

文章编号:1674-2869(2010)03-0009-07

# 超临界法制备生物柴油工艺的能量利用与经济评价

陈萍,王存文<sup>\*</sup>,王为国,喻发全,唐正姣

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北武汉430074)

**摘要:**介绍了以大豆油为原料的,用超临界酯交换方法生产生物柴油的三种不同工艺.在醇油比40:1,大豆油转化率95%,酯交换反应温度300℃,反应压力15MPa的条件下,对10000t/a生产线进行了热量衡算与经济评价,将三种不同工艺(无闪蒸、冷却后闪蒸和不冷却直接闪蒸)进行了比较.在超临界甲醇法连续制备生物柴油时,与未引进闪蒸装置及不冷却直接闪蒸的工艺相比,采用冷却后闪蒸的工艺能耗最少,闪蒸装置甲醇回收率为88.7%,生产10000t生物柴油可节约10.7%的能量,此工艺在购置设备方面较其他两种工艺费用高,但综合成本仍是最低的.

**关键词:**生物柴油;CHEMCAD;闪蒸;热量衡算

中图分类号:TQ517.2 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.03.003

## 0 引言

超临界酯交换方法生产生物柴油因反应时间短,产物容易分离且过程绿色环保而受到众多研究者的关注,日本在这方面的研究最为突出,研究了反应工艺条件和反应过程中的影响因素,并对超临界甲醇法生产油菜籽油进行了动力学研究<sup>[1]</sup>.本课题组自2003年开始,先后在间歇反应釜,连续管式反应器和垂直单管扩大反应器中进行了大量超临界甲醇法制备生物柴油的基础研究<sup>[2,7]</sup>.但超临界甲醇法所需的温度和压力较高,除对生产设备的要求较高外,引起的热量消耗也很大.而生物柴油商业化的主要障碍就是其与石化柴油相比较高的成本. Van Kasteren等<sup>[8]</sup>对125000t/a、80000t/a及8000t/a三种规模的生产线的能耗进行了研究,认为在用生产出的生物柴油作为再沸器的燃料的条件下,质量分数为4%的生物柴油被用于提供甲醇回收所需的能量.

目前,生物柴油的高成本是它进行商业化推广的最大障碍,其成本大概是石化柴油原料的1.5倍.据报道<sup>[9]</sup>,生物柴油的成本高主要是由于精炼油脂的成本较高造成的,大约70%~95%的生物柴油产品成本是由于原材料(主要是植物油和动物脂)的价格的提高而产生的,而能量消耗亦占相当大的比例.超临界法对原料的要求不高,利用油

脂加工下脚料、废煎炸油等废弃油替代纯净油生产生物柴油是降低原料成本的一种有效途径.由于超临界法能耗比较大,主要反应需要的温度较高,如能合理地回收这一部分热量,可以有效地降低生产生物柴油的成本.在超临界甲醇法生产生物柴油的工艺中引进闪蒸回收装置可以有效地减少能耗,值得进一步研究和推广应用.因此,本实验对用超临界酯交换方法生产生物柴油的三种不同工艺进行了热量衡算与经济评价.

## 1 计算条件与工艺参数

### 1.1 计算条件

原料:大豆油:湖北中昌公司生产.

生物柴油产量:年产10000t,超临界甲醇法连续式生产.

### 1.2 工艺参数

工艺参数:醇油比40:1,大豆油转化率95%;酯交换反应温度300℃,反应压力15MPa.

### 1.3 其他假定

各设备内部的压降忽略不计;植物油中的水含量忽略不计;每年的工作时间为7200h.

## 2 基本物性数据的获取

CHEMCAD的数据库中甲醇和甘油等常见物质的物性数据已被收录,而大豆油和生物柴油

收稿日期:2009-11-17

基金项目:国家自然科学基金(20576105),湖北省自然科学基金重点项目(2008CDA024)和武汉市学科带头人计划项目(200851430490)

作者简介:陈萍(1983-),女,湖北赤壁人,硕士研究生,研究方向:生物质能源.

指导老师:王存文,教授,博士,博士生导师.研究方向:绿色及新能源化工.\*通信联系人

为多种组分的混合物,通过实验测定的物性数据较少,而常用软件的数据库中亦没有将其作为已知物质进行收录,为了对整个工艺进行物料和热量衡算,有必要对大豆油和生物柴油作为新物质进行定义.在本研究中,笔者对这两种物质的临界参数、正常沸点及偏心因子做了估算,且输入了密度、热容数据.

### 2.1 分子式

大豆油和生物柴油都是多组分混合物,且由于产地、原料等因素的不同,其组成并不恒定,为了便于研究,本实验将这两种物质分别虚拟为纯物质<sup>[10]</sup>.

