆用甘蔗榨汁机榨汁,得到甜高粱秸秆汁;(3) 把甜高粱秸秆汁放入发酵罐,在甜高粱秸秆汁内加入酒精酵母,酒精酵母的重量是甜高粱秸秆汁重量的 0.8%~1.2%,调节 pH 值为 4.5~4.7,得到接种液体料;(4) 把接种液体料在温度 30°C ~ 38°C 下发酵 50~56 个小时,得到发酵醪;(5) 把发酵醪在蒸馏塔里蒸馏,得到乙醇。本发明以甜高粱秸秆为原料,用先进的液态发酵工艺制乙醇,将甜高粱秸秆经压榨提取汁液,汁液液态发酵后,发酵醪经蒸馏可直接生产出乙醇。

[0005] 虽然利用生物质原料制备乙醇的方法繁多,但是目前大多采用传统的酵母发酵法和酶制剂法生产乙醇,生产过程中乙醇转化率低, CO_2 排放量大,能耗高,生产成本低。此外,还存在纤维素水解酶的系列开发、用于五碳糖发酵技术工程的菌株开发、木质纤维素预处理技术、纤维素乙醇成熟醪酒度等技术瓶颈。

[0006] 目前,已有研究公开了将醋酸酯化、氢化生成乙醇的新方法。如公开号为 CN101965324A 的中国发明专利公开了一种用于将甲醇转化为乙醇的方法,其包括在催化剂的存在下将甲醇和一氧化碳反应以制备乙酸甲酯和乙酸产物,然后将该乙酸与至少一种醇反应以制备选自乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丁酯的至少一种乙酸酯,再将该至少一种乙酸酯加氢制备乙醇。又如,公开号为 CN101941887A 的中国发明专利公开了一种一氧化碳与氢

气间接合成乙醇的方法,即采用 CO 与甲醇先经羰基化法合成醋酸,醋酸再与不同低碳醇酯化生成对应醋酸酯,最后醋酸酯催化加氢间接生成乙醇及其酯对应醇。

[0007] 尽管上述反应可以利用生物质合成的 CO 和 H₂ 来制备乙醇,但是在生物质的气化制备 CO 和 H₂ 的过程中会产生积炭堵塞、腐蚀管道等问题,气化效率低。此外,在生物质气化过程中常使用催化剂,然而各类催化剂均存在各种缺点,如天然矿石如白云石等会使焦油中多环芳烃类有机物增加,导致催化裂解后的焦油更加难以去除,碱金属对甲烷的重整性能较差,难以满足以生成富 H₂ 和 CO 合成气为目的的生物质气化工工艺,镍催化剂使用条件苛刻,价格昂贵等。

[0008] 公开号为 CN101532038A 的中国发明专利公开了一种利用植物秸秆制备燃料乙醇的方法,将植物秸秆酸水解制成的水解液进行厌氧发酵制得醋酸混合液,然后将醋酸混合液与甲醇在催化剂作用下进行酯化反应,制成混合酯,再将混合酯在第二催化剂作用下进行氢化反应制成燃料乙醇。此发明方法结合发酵法和化学法制备乙醇,以农业、林业的废弃物秸秆类生物质为原料,既节约生产成本又减少了环境污染,制备的燃料乙醇收率高,辛烷值高、燃烧性能好,燃烧排放污染物少,然而此发明制备方法的醋酸甲酯转化率低,乙醇的收率低。

发明内容

[0009] 本发明的首要目的是针对上述现有技术存在的问题提供一种利用醋酸和甲醇制备燃料乙醇的方法,本发明方法采用超临界酯化反应,醋酸转化率高,醋酸甲酯选择性高,此外本发明采用铜锌铝-稀土复合催化剂进行氢化反应,醋酸甲酯转化率高,乙醇收率高。

[0010] 为了达到上述目的,本发明一方面提供一种利用醋酸和甲醇制备燃料乙醇的方法,包括如下顺序进行的步骤:

[0011] 1) 将醋酸与甲醇进行超临界酯化反应,制得醋酸甲酯;

[0012] 2) 将醋酸甲酯与氢气进行氢化反应,制得燃料乙醇。

[0013] 其中,步骤 1) 中所述醋酸和甲醇的摩尔比为 1 : 2-20,所述超临界酯化反应的温度为 220-350℃,反应绝对压力为 10-20MPa,反应时间为 1-3h;在上述条件下,甲醇处理超临界状态,反应传质阻力小,反应物分散均匀,酯化反应条件温和,从而降低对反应设备的腐蚀。

[0014] 特别是,步骤 1) 中所述醋酸可以采用普通市售的醋酸,其中醋酸的质量百分含量 $\geq 99\%$;此外也可以采用利用乙酸菌发酵制备的醋酸。

[0015] 尤其是,步骤 1) 中所述醋酸的制备方法包括如下顺序进行的步骤:

[0016] A) 将废弃生物质进行酸水解反应,制得水解液;

[0017] B) 利用乙酸菌对水解液进行厌氧发酵,制得醋酸混合液。

[0018] 其中,步骤 A) 中利用稀硫酸对废弃生物质进行所述的酸水解反应,其中,稀硫酸的质量百分比浓度为 0.5-1%,废弃生物质与稀硫酸的重量配比为 1 : 2-4;酸水解反应温度为 120-150℃,反应的绝对压力为 0.2-0.6MPa,反应时间为 1-3 小时。

