

# 菜籽油脱臭馏出物中生物柴油的分子蒸馏分离工艺研究

邵平<sup>1</sup>, 姜绍通<sup>1,2</sup>, 赵妍嫣<sup>1,2</sup>, 罗水忠<sup>1</sup>

(1. 合肥工业大学生物与食品工程学院, 合肥 230009; 2. 教育部农产品生物化工重点实验室, 合肥 230069)

**摘要:** 为了实现脱臭馏出物的清洁加工, 运用分子蒸馏技术分离菜籽油脱臭馏出物中合成的生物柴油, 考察了分子蒸馏的操作参数对生物柴油回收率的影响, 研究表明: 当系统压力为 5.3 Pa, 蒸发面温度 120℃, 进料温度 70℃, 刮膜转速 150 r/min, 进料速率 120 mL/h 时, 生物柴油回收率达到 41 g/100 mL。馏出物经高分辨气相色谱-质谱进行分离鉴定, 共检出 6 种脂肪酸甲酯成分: 其中棕榈酸甲酯 33.61%, 油酸甲酯 16.14%, 亚油酸甲酯 18.25%, 硬脂酸甲酯 8.81%, 芥酸甲酯 7.39%, 贡多酸甲酯 3.78%, 脂肪酸甲酯总含量占 89% 以上。

**关键词:** 分子蒸馏; 脱臭馏出物; 气相色谱-质谱; 脂肪酸甲酯

**中图分类号:** TS224.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2005)12-0171-04

邵平, 姜绍通, 赵妍嫣, 等. 菜籽油脱臭馏出物中生物柴油的分子蒸馏分离工艺研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(12): 171-174

Shao Ping, Jiang Shaotong, Zhao Yanyan, et al. Separation of biodiesel from rapeseed oil deodorizer distillate by molecular distillation[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(12): 171-174 (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

生物柴油是用动植物油脂或长链脂肪酸与甲醇等低碳醇合成的脂肪酸酯, 是一种替代能源。这种改性后的油脂有着与柴油十分相似的理化性质, 而且燃烧完全, 无污染排放。目前国内外普遍采用酯交换法生产生物柴油, 由于生物柴油的需求量不断增加, 研究适宜的方法制备生物柴油具有重要的现实意义, 对油脂副产品——脱臭馏出物进行综合利用研究, 是促进农业产业化发展, 缓解能源紧张的重要方法之一。本研究采用价格低廉的菜籽油脱臭馏出物来制备生物柴油<sup>[1-3]</sup>。

菜籽油脱臭馏出物作为油脂加工的副产品, 是油脂在脱臭过程中所得到的各馏分的混合物, 主要含有大量脂肪酸、生育酚、甾醇及甾醇酯、甘油酯及其他组分等。目前脱臭馏出物的利用主要集中于天然维生素 E、植物甾醇、二酰甘油和甾醇酯的分离<sup>[4-7]</sup>, 关于脱臭馏出物制备生物柴油的报道甚少。由于脱臭馏出物成分较复杂, 将其甲酯化后采用一般真空蒸馏很难将他们完全分开。就此本文将菜籽油脱臭馏出物甲酯化后, 采用分子蒸馏技术制备生物柴油, 利用其进行气相色谱-质谱成分分析研究, 实现脱臭馏出物的清洁加工, 为其综合利用提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 公司 6890 Micro mass GCT MS 气相色谱-飞行时间质谱联用仪, 色谱柱 DB-5MS 毛细管柱 (30

m × 0.25 μm × 0.25 μm), 电子轰击 (EI) 离子源。

气相色谱仪 (1790, Agilent 公司), 色谱柱 DB-Wax (30 m × 0.25 μm × 0.25 μm), 离子火焰检测器 (FID)。

高效液相色谱系统 (Waters 公司), Waters 二级管阵列检测器 2996, Atlantis C18 反相柱 (4.6 mm × 15 cm, 5 μm), Empower 处理软件。

棕榈酸甲酯, 油酸甲酯, 亚油酸甲酯, 硬脂酸甲酯, 十一酸甲酯 (内标) 均为色谱纯 (99%, sigma 公司), α, γ, δ-tocopherol (99%, sigma 公司), 其余试剂除正己烷 (色谱纯) 外均为分析纯级。

