

油脂化工

C18 脂肪酸甲酯的高真空间歇精馏工艺研究

邢中鹏¹,王宪琴²,李路军²,高郁杰^{3,4},丁 辉²

(1. 天津大学 化工学院,天津 300072; 2. 天津大学 环境科学与工程学院,天津 300072;

3. 天津市环境保护科学研究院,天津 300191; 4. 天津环科环境规划科技发展有限公司,天津 300191)

摘要:采用工业油酸甲酯为原料,以塔顶操作压力和回流比为主要考察因素,探讨高真空间歇精馏工艺条件对 C18 脂肪酸甲酯分离提纯的影响。最后用 Aspen 软件模拟高真空间歇精馏过程。结果表明:一次精馏可以富集得到油酸甲酯与亚油酸甲酯总含量超过 98% 的产品,其中油酸甲酯最高含量为 89.1%;在一次精馏的基础上进行二次精馏,塔顶可获得含量高达 94.7% 的油酸甲酯产品;Aspen 软件模拟结果与实验数据吻合良好。

关键词:高真空间歇精馏;C18 脂肪酸甲酯;油酸甲酯;亚油酸甲酯;硬脂酸甲酯

中图分类号:TQ225.2;TQ645 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)06-0071-05

High vacuum batch distillation of C18 fatty acid methyl esters

XING Zhongpeng¹, WANG Xianqin², LI Lujun², GAO Yujie^{3,4}, DING Hui²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3. Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China; 4. Tianjin Huanke Environmental Planning Technology Development Company Limited, Tianjin 300191, China)

Abstract: With industrial methyl oleate as raw material, reflux ratio and operation pressure in the top of tower as the main factors, the effect of high vacuum batch distillation process conditions on the separation and purification of C18 fatty acid esters were studied, then Aspen was used to simulate the high vacuum batch distillation. The results showed that in the first distillation, total content of methyl oleate and methyl linoleate in the product was above 98%, in which the content of methyl oleate was 89.1%. Based on the first distillation, the second distillation was carried out and the content of methyl oleate increased to 94.7% in the top of tower. The simulation results of Aspen agreed well with the experimental results.

Key words: high vacuum batch distillation; C18 fatty acid methyl esters; methyl oleate; methyl linoleate; methyl stearate

C18 脂肪酸属于长链脂肪酸,包括硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸,具有较高的营养价值和工业应用价值。 α -亚麻酸是人体必需脂肪酸,广泛用于医药、保健食品领域^[1];硬脂酸可以用来生产肥皂、洗涤剂 etc 日用品^[2];油酸和亚油酸可用于生产高环氧值增塑剂^[3]。C18 脂肪酸经酯化反应得到的脂肪酸甲酯可用作生物柴油^[4]。

目前,分离脂肪酸及脂肪酸酯的常用方法有尿素包合法^[5]、低温结晶法^[6]、分子蒸馏法^[7]、超临界流体萃取法^[8]、银离子络合法^[9]以及减压精馏法^[10]等,其中减压精馏是目前工业上最常用的分离沸点相近物质的方法^[11]。然而,目前减压精馏分离长链脂肪酸甲酯研究压力普遍集中在 200 Pa 以上^[10, 12],对于 200 Pa 以下的高真空精馏鲜有报道。由于高真空精馏能显著降低操作温度,对于分离沸点相近的热敏性物质具有重要意义。

本文采用含硬脂酸甲酯(C18:0)、油酸甲酯(C18:1)与亚油酸甲酯(C18:2)的工业油酸甲酯为原料,使用高真空间歇精馏进行分离富集,考察

收稿日期:2017-09-11;修回日期:2018-02-08

作者简介:邢中鹏(1993),男,硕士研究生,研究方向为化工分离(E-mail)xingzhp@tju.edu.cn。

通信作者:丁 辉,副教授(E-mail)dinghui@tju.edu.cn。

了操作压力、回流比对间歇精馏分离效果的影响,最后利用 Aspen Plus 软件模拟 C18 脂肪酸甲酯高真空间歇精馏分离过程,并将模拟结果与实验结果进行比较。本文所得研究结果对工业上精细分离工业油酸甲酯、提高工业油酸甲酯的附加值具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

