

高酸值废弃油脂脱酸系统设计与应用

郑亿青,温小荣,周二晓,段秀峰

(迈安德集团有限公司,江苏扬州225127)

摘要:为解决高酸值废弃油脂脱酸效果不佳的问题,根据生物柴油转酯化反应对原料油的要求,开发了废弃油脂深度脱胶—脱色—双塔串联脱酸工艺。利用化工模拟软件对废弃油脂脱酸系统进行了模拟,建立了脱酸系统流程模拟模块,输出了日处理900 t废弃油脂的脱酸塔和脂肪酸捕集塔物料平衡表。对脱酸塔和脂肪酸捕集塔的塔直径、填料高度和填料类型进行选型,并进行了水力学校核,将其气相动能因子和运行负荷率控制在合理范围内。将所开发的废弃油脂深度脱胶—脱色—双塔串联脱酸工艺应用于实际大型生产线,长时间运行表明,该工艺可以将废弃油脂含磷量和脂肪酸含量分别降至3 mg/kg和0.3%以下。采用深度脱胶—脱色—双塔串联脱酸工艺处理高酸值废弃油脂,脱酸效果好,处理后的废弃油脂可作为优质的生物柴油原料。

关键词:高酸值;废弃油脂;深度脱胶;双塔串联脱酸;生物柴油;技术应用

中图分类号:TS224.6;TQ644.4 **文献标识码:**B **文章编号:**1003-7969(2023)01-0131-04

Design and application of deacidification system for high acid value waste oil

ZHENG Yiqing, WEN Xiaorong, ZHOU Erxiao, DUAN Xiufeng

(Myande Group Co., Ltd., Yangzhou 225127, Jiangsu, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor deacidification effect of high acid value waste oil, according to the feed requirement of biodiesel transesterification reaction line, deep degumming - bleaching - two column deacidification in series process for waste oil treatment was developed. Modelling the deacidification system by chemical simulation software, the process simulation module of deacidification system was established and the material balance sheets of waste oil deacidification column and fatty acid scrubbing column for the 900 t/d line were output. In addition, the column diameter, packing height and packing type were carefully sized and rated to control the reasonable gas kinetic energy factor and load rate of the columns. Ultimately, this new developed process was successfully applied on the large production line, after long time running, the phosphorus content and fatty acid content of deacidified oil could be steadily lowered to less than 3 mg/kg and 0.3%, respectively. The deep degumming - bleaching - two column deacidification in series process is used to treat the high acid value waste oil, and the deacidification effect is good. The treated waste oil can be used as the high - quality biodiesel feedstock.

Key words: high acid value; waste oil; deep degumming; two column deacidification in series; biodiesel; technology application

生物柴油是一种可再生的绿色能源,具有减少温室气体排放,避免SO_x排放,显著提高石化柴油润滑性等优势^[1]。常用的生物柴油合成方法有在碱性条件下甘油三酯与甲醇进行转酯化反应合成,在

酸性条件下脂肪酸与甲醇进行酯化反应合成,以及在生物酶制剂的催化下合成^[2-5]。转酯化反应合成技术由于具有反应条件温和、操作成本低等优势,是目前工业化生产应用最广泛、总产能最大的生物柴油合成方法。转酯化反应对生物柴油原料油的酸值和胶质含量有较高的要求,高酸值原料油会导致碱性催化剂耗量大,还会产生大量的皂,致使甘油和甲酯分离困难。目前,国内外大型生产柴油装置对生物柴油

收稿日期:2022-05-08;修回日期:2022-05-19

作者简介:郑亿青(1989),女,工程师,硕士,主要从事油脂精炼工艺设计工作(E-mail)zyq@myande.com。

原料油的脂肪酸含量要求是控制在 0.5% 以下。

生物柴油原料的成本占总生产成本的 70% 以上, 寻求和开发更低价格的原料油对生物柴油生产推广具有重要的意义^[6]。废弃油脂, 如餐厨废油、地沟油、酸化油、棕榈污泥油等具有价格低廉的优势, 一直是许多生物柴油生产厂家青睐的对象。但是, 废弃油脂中含有大量的胶质、蛋白类杂质、金属离子以及高含量脂肪酸^[7]。因此, 相比于优质的生物柴油原料油, 如大豆油、菜籽油和棕榈油等, 废弃油脂前处理工艺更加复杂。本文研究了一种可适用于大型工业化生产推广的高酸值废弃油脂前处理技术, 包括废弃油脂深度脱胶、脱色和双塔串联脱酸。利用化工模拟软件辅助高酸值废弃油脂脱酸系统的设计, 并将该技术和设计应用于大型废弃油脂处理生产线, 对实际应用效果进行了总结评价, 以期生物柴油生产过程中高酸值废弃油脂的处理提供参考。

