

应用实践

脂肪酸甲酯精馏工艺实践

薛忠超¹, 刘永强¹, 汪学德²

(1. 郑州四维粮油工程技术有限公司, 郑州 450001; 2. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:介绍了混合脂肪酸甲酯(生物柴油)的多塔连续精馏分离工艺,并阐述了对原料的要求、工艺要点和设备选型要点。生产要求原料中甲醇含量 $<0.1\%$ (以原料质量计)、甘油含量 $<0.1\%$ (以原料质量计),皂含量 $<0.3\%$ (以原料质量计)。为保证精馏的稳定性和高效,需要配置两个较大容积的原料储罐,每个储罐储存2~4 d,精馏绝对压力300~500 Pa,精馏温度不超过250℃。最终获得的C16脂肪酸甲酯纯度达90%以上、C18脂肪酸甲酯纯度达99%以上,甲酯得率约为85%,四塔生物柴油得率约7%,植物沥青得率约7%。

关键词:脂肪酸甲酯;真空;精馏

中图分类号:TQ51;TQ028

文献标识码:B

文章编号:1003-7969(2018)04-0154-03

脂肪酸甲酯是由植物油、动物油、废弃油脂或微生物油脂与甲醇通过化学反应形成的。C14~C20脂肪酸甲酯为生物柴油的基本成分,可作石化柴油的替代品。

脂肪酸甲酯具有可再生性和生物降解性,不仅可作为生物柴油,还可用于生产工业溶剂、表面活性剂、润滑剂、增塑剂和粘结剂等可生物降解且具有高附加值的精细化工产品^[1]。其中:C16脂肪酸甲酯碘值低,有利于进行氯代反应,是生产氯代甲酯生物增塑剂的环保原料,同时也是生产生物石蜡的最佳原料;油酸甲酯碘值高,有利于生产闪点高、热减量少、增塑效果好的高品质生物增塑剂、生物钻井液以及其他高档绿色表面活性剂等环保化工产品。对脂肪酸甲酯进行精制分离对推进我国生物柴油、环保型表面活性剂、绿色环保新材料行业的发展具有重要意义。

近年来脂肪酸甲酯精制分离的研究越来越多,但大多局限于实验室。本文结合脂肪酸甲酯精馏装置安装和调试过程中涉及的问题,提出一些意见和见解,以推进脂肪酸甲酯精馏分离技术的发展。

1 脂肪酸甲酯精馏工艺流程(见图1)

如图1所示,粗甲酯储罐中粗甲酯经C16精馏塔塔顶换热器换热后升温至150℃,经预加热器加热至170℃进入脱轻塔,通过再沸器进一步加热至温

度180~190℃,控制塔顶绝对压力300~500 Pa,温度120~130℃,采出C14及以下脂肪酸甲酯等轻组分,塔釜物料输送至C16精馏塔。通过再沸器升温至210~220℃,塔顶绝对压力300~500 Pa,温度150~160℃,采出C16脂肪酸甲酯,塔釜物料输送至C18精馏塔。来自C16精馏塔的物料经过再沸器加热至220~230℃,控制塔顶绝对压力300~500 Pa,温度160~170℃,塔顶采出料为C18脂肪酸甲酯,塔釜物料输送至熬脚塔。来自C18精馏塔的物料通过再沸器加热至240~250℃,控制塔顶绝对压力300~500 Pa,温度180~190℃,塔顶采出料为四塔生物柴油,塔釜物料为植物沥青,通过出料泵输送到植物沥青储罐。

2 原料要求

甘油在300 Pa的绝对压力下加热到180℃左右后会形成三聚甘油,三聚甘油容易结焦影响填料传质、传热效果,要求原料粗甲酯中的甘油分离彻底,甘油含量 $<0.1\%$ (以原料质量计)。

甲醇气体在300 Pa的绝对压力下无法被冷却水冷凝下来,造成进入罗茨真空机组的不凝气过多,水环真空泵抽气速率不够时,会造成罗茨泵排气口压差过大,进而罗茨泵溢流阀不停启闭形成异响,还会造成罗茨泵过载急停。为避免此种情况发生,需要控制原料粗甲酯中的甲醇含量 $<0.1\%$ (以原料质量计)。同时需要在罗茨真空机组进口之前安装气液分离装置,防止真空机组气量过高,影响真空效果。