大豆油的典型脂肪酸组成<sup>[10]</sup>如表 1 所示.

表 1 大豆油的典型脂肪酸组成

Table 1 Typical fatty acid composition of soybean oil

|                | 质量分<br>数/% | 相对分子<br>质量(M) | 摩尔分数<br>( $x_i$ ) | CH-CH<br>( $m_i$ ) | CH <sub>2</sub><br>( $n_i$ ) | CH=CH<br>( $m$ ) | CH <sub>2</sub><br>( $n$ ) |
|----------------|------------|---------------|-------------------|--------------------|------------------------------|------------------|----------------------------|
| 棕榈酸<br>(C16:1) | 0.105      | 254           | 0.115             | 3                  | 36                           | 0.344            | 4.131                      |
| 硬脂酸<br>(C18:0) | 0.03       | 284           | 0.029             | 0                  | 48                           | 0.000            | 1.407                      |
| 油酸<br>(C18:1)  | 0.231      | 282           | 0.227             | 3                  | 42                           | 0.682            | 9.550                      |
| 亚油酸<br>(C18:2) | 0.565      | 280           | 0.560             | 6                  | 36                           | 3.361            | 20.163                     |
| 亚麻酸<br>(C18:3) | 0.065      | 278           | 0.065             | 9                  | 30                           | 0.584            | 1.947                      |
| 花生酸<br>(C20:0) | 0.002      | 312           | 0.002             | 0                  | 54                           | 0.000            | 0.096                      |
| C20:1          | 0.002      | 310           | 0.002             | 3                  | 48                           | 0.005            | 0.086                      |
| 合计             | 1          |               | 1                 |                    |                              | 4.971            | 37.380                     |

注: $x_i$ 表示组成大豆油的各种脂肪酸甘油酯的摩尔分数, $n_i$ 和 $m_i$ 分别表示单三甘酯—CII<sub>3</sub>—和—CII—CII—基团的个数.

用 GC-EOS 将大豆油的分子式可表示为  $[(CH_2COO)_2](CH=CH)_m(CH_2)_n(CH_3)_3$

$$m = \sum_{i=1}^N m_i x_i \quad (1)$$

$$n = \sum_{i=1}^N n_i x_i \quad (2)$$

其中, $N$ 表示组成该植物油的脂肪酸种类.由式(1)和(2)可得:

$$m=5; n=37.$$

则大豆油的虚拟分子式为  $[(CH_2COO)_2](CH=CH)_5(CH_2)_{37}(CH_3)_3$ . 由大豆油甲酯组成的生物柴油虚拟分子式为  $CII_3(CII_2)_{12}(CII=CII)_2COOCII_3$ .

### 2.2 临界参数估算

大豆油为多种脂肪酸所形成的甘油三酸酯的混合物,其临界性质和偏心因子难以通过实验测定.唐正姣<sup>[11]</sup>等采用应用比较广泛的 Joback 法、

MXXC 和 C-G 法<sup>[12]</sup>三种基团贡献法对其进行了估算并进行比较,发现 C-G 法的估算结果最合理.故笔者也采用 C-G 法对大豆油和大豆油甲酯的临界参数进行估算,且用 Chen 方程<sup>[12]</sup>估算了偏心因子,C-G 法估算临界参数计算值与文献值<sup>[11]</sup>的平均误差 2%. 计算结果如表 2 所示.

表 2 大豆油和大豆油甲酯的临界参数及偏心因子估算值

| 物质    | $T_c/K$ | $P_c/MPa$ | $T_b/K$ | $\omega$ |
|-------|---------|-----------|---------|----------|
| 大豆油   | 955.6   | 0.33      | 530.0   | 0.417    |
| 大豆油甲酯 | 771.7   | 1.12      | 601.0   | 0.620    |

### 2.3 密度与热容

甲醇和甘油的密度与比热容等物性用 CHEMCAID 数据库,认为植物油的密度为  $922 \text{ kg/m}^3$  ( $15.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ),生物柴油的密度为  $880 \text{ kg/m}^3$  ( $15.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

笔者根据文献<sup>[13]</sup>拟合植物油在  $38 \sim 271 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内的比热容,结果如下:

$$C_p = 200 + 3.6209T + 2.5292 \times 10^{-3} T^2 \quad (3)$$

式中  $C_p$  的单位为  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{ }^\circ\text{C})$ .

武向红<sup>[14]</sup>等对生物柴油的比热容与温度的关系进行拟合得:

$$C_p = 2.448 + 0.01062T + 1.0308 \times 10^{-5} T^2 \quad (4)$$

式中  $C_p$  的单位为  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{ }^\circ\text{C})$ .