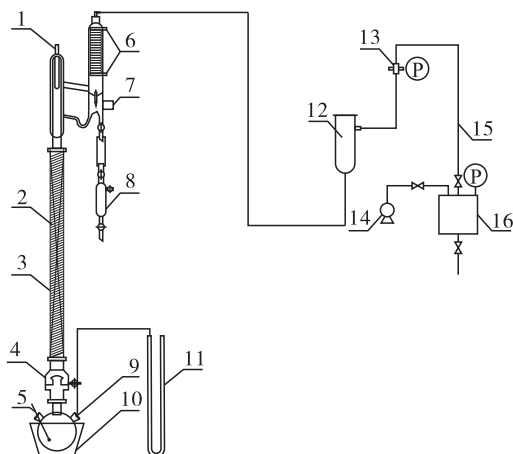
工业油酸甲酯,脂肪酸酯含量 >99%,天津市元立化工有限公司,成分见表 1。

表 1 工业油酸甲酯成分

脂肪酸甲酯	含量/%	脂肪酸甲酯	含量/%
辛酸甲酯	0.14	硬脂酸甲酯	1.71
癸酸甲酯	0.22	油酸甲酯	70.32
月桂酸甲酯	1.52	亚油酸甲酯	10.64
棕榈酸甲酯	6.57	二十烷酸甲酯	1.32
棕榈油酸甲酯	4.63	其他脂肪酸甲酯	2.93

1.2 实验方法

1.2.1 实验装置(见图 1)



注:1. 塔顶温度计;2. 填料精馏塔;3. 电加热套;4. 塔身持液收集装置;5. 塔釜温度计;6. 冷却水管;7. 回流比电磁阀;8. 塔顶产品收集瓶;9. 弯管;10. 电加热套;11. U 型管水银压力计;12. 冷阱;13. 减压阀;14. 真空泵;15. 真空管路;16. 缓冲罐。

图 1 高真空间歇精馏实验装置

高真空精馏在自制精馏塔中进行,具体操作过程为:每次取一定质量的原料加入 500 mL 塔釜中,装料完毕且检查气密性后,开启冷却循环水电源使水温降至 0℃左右,与此同时向冷阱中缓慢加入液氮,等降温完毕后,先开启真空泵抽至塔内达到一定的操作压力,稳定 15 min 左右后,开启电加热套与电加热带电源,并设定至相应的功率。当减压精馏装置形成全回流约 1 h 左右,塔顶、塔釜温度基本保持不变时开启回流比控制器。在减压精馏操作过程

中,每隔 0.5 h 分别记录塔顶、塔釜的温度与压力情况,并收集塔顶采出产品进行组成含量分析,以便于后续精馏操作。

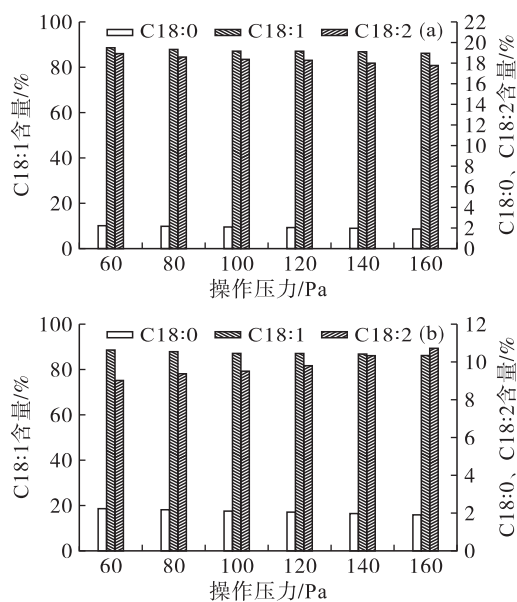
1.2.2 脂肪酸甲酯成分的测定

采用 GC-2060 气相色谱仪和 N2000 色谱工作站对脂肪酸甲酯进行分析测定。选用氢火焰离子化检测器(FID),高纯氮气作为载气。色谱条件为:FFAP 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.5 μm);汽化室温度 200℃,检测器温度 200℃;起始柱温 40℃,保持 6 min,以 40℃/min 升至 140℃,保持 10 min;柱前压 0.1 MPa;进样量 0.1 μL。