在碱催化酯交换反应或者甲酯脱酸过程中会形

收稿日期:2017-12-07

作者简介:薛忠超(1978),男,助理工程师,主要从事粮油加工设计方面的工作(E-mail)tiandiren2004@163.com。

成皂。皂在整个体系中起到乳化剂的作用,特别是高温、搅动情况下会迅速泛起泡沫,严重的情况下可引起塔内的液泛,严重时导致装置停车。皂的存在

容易引起填料结垢,影响甲酯精馏效果,进而影响产品的品质。为保证精馏系统产品质量,需要控制原料粗甲酯中的皂含量 $< 0.3\%$ (以原料质量计)。

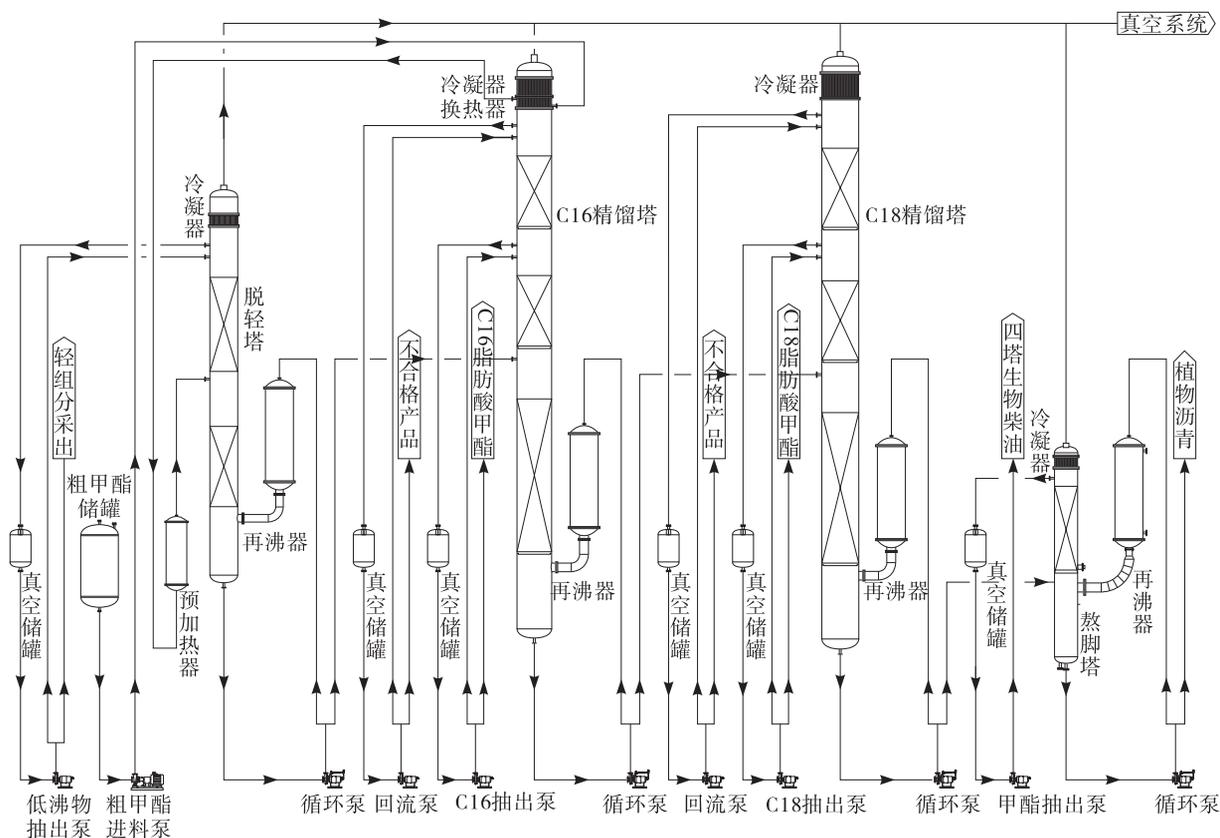


图1 脂肪酸甲酯多塔精馏工艺流程

3 工艺要点

为保证整个精馏系统的稳定性,防止精馏系统进料的组分不停变化影响精馏平衡。要求设置两个较大容积的原料储罐,以交替使用。考虑到脂肪酸甲酯储存过程中吸水返酸,每个储罐储存 2~4 d。