## 3 方案设计

为了比较这几种工艺的经济可行性,首先要进行过程模拟.现有的许多模拟软件拥有详尽的热力学板块、庞大的组分数据库及先进的计算技术,通过模拟可得到较为可靠的数据,为实际工业生产提供理论指导.本研究对如下三种不同工艺进行了热量衡算和经济评价:

I 未引进闪蒸装置,II 冷却后闪蒸,III 不冷却直接闪蒸.

### 3.1 工艺流程

本实验选择了以大豆油作为原料,在超临界甲醇法连续制备生物柴油的基础上引进甲醇闪蒸回收装置,对  $10\,000 \text{ t/a}$  生产线进行了模拟分析,并与无闪蒸装置的工艺进行了比较.无闪蒸装置时,超临界甲醇法连续制备生物柴油工艺流程示意框图如图 1.

引进甲醇闪蒸回收装置后,超临界甲醇法连续制备生物柴油工艺流程示意框图如图 2 所示.

### 3.2 物料平衡

生物柴油生产的物料平衡如图 3 所示.

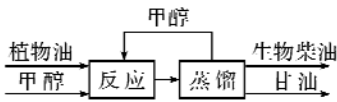


图 1 无闪蒸回收装置的工艺流程框图

Fig. 1 Process without the introduction of flash devices flow chart

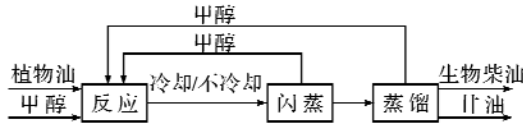


图 2 引进甲醇闪蒸装置的工艺流程框图

Fig. 2 Flash device introduced process flow chart

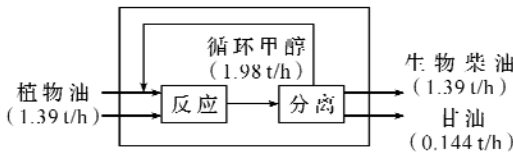


图 3 物料平衡框图

Fig. 3 Material balance sketch

### 3.3 CHEMCAD 生成的工艺流程图(PFD)及流 体性质

本实验对未引进闪蒸装置、冷却后闪蒸及不冷却直接闪蒸三种工艺进行了比较. 三种工艺均首先将豆油预热至 40 ℃ 以降低黏度并改善其流动性, 再与甲醇混合, 醇油比 40:1, 然后使物料在

反应器中进行超临界酯交换反应. 反应器采用分段式加热的管式反应器, 反应出口温度和压力在 300 ℃, 15 MPa.

3.3.1 未引进闪蒸装置的工艺 图 4 是未引进闪蒸装置的工艺流程图(PFD). 物料从反应器中出来后, 精馏以回收甲醇, 回收的甲醇回流至混合器与原料混合. 从蒸馏塔底部流出的物料经沉淀分离后得到甘油混合物和粗制生物柴油. K 值模型采用 NRTL<sup>[15]</sup> 模型, 甲醇回收率 92.7%. 对上述流程进行模拟, 主要设备的物料衡算结果如表 3 所示.

表 3 主要设备物料衡算结果及操作条件

Table 3 Material balance results and operation conditions of the main units

| 设备                         | 反应器(R-101) |          | 精馏塔(T-201) |          |
|----------------------------|------------|----------|------------|----------|
|                            | 进口(105)    | 出口(106)  | 进口(201)    | 出口(202)  |
| 温度/℃                       | 308.0      | 300.0    | 94.9       | 250.0    |
| 压强/MPa                     | 15.20      | 15.00    | 0.12       | 0.14     |
| 摩尔流率/(kmol/h)              | 68.27      | 68.27    | 61.79      | 6.48     |
| 质量流率/(kg/h)                | 3 578.21   | 3 597.21 | 1 981.08   | 1 616.13 |
| 液相体积流率/(m <sup>3</sup> /h) | 2.74       | 3.07     | 0.00       | 1.23     |
| 豆油质量分数                     | 0.404      | 0.020    | 0.000      | 0.045    |
| 甲醇质量分数                     | 0.596      | 0.551    | 0.999      | 0.002    |
| 甲酯质量分数                     | 0.000      | 0.388    | 0.001      | 0.864    |
| 甘油质量分数                     | 0.000      | 0.040    | 0.000      | 0.090    |