2 结果与讨论

2.1 一次精馏操作压力对精馏的影响

在第一次高真空间歇精馏过程中,保持塔釜加热功率为 150 W,电加热带的加热功率为 100 W、填料高度为 1.0 m(理论板数为 13 块)、回流比为 5,分别实时测定精馏塔塔顶的操作压力在 60、80、100、120、140、160 Pa 时的硬脂酸甲酯、油酸甲酯以及亚油酸甲酯的含量变化,结果见图 2。



注:(a). C18 脂肪酸甲酯各自可以达到的最高含量;(b). C18:1 含量最高时,C18:0 与 C18:2 相应含量。下同。

图 2 操作压力对 C18 脂肪酸甲酯含量的影响($R=5$)

由图 2(a)可知,随着操作压力的升高, C18 脂肪酸甲酯在塔顶产品中的最高含量呈下降趋势,这是因为脂肪酸甲酯的沸点随着真空度的降低而逐渐升高,脂肪酸甲酯之间的相对挥发度降低,因此分离效果降低。在 60 Pa 时,硬脂酸甲酯、油酸甲酯以及亚油酸甲酯分别可在塔顶达到最高的含量分别为 2.2%、88.5% 以及 18.9%。由 2(b)可知,一次精馏过程塔顶产品中油酸甲酯含量最大值随操作压力

的增加逐渐降低,硬脂酸甲酯含量几乎保持不变,亚油酸甲酯含量逐渐增加。亚油酸甲酯低压下含量低是因为塔顶采出产品时,亚油酸甲酯与其他轻组分一起被分离出去。

操作压力在 60 ~ 160 Pa 时,硬脂酸甲酯在塔顶含量始终不大于 2% 且很稳定,因此可以忽略硬脂酸甲酯,只探究塔顶油酸甲酯与亚油酸甲酯在 60 ~ 160 Pa 含量的变化,结果见图 3。

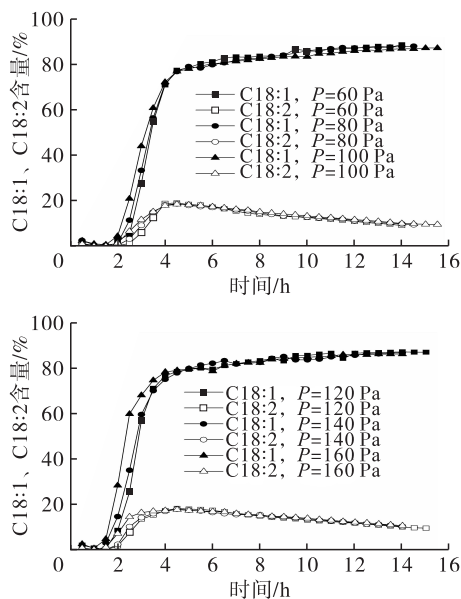


图3 操作压力为 60 ~ 160 Pa 时油酸甲酯和亚油酸甲酯含量变化趋势 ($R=5$)

由图 3 可知,当精馏塔顶操作压力在 60 ~ 160 Pa 范围时,操作时间达到 5 h 后,塔顶产品中亚油酸甲酯含量达到最大并逐渐降低,油酸甲酯含量在操作时间内一直呈上升趋势,表明延长操作时间有助于提高油酸甲酯含量。此外,当操作时间达到 5 h 后,在不同操作压力下,油酸甲酯与亚油酸甲酯总含量大于 98% 且趋于稳定。