[0019] 特别是,所述水解液中含有的糖的质量百分比含量为 10-15%,采用的废弃生物质可以包括玉米芯、葵花壳、大豆秸秆、玉米秸秆等。

[0020] 其中,步骤 B) 中所述厌氧发酵的温度为 50±2℃,发酵时间为 48-60 小时;特别

是,还包括对醋酸混合液进行减压蒸馏,制得醋酸。

[0021] 其中,步骤 2) 中在铜锌铝-稀土复合催化剂的作用下进行所述的氢化反应,其中铜锌铝-稀土复合催化剂与醋酸甲酯的重量配比为 1.0-1.5 : 100。

[0022] 特别是,所述铜锌铝-稀土复合催化剂包括铜锌铝催化剂和稀土复合催化剂,铜锌铝催化剂和稀土复合催化剂的重量配比为 8-10 : 1。

[0023] 其中,所述铜锌铝催化剂包括氧化铜、氧化锌和氧化铝,其中氧化铜的质量百分比含量为 50-70%,氧化锌的质量百分比含量为 20-30%,氧化铝质量百分比含量为 10-20%;所述稀土复合催化剂包括氧化镧和氧化铈,其中镧元素与铈元素的摩尔比为 1-2 : 1。

[0024] 特别是,铜锌铝-稀土复合催化剂在使用前用氢气进行还原处理,其中还原处理的温度为 180-250℃,还原时间为 10-20 小时。

[0025] 其中,步骤 2) 中所述的氢气与醋酸甲酯的摩尔比为 20-60 : 1,所述氢化反应的温度为 200-300℃,绝对压力为 2-5Mpa,反应时间为 0.5-2h。

[0026] 本发明另一方面提供一种按照上述方法制备的燃料乙醇。

[0027] 本发明具有以下优点:

[0028] 1、本发明采用超临界条件进行酯化反应,反应前无需对醋酸和甲醇进行除水处理,反应传质阻力小,反应物质分散均匀,反应时间短,无需使用催化剂,酯化反应中醋酸的转化率达到 100%,醋酸甲酯的选择性达到 93-96%;

[0029] 2、本发明采用铜锌铝-稀土复合催化剂进行氢化反应,与传统的铜锌铝催化剂相比,能够明显提高醋酸甲酯的转化率和乙醇的收率,其中醋酸甲酯的转化率达到 94-96%,乙醇的收率达到 93-94%;而采用传统的铜锌铝催化剂在相同条件下进行氢化反应,醋酸甲酯的转化率仅为 86%,乙醇的收率仅为 80%。

[0030] 3、本发明制备工艺简单,操作方便,还可以利用废弃生物质发酵制备醋酸,节约生产成本,制备的燃料乙醇纯度高,乙醇的体积百分比含量 $\geq 99.5\%$,产品质量稳定。

附图说明

[0031] 图 1 为本发明利用醋酸和甲醇制备燃料乙醇的工艺流程图。

[0032] 具体实施方式

[0033] 实施例 1

[0034] 1、原料预处理

[0035] 将含水率为 25%的玉米秸秆,粉碎为 3~5cm 的秸秆碎段后备用;

[0036] 2、酸水解反应制得水解液

[0037] 将玉米秸秆碎段装入水解釜后,加入质量百分比浓度为 0.5%的稀硫酸溶液,其中,水解釜内壁喷涂搪瓷防腐材料,水解釜耐压 $\geq 1\text{Mpa}$,水解釜底部采用蒸汽加热装置进行加热;大豆秸秆碎段与稀硫酸溶液的重量份配比为 1 : 4,水解釜内玉米秸秆碎段和稀硫酸溶液混合后的体积为水解釜容积的 70%;

[0038] 关闭加料口盖,打开水解釜上部排气阀,开启水解釜底部的蒸汽加热装置进行加热,使釜内温度升高,釜内物料沸腾 10 分钟后,关闭上部排气阀,釜内温度、压力升高,并使釜内的绝对压力达到并保持为 0.6MPa,温度为 120℃,以釜内温度达到 120℃、绝对压力为 0.6MPa 时开始计算水解反应时间,水解反应 1 小时后,停止加热并同时打开水解釜底部的

排液阀,利用釜内压力将水解液压入蒸发罐;

[0039] 向压入蒸发罐的水解液中加入 Na_2CO_3 溶液,调节水解液的 pH 至为 7,中和水解液中的酸类物质,将中和后 pH 值为 7 的水解液进行蒸发浓缩,得到浓缩水解液,其中 Na_2CO_3 溶液的质量百分比浓度为 10%;浓缩水解液中含有的糖的质量百分含量为 10%;

[0040] 3、厌氧发酵制备醋酸混合液

[0041] 1) 菌种采集及筛分

[0042] 按照申请号为 200910082901.9 的中国发明专利公开的方法进行菌种的筛分及扩大培养,制得扩大培养菌种;