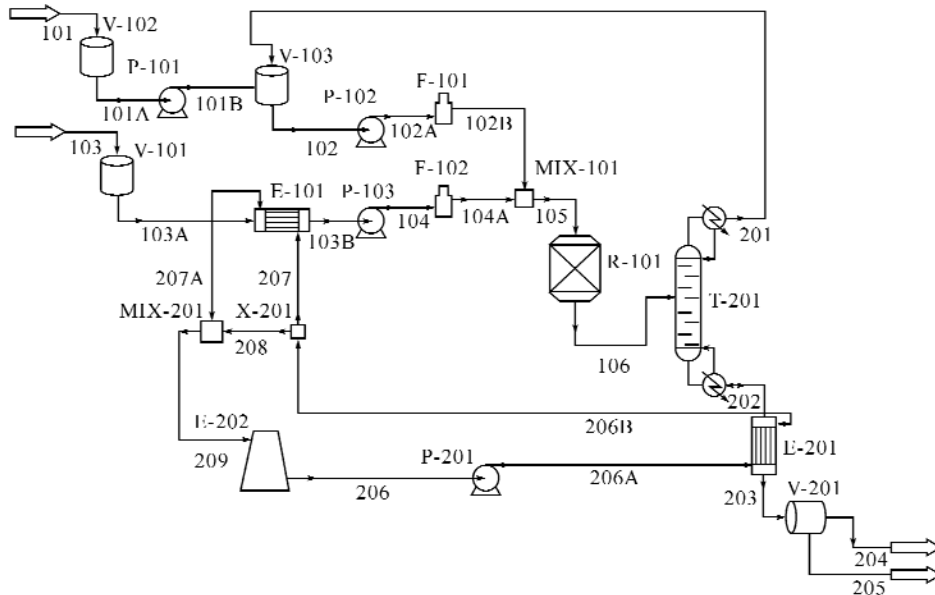


图 4 未引进闪蒸装置的工艺流程示意图

Fig. 4 Process without the introduction of flash devices flow diagram

注:R-101;反应器;T-201;精馏塔;V-101;原料油脂储罐;V-102;新鲜甲醇罐;V-103;回收甲醇储罐;V-201;产品储罐;P-101;甲醇泵;P-102;高压甲醇泵;P-103;高压油泵;P-201;水泵;E-101;及 E-201 换热器;E-202;冷水塔;F-101;甲醇预热器;F-102;原料油脂预热器;MIX-101 及 MIX-201;混合器;X-201;分流器.

3.3.2 冷却后闪蒸 图 5 是冷却后闪蒸工艺的流程示意图(PFD). 物料从反应器中出来后, 先冷却至 250 °C, 然后进行闪蒸, 随后精馏以回收甲醇, 回收的甲醇回流至混合器与原料混合. 从蒸馏塔底部流出的物料经沉淀分离后得到甘油混合物和粗制生物柴油.  $K$  值模型采用 NRTL, 闪蒸塔采用 PSRK<sup>[16]</sup> 模型. 闪蒸装置甲醇回收率为 88.7%, 整个工艺的甲醇回收率 92.7%. 对上述流程进行模拟, 主要设备的物料衡算结果如表 1 所示.

3.3.3 直接闪蒸 图 6 是冷却后闪蒸工艺的流程示意图(PFD). 物料从反应器中出来后, 直接进行闪蒸, 随后精馏以回收甲醇, 回收的甲醇回流至混合器与原料混合. 从蒸馏塔底部流出的物料经沉淀分离后得到甘油混合物和粗制生物柴油.  $K$  值模型采用 NRTL, 闪蒸塔采用 PSRK 模型. 闪蒸装置甲醇回收率为 79.1%, 整个工艺的甲醇回收率 92.8%. 对上述流程进行模拟, 主要设备的物料衡算结果如表 5 所示.