1 废弃油脂深度脱胶、脱色工艺

废弃油脂成分复杂, 在进入脱酸系统之前必须经过深度脱胶、脱色, 脱除其中的胶质和蛋白类杂质, 否则会对后续脱酸塔填料造成堵塞。图 1 为废弃油脂深度脱胶、脱色工艺流程框图。

如图 1 所示, 废弃油脂经过节能换热和加热升温至 75 °C, 然后加入 0.5% 的磷酸进行酸化, 目的是将其中的非水化磷脂转化为水化磷脂。酸化后的油脂加入质量分数 6.58% 的碱液, 少量的淡碱有助于产生部分皂, 用于吸附油脂中的蛋白类杂质和磷脂。碱反应后

的油脂加热至 85 °C 后进入脱胶离心机, 从重相分离出胶质和重杂。接着向脱胶离心机轻相加入 0.2% 的磷酸, 用于降低油脂中含皂量, 磷酸和油脂混合后进入水洗反应罐, 然后经过水洗离心机分离出水相。水洗离心机分离出来的轻相经过加热后进入干燥器, 干燥器的真空控制在 8 kPa, 干燥后的脱胶油脂进入脱色、过滤工段。脱色的目的在于通过白土吸附脱胶油的残留磷脂、皂和蛋白类杂质, 进一步保护后续脱酸塔的填料。经过上述深度脱胶、脱色工艺, 需要将废弃油脂中的含磷量和含皂量降至 5 mg/kg 以下。

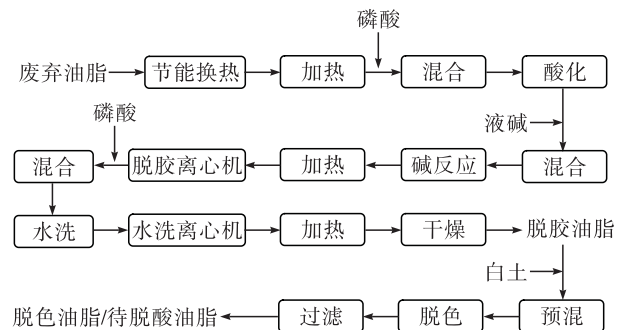


图 1 废弃油脂深度脱胶、脱色工艺流程框图

2 废弃油脂脱酸系统模拟与设计

2.1 废弃油脂脱酸系统流程模拟

废弃油脂酸值比较高, 进入脱酸塔后由于脂肪酸的蒸发会吸收油脂中的热量, 使油脂温度快速降低, 导致塔的下半部分温度过低, 脱酸效果差。为解决该问题, 提出了双塔串联脱酸工艺。图 2 为废弃油脂脱酸系统流程模拟图。