2.2 一次精馏操作回流比对精馏的影响

在一次高真空间歇精馏过程中,保持塔釜加热功率为 150 W、电加热带的加热功率为 100 W、填料高度为 1.0 m、塔顶操作压力为 100 Pa 条件下,分别考察不同回流比对塔顶采出产品 C18 脂肪酸甲酯含量的影响,结果见图 4。

由图 4(a) 可知,随着回流比的不断增加,塔顶产品中 3 种 C18 脂肪酸甲酯的最高含量均不断增加。在回流比为 10 的条件下,硬脂酸甲酯、油酸甲酯以及亚油酸甲酯在塔顶可达到的最高含量分别为 2.6%、89.1% 以及 22.8%。由图 4(b) 可知,随着油酸甲酯含量的升高,硬脂酸甲酯的含量也随之增加。这是因为在 100 Pa 左右时,硬脂酸甲酯沸点为

158.7 °C,油酸甲酯沸点为 153 ~ 160 °C,亚油酸甲酯沸点为 149.5 °C^[13-14],塔顶中的油酸甲酯与硬脂酸甲酯沸点差别很小。亚油酸甲酯作为 C18 脂肪酸甲酯中的轻组分,在油酸甲酯达到最大值前已经被大量采出,因此亚油酸甲酯的含量是随回流比增大而降低的。

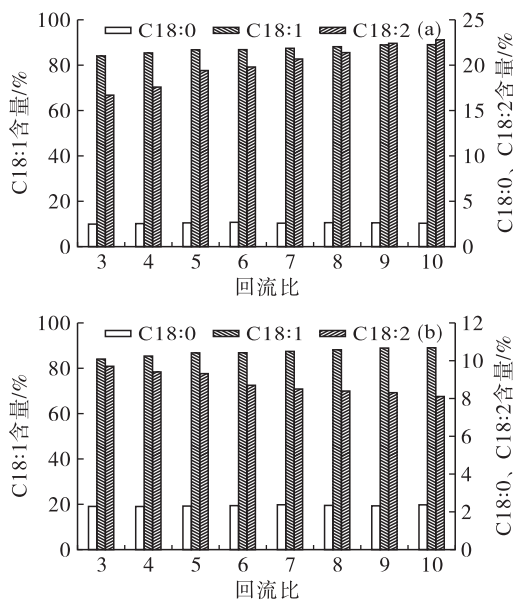


图4 回流比对 C18 脂肪酸甲酯含量的影响 ($P=100$ Pa)

图 5 为回流比 $R=3 \sim 10$ 时油酸甲酯和亚油酸甲酯含量变化趋势。

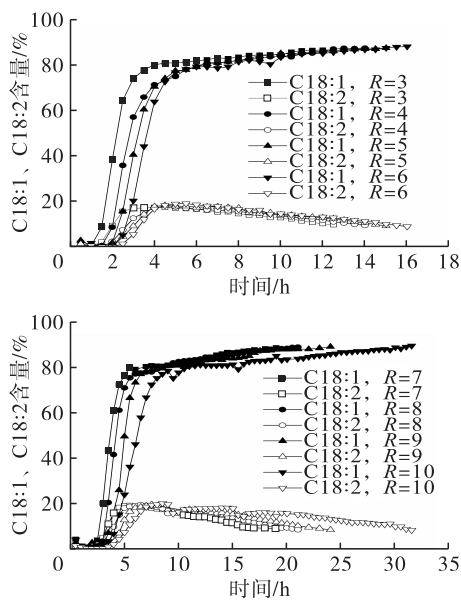


图5 回流比 $R=3 \sim 10$ 时油酸甲酯和亚油酸甲酯含量变化趋势 ($P=100$ Pa)

从图 5 可以看出,当操作时间达到 8 h 后,增大回流比,虽然含量变动不大(低于 2 个百分点),但塔顶总的油酸甲酯和亚油酸甲酯的趋势是增大的。操作时间达到 8 h 后,不同回流比下油酸甲酯和亚油酸甲酯的总量均超过 98%。