分离装置为美国 Pope 公司生产的 Pope2<sup>#</sup> 刮膜式分子蒸馏设备 (美国 Pope 公司), 见图 1。

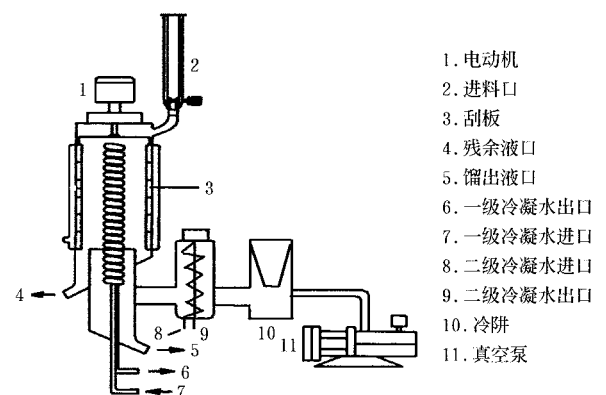


图 1 刮膜分子蒸馏装置工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of wiped-film molecular distillation

### 1.2 样品处理

#### 1.2.1 脱臭馏出物的甲酯化

在 1000 mL 磨口三口烧瓶中, 进行脱臭馏出物的甲酯化反应。反应时间 1.5 h, 催化剂/原料为 4/100, 将菜籽油脱臭馏出物 100 g 和一半甲醇 50 mL 定比例加入, 摇匀, 放入 60℃ 温度的水浴锅中, 到设置温度后

收稿日期: 2005-03-21 修订日期: 2005-07-11

基金项目: 安徽省自然科学基金项目 (03041302)

作者简介: 邵平 (1980-), 博士生, 主要从事天然产物有效成分提取分离工作。合肥 合肥工业大学生物与食品工程学院, 230009

再加入浓硫酸催化剂与 50 mL 甲醇的混合物,待反应时间到 1.5 h 停止<sup>[8]</sup>。

### 1.2.2 甲酯化物预处理

将甲酯化物在 -5℃ 下冻结结晶一定时间,高速离心过滤除去大部分甾醇结晶,并调 pH 值于 7.0 左右,分层静置,下层为甘油与水的混合物,上层干燥去水,待蒸馏。

### 1.2.3 生物柴油的制备

以去除大部分甾醇的甲酯化物为原料,在温度 50℃ 左右,压力小于 1000 Pa 的条件下,从进料器经计量后进入分子蒸馏装置,进行分子蒸馏脱水。将经过脱水的产物重新加入进料器,在一定温度 90~140℃,压力 5.3 Pa,刮膜转速为 60~210 r/min,进料速度 60~210 mL/h 的条件下进行第二次分离精制。此时冷凝管通入冷凝水,冷阱充满液氮,在第一次蒸馏时未完全去除的水分以及一些小分子烃类物质在冷阱壁面上冷凝下来,其中生物柴油(脂肪酸甲酯)在冷凝壁上聚集,靠重力作用逐渐从馏出物口流出,较重分子从残留液出口收集。在试验中刮膜器的转动可以确保蒸发面上液膜的均匀性,同时使液膜表面不断更新。采用液氮作为深冷剂,可以提高真空系统的工作效率,延长真空泵的使用寿命<sup>[9]</sup>。

## 1.3 检测分析方法

### 1.3.1 脂肪酸甲酯气相色谱-质谱分析

Agilent 公司 6890/MSromass GCTMS 气相色谱-飞行时间质谱联用仪,色谱柱 DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 mm),进料口温度 280℃。柱温采用程序升温,180℃ 起始,保持 3 min,然后 5℃/min,升至 210℃,25℃/min,升至 280℃,保持 3 min。检测器温度 280℃,载气 He,流速 1 mL/min,分流比 10:1。EI 离子源,源温 200℃,接口温度 280℃,电子能量 30 eV,分辨率 > 7000。