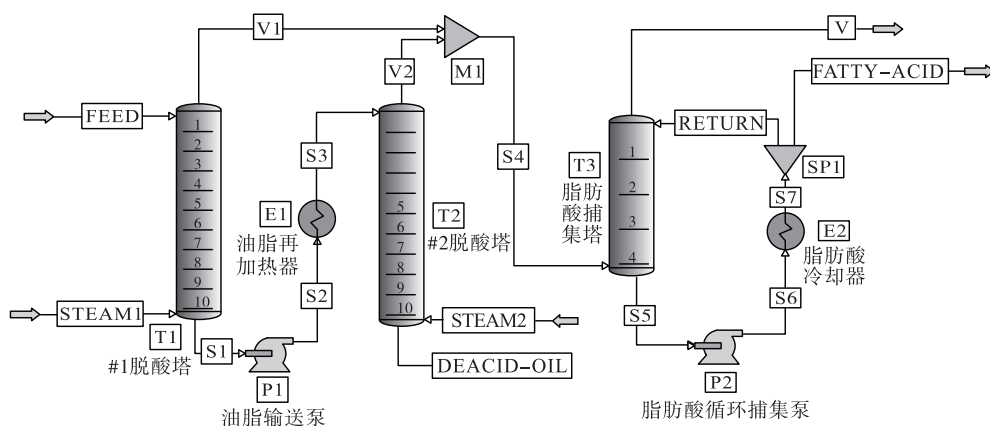


图 2 废弃油脂脱酸系统流程模拟图

如图 2 所示, 经过换热和加热的油脂 (FEED) 从 #1 脱酸塔 (T1) 顶部进入, 在直接汽 (STEAM1) 的汽提作用下, 脂肪酸进入气相 (V1), 脱酸油脂 (S1) 从塔底流出。接着脱酸油脂 (S1) 经过油脂输送泵 (P1) 进入油脂再加热器 (E1), 加热后的油脂 (S3) 从 #2 脱酸塔 (T2) 顶部进入, 在直接汽 (STEAM2) 的汽提作用下, 脂肪酸进一

步被脱除进入气相 (V2), 脱酸油 (DEACID - OIL) 从塔底部流出。气相 V1 和 V2 合并成 S4 后从脂肪酸捕集塔 (T3) 底部进入, 循环捕集液 (RETURN) 从 T3 顶部洒入, 对气相中脂肪酸逆流捕集, 捕集后的气相 (V) 进入真空系统, 捕集后的液体 (S5) 从塔底部流出后经脂肪酸循环捕集泵 (P2) 进入脂肪酸冷却器 (E2), 冷却后的脂肪酸

分两路,一路作为 RETURN 回流至脂肪酸捕集塔(T3)顶部,剩余部分(FATTY - ACID)进入脂肪酸储存罐。

2.2 废弃油脂脱酸系统物料平衡

利用 2.1 中建立的 Pro II 模型,对日处理量为

900 t、脂肪酸含量为 10.0% 的废弃油脂脱酸系统进行流程模拟,物料平衡如表 1 和表 2 所示,其中表 1 为脱酸塔部分,表 2 为脂肪酸捕集塔部分。

表 1 废弃油脂脱酸系统脱酸塔部分物料平衡

项目	进料 (FEED)	#1 脱酸塔 直接汽 (STEAM1)	#2 脱酸塔 直接汽 (STEAM2)	#1 脱酸塔 底液 (S1)	油脂输 送泵出 口(S2)	#2 脱酸塔 进料 (S3)	#1 脱酸塔 气相 (V1)	#2 脱酸塔 气相 (V2)	脱酸油 (DEACID - OIL)
相态	液相	气相	气相	液相	液相	液相	气相	气相	液相
温度/℃	255.0	134.0	134.0	235.1	235.1	250.0	242.9	248.8	245.8
压力/kPa	100.00	100.00	100.00	0.43	0.43	100.00	0.25	0.25	0.41
总质量流量/(kg/h)	37 500.0	150.0	200.0	34 450.1	34 450.1	34 450.1	3 199.9	774.0	33 876.1
质量分数/%									
水	0.0	100.0	100.0	0.0	0.0	0.0	4.7	25.8	0.0
油脂	90.0	0.0	0.0	98.0	98.0	98.0	0.0	0.0	99.6
脂肪酸	10.0	0.0	0.0	2.0	2.0	2.0	95.3	74.2	0.4
质量流量/(kg/h)									
水	0.0	150.0	200.0	0.1	0.1	0.1	149.9	200.0	0.1
油脂	33 750.0	0.0	0.0	33 750.0	33 750.0	33 750.0	0.0	0.0	33 750.0
脂肪酸	3 750.0	0.0	0.0	700.0	700.0	700.0	3 050.0	574.0	126.0

表 2 废弃油脂脱酸系统脂肪酸捕集塔部分物料平衡

项目	脂肪酸捕 集塔进气 (S4)	脂肪酸捕 集塔底液 (S5)	脂肪酸循环 捕集泵出口 (S6)	脂肪酸冷 却器出口 (S7)	去往真空 系统气相 (V)	脂肪酸捕集塔 循环液进口 (RETURN)	脂肪酸 (FATTY - ACID)
相态	气相	液相	液相	液相	气相	液相	液相
温度/℃	243.8	78.6	78.7	60.0	60.3	60.0	60.0
压力/kPa	0.25	0.23	200.23	150.23	0.20	150.23	150.23
总质量流量/(kg/h)	3 973.9	63 625.0	63 625.0	63 625.0	349.0	60 000.0	3 625.0
质量分数/%							
水	8.8	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
油脂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
脂肪酸	91.2	100.0	100.0	100.0	0.0	100.0	100.0
质量流量/(kg/h)							
水	349.9	18.8	18.8	18.8	348.9	17.8	1.0
油脂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
脂肪酸	3 624.0	63 606.1	63 606.1	63 606.1	0.1	59 982.2	3 623.9