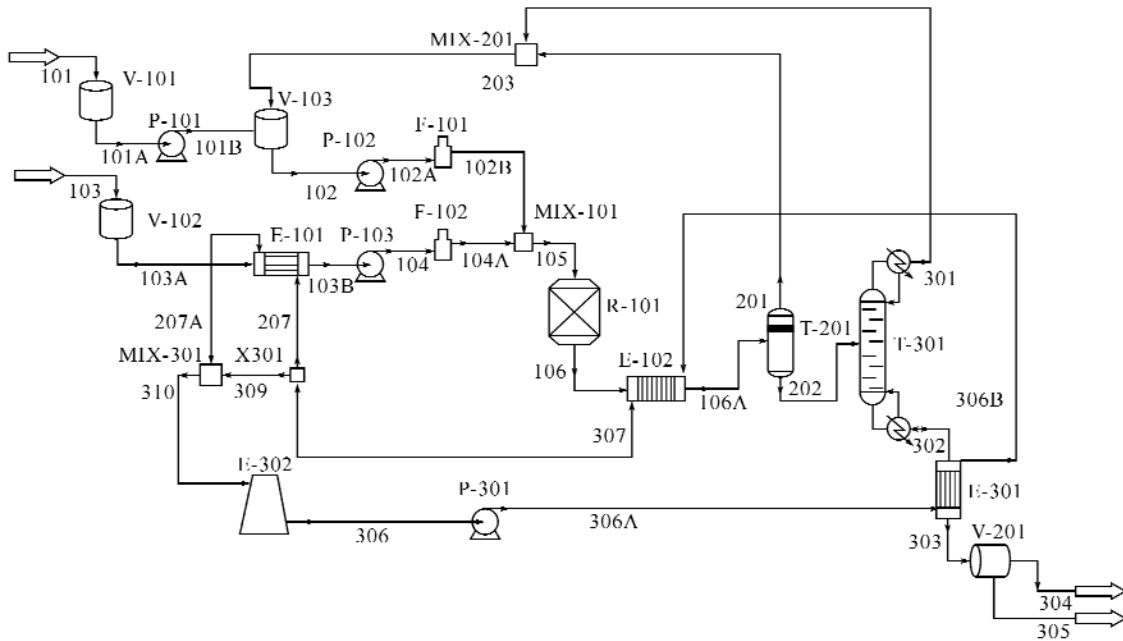


图 5 冷却后闪蒸工艺的流程示意图

Fig. 5 Flash process after product cooling flow diagram

注: R-101: 反应器; T-201: 闪蒸塔; T-301: 精馏塔; V-101: 原料油脂储罐; V-102: 新鲜甲醇罐; 罐 V-103: 回收甲醇罐; V-301: 产品储罐; P-101: 甲醇泵; P-102: 高压甲醇泵; P-103: 高压油泵; P-301: 水泵; E-101、E-201 及 E-301: 换热器; E-302: 冷水塔; F-101: 甲醇预热器; F-102: 原料油脂预热器; MIX-101、MIX-201 及 MIX-301: 混合器; X-301: 分流器.

表 4 主要设备物料衡算结果及操作条件

Table 4 Material balance results and operation conditions of the main units

| 设备                         | 反应器(R-101) |          | 闪蒸塔(T-201) |           |           | 精馏塔(T-301) |          |
|----------------------------|------------|----------|------------|-----------|-----------|------------|----------|
|                            | 进口(105)    | 出口(106)  | 进口(106A)   | 顶端出口(201) | 底端出口(202) | 进口(301)    | 出口(302)  |
| 温度/°C                      | 299.0      | 300.0    | 250.0      | 134.8     | 134.8     | 109.1      | 250.0    |
| 压强/MPa                     | 15.20      | 15.00    | 15.00      | 0.40      | 0.40      | 0.12       | 0.12     |
| 摩尔流率/(kmol/h)              | 68.32      | 68.32    | 68.32      | 59.40     | 8.91      | 2.64       | 6.28     |
| 质量流率/(kg/h)                | 3 592.81   | 3 611.81 | 3 611.81   | 1 932.11  | 1 679.70  | 84.73      | 1 594.96 |
| 液相体积流率/(m <sup>3</sup> /h) | 7.79       | 8.41     | 8.49       | 0.02      | 1.55      | 0.00       | 1.21     |
| 豆油质量分数                     | 0.402      | 0.020    | 0.020      | 0.000     | 0.043     | 0.000      | 0.045    |
| 甲醇质量分数                     | 0.594      | 0.549    | 0.549      | 0.980     | 0.053     | 0.997      | 0.002    |
| 甲酯质量分数                     | 0.004      | 0.391    | 0.391      | 0.008     | 0.832     | 0.002      | 0.876    |
| 甘油质量分数                     | 0.000      | 0.040    | 0.040      | 0.012     | 0.073     | 0.000      | 0.077    |