2.3 二次精馏对 C18 脂肪酸甲酯分离效果的影响

由一次精馏结果可知,若想在塔顶获得高纯度的 C18 脂肪酸甲酯,则需要较低的塔顶操作压力以及较大的回流比,故选择二次精馏塔顶压力 60 Pa、回流比为 10。二次精馏以一次精馏富集到的 C18 脂肪酸甲酯混合物(油酸甲酯含量约 85%,亚油酸甲酯含量约 13%,硬脂酸甲酯含量约 2%)作为原料,二次精馏 C18 脂肪酸甲酯含量变化见图 6。

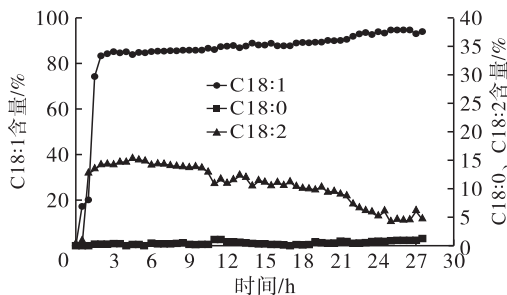


图 6 二次精馏 C18 脂肪酸甲酯含量变化图 ($P = 60 \text{ Pa}$, $R = 10$)

从图 6 可以看出,二次精馏操作中,随操作时间的延长油酸甲酯含量呈上升趋势,亚油酸甲酯含量逐渐降低,硬脂酸甲酯含量几乎不变。二次精馏塔顶产品中油酸甲酯的最高含量为 94.7%,比一次精馏的最大值提升了约 5 个百分点。若继续进行多次高真空间歇精馏,可进一步提升塔顶产品中油酸甲酯的含量,实现油酸甲酯、硬脂酸甲酯和亚油酸甲酯的精细分离。

2.4 高真空间歇精馏过程模拟

图 7 比较了在压力 60 ~ 160 Pa 条件下塔顶 C18 脂肪酸甲酯含量的实验结果与模拟结果。

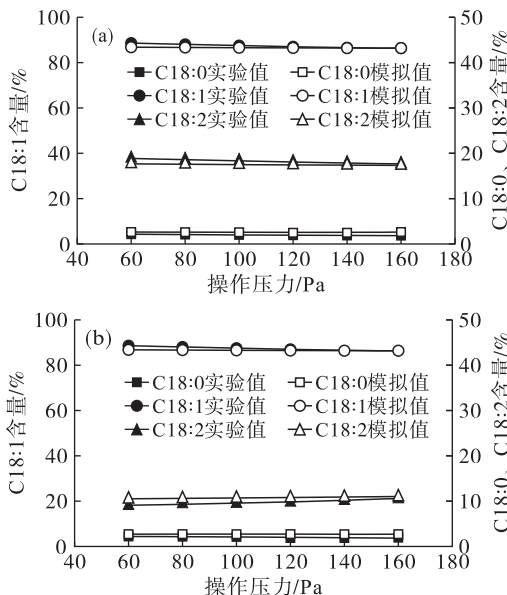


图 7 不同操作压力下 C18 脂肪酸甲酯的实验值与模拟值比较 ($R = 5$)

恰当的物性方法是精馏过程模拟准确的重要条件,鉴于前期得到的实验结果^[15],本次模拟采用对脂肪酸酯体系较为适合的 NRTL 热力学模型,精馏分离模块选择 BatchSep 模块。

由图 7 可知,模拟值与实验值吻合度较好,模拟所得变化趋势能够反映出真实情况,但由于压力变化范围较小,所以塔顶产品中 C18 脂肪酸甲酯含量变化幅度不大。在此基础上,进一步拓宽模拟操作压力的范围,模拟结果见图 8。

