

溶剂法提制米糠蜡的工艺研究

庄世杰 吴文煌*

(化工及生化工程系)

摘 要

在提出醋酸乙酯-乙醇-水三元共沸物适于作为分离糠油与糠蜡萃取溶剂的基础上^[1], 本文就其在工艺上如何实现的问题作进一步的阐述. 我们认为在常温、常压条件下, 采用塔式连续萃取毛糠蜡和罐组间歇式萃取毛糠油的工艺方法, 在生产上是可行的, 而其相应的工艺条件也是易于实施和便于控制的.

一、前 言

不难理解, 为了实现米糠油、蜡的萃取分离, 其关键的问题是溶剂的选择. 但若从溶剂法提制米糠蜡的生产工艺角度来说, 在选定了切实可行的萃取溶剂之后, 还应进一步探索其合理的工艺方案与工艺条件, 以供组织中试或生产设计时参考.

几年来, 我们在选定醋酸乙酯-乙醇-水三元共沸物作为米糠油、蜡萃取溶剂^[1]的基础上, 曾对以毛糠蜡和毛糠油为对象的油、蜡萃取工艺和糠蜡精制工艺进行了进一步的探索和研究, 既为解决现有米糠油精炼工艺废渣(毛糠蜡或蜡糊)的利用问题提供必要的工艺方法及工艺条件, 也为进一步改革现有的米糠油生产工艺(即直接从毛糠油中提取精糠蜡)提供有益的参考意见.

二、毛糠蜡萃取工艺方法的确定

诚然, 萃取的工艺方法可以是多种多样的^[2], 但鉴于我国米糠油的生产起步较迟, 目前整个行业还处于小型分散、工艺水平不高的情况^{[3][4][5]}, 所以为适应行业的现状, 可供选择的余地也是有限的. 几年来, 我们在从事研究溶剂法提制米糠蜡的过程中, 就已意识到对溶剂的选择应使其相应的工艺能够符合简易可行、适合国情、又有所提高的原则, 但具体如何实施则有待进一步的探索.

为此, 我们认为一方面应尽力避免低水平的非连续生产方式; 另一方面又应使萃取过程

本文1987年7月24日收到.

*参加此项工作的还有瞿旭东、彭云、兰振毅、魏春柳等同志.

得以在简易的常温常压下进行。

关于常温操作条件的问题,虽然在溶剂的选择上已考虑到,亦即根据二元体系溶解度的测定(见表1),已知在常温下既可保证溶剂对油具有一定的溶解能力,又可避免蜡的损

表 1 糠油、糠蜡在溶剂中以及糠蜡在糠油中的溶解度

二元体系	温度(°C)					
	20	30	40	50	60	70
糠油-溶剂	10.6	12.4	15.1	20.4	30.0	47.5
糠蜡-溶剂	0	0	微量	0.18	0.61	1.78
糠蜡-糠油	—	0.05	0.18	0.81	4.11	—

失,但其实际效果如何,还有待工艺上的验证。至于常压操作条件的问题,从萃取动力学的角度来说,常压料液滴注的办法,虽然不如料液加压喷雾有利^[6],但由于设备简单,所以重要的是需在工艺上探索其可行程度,并尽力改善其传质条件。

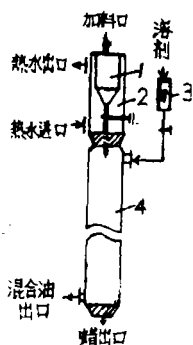


图 1

连续萃取塔示意图

- 1—带有考克的下料漏斗(料液的加料管出口孔径为0.3mm);
- 2—热水夹套加热器;
- 3—转子流量计;
- 4—管式萃取塔 $\phi 36\text{mm}$.