[0043] 2) 菌种活化培养

[0044] 在经过 100-120℃ 高温消毒的厌氧活化罐内加入浓缩水解液,玉米粉, KH_2PO_4 , 尿素和 Na_3PO_4 后,搅拌均匀,再加入质量百分比浓度为 10% 的醋酸溶液调节 pH 为 4-4.5,在 90-100℃ 下消毒 10-12 分钟,冷却制得菌种活化培养基,其中,菌种活化培养基中玉米粉的含量为 30-50g/L, KH_2PO_4 的含量为 2g/L,尿素的含量为 0.1g/L, Na_3PO_4 的含量为 1g/L,浓缩水解液的体积为厌氧活化罐容积的 60%;

[0045] 将步骤 1) 制备的扩大培养菌种搅匀后接种到上述装有菌种活化培养基的厌氧活化罐内进行厌氧活化培养,保持活化培养的温度为 $50 \pm 2^\circ\text{C}$,每 4-6 小时,搅动 2-3 分钟,搅拌速率为 30 转 / 分钟,并采样检测菌种活化培养液的 pH 值,用质量百分比浓度为 10% 的 NaOH 溶液调节菌种活化培养液的 pH 值,使保持为 4-4.5,活化培养 24 小时,获得活化菌种,其中每升菌种活化培养基中接种扩大培养菌种 200-300ml;

[0046] 3) 厌氧发酵

[0047] 将浓缩后的水解液冷却至 50℃ 后,送入厌氧发酵罐内,接种步骤 2) 制备的活化菌种进行厌氧发酵,得到发酵液,其中,厌氧发酵的温度为 $50 \pm 2^\circ\text{C}$,发酵时间为 48 小时,每隔 6-8 小时真空泵抽罐顶的 H_2 和 CO_2 的混合气体,循环翻动发酵液 3-5 分钟,接种的活化菌种与浓缩水解液的体积配比为 20 : 100,活化菌种与浓缩水解液的总体积为发酵罐容积的 80%,发酵液中醋酸的质量百分比浓度为 8%;

[0048] 4) 发酵液提纯

[0049] 将发酵液过滤后送入减压蒸馏塔,进行浓缩提纯,控制减压蒸馏塔的相对压力为 -0.07MPa,塔顶温度为 95℃,塔中部为 110-120℃,塔底部为 140-150℃,收集 110-120℃ 馏份,冷却至 $\leq 60^\circ\text{C}$ 后收贮,得到质量百分含量为 95% 的醋酸;

[0050] 4、超临界酯化反应

[0051] 将厌氧发酵制得的醋酸和甲醇通入超临界酯化反应器内,进行超临界酯化反应,制得酯化反应混合物,其中,醋酸和甲醇的摩尔比为 1 : 5,控制反应的温度 300℃,绝对压力为 10MPa,反应时间为 2h;

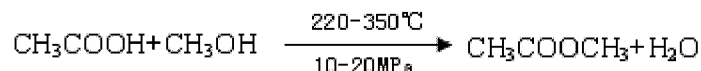
[0052] 酯化反应混合物中含有醋酸甲酯以及少量未反应的醋酸和甲醇,其中醋酸转化率为 100%,醋酸甲酯的选择性为 93.4%;

[0053] 将酯化反应混合物冷却至 $\leq 40^\circ\text{C}$ 后,送蒸馏塔进行分离,采用导热油进行加热,控制塔釜温度为 95-100℃,塔中上部的温度为 65-70℃,塔顶温度为 52-56℃,蒸馏塔内的相对压力为 -0.01Mpa,收集 65-70℃ 的馏分,经冷凝器冷凝并降温至 $\leq 35^\circ\text{C}$ 后,排入甲醇贮罐;收集 52-56℃ 的馏分,经冷凝器冷凝并降温至 $\leq 30^\circ\text{C}$ 后排入醋酸甲酯贮罐,得到质量百

分比含量为 98% 的醋酸甲酯；

[0054] 超临界酯化过程中发生反应的反应式如下：

[0055]



[0056] 5、氢化反应

[0057] 1) 制备铜锌铝 - 稀土复合催化剂

[0058] 将硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和尿素溶解于蒸馏水中, 制得铜锌铝混合溶液; 将铜锌铝混合溶液加入到高压釜中, 升温至 120°C , 待沉淀完全, 降温至 50°C , 沉淀老化 2h 后, 进行洗涤、抽滤, 于 120°C 进行干燥后, 在于 500°C 焙烧 3 小时, 制得铜锌铝催化剂, 其中硝酸铜、硝酸锌和硝酸铝之间的摩尔比为 7.5 : 3.7 : 1, 铜锌铝催化剂中氧化铜的质量百分比含量为 60%, 氧化锌的质量百分比含量为 30%, 氧化铝质量百分比含量为 10%;

[0059] 将硝酸镧 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于蒸馏水中, 制得稀土混合溶液; 将在 60°C 下将稀土混合溶液与 1mol/L 的碳酸钠溶液并流滴入装有蒸馏水的容器中, 形成滴定液; 调节混合稀土溶液和碳酸钠溶液的滴加速度以保持滴定液的 pH 值为 7-8; 滴定结束后, 将滴定液沉淀老化 2h, 然后进行洗涤、抽滤, 于 120°C 下进行干燥后, 在于 500°C 焙烧 3 小时, 制得稀土镧铈催化剂, 其中硝酸镧与硝酸铈的摩尔比为 1.5 : 1;