由于粗甲酯中饱和脂肪酸甲酯熔点高、不饱和脂肪酸甲酯熔点低,在低温时易析出蜡晶,逐渐聚结成三维网络结构,将液态甲酯包裹、吸附于其中,使得甲酯整体上失去流动性^[2],故整个精馏工段的甲酯物料管道需要伴热、保温,同时设置放空管道,防止甲酯在管道中结晶凝固,堵塞整个工艺管线。

在常压下, C12 以上脂肪酸甲酯的沸点都在 250℃ 以上,但是高温下脂肪酸甲酯稳定性较差,塔釜热分解和热聚合等副反应增加,大大影响馏出脂肪酸甲酯的纯度和得率^[3]。脂肪酸甲酯的高沸点和热敏性决定了其必须采用高真空精馏装置,以降低塔釜温度,从而降低热分解、热聚合变质的风险性,获得高纯度、高品质的脂肪酸甲酯单品。由于脂肪酸甲酯在 250℃ 以上时会严重聚合,同时馏出物酸值快速上升,影响产品的色泽、品质,建议整个精

馏系统塔釜操作温度不宜超过 250℃。

为保证塔釜操作温度,增强组分分离效果,考虑到精馏塔塔内件、填料的压降因素,系统绝对压力要求控制在 300~500 Pa。根据工厂运行中发现的问题,建议每个精馏塔不凝气出气管道上设置一个封闭蝶阀,以在突发情况下保证各个精馏塔真空。

粗甲酯中轻组分(C14及以下脂肪酸甲酯)含量 $< 3\%$ 。由于轻组分含量较少,其回流量不足以湿润脱轻塔精馏段填料,而填料表面的润湿性能直接关系到填料塔中汽液两相的传质效果。为保证填料获得良好的润湿,塔内液体喷淋量不应小于 $0.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这样就要求较大回流比。综合考虑轻组分附加值和脱轻能耗,较大的回流比显得不经济。针对这种情况,考虑将轻组分储罐做大,待轻组分积累到一定量时,集中精馏,这样可以在较小回流比的情况下,取得较好的精馏效果。

精馏塔冷凝器采用塔顶冷凝器,配合塔内液体收集器使用。精馏塔内 99.6% 的脂肪酸甲酯蒸气被冷凝下来,由液体收集器进入真空储罐。未冷凝的微量不凝气进入真空管道,经气液分离器分离液

滴后进入罗茨真空机组。这样不但降低系统的压降,而且缩减了真空管道的管径,从而降低了安装材料的投资成本。同时由于平焊法兰容易焊接变形,造成密封不严,真空度无法达到要求,采用榫槽法兰更为合适。

精馏塔塔顶甲酯蒸气蕴含大量潜热能,由于回流和采出都需要将这些甲酯蒸气冷凝下来,这样需要消耗大量的循环水/导热油冷却。而升温后的循环水/导热油还需要冷媒冷却,造成热能的浪费,不符合国家节能减排政策。如果采用粗甲酯和 C16 脂肪酸甲酯精馏塔塔顶甲酯蒸气换热,粗甲酯由常温升温到 150℃,部分甲酯蒸气被冷凝下来,未冷凝的甲酯蒸气再由循环水/导热油冷凝,这样不但回收了热量,而且减少了水耗等。

4 设备选型要点

为了避免脂肪酸甲酯高温变质,选用蒸发速度快、物料停留时间短的降膜式再沸器。甲酯在换热管内呈液膜状向下流动,由于传热系数较大,使得物料迅速蒸发,缩短了再沸器内停留时间,可有效地防止热分解反应的发生^[4-5]。在高温下,不饱和脂肪酸甲酯易发生热聚合反应。长时间运行情况下,聚合物容易在换热管内结垢,进而影响产热效率。为了方便换热管道的污垢清理,建议降膜蒸发器的列管长度不超过 3 m。这样不但方便了管道污垢的清理,而且缩短了物料的停留时间,对减少污垢的产生有利。