从表 1 可以看出,当控制 #1 脱酸塔进料 (FEED) 温度为 255.0℃, #1 脱酸塔气相 (V1) 真空为 0.25 kPa, #1 脱酸塔直接汽 (STEAM1) 总质量流量为 150.0 kg/h 时, #1 脱酸塔底液 (S1) 脂肪酸含量由进料时的 10.0% 降至 2.0%, 此时温度也由进料时的 255.0℃ 降低至 235.1℃。通过油脂再加热器 E1 将 #2 脱酸塔进料 (S3) 的温度提升至 250.0℃, 控制 #2 脱酸塔气相 (V2) 真空为 0.25 kPa, #2 脱酸塔直接汽 (STEAM2) 流量为 200.0 kg/h 时, #2 脱酸塔底部脱酸油 (DEACID - OIL) 脂肪酸含量由进料时的 2.0% 降至 0.4%, 达到了生物柴油转酯化反应

对原料脂肪酸含量的要求。

从表 2 可以看出, #1 脱酸塔气相 (V1) 和 #2 脱酸塔气相 (V2) 混合后的气相即脂肪酸捕集塔进气 (S4) 温度为 243.8℃, 总质量流量为 3 973.9 kg/h, 其中水蒸气的质量分数为 8.8%, 脂肪酸的质量分数为 91.2%。控制脂肪酸捕集塔循环液进口 (RETURN) 总质量流量为 60 000.0 kg/h, 温度为 60.0℃, 此时脂肪酸捕集塔底液 (S5) 温度为 78.6℃, 经过脂肪酸冷却器 (E2) 冷却至 60.0℃ 后, 一部分回流至脂肪酸捕集塔顶部, 剩余部分 (FATTY - ACID) 作为脂肪酸产品输送至脂肪酸储存罐, 其质

量流量为 3 625.0 kg/h。捕集后的气相即去往真空系统的气相(V)温度降为 60.3℃,质量流量为 349.0 kg/h,其中脂肪酸质量流量仅为 0.1 kg/h,说明脂肪酸捕集塔捕集效果较好。

2.3 废弃油脂脱酸塔和脂肪酸捕集塔设计

对脱酸塔和脂肪酸捕集塔进行选型计算,结果如表 3 所示。

表 3 废弃油脂脱酸塔和脂肪酸捕集塔选型结果

项目	#1 脱酸塔	#2 脱酸塔	脂肪酸捕集塔
填料高度/mm	4 000	4 000	1 600
等板高度/mm	400	400	400
塔板数	10	10	4
塔直径/mm	2 500	2 000	3 600
填料类型	Mellapak plus 252Y	Mellapak plus 252Y	Mellapak plus 250X

由表 3 可知,#1 脱酸塔和 #2 脱酸塔均选用苏尔寿的 Mellapak plus 252Y 规整填料,填料高度均为 4 000 mm,塔直径分别为 2 500 mm 和 2 000 mm。脂肪酸捕集塔采用苏尔寿的 Mellapak plus 250X 规整填料,塔直径为 3 600 mm,填料高度为 1 600 mm。

根据表 3 的选型结果对 3 个塔的气相动能因子和塔的运行负荷率进行校核,结果如表 4 所示。

表 4 废弃油脂脱酸塔和脂肪酸捕集塔的气相动能因子(F)和运行负荷率

塔板位置	#1 脱酸塔		#2 脱酸塔		脂肪酸捕集塔	
	$F/\text{Pa}^{1/2}$	负荷率/%	$F/\text{Pa}^{1/2}$	负荷率/%	$F/\text{Pa}^{1/2}$	负荷率/%
1	1.42	40.80	0.92	33.65	0.27	13.90
2	0.67	23.43	0.80	30.63	0.27	13.74
3	0.57	21.15	0.72	28.61	0.27	13.84
4	0.52	19.75	0.67	27.12	1.32	47.92
5	0.48	18.75	0.62	25.95		
6	0.45	17.94	0.59	24.96		
7	0.42	17.20	0.55	24.04		
8	0.39	16.33	0.52	23.08		
9	0.34	14.95	0.47	21.85		
10	0.19	10.84	0.36	18.72		