[0060] 将上述制备的铜锌铝催化剂和稀土镧铈催化剂机械混合均匀, 制得铜锌铝 - 稀土复合催化剂, 其中铜锌铝催化剂和稀土镧铈催化剂的重量配比为 8 : 1; 铜锌铝 - 稀土复合催化剂在使用前用氢气进行还原处理, 其中还原处理的温度为 180°C , 还原时间为 20 小时;

[0061] 2) 氢化反应

[0062] 将醋酸甲酯、铜锌铝 - 稀土复合催化剂混合均匀后从顶部送入氢化反应器中与氢气混合进行氢化反应, 得到氢化反应混合物, 其中, 催化剂与醋酸甲酯的质量比为 1.0 : 100, H_2 与醋酸甲酯的摩尔比为 40 : 1, 氢化反应的温度为 260°C , 绝对压力为 2.8MPa, 反应时间为 30min;

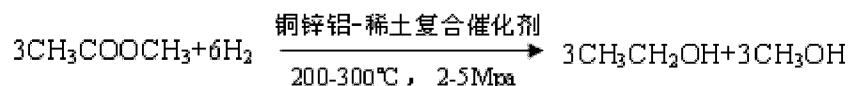
[0063] 氢化反应混合物中含有乙醇、甲醇及未反应的醋酸甲酯和氢气, 其中醋酸甲酯的转化率为 95%, 乙醇的收率为 93%;

[0064] 将氢化反应混合物经热交换器冷却至 $\leq 45^\circ\text{C}$ 后, 进入冷高分气液分离器, 通过高压静置抽提将氢气回收, 液体经过过滤去除复合催化剂, 制得醋酸甲酯粗品, 其中, 冷高分气液分离器内绝对压力为 3Mpa, 分离温度 $\leq 45^\circ\text{C}$;

[0065] 将醋酸甲酯粗品送入精馏塔进行分离, 以导热油进行加热, 控制塔釜的温度为 $80-85^\circ\text{C}$, 中部的温度为 $74-78^\circ\text{C}$, 相对压力为 -0.02Mpa, 顶部馏份为甲醇及少量未反应的醋酸甲酯, 中部 $74-78^\circ\text{C}$ 的馏份为乙醇, 乙醇经冷凝器冷凝后, 制得燃料乙醇, 燃料乙醇中乙醇的体积百分含量为 99.5%;

[0066] 氢化过程中发生反应的反应式如下：

[0067]



[0068] 制得的燃料乙醇的性能指标如表 1 所示。

[0069] 实施例 2

[0070] 1、原料预处理

[0071] 将含水率为 20% 的大豆秸秆, 粉碎为 3 ~ 5cm 的秸秆碎段后备用;

[0072] 2、酸水解反应制得水解液

[0073] 将玉米秸秆碎段装入水解釜后, 加入质量百分比浓度为 1% 的稀硫酸溶液, 其中, 水解釜内壁喷涂搪瓷防腐材料, 水解釜耐压 $\geq 1\text{Mpa}$, 水解釜底部采用蒸汽加热装置进行加热; 大豆秸秆碎段与稀硫酸溶液的重量份配比为 1 : 2, 水解釜内玉米秸秆碎段和稀硫酸溶液混合后的体积为水解釜容积的 70%;

[0074] 关闭加料口盖, 打开水解釜上部排气阀, 开启水解釜底部的蒸汽加热装置进行加热, 使釜内温度升高, 釜内物料沸腾 10 分钟后, 关闭上部排气阀, 釜内温度、压力升高, 并使釜内的绝对压力达到并保持为 0.2MPa, 温度为 150°C, 以釜内温度达到 150°C、绝对压力为 0.2MPa 时开始计算水解反应时间, 水解反应 3 小时后, 停止加热并同时打开水解釜底部的排液阀, 利用釜内压力将水解液压入蒸发罐;

[0075] 向压入蒸发罐的水解液中加入 Na_2CO_3 溶液, 调节水解液的 pH 至为 6, 中和水解液中的酸类物质, 将中和后 pH 值为 7 的水解液进行蒸发浓缩, 得到浓缩水解液, 其中 Na_2CO_3 溶液的质量百分比浓度为 10%; 浓缩水解液中含有的糖的质量百分含量为 15%;

[0076] 3、厌氧发酵制备醋酸混合液

[0077] 1) 菌种采集及筛分

[0078] 按照申请号为 200910082901.9 的中国发明专利公开的方法进行菌种的筛分及扩大培养, 制得扩大培养菌种;

[0079] 2) 菌种活化培养

[0080] 在经过 100-120°C 高温消毒的厌氧活化罐内加入浓缩水解液, 玉米粉, KH_2PO_4 , 尿素和 Na_3PO_4 后, 搅拌均匀, 再加入质量百分比浓度为 10% 的醋酸溶液调节 pH 为 4-4.5, 在 90-100°C 下消毒 10-12 分钟, 冷却制得菌种活化培养基, 其中, 菌种活化培养基中玉米粉的含量为 30-50g/L, KH_2PO_4 的含量为 2g/L, 尿素的含量为 0.1g/L, Na_3PO_4 的含量为 1g/L, 浓缩水解液的体积为厌氧活化罐容积的 60%;