由于塔釜黏性组分较多,容易污染填料,造成填料效率偏低;同时提馏段负荷大,为减少压降,采用比表面积较小的 252Y 型规整填料。精馏段

在高真空状态下,气相的密度小,流速较大,气相动能因子较大,填料传质效率快速降低,为保证传质效率,采用比表面积更大的 352Y 型规整填料和较高的填料高度。由于熬脚塔进料组分以植物沥青为主,物料黏度大,更容易引起填料的结垢,造成填料堵塞,进而影响填料的传热效率。为了杜绝此种情况发生,采用了 IR #25 散堆填料,与鲍尔环相比,其压降低 30%,持液量更低、处理能力更大,效率更高,相对于规整填料更容易清理,从而有更长的使用寿命。

5 结语

通过多塔连续精馏分离工艺,实现了生物柴油(混合脂肪酸甲酯)中甲酯之间的分离,获得的 C16 脂肪酸甲酯纯度达 90% 以上、C18 脂肪酸甲酯纯度达 99% 以上,甲酯得率约为 85%,四塔生物柴油得率约 7%,植物沥青得率约 7%。该工艺可有效开发生物柴油下游高附加值产品,为生物柴油产业的发展提供有价值的参考。

参考文献:

- [1] 余林强. 多塔连续真空精馏生产高品质 C16 和 C18 脂肪酸甲酯[J]. 化学工程与装备,2016(8):33-36.
- [2] 陈五花,陈建. 生物柴油低温蜡晶析出的热力学规律[J]. 中国粮油学报,2014,28(8):69-72.
- [3] 杨运财. 脂肪酸甲酯混合物的分离及其溶解性能研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2008.
- [4] 刘玉花,张志恒,肖红. 脂肪酸甲酯精制分离装置设计要点[J]. 煤炭与化工,2015,38(12):134-136.
- [5] 金宇,曹锋州. 真空精馏高沸点热敏性物质中降膜再沸器的优化设计[J]. 广州化工,2012,40(15):195-198.
- [6] 郭传真. 油茶果籽分离装置的设计与试验研究[D]. 武汉:华中农业大学,2011.
- [7] 郭华. 智能茶果剥壳系统:CN201320636814.5[P]. 2014-04-09.
- [8] 蓝峰,崔勇,苏子昊,等. 油茶果脱壳清选机的研制与试验[J]. 农业工程学报,2012,28(15):33-39.
- [9] 李阳,王勇,邓腊云,等. 揉搓型油茶果分类脱壳分选机的脱壳和清选效果研究[J]. 湖南林业科技,2015,42(2):38-42.
- [10] 黎子明,苏子昊,谢舒. 油茶果脱壳清选机组设计[J]. 农业工程,2014,4(6):99-100.
- [11] 刘浩,王焱清,袁博. 油茶果脱壳与清选关键技术及工艺研究[J]. 湖北工业大学学报,2015,30(1):65-68.
- [12] 吕文德,章红强,吕秋英. 一种油茶果脱壳机:CN201220304390.8[P]. 2012-12-16.
- [13] 唐湘,谢方平,李旭,等. 油茶果破壳力学特性试验研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版),2015,35(4):435-440.
- [14] 熊平原,王毅,吴卓葵,等. 一种油茶果脱壳机:CN201410755093.9[P]. 2015-04-08.
- [15] 杨树松,李立君,高自成,等. 基于挤压揉搓方法的油茶果破壳性能的试验研究[J]. 农机化研究,2015(9):173-175,179.
- [16] 张风,杨志斌,张劲夫. 油茶鲜果剥壳机械原理[J]. 湖北林业科技,2013(3):21-23.
- [17] 朱金明,朱建军. 油茶脱壳机精选分离装置:CN201420287402.X[P]. 2014-12-10.
- [18] 唐湘,谢方平,李旭,等. 油茶果脱壳装置设计及试验[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2014,40(6):665-668.

(上接第 153 页)