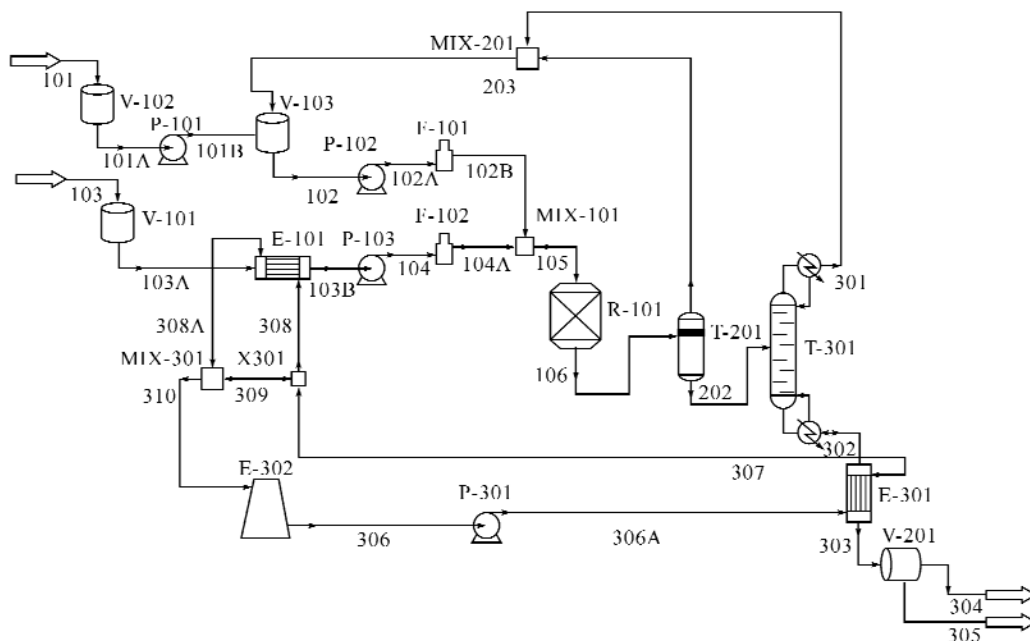


图 6 直接闪蒸工艺流程图示意图

Fig. 6 Flash process flow diagram

注:R 101:反应器;T 201:闪蒸塔;T 301:精馏塔;V 101:原料油脂储罐;V 102:新鲜甲醇罐;罐 V 103:回收甲醇储罐, V 301:产品储罐;P-101:甲醇泵;P-102:高压甲醇泵;P-103:高压油泵;P-301:水泵;E-101 及 E-301:换热器;E-302:冷水塔;F 101:甲醇预热器;F 102:原料油脂预热器;MIX 101、MIX 201 及 MIX 301:混合器;X 301 分流器。

表 5 主要设备物料衡算结果及操作条件

Table 5 Material balance results and operation conditions of the main units

| 设备                         | 反应器(R-101) |          | 闪蒸塔(T-201) |           | 精馏塔(T-301) |          |
|----------------------------|------------|----------|------------|-----------|------------|----------|
|                            | 进口(105)    | 出口(106)  | 顶端出口(201)  | 底端出口(202) | 进口(301)    | 出口(302)  |
| 温度/℃                       | 308.0      | 300.0    | 118.8      | 118.8     | 109.9      | 240.0    |
| 压强/MPa                     | 15.20      | 15.00    | 0.40       | 0.40      | 0.12       | 0.12     |
| 摩尔流率/(kmol/h)              | 68.27      | 68.27    | 52.76      | 15.51     | 9.07       | 6.43     |
| 质量流率/(kg/h)                | 3 578.21   | 3 597.21 | 1 697.99   | 1 899.23  | 291.38     | 1 607.85 |
| 液相体积流率/(m <sup>3</sup> /h) | 2.74       | 3.07     | 0.01       | 1.90      | 0.00       | 1.24     |
| 豆油质量分数                     | 0.404      | 0.020    | 0.000      | 0.038     | 0.000      | 0.045    |
| 甲醇质量分数                     | 0.596      | 0.551    | 0.995      | 0.154     | 0.997      | 0.002    |
| 甲酯质量分数                     | 0.000      | 0.388    | 0.004      | 0.732     | 0.002      | 0.865    |
| 甘油质量分数                     | 0.000      | 0.040    | 0.002      | 0.075     | 0.000      | 0.089    |

由模拟结果可知除工艺 II 中闪蒸得到的甲醇纯度为 98% 外其他两种工艺回收得到的甲醇纯度都高于 99%，闪蒸装置在不消耗能量的情况下，可以回收 80% 左右的甲醇，显然在节约能耗方面优于未经闪蒸的工艺。

### 3.1 反应器工艺参数

表 6 为反应器工艺参数表。

表 6 反应器工艺参数

Table 6 Reactor parameters

| 参数     | 单位      | 值     |
|--------|---------|-------|
| 反应温度   | ℃       | 300.0 |
| 反应压力   | MPa     | 15.0  |
| 转化率    |         | 0.950 |
| 计算的反应焓 | MJ/kmol | 24.9  |
| 醇油摩尔比  |         | 40:1  |

## 4 热量衡算

热量输入和输出选择 20 ℃ 为基准温度, K 值

模型采用 NRTL, 焓值模型用混焓模型, 即甲醇的焓值用汽化潜热计算, 甘油酯、甘油及生物柴油的焓值用 SRK<sup>[12]</sup> 方程计算。由于酯交换过程中具有一定的放热反应但在相关文献中缺少定量论述, 在实验室观察中放热现象亦不十分明显, 因此在热量衡算中反应热未作考虑。表 7 分别列出了三种工艺流程中主要设备所需的热量。