[0081] 将步骤 1) 制备的扩大培养菌种搅匀后接种到上述装有菌种活化培养基的厌氧活化罐内进行厌氧活化培养, 保持活化培养的温度为 $50 \pm 2^\circ\text{C}$, 每 4-6 小时, 搅动 2-3 分钟, 搅拌速率为 30 转 / 分钟, 并采样检测菌种活化培养液的 pH 值, 用质量百分比浓度为 10% 的 NaOH 溶液调节菌种活化培养液的 pH 值, 使保持为 4-4.5, 活化培养 24 小时, 获得活化菌种, 其中每升菌种活化培养基中接种扩大培养菌种 200-300ml;

[0082] 3) 厌氧发酵

[0083] 将浓缩后的水解液冷却至 50°C 后, 送入厌氧发酵罐内, 接种步骤 2) 制备的活化菌种进行厌氧发酵, 得到发酵液, 其中, 厌氧发酵的温度为 $50 \pm 2^\circ\text{C}$, 发酵时间为 60 小时, 每隔 6-8 小时真空泵抽罐顶的 H_2 和 CO_2 的混合气体, 循环翻动发酵液 3-5 分钟, 接种的活化菌种与浓缩水解液的体积配比为 20 : 100, 活化菌种与浓缩水解液的总体积为发酵罐容积的 80%, 发酵液中醋酸的质量百分比浓度为 10%;

[0084] 4) 发酵液提纯

[0085] 将发酵液过滤后送入减压蒸馏塔, 进行浓缩提纯, 控制减压蒸馏塔相对压力

为 -0.07MPa ，塔顶温度为 95°C ，塔中部为 $110\text{--}120^\circ\text{C}$ ，塔底部为 $140\text{--}150^\circ\text{C}$ ，收集 $110\text{--}120^\circ\text{C}$ 馏份，冷却至 $\leq 60^\circ\text{C}$ 后收贮，得到质量百分含量为 97% 的醋酸；

[0086] 4、超临界酯化反应

[0087] 将厌氧发酵制得的醋酸和甲醇装入超临界酯化反应器内，进行超临界酯化反应，制得酯化反应混合物，其中，醋酸和甲醇的摩尔比为 $1 : 2$ ，控制反应的温度 350°C ，绝对压力为 20MPa ，反应时间为 3h ；

[0088] 酯化反应混合物中含有醋酸甲酯以及少量未反应的醋酸和甲醇，其中醋酸转化率为 100% ，醋酸甲酯的选择性为 95.2% ；

[0089] 将酯化反应混合物冷却至 $\leq 40^\circ\text{C}$ 后，送蒸馏塔进行分离，采用导热油进行加热，控制塔釜温度为 $95\text{--}100^\circ\text{C}$ ，塔中上部的温度为 $65\text{--}70^\circ\text{C}$ ，塔顶温度为 $52\text{--}56^\circ\text{C}$ ，蒸馏塔内的相对压力为 -0.01Mpa ，收集 $65\text{--}70^\circ\text{C}$ 的馏分，经冷凝器冷凝并降温至 $\leq 35^\circ\text{C}$ 后，排入甲醇贮罐；收集 $52\text{--}56^\circ\text{C}$ 的馏分，经冷凝器冷凝并降温至 $\leq 30^\circ\text{C}$ 后排入醋酸甲酯贮罐，得到质量百分比含量为 98% 的醋酸甲酯；

[0090] 5、氢化反应

[0091] 1) 制备铜锌铝 - 稀土复合催化剂

[0092] 将硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和尿素溶解于蒸馏水中，制得铜锌铝混合溶液；将铜锌铝混合溶液加入到高压釜中，升温至 120°C ，待沉淀完全，降温至 50°C ，沉淀老化 2h 后，进行洗涤、抽滤，于 120°C 进行干燥后，在于 500°C 焙烧 4 小时，制得铜锌铝催化剂，其中硝酸铜、硝酸锌和硝酸铝之间的摩尔比为 $8.2 : 2.5 : 1.5$ ，铜锌铝催化剂中氧化铜的质量百分比含量为 65% ，氧化锌的质量百分比含量为 20% ，氧化铝质量百分比含量为 15% ；

[0093] 将硝酸镧 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于蒸馏水中，制得稀土混合溶液；将在 60°C 下将稀土混合溶液与 1mol/L 的碳酸钠溶液并流滴入装有蒸馏水的容器中，形成滴定液；调节混合稀土溶液和碳酸钠溶液的滴加速度以保持滴定液的 pH 值为 $7\text{--}8$ ；滴定结束后，将滴定液沉淀老化 2h ，然后进行洗涤、抽滤，于 120°C 下进行干燥后，在于 500°C 焙烧 4 小时，制得稀土镧铈催化剂，其中硝酸镧与硝酸铈的摩尔比为 $2 : 1$ ；

[0094] 将上述制备的铜锌铝催化剂和稀土镧铈催化剂机械混合均匀，制得铜锌铝 - 稀土复合催化剂，其中铜锌铝催化剂和稀土镧铈催化剂的重量配比为 $10 : 1$ ；铜锌铝 - 稀土复合催化剂在使用前用氢气进行还原处理，其中还原处理的温度为 250°C ，还原时间为 15 小时；