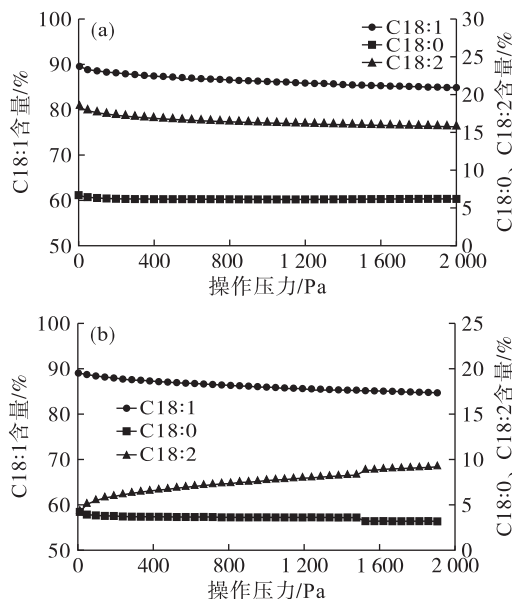


图 8 Aspen 模拟操作压力对 C18 脂肪酸甲酯含量的影响 ($R = 5$)

由图 8(a) 和图 8(b) 可知,随着操作压力的增加,塔顶中油酸甲酯和亚油酸甲酯的最高含量逐渐下降,若想在塔顶获得较高纯度的油酸甲酯和亚油酸甲酯,适宜的操作压力应在 100 Pa 以下。

图 9 比较了 100 Pa、不同回流比条件下塔顶 C18 脂肪酸甲酯含量的实验结果与模拟结果。

由图 9 可知,模拟值与实验值吻合度较好,模拟所得的变化趋势能够反映出真实情况。但在回流比 3 ~ 10 的范围内 C18 脂肪酸甲酯含量变化幅度不明显,因此进一步拓宽模拟回流比的范围,模拟结果见图 10。

由图 10(a) 可知,增大回流比均能提高 C18 脂肪酸甲酯各自的最高含量。由图 10(b) 可知,回流比增加,油酸甲酯最高含量明显增大,当回流比为 20 时,塔顶油酸甲酯含量达到 92.2%,接近二次精馏所得结果。因此,在对塔顶油酸甲酯含量要求不高的情况下,可以依靠增大回流比实现和二次精馏相近的分离效果。

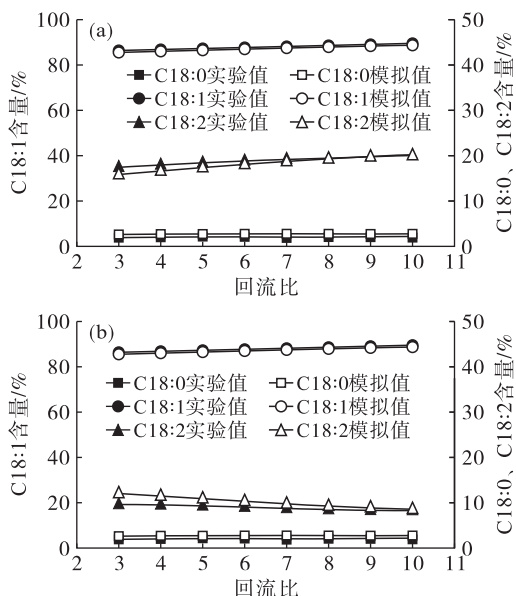


图9 不同回流比条件下C18脂肪酸甲酯的实验值与模拟值比较($P=100\text{ Pa}$)

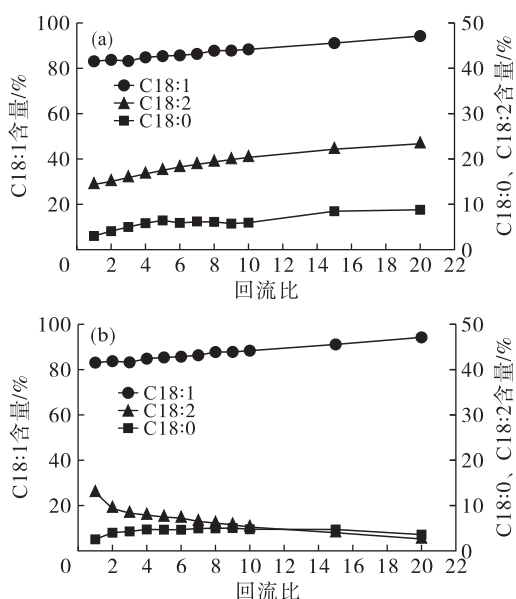


图10 Aspen模拟回流比对C18脂肪酸甲酯含量的影响($P=100\text{ Pa}$)