表 7 热量衡算结果

Table 7 Heat balance results

| 设备编号  | 名称                                    | 输入热量/kW |     |     | 输出热量/kW |     |     |
|-------|---------------------------------------|---------|-----|-----|---------|-----|-----|
|       |                                       | I       | II  | III | I       | II  | III |
| T-201 | 蒸馏塔<br>(再沸器)(再沸器)(再沸器)(冷凝器)(冷凝器)(冷凝器) | 123     | 56  | 128 | -29     | -12 | -23 |
| F 101 | 甲醇<br>预热器                             | 612     | 574 | 573 |         |     |     |
| F-102 | 油脂<br>预热器                             | 250     | 250 | 250 |         |     |     |
| 合计    |                                       | 985     | 880 | 951 | -29     | -12 | -23 |

由表 7 可知, 工艺 I 消耗的能量最高, 工艺 III

次之,而冷却后闪蒸的工艺能耗最低,较工艺 I 可节约 10.7%的热量。

## 5 经济评价

除了生产装置与工艺设计外,经济可行性也是装置评估中的重大因素。这样对生物柴油生产工艺评估的最好方式是从技术和经济性两方面的观点来看待的。

在当前的研究中,“经济评价”指的是固定资本成本,生产成本及生物柴油的综合成本。CHEMCAD 是用因子法<sup>[17]</sup>(亦称系数法)估算整个工艺生产装置的总投资。因子法以拟建装置(项目)的设备费为基础,根据已建成同类装置统计而得的建筑工程费、安装工程费、其他费用等占设备费的百分比为依据,计算出相应的建筑工程费、安装工程费、其他费用等,其费用的总和即为装置(项目)的投资。

就化工过程而言,假设设备出厂价格 E 为 100%,其安装材料、管道、混凝土、钢结构、仪表、电气、保温、涂料的费用占设备出厂价格 E 的某一百分比。各项安装材料费用所占百分比之和加上设备出厂价格 100%,称作安装因子,用设备出厂价格 E 乘以安装因子,就可得出安装费用。本实验通过软件对各工艺进行设备设计与选型,选用合适的材质,输入安装因子和当年的成本指数,即可估算出各设备的安装费用。综合各主要设备的安装费用即得出总的建设投资。经济评价过程中,反应器的材质选用 304 不锈钢,水泵选用不锈钢材质,其他设备采用碳钢。

简而言之,关于原料及劳动力的所有费用属于生产成本。本研究中,生产操作工人按照每 8 小时/班测算,一天可以生产 3 班,每班操作人员约 5~6 名,操作工工资为 30 000 元/年。综合成本包括生产成本及折旧费,生产成本包括原料及人工费,折旧费按照固定投资的 10%计算,如表 8 所示。

表 8 经济评价结果

Table 8 Economic evaluation results

|        | I          | II         | III        |
|--------|------------|------------|------------|
| 工艺类型   | 直接蒸馏       | 冷却后闪蒸      | 不冷却直接闪蒸    |
| 固定资本成本 | 1737 万元    | 1825 万元    | 1737 万元    |
| 生产成本   | 3698 万元    | 3661 万元    | 3685 万元    |
| 生物柴油的  | 3871 万元    | 3843 万元    | 3857 万元    |
| 综合成本   | (3871 元/吨) | (3843 元/吨) | (3857 元/吨) |

注:原料采用废煎炸油,价格按 3 000 元/吨计算。

## 6 结 语

a. 本实验比较了以大豆油为原料的,用超临界酯交换方法生产生物柴油的三种不同工艺,在醇油

比 10:1,大豆油转化率 95%;酯交换反应温度 300 ℃,反应压力 15 MPa 的条件下,对于未引进闪蒸装置、冷却后闪蒸及不冷却直接闪蒸三种工艺,对 10 000 t/a 生产线进行了热量衡算与经济评价。

b. 计算结果表明,在超临界甲醇法制备生物柴油时,比较本实验描述的三种工艺,采用冷却后闪蒸的工艺能耗最少,闪蒸装置甲醇回收率为 88.7%,生产 10 000 t 生物柴油可节约 10.7%的能量,此工艺在购置设备方面较其他两种工艺费用高,但综合成本仍是最低的。