[0095] 2) 氢化反应

[0096] 将醋酸甲酯、铜锌铝 - 稀土复合催化剂混合均匀后从顶部送入氢化反应器中与氢气混合进行氢化反应，得到氢化反应混合物，其中，催化剂与醋酸甲酯的质量比为 $1.5 : 100$ ， H_2 与醋酸甲酯的摩尔比为 $20 : 1$ ，氢化反应的温度为 300°C ，绝对压力为 4MPa ，反应时间为 1h ；

[0097] 氢化反应混合物中含有乙醇、甲醇及未反应的醋酸甲酯和氢气，其中醋酸甲酯的转化率为 94% ，乙醇的收率为 93% ；

[0098] 将氢化反应混合物经热交换器冷却至 $\leq 45^\circ\text{C}$ 后，进入冷高分气液分离器，通过高压静置抽提将氢气回收，液体经过过滤去除复合催化剂，制得醋酸甲酯粗品，其中，冷高分

气液分离器内绝对压力为 3Mpa, 分离温度 $\leq 45^{\circ}\text{C}$;

[0099] 将醋酸甲酯粗品送入精馏塔进行分离, 以导热油进行加热, 控制塔釜的温度为 $80\text{--}85^{\circ}\text{C}$, 中部的温度为 $74\text{--}78^{\circ}\text{C}$, 相对压力为 -0.02Mpa , 顶部馏份为甲醇及少量未反应的醋酸甲酯, 中部 $74\text{--}78^{\circ}\text{C}$ 的馏份为乙醇, 乙醇经冷凝器冷凝后, 制得燃料乙醇, 燃料乙醇中乙醇的体积百分含量为 99.7%;

[0100] 制得的燃料乙醇的性能指标如表 1 所示。

[0101] 实施例 3

[0102] 1、超临界酯化反应

[0103] 将普通市售的醋酸(质量百分比含量 $\geq 99\%$)和甲醇装入超临界酯化反应器内, 进行超临界酯化反应, 制得酯化反应混合物, 其中, 醋酸和甲醇的摩尔比为 1 : 20, 控制反应的温度 280°C , 绝对压力为 15MPa, 反应时间为 2.5h;

[0104] 酯化反应混合物中含有醋酸甲酯以及少量未反应的醋酸和甲醇, 其中醋酸转化率为 100%, 醋酸甲酯的选择性为 95%;

[0105] 将酯化反应混合物冷却至 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ 后, 送蒸馏塔进行分离, 采用导热油进行加热, 控制塔釜温度为 $95\text{--}100^{\circ}\text{C}$, 塔中上部的温度为 $65\text{--}70^{\circ}\text{C}$, 塔顶温度为 $52\text{--}56^{\circ}\text{C}$, 蒸馏塔内的相对压力为 -0.01Mpa , 收集 $65\text{--}70^{\circ}\text{C}$ 的馏分, 经冷凝器冷凝并降温至 $\leq 35^{\circ}\text{C}$ 后, 排入甲醇贮罐; 收集 $52\text{--}56^{\circ}\text{C}$ 的馏分, 经冷凝器冷凝并降温至 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ 后排入醋酸甲酯贮罐, 得到质量百分比含量为 98% 的醋酸甲酯;

[0106] 2、氢化反应

[0107] 1) 制备铜锌铝-稀土复合催化剂

[0108] 将硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和尿素溶解于蒸馏水中, 制得铜锌铝混合溶液; 将铜锌铝混合溶液加入到高压釜中, 升温至 120°C , 待沉淀完全, 降温至 50°C , 沉淀老化 2h 后, 进行洗涤、抽滤, 于 120°C 进行干燥后, 在于 500°C 焙烧 3 小时, 制得铜锌铝催化剂, 其中硝酸铜、硝酸锌和硝酸铝之间的摩尔比为 6.3 : 3.7 : 2, 铜锌铝催化剂中氧化铜的质量百分比含量为 70%, 氧化锌的质量百分比含量为 20%, 氧化铝质量百分比含量为 10%;

[0109] 将硝酸镧 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于蒸馏水中, 制得稀土混合溶液; 将在 60°C 下将稀土混合溶液与 1mol/L 的碳酸钠溶液并流滴入装有蒸馏水的容器中, 形成滴定液; 调节混合稀土溶液和碳酸钠溶液的滴加速度以保持滴定液的 pH 值为 7-8; 滴定结束后, 将滴定液沉淀老化 2h, 然后进行洗涤、抽滤, 于 120°C 下进行干燥后, 在于 500°C 焙烧 3 小时, 制得稀土镧铈催化剂, 其中硝酸镧与硝酸铈的摩尔比为 1.8 : 1;

[0110] 将上述制备的铜锌铝催化剂和稀土镧铈催化剂机械混合均匀后, 制得铜锌铝-稀土复合催化剂, 其中铜锌铝催化剂和稀土镧铈催化剂的重量配比为 8.5 : 1; 铜锌铝-稀土复合催化剂在使用前用氢气进行还原处理, 其中还原处理的温度为 200°C , 还原时间为 18 小时;

[0111] 2) 氢化反应

[0112] 将醋酸甲酯、铜锌铝-稀土复合催化剂混合均匀后从顶部送入氢化反应器中与氢气混合进行氢化反应, 得到氢化反应混合物, 其中, 催化剂与醋酸甲酯的质量比为 1.5 : 100, H_2 与醋酸甲酯的摩尔比为 60 : 1, 氢化反应的温度为 280°C , 绝对压力为 2MPa,