3 结论

(1) 本文采用高真空间歇精馏技术开展了对物性相似的C18脂肪酸甲酯分离提纯研究,以塔顶操作压力和回流比为考察对象,通过一次高真空间歇精馏富集其中的油酸甲酯与亚油酸甲酯,最终得到总含量在98%以上的油酸甲酯与亚油酸甲酯混合物。

(2) 在一次精馏所得产物基础上进行二次精馏,得到含量为94.7%的油酸甲酯,比一次精馏的最大值提升了约5个百分点。

(3) 使用 Aspen 模拟高真空间歇蒸馏过程,模

拟值与实验值吻合度较好,模拟所得结果可以为工业上精细分离工业油酸甲酯提供借鉴。

参考文献:

- [1] 林非凡, 谭竹钧. 亚麻籽油中 α -亚麻酸降血脂功能研究[J]. 中国油脂, 2012, 37(9): 44-47.
- [2] 孙永利, 卢伟, 肖晓明, 等. C16、C18混合脂肪酸分离技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(12): 3139-3143.
- [3] 孟继国, 王乃忠. 一种高环氧值环保型增塑剂生产工艺: CN102503912A[P]. 2012-06-20.
- [4] CHONGKHONG S, TONGURAI C, CHETPATTANANONDH P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process[J]. Renew Energ, 2009, 34(4): 1059-1063.
- [5] 吕微, 蒋剑春, 徐俊明. 植物油脂多不饱和脂肪酸的分离与富集研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(10): 281-284.
- [6] STROHMEIER K, SCHOBER S, MITTELBACH M. Solvent-assisted crystallization of fatty acid alkyl esters from animal fat[J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91(7): 1217-1224.
- [7] ZHANG H, LI H M, WANG S, et al. Optimizing conditions for refining unsaturated fatty acids from *Hippophae rhamnoides* L. seed oil by molecular distillation using response surface methodology[J]. Acta Aliment Hung, 2015, 44(3): 333-341.
- [8] CRISTANCHO C A M, PEPPER S, JOHANNSEN M. Supercritical fluid simulated moving bed chromatography for the separation of ethyl linoleate and ethyl oleate[J]. J Supercrit Fluid, 2012, 66(SI): 129-136.
- [9] 黄晨蕾. 多不饱和脂肪酸甲酯的分离[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- [10] 余国艳, 聂勇, 吴昂山, 等. 生物柴油中C16甲酯与C18甲酯的减压精馏[J]. 化学工程, 2011, 39(2): 6-9.
- [11] 马文超, 李美惠, 颜蓓蓓, 等. 生物油常减压蒸馏流程模拟及实验研究[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2015, 48(1): 13-18.
- [12] 刘巧云, 石昌富, 张伟明, 等. 多塔连续精馏法分离生物柴油中单酯[J]. 中国油脂, 2017, 42(4): 69-71.
- [13] JANA K, JAROSLAV V. Hydrogenation of fatty acid esters. II. kinetics of hydrogenation of methyl (*Z*)- and (*E*)-9-octadecenoate catalyzed by a ziegler nickel catalyst[J]. Collect Czech Chem C, 1992, 57(12): 2583-2592.
- [14] ROSE A, SCHRODT V N. Vapor-liquid equilibria for the methyl oleate and methyl stearate binary system[J]. J Chem Eng Data, 1964, 9(1): 12-16.
- [15] CHEN R R, DING H, LIU M, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of methyl myristate + methyl palmitate at 0.5, 1.0 and 1.4 kPa[J]. Fluid Phase Equilib, 2014, 382: 133-138.