### 参考文献:

- [1] 郑州天空能源科技有限公司. 生物柴油生产装置设计手册[M]. 郑州:中国生物柴油网,2006:40-58.
- [2] 肖建华,王存文,吴元欣,等. 生物柴油的超临界制备工艺研究[J]. 中国油脂,2005,30(12):57-60
- [3] 陈文,王存文,王为国,等. 菜籽油与超临界甲醇原位-酯交换反应制备生物柴油[J]. 应用化学,2006,23(12):1332-1335
- [4] Wang Cun Wen, Zhou Jun Feng, Chen Wen, et al. Effect of weak acid catalysts on trans-esterification of soybean oil in supercritical methanol [J]. Energy & Fuels, 2008, 22, 3479-3483.
- [5] Chen Wen, Wang Cun Wen, Ying Wei Yong. Continuous production of biodiesel via supercritical and trans-esterification in tubular reactor. Part 1: the thermophysical and transitive properties of supercritical methanol [J]. Energy & Fuels, 2009, 23:526-532.
- [6] 赵安民,王存文,汪铁林,等. 甲醇-大豆油二组分物系临界参数的计算及其运用[J]. 石油化工,2008,37(12):289-1293.
- [7] 汪铁林,王存文,赵安民,等. 超临界连续化制备生物柴油单管扩大实验研究[J]. 现代化工,2008,28(12):71-75.
- [8] Kastercen J M N V, Nisworo A P. A process model to estimate the cost[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 28(5):442-458.
- [9] Zhang Yi. Design and economic assessment of biodiesel production from waste cooking oil [D]. Ottawa: University of Ottawa, 2002.
- [10] Susana E, Tiziana F, Susana B, et al. Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model[J]. Supercritical Fluids, 2002, 23:91-102.
- [11] 唐正姣,王存文,王为国,等. 近临界状态下甲醇-大豆油液液相平衡数据的测定与关联[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(11):11-14.
- [12] 董新法. 物性估算原理及计算机计算[M]. 北京:化

- 学工业出版社,2007:140-237.
- [13] 陈洁. 油脂化学[M]. 北京:化学工业出版社,2004:45-49.
- [14] 武向红,郑丹星,何信菊,等. 微量热法测定生物柴油和菜籽油的比热容[J]. 工程热物理学报,2007,28(5):737-740.
- [15] Sheng Zheng. Biodiesel production from waste frying oil: conversion monitoring and modeling [D]. Ottawa: University of Ottawa, 2003.
- [16] Horstmann S, Fischer K, Gmehling J. PRSRK group contribution equation of state: revision and extension III [J]. Fluid Phase Equilibria, 2000, 167: 173-186.
- [17] 江浩,李铭. ASPEN PLUS 成本估算与经济评价系统及其应用[J]. 油气田地面工程, 1995, 14(1): 55-57.

## Energy utilization and economic evaluation of 10 000 t/a biodiesel production processes via supercritical method

CHEN Ping, WANG Cun-wen, WANG Wei-guo, YU Fa-quan, TANG Zheng-jiao

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,  
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Three different production processes of bio-diesel via supercritical transesterification from soybean oil were introduced. While the methanol oil molar ratio was 40 : 1, biodiesel yield was 95%, transesterification reaction temperature was 300 °C, and reaction pressure was 15 MPa, a heat balance and economic evaluation of 10 000 t/a plant processes for biodiesel has been studied for three different processes (process without flash device, flash process after product cooling and flash process without pre cooling). For supercritical transesterification processes for biodiesel continuous production from methanol, compared with the processes without flash device or with flash process without pre-cooling, the flash process after product cooling had the lowest energy consumption, with a 88.7% methanol recovery rate for the flash device. Despite this process had the highest cost with the greatest number of equipment pieces than the other two processes, its overall costs was still the lowest.

**Key words:** bio-diesel; CHEMCAD; flash; heat balance

本文编辑:张瑞



(上接第8页)

## Synthesis of bisphenol-a polycarbonate by solid state polycondensation

JI Jun, GUO Kun, DING Yi-gang, DING Xiao-juan, YUE Wu-yang

(Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** High molecular weight bisphenol A polycarbonate was respectively synthesized by solid state polycondensation with amorphous and crystalline bisphenol-A polycarbonate pre-polymer, and the products were characterized by GPC, FT-IR SEM and DSC. The influences of such operating parameters as polycondensation time, polycondensation temperature, the flow of N<sub>2</sub> sweeping on the molecular weight (M<sub>n</sub>) of the product were investigated. According to the experiment results, the molecular weight (M<sub>n</sub>) of polycondensate is  $1.17 \times 10^5$  and P<sub>d</sub> is 1.37 under synthesis condition: 220 °C, 9 h, and N<sub>2</sub> flow is 1.5 L/min.

**Key words:** bisphenol-A polycarbonate; solid state polycondensation; M<sub>n</sub>

本文编辑:张瑞