基于上述考虑,我们设计了如下简易的试验装置(见图1)。毛糠蜡经除杂(除去白土等)后加入于塔顶的下料漏斗1中,通过热水夹套加热器2把物料加热至可流动状态(约85—95℃)。料液的下料量则由下料考克加以控制。已粗配制并经恒沸点(70.2℃)蒸馏后的溶剂(醋酸乙酯-乙醇-水三元共沸物),冷却至常温后通过高位槽经转子流量计3由塔顶侧管加入。除杂后的毛糠蜡在玻璃管式塔4内经溶剂逆流萃取后,絮状固体蜡成品可由塔下排至蜡贮罐中,以待进一步处理或供分析测定之用。溶有米糠油的溶剂(即混合油)则由塔底侧管排出,此混合油或去高位槽供循环使用,或经恒沸蒸馏(70.2℃)回收溶剂(与此同时可回收米糠油)。

试验的结果表明,在常温常压的操作条件下采用滴加料液(即毛糠蜡除杂后经加热成熔融可流动状态的蜡油互溶物料)的方法还是可行的。从表2中可看到,关键是只要有一定的萃取高度(或者说只要保证料液与溶剂有一定的两相接触时间)当可获得预期的萃取效果(即蜡品中的残油率不超过8%,并保证蜡得率不低于85%)。

表 2 不同萃取高度对萃取效果的影响
(操作温度 26℃)

萃取高度 (mm)	萃取时间 (s)	溶剂流量 (l/h)	蜡中残油量 (%)	蜡得率 (%)
0	0	0	34.0	—
250	12	4	18.2	93.4
820	35	4	11.9	95.5
1400	55	4	9.2	92.7
2800	110	4	6.9	—

这套试验装置之所以采用并流萃取的方式,是为了避免逆流萃取时絮状固体蜡会在萃取液中造成严重的返混。并且在本装置的条件下,溶剂的流量不宜小于4l/h。但在此情况下,由于实际的溶剂比已远远超过了溶剂对油的容纳能力,所以测定溶剂流量对萃取效果的影响已无实际意义(见表 3)。相反地,溶剂倒是可以反复多次循环使用(见表 4)。

表 3 不同溶剂流量对萃取效果的影响
(操作温度 26℃)

溶剂流量 (l/h)	萃取高度 (mm)	蜡中残油量 (%)
4	820	11.6
12	820	12.1

表 4 溶剂循环使用的效果
(操作温度 26℃)

溶剂循环 (次数)	萃取高度 (mm)	溶剂流量 (l/h)	蜡中残油量 (%)	混合油中油的 浓度(g油/100g 溶剂)
1	1400	4	9.2	0.03
10	1400	4	9.8	0.3
20	1400	4	10.3	0.6

至于毛糠蜡的除杂方法,除了采用已有的各种热滤法或离心分离法外^[7],尚可采用简易

的热熔分层溢流法。图 2 所示即是我们实验过程中常用的一种装置。加入于加料中心管 1 中的毛糠蜡被加热至熔化(约 85—95℃)后,由于料液(即糠蜡与糠油的互溶物)与白土的比重差,在内夹套加热管 2 中即自动分层。比重较大的白土沉积在内夹套加热管的下部,比重较小的料液则自动溢流进入外夹套加热管 3 中。此装置如连装于萃取塔的顶部,则流经外夹套加热管中的料液可通过加料孔板 4 对萃取塔进行直接加料。

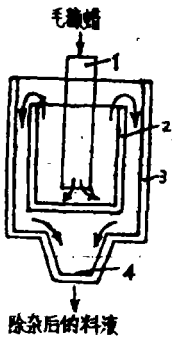


图 2

毛糠蜡除杂用的热熔分层溢流装置示意图

1—加料中心管; 2—内管加热夹套;
3—外管加热夹套; 4—下料孔板。

三、毛糠蜡萃取工艺条件的选择

在确定了采用常温、常压、滴加料液、并流、塔式连续萃取工艺的可行性之后,尚待解决的问题便是如何进一步选择影响产、质量的工艺条件,并为萃取塔的设计

提供必要的依据。

为了便于实验数据的综合比较分析,本试验所用的溶剂仍沿用AR级的醋酸乙酯和CP级的乙醇来配制。经70.2℃恒沸蒸馏处理后所得三元共沸物组成(重量比)为:醋酸乙酯82.6%;乙醇为8.4%;水为9.0%。三元共沸物的比重(20℃)为0.9000。本试验虽仍采用泉州油厂提供的毛糠蜡为原料,但由于工艺试验用量大,各批量间的原料组成与性质难免有波动。经测定后其组成波动范围(重量比)为:含蜡量62—69%;含油量28—32%;白土4—6%。除杂质后糠蜡的熔点为76±1℃。