由表 4 可知,#1 脱酸塔和 #2 脱酸塔的最大气相动能因子均出现在第一块塔板,分别为 $1.42 \text{ Pa}^{1/2}$ 和 $0.92 \text{ Pa}^{1/2}$,此时塔板的负荷率分别为 40.80% 和 33.65%。脂肪酸捕集塔的最大气相动能因子出现在第 4 块塔板,为 $1.32 \text{ Pa}^{1/2}$,此时塔板负荷率为 47.92%。对照苏尔寿 Mellapak plus 252Y 和 Mellapak plus 250X 的气相动能因子与等板高度和压力降的曲线图,以上塔的气相动能因子和运行负荷率均在合理范围之内。

3 废弃油脂脱酸系统的工业化应用效果

将废弃油脂深度脱胶、脱色工艺及脱酸系统设计应用于国外日处理 900 t 废弃油脂的生产线,经过

长时间运行,其实际生产数据如表 5 所示。

表 5 日处理 900 t 废弃油脂实际生产数据

项目	指标
处理量/(kg/h)	37 500
原料含磷量/(mg/kg)	30 ~ 100
原料脂肪酸含量/%	7 ~ 12
脱色油脂含磷量/(mg/kg)	≤3
脱色油脂含皂量/(mg/kg)	≤3
脱酸油脂脂肪酸含量/%	0.2 ~ 0.3
馏出物脂肪酸含量/%	≥80
产品得率/%	86 ~ 91
天然气耗量/(Nm^3/t)	≤3
水蒸气耗量/(kg/t) (采用表面冷凝真空系统)	≤45

由表 5 可知,经过深度脱胶、脱色工艺,可以将废弃油脂含磷量由 30 ~ 100 mg/kg 降至 3 mg/kg 及以下,含皂量也可控制在 3 mg/kg 及以下,满足了脱酸塔对含磷量和含皂量的要求,使馏出物中的脂肪酸含量均在 80% 及以上,产品得率为 86% ~ 91%,实际得率与原料中脂肪酸含量密切相关。整个系统天然气耗量控制在 $3 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 及以下(以原料质量计),采用表面冷凝真空系统,水蒸气耗量可控制在 45 kg/t 及以下(以原料质量计)。用双塔串联脱酸技术,可以将废弃油脂中的脂肪酸含量由 7% ~ 12% 降至 0.2% ~ 0.3%,优于预期目标,可以作为优质的生物柴油原料油。

4 结论

采用深度脱胶和脱色工艺对废弃油脂进行前处理,可有效去除其中的杂质,达到进入脱酸塔的条件。双塔串联脱酸技术解决了高酸值废弃油脂在脱酸过程中由于塔下半部分温度过低,脱酸效果不佳的问题。利用正确选型的双塔串联脱酸系统可以将废弃油脂的脂肪酸含量降至 0.3% 以下,满足生物柴油对原料油的要求。

参考文献:

- [1] OTHMAN M F, ADAMA A, NAJAFI G, et al. Green fuel as alternative fuel for diesel engine: a review[J]. Renew Sust Energ Rev, 2017, 80:694 - 709.
- [2] 王涛, 谢文磊, 李会, 等. 废餐饮油脂交换制备生物柴油研究进展[J]. 中国油脂, 2010, 35(5):48 - 52.
- [3] 黄世丰, 陈国, 方柏山. 酯化及转酯化制备生物柴油过程中催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(4):508 - 514.
- [4] 赵兴秀, 何国义, 张长青, 等. 脂肪酶固定化及其催化生物柴油研究[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(22):156 - 164.
- [5] 张学林, 唐湘华, 李俊俊, 等. 脂肪酶催化地沟油生产生物柴油的新工艺研究[J]. 可再生能源, 2012, 30(12):60 - 64.
- [6] 熊捷, 宋炜, 叶君. 降低生产柴油生产成本研究进展[J]. 化工进展, 2007, 27(6):774 - 777.
- [7] 赵光辉, 姜伟, 金书含, 等. 废弃油脂的精炼及微量组分剖析[J]. 粮食与油脂, 2019(5):76 - 78.