反应时间为 2h；

[0113] 氢化反应混合物中含有乙醇、甲醇及未反应的醋酸甲酯和氢气，其中醋酸甲酯的转化率为 95%，乙醇的收率为 93%；

[0114] 将氢化反应混合物经热交换器冷却至 $\leq 45^{\circ}\text{C}$ 后，进入冷高分气液分离器，通过高压静置抽提将氢气回收，液体经过过滤去除复合催化剂，制得醋酸甲酯粗品，其中，冷高分气液分离器内绝对压力为 3Mpa，分离温度 $\leq 45^{\circ}\text{C}$ ；

[0115] 将醋酸甲酯粗品送入精馏塔进行分离，以导热油进行加热，控制塔釜的温度为 $80\text{--}85^{\circ}\text{C}$ ，中部的温度为 $74\text{--}78^{\circ}\text{C}$ ，相对压力为 -0.02Mpa ，顶部馏份为甲醇及少量未反应的醋酸甲酯，中部 $74\text{--}78^{\circ}\text{C}$ 的馏份为乙醇，乙醇经冷凝器冷凝后，制得燃料乙醇，燃料乙醇中乙醇的体积百分含量为 99.6%；

[0116] 制得的燃料乙醇的性能指标如表 1 所示。

[0117] 实施例 4

[0118] 1、超临界酯化反应

[0119] 将普通市售的醋酸（质量百分比含量 $\geq 99\%$ ）和甲醇装入超临界酯化反应器内，进行超临界酯化反应，制得酯化反应混合物，其中，醋酸和甲醇的摩尔比为 1 : 10，控制反应的温度 220°C ，绝对压力为 15MPa，反应时间为 1h；

[0120] 酯化反应混合物中含有醋酸甲酯以及少量未反应的醋酸和甲醇，其中醋酸转化率为 100%，醋酸甲酯的选择性为 94.1%；

[0121] 将酯化反应混合物冷却至 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ 后，送蒸馏塔进行分离，采用导热油进行加热，控制塔釜温度为 $95\text{--}100^{\circ}\text{C}$ ，塔中上部的温度为 $65\text{--}70^{\circ}\text{C}$ ，塔顶温度为 $52\text{--}56^{\circ}\text{C}$ ，蒸馏塔内的相对压力为 -0.01Mpa ，收集 $65\text{--}70^{\circ}\text{C}$ 的馏分，经冷凝器冷凝并降温至 $\leq 35^{\circ}\text{C}$ 后，排入甲醇贮罐；收集 $52\text{--}56^{\circ}\text{C}$ 的馏分，经冷凝器冷凝并降温至 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ 后排入醋酸甲酯贮罐，得到质量百分比含量为 97% 的醋酸甲酯；

[0122] 2、氢化反应

[0123] 1) 制备铜锌铝 - 稀土复合催化剂

[0124] 将硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和尿素溶解于蒸馏水中，制得铜锌铝混合溶液；将铜锌铝混合溶液加入到高压釜中，升温至 120°C ，待沉淀完全，降温至 50°C ，沉淀老化 2h 后，进行洗涤、抽滤，于 120°C 进行干燥后，在于 500°C 焙烧 3 小时，制得铜锌铝催化剂，其中硝酸铜、硝酸锌和硝酸铝之间的摩尔比为 8.8 : 2.5 : 1，铜锌铝催化剂中氧化铜的质量百分比含量为 50%，氧化锌的质量百分比含量为 30%，氧化铝质量百分比含量为 20%；

[0125] 将硝酸镧 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于蒸馏水中，制得稀土混合溶液；将在 60°C 下将稀土混合溶液与 1mol/L 的碳酸钠溶液并流滴入装有蒸馏水的容器中，形成滴定液；调节混合稀土溶液和碳酸钠溶液的滴加速度以保持滴定液的 pH 值为 7-8；滴定结束后，将滴定液沉淀老化 2h，然后进行洗涤、抽滤，于 120°C 下进行干燥后，在于 500°C 焙烧 3 小时，制得稀土镧铈催化剂，其中硝酸镧与硝酸铈的摩尔比为 1 : 1；

[0126] 将上述制备的铜锌铝催化剂和稀土镧铈催化剂机械混合均匀，制得铜锌铝 - 稀土复合催化剂，其中铜锌铝催化剂和稀土镧铈催化剂的重量配比为 9 : 1；铜锌铝 - 稀土复合催化剂在使用前用氢气进行还原处理，其中还原处理的温度为 220°C ，还原时间为 10 小时；

[0127] 2) 氢化反应

[0128] 将醋酸甲酯、铜锌铝-稀土复合催化剂混合均匀后从顶部送入氢化反应器中与氢气混合进行氢化反应,得到氢化反应混合物,其中,催化剂与醋酸甲酯的质量比为 1.2 : 100, H_2 与醋酸甲酯的摩尔比为 50 : 1, 氢化反应的温度为 200℃, 绝对压力为 5MPa, 反应时间为 1.5h ;

[0129] 氢化反应混合物中含有乙醇、甲醇及未反应的醋酸甲酯和氢气,其中醋酸甲酯的转化率为 96%, 乙醇的收率为 94% ;