同时,为了适应工艺性试验的需要(或者说为了达到一定的处理量),确定把本试验装置的塔径扩大至56mm,塔高则采取视需要可分节组装的形式,而萃取后的蜡品收集,则统一采用经24min的自然沉降以使其从混合油中分离开来的方法。料液的加热温度统一恒定在95℃。

鉴于加料料液液滴的大小(即加料管出口孔板上孔径的大小)将是本萃取工艺中影响萃取效率的关键性因素(见表5并参阅表2中所列加料孔径为0.3mm时的萃取情况),所以我们的主导思想总是力求减小加料孔径。但当进入工艺性试验时,我们发现由于物料处理量加大了,原先采用孔径为0.3mm的加料管常常出现堵塞现象,除非对毛糠蜡的除杂过程要求非常严格,否则在常压操作的条件下还是宁可适当加大加料孔的孔径为宜,但若过分地加大孔径(如当孔径为1mm时),虽然可成倍提高单孔流量(见表6),但为保证产品的质量却需过多的增大塔高(见表5),或大大延长蜡在塔底贮罐中与混合油的接触时间(见表7),而这种代价显然是得不偿失的,所以,从观察(保证料液流动顺畅)与上述试验结果(见表5)来看,加料孔径宜控制在0.5—0.8mm的范围内。

表5 不同加料孔径对所需萃取高度(即料液液滴大小对所需萃取时间)的影响
(原料流量0.2kg/h;溶剂流量40l/h)

加料孔径(mm)		0.5			0.8			1.0		
萃取高度(mm)(或时间(s))		2000	3000	3400	2000	3000	3400	2000	3000	4000
		(78)	(120)	(—)	(80)	(120)	(130)	(80)	(120)	(160)
萃 取 效 果	蜡品中残油率(%)	12.1	8.0	—	15.2	10.7	7.8	15.9	11.4	8.0
	蜡得率(%)	85.4	85.4	—	85.1	85.1	85.1	85.2	85.2	85.2

表6 单孔下料时,不同加料孔径对液滴大小及料液流量的影响

加料孔径(mm)		0.5	0.8	1.0
液流状态				
	液滴直径(mm)	0.32	0.34	0.36
	液滴重量(g)	0.015	0.018	0.020
	单孔流量(kg/h)	0.05	0.10	0.20

表 7 加料孔径为1mm时,液滴在静止溶剂中的萃取情况(常温萃取,溶剂比为1:8)

液滴在溶剂中的浸泡时间 (min)	0	2	4	6	8	10	40
萃取后蜡中的残油率(%)	19.5	17.5	15.3	14.7	14.1	13.7	8.0

在保证产品质量的前提下,为了解决产量与所需塔径的关系,还需解决在多孔下料的情况下如何确定加料孔板上的最小孔间距。影响最小孔间距的因素,既涉及料液本身的物性(亦即由于料液的粘度较大,可观察到当孔间距小于4mm时,相邻孔口料液的液滴会相互集聚,汇成较大的液滴),但更受塔内横截面上溶剂承受能力的制约。如表 8 所示:当原料流

表 8 多孔下料时,不同料液流量对所需萃取高度的影响
(加料孔径0.8mm;溶剂流量40l/h)

原料流量(kg/h)	0.2			0.4			0.6			0.8		
萃取高度(mm) (或时间(s))	2000	3000	3400	2000	3000	3700	2000	3000	4000	2000	3000	4700
	(80)	(120)	(130)	(80)	(120)	(140)	(80)	(120)	(150)	(80)	(120)	(160)
萃取效果	蜡品中残油率(%)			15.2			10.3			7.8		
	蜡得率(%)			85.0			85.0			84.3		

量为0.8kg/h时(此时为 8 孔下料,下料孔布置如图 3 所示,其最小孔间距为4mm),由于下料孔分布过密,在塔顶溶剂液面上可观察到下落料液液滴铺散不开成团下沉,故而大大影响其萃取效果;反之,当原料流量为0.2kg/h及0.4kg/h时(如图所示,此时下料孔的布置相应为只有 1、5孔或1、5、3、7四孔,其最小孔间距则分别为10mm及8mm),由于下料孔间距较合理,在塔顶的溶剂液面上也可观察到下落料滴能够较均匀的分散开来,从而获得好的萃取效果。可见适宜的最小孔间距不应小于8—10mm。

前已述及溶剂流量的控制首先应能满足萃取塔内操作的需要(即为借液流助力使塔内混合油中的絮状固体蜡能顺利往下沉降),并且在此前提下可不必考虑它对加速两相萃取推动力的需要(即溶剂的实际用量已远超过了这方面的需求)。如今,工艺性的试验再一次证实了上述的结论(参阅表 9)。但是塔内溶剂的流动应以多大的线速度(即溶剂的空塔流速)才能配合塔内操作的需要呢?本装置的试验表明(请参阅表 8 与表 9)溶剂在塔内的空塔流速以不小于 $5 \times 10^{-3} \text{m/s}$ 为宜(相应的溶剂流量为40l/h)。

但值得特别指出的是:在试验中我们发现塔内顶部加料孔口至溶剂液面之间的空间高度(或称为塔上部预留空间高度)对于萃取过程也有不小的影响(见表10)。我们观察到这是由于料液液滴经不同空间高度下落至溶剂液面时,液滴在溶剂液面上的分散状态也不一样。

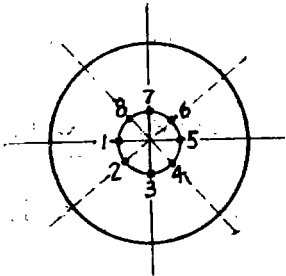


图 3 多孔下料时,孔板上
下料孔的排列情况

表9 不同溶剂流量对萃取效果的影响
(加料孔径0.8(mm); 料液流量0.4kg/h; 塔高3700mm)

溶剂流量(l/h)		28	33	40	48	56	67	78
溶剂的空塔流速(m/s)×10 ³		3.16	3.74	4.46	5.40	6.29	7.55	8.77
萃取效果	蜡品中残油率(%)	8.5	8.4	8.0	7.8	7.7	7.7	7.8
	蜡得率(%)	85.0	84.7	84.3	84.6	85.0	84.9	85.0

表10 萃取塔上部预留空间高度对萃取效果的影响
(加料孔径1.0mm; 料液流量0.2kg/h; 溶剂流量40l/n)

塔顶预留空间高度(mm)		90			220		500	800
总 塔 高(mm)		2090	3090	4090	1940	2240	2220	2520
萃取效果	蜡品中残油率(%)	15.9	11.4	8.0	8.9	7.8	7.7	7.5
	蜡得率(%)	85.2	85.2	85.2	85.5	85.5	85.5	85.6

当此高度较小时(例如200mm以下),料液液滴成滴状穿过溶剂液面后再慢慢散开成絮状。当此高度加大至一定尺寸时(例如300mm以上),液滴一接触溶剂液面就立即散开成絮状。所以保持塔顶一定的预留空间对于萃取过程还是有利的,我们建议此预留空间高度以不低于500mm为宜。

不难理解,萃取塔的萃取高度(即两相接触萃取所需的高度)是一定操作条件下获得预期萃取效果的综合保证。试验表明,在上述限定的操作条件范围内,相应的萃取高度应不低于3400—3700mm(参阅表5、表8和表10)。

四、毛糠油的间歇萃取工艺

本课题研究的主要出发点,原是为从毛糠蜡(即米糠油精炼后的废渣)中提制糠蜡并回收糠油而进行的,但能否在米糠油的精炼工艺过程中就把糠蜡的提制问题加以解决,而无需在精炼工艺之后再来处理其废渣呢?为此,我们在从事毛糠蜡萃取工艺的研究时,也曾就如何在毛糠油的精炼过程中,为同时实现油蜡的萃取分离和提制精糠蜡副产品的可行性进行了一些探索。