[0130] 将氢化反应混合物经热交换器冷却至 $\leq 45^\circ\text{C}$ 后, 进入冷高分气液分离器, 通过高压静置抽提将氢气回收, 液体经过过滤去除复合催化剂, 制得醋酸甲酯粗品, 其中, 冷高分气液分离器内绝对压力为 3Mpa, 分离温度 $\leq 45^\circ\text{C}$;

[0131] 将醋酸甲酯粗品送入精馏塔进行分离, 以导热油进行加热, 控制塔釜的温度为 80-85℃, 中部的温度为 74-78℃, 相对压力为 -0.02Mpa, 顶部馏份为甲醇及少量未反应的醋酸甲酯, 中部 74-78℃ 的馏份为乙醇, 乙醇经冷凝器冷凝后, 制得燃料乙醇, 燃料乙醇中乙醇的体积百分含量为 99.7% ;

[0132] 制得的燃料乙醇的性能指标如表 1 所示。

[0133] 对照例

[0134] 1、制备铜锌铝复合催化剂

[0135] 将硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和尿素溶解于蒸馏水中, 制得铜锌铝混合溶液; 将铜锌铝混合溶液加入到高压釜中, 升温至 120℃, 待沉淀完全, 降温至 50℃, 沉淀老化 2h 后, 进行洗涤、抽滤, 于 120℃ 进行干燥后, 再于 500℃ 焙烧 4 小时, 制得铜锌铝催化剂, 其中硝酸铜、硝酸锌和硝酸铝之间的摩尔比为 6.3 : 3.7 : 2, 铜锌铝催化剂中氧化铜的质量百分比含量为 70%, 氧化锌的质量百分比含量为 20%, 氧化铝质量百分比含量为 10% ;

[0136] 2、氢化反应

[0137] 将实施例 3 制备的醋酸甲酯与铜锌铝复合催化剂混合均匀后从顶部送入氢化反应器中与氢气混合进行氢化反应, 得到氢化反应混合物, 其中, 铜锌铝复合催化剂与醋酸甲酯的质量比为 1.5 : 100, 氢气与醋酸甲酯的摩尔比为 60 : 1, 氢化反应的温度为 280℃, 绝对压力为 2MPa, 反应时间为 2h ;

[0138] 氢化反应混合物中含有乙醇、甲醇及未反应的醋酸甲酯和氢气, 其中醋酸甲酯的转化率为 86%, 乙醇的收率为 80%。

[0139] 表 1 燃料乙醇的性能指标

[0140]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
外观	无色透明可燃液体			
密度 (20℃, kg/cm ³)	0.786	0.789	0.800	0.802
闪点 (闭口, °C)	13.2	13.0	13.5	13.4
甲醇含量 (%) (V/V)	0.04	0.03	0.04	0.03
异丙醇含量 (%) (V/V)	0.01	0.01	0.01	0.01
沸点量 (°C)	78.6	78.4	79.2	79.8
酸度 (以H ⁺ 计) mmol/100g	0.04	0.03	0.04	0.04
羟基化合物 (以CO计)	0.002	0.002	0.003	0.002
纯度 (以乙醇计, %) (V/V)	99.5	99.7	99.6	99.7
水分 (%) (V/V)	0.030	0.032	0.034	0.028

[0141] 表 1 结果表明：

[0142] 1、本发明制备的燃料乙醇纯度高，乙醇的体积百分比含量 $\geq 99.5\%$ ，产品质量稳定；

[0143] 2、本发明采用超临界酯化反应，反应传质阻力小，反应物质分散均匀，反应时间短，且无需使用催化剂，酯化反应中醋酸的转化率达到 100%，醋酸甲酯的选择性 $\geq 90\%$ ；

[0144] 3、本发明采用铜锌铝-稀土复合催化剂进行氢化反应，与传统的铜锌铝催化剂相比，能够明显提高醋酸甲酯的转化率和乙醇的收率，氢化反应效率高。

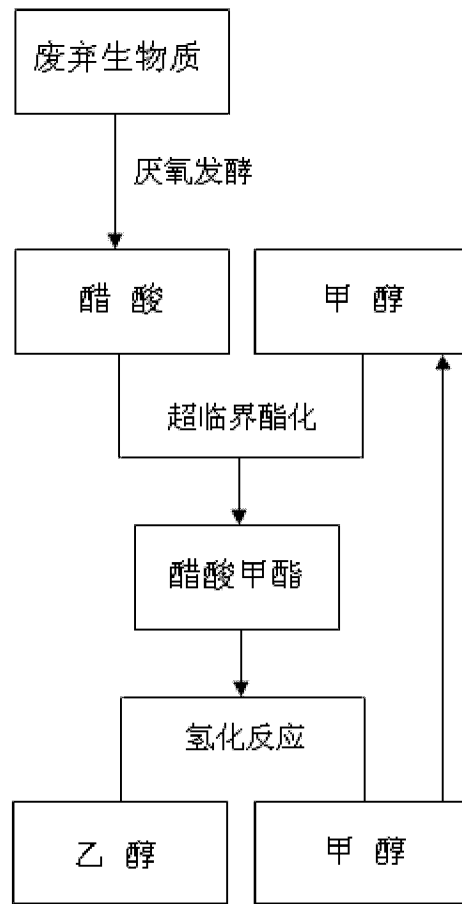


图 1