本着考虑充分利用糠油炼厂现有设备,我们特意把毛糠油的提蜡萃取工艺立足于间歇式罐组萃取方法。图4即是一个间歇式萃取罐(带有搅拌器)的示意图(相应于间歇萃取过程

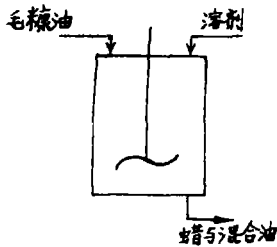


图4 间歇式萃取罐示意图

中的一个萃取级)。加入罐中的毛糠油与溶剂经搅拌取至预定时间后,全部由罐底卸出,卸出的物料中除少量的固体絮状蜡外,大量的混合油。为了把蜡从混合油中分离出来,既可采用各种机械的分离方法,也可采用浙江粮科所推荐的自然沉降方法^[8]。分离后的混合油可送往蒸馏装置以便把糠油和溶剂分开^[9],所得的蜡则送往下一萃取罐进行再次萃取。

试验所用的毛糠油是由莆田油脂化工厂提供的,经测定:含蜡量为2.60%;含水份为0.51%;酸价为10.67;比重为0.9302(20℃);折光指数为1.4733;色泽为深棕黄色。试验所用的溶剂仍为醋酸乙酯-乙醇-水三元共沸物,其组成、性质和制备、回收方法已如前述。

从试验的结果来看(参阅表11至表13),效果还是可以的。在常温条件下,采用1:5的

表11 不同萃取级数不同溶剂比的萃取效果
(常温、错流、间歇萃取,各级萃取时间为4h)

溶剂比		1:3		1:4		1:5	
萃取效果(%)		蜡含量	蜡得率	蜡含量	蜡得率	蜡含量	蜡得率
萃取级数	一级	32.9	86.5	37.4	89.4	47.0	92.4
	二级	84.2	85.2	86.0	89.1	89.6	89.7
	三级	92.6	81.8	93.1	86.8	95.2	87.9

表12 高溶剂比的萃取效果
(常温、错流间歇萃取,各级萃取时间为1h)

溶剂比		1:10		1:20	
萃取效果(%)		蜡含量	蜡得率	蜡含量	蜡得率
萃取级数	一级	50.6	93.9	63.0	96.2
	二级	90.6	90.9	92.9	94.4
	三级	96.6	89.9	96.9	92.7

表13 不同萃取时间对萃取效果的影响
(常温、三级、错流、间歇萃取)

溶剂比		1:3		1:4		1:5	
萃取效果(%)		蜡含量	蜡得率	蜡含量	蜡得率	蜡含量	蜡得率
各级萃取时间	4h	92.6	81.8	93.1	86.8	95.2	87.9
	30(min)	92.5	81.7	93.0	86.6	94.9	87.8
	15(min)	92.3	81.7	92.9	96.6	95.0	87.6
	5(min)	92.3	81.8	93.0	96.6	95.0	87.7

溶剂比,经三级错流萃取,各级的萃取时间为5min时,即可满足糠油除蜡的工艺要求(按糠油质量标准,油中含蜡量不得超过0.39%^[10]。据此要求,以毛糠油的含蜡量计算,蜡的回收率应不低于85%即可)。同时又可获得精糠蜡副产品(即要求蜡中残油量应少于8%)。

作为萃取对象的毛糠油的主要组成是糠油(约97%),所选定的溶剂在常温下对油的承受能力有一定的限度(见表1,在萃取温度为20—30℃的范围内,糠油在溶剂中的溶解度只有10—12g油/100g溶剂),我们曾设想只有通过较大的溶剂比(例如1:10或更大的溶剂比)才能取得较好的萃取效果。同时由于以往的实验以及此次的工艺性实验(见表13)均表明糠油在溶剂中的溶解速度还是较快的,所以我们还设想在采用大溶剂比的情况下,通过一次的萃取或许就可以达到预期的萃取目的。但事实却不然,从表12中可看到,即便在萃取时间和溶剂对油的承受能力都给予足够保证的前提下,也需通过一次以上的萃取才行,这充分反映了二元体系(即溶剂-糠油或溶剂-糠蜡)是有别于三元体系(即溶剂-糠油-糠蜡)的,而且正是由于糠蜡与糠油的互溶性限制了蜡中的溶油在高浓度混合油中的扩散。

与毛糠蜡的萃取情况相反,在毛糠油的萃取过程中,我们发现溶剂比对于蜡的得率有较大的影响,而且在溶剂比较小时蜡的得率也较低(参阅表11)。究其原因,主要是当溶剂比较小时由于有部分并未被溶剂溶解的毛糠油,在各级萃取后的分离操作时被混合油带走了,所以虽然在常温萃取时溶剂对糠蜡的溶解度可忽略不计,但被带走的糠油对糠蜡的溶解量还是相当可观的。这也说明采用同样萃取级数但溶剂比较小(例如溶剂比为1:4时)的萃取方案,虽也可达到预期的目的,但并非完全可取。

五、结 论

1. 为了从毛糠蜡(或蜡糊中)提制精糠蜡并回收糠油,当选用醋酸乙酯-乙醇-水三元共沸物作为萃取溶剂时,在常温常压的操作条件下,采用塔式(空塔)并流连续萃取工艺是可行的。

2. 连续萃取塔对毛糠蜡的处理主要取决于萃取塔的塔径。而塔径的尺寸则应充分考虑到其加料孔板上的孔径不应大于0.5—0.8mm(也不宜小于0.3mm),其最小的孔间距不应小于8—10mm。

3. 为了保证获得预期的萃取效果,连续萃取塔需具有相应的塔高。此塔高除了要求其上部预留500mm左右的空间距离以利萃取操作外,主要取决于两相接触萃取所需的高度。在满足上述对加料孔板设计要求的前提下,萃取高度一般不应小于3400—3700mm。

4. 对于塔式连续萃取操作来说,溶剂流量的确定以保证塔内絮状固体蜡得以顺利下降为原则(为此相应的溶剂空塔流速应不小于 $5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$),无需从萃取效率的角度去考虑它与料液流量的匹配问题。而且混合油可多次循环使用。

5. 为了直接从毛糠油中分离并精制糠蜡,醋酸乙酯-乙醇-水三元共沸物同样可用作其常温萃取溶剂,并可采用间歇式罐组萃取工艺。

6. 为了同时满足对糠油精炼过程中的除蜡并把糠蜡加以精制的要求,在采用常温间歇式罐组萃取工艺时,其相应的工艺条件建议如下:溶剂比为1:5;三级错流萃取;各级萃取

时间可定为5min左右。

7. 对于设备基础条件较差、生产规模又较小的厂家来说,毛糠蜡的除杂可采用热熔分层溢流法,而对萃取后的蜡与混合油的分离则可采用浙江粮科所建议的自然沉降法。

参 考 文 献

- 〔1〕庄世杰等,溶剂的选择,华侨大学学报(自然科学版),1(1987)。
- 〔2〕上海化工学院等编,化学工程(下册),化学工业出版社,(1980)。
- 〔3〕四川米糠油及综合利用技术考察组,赴日考察报告,油脂,1(1985)。
- 〔4〕Sayre,R.N.,Extraction and Refining of Edible oil from Extrusion Stabilized Rice Bran,JAOCs,62,6(1985)。
- 〔5〕上海粮油科研所,米糠油脱蜡方法研究,上海粮油科技,4(1981)。
- 〔6〕兰州炼油厂编,喷雾蜡脱油,石油工业出版社,(1980)。
- 〔7〕胡芙恩,立管式过滤器用于米糠油脱蜡的试验,油脂科技,3(1980)。
- 〔8〕浙江粮科所综合利用研究室等,醋酸乙酯法提制米糠蜡的试验研究,浙江粮油科技,4(1981)。
- 〔9〕Mgers,N.W.,Solvent Recovery,JAOCs,60,2(1983)。
- 〔10〕浙江粮科所,米糠油醋酸乙酯脱蜡试验报告,浙江粮油科技,1,2(1982)。

A Technical Study of Extracting Rice Bran Wax with Solvent Extraxtion

Zhuang Shijie Wu Wenhuan

Abstract

This paper, as a technical study, is the continuation of our previous work which proposed to separate bran wax from bran oil by using azeotrope of ethyl acetate, alcohol, and water as extracting solvent.

The following processes were proved to be practical in production and their relevant technical conditions were easy of implement and control.

Under room temperature and atmospheric pressure, continuous extraction of raw bran wax in a tower, intermittent extraction of raw bran oil with tank group.