### 1.3.2 脂肪酸甲酯气相色谱分析

Agilent 1790 气相色谱仪,色谱柱 DB-Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 mm),检测器 FID,检测温度 240℃,进样口温度 240℃,柱温 220℃。载气 N<sub>2</sub>,分流比 10:1。

$$R_{FAME} = C_{FAME} / V_{RODD}$$

式中  $R_{FAME}$ ——脂肪酸甲酯回收率, g/mL;  $C_{FAME}$ ——馏出液中脂肪酸甲酯含量, g;  $V_{RODD}$ ——原料体积, mL。

### 1.3.3 维生素 E 的高效液相色谱分析

Waters 高效液相色谱系统,色谱柱为 Atlantis C18 柱,流动相为甲醇/水 = 96/4,流速 1 mL/min,柱温 30℃,二极管阵列检测器,Empower 分析软件。维生素 E 最大吸收波长 292 nm。

### 1.3.4 生物柴油理化性质分析

生物柴油的密度,黏度,冷滤点,色度和酸价按照 GB 1884-1885, GB/T 265, SH/T 0248, GB/T 6540 和 GB/T 5530-1998 测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 分子蒸馏工艺参数对产物的影响

#### 2.1.1 蒸发面温度的影响分析

图 2 是在进料温度 60℃,刮板转速为 130 r/min,操作压力为 5.3 Pa,进料速度为 90 mL/h,原料经过一次蒸馏的条件下,蒸馏温度对馏出液中脂肪酸甲酯和维生素 E 的影响。蒸馏温度是影响蒸馏效果的重要因素。脂肪酸甲酯是原料中的轻组分,随着蒸馏温度的升高,被蒸馏出去的脂肪酸甲酯的比例增加,当温度高于 120℃ 时,脂肪酸甲酯趋于恒定,但维生素 E 蒸出的比例增加很快。尽管在 130 r/min 时,脂肪酸甲酯的含量较高,但同时维生素 E 含量也在上升,为了降低脂肪酸甲酯中维生素 E 的含量,蒸馏温度取为 120℃ 附近较为合适。

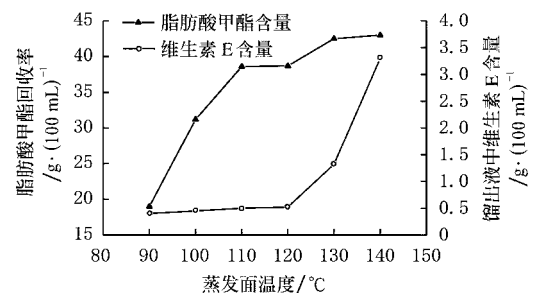


图 2 蒸发面温度对馏出液的影响

Fig. 2 Effect of evaporating temperature on distillate

#### 2.1.2 进料温度的影响分析

图 3 是蒸馏温度为 120℃,刮板转速为 130 r/min,操作压力 5.3 Pa,进料速度为 90 mL/h 时,进料温度对脂肪酸甲酯含量的影响。在进料温度较低时,原料的黏度较大,在蒸馏器中用于预热原料的蒸发面积较大,导致有效蒸发面积的减小,因此脂肪酸甲酯含量较小,随着进料温度的升高,有效面积增大,脂肪酸甲酯含量有所增加。从图 3 中可以看到,进料温度大于 70℃ 时,曲线稍有下降,估计是进料温度过高,使得脂肪酸甲酯在脱气阶段有所损失,馏出液中维生素 E 曲线同样具有先升后降趋势,只是维生素 E 含量在 50℃ 就下降了。因此在脂肪酸甲酯的蒸馏过程中,进料温度选为 70℃ 较为合适。

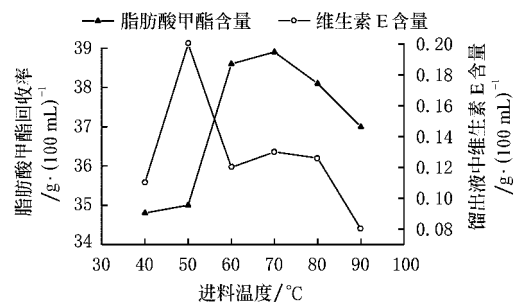


图 3 进料温度对馏出液的影响

Fig. 3 Effect of feed temperature on distillate

### 2.1.3 刮膜转速的影响分析

蒸发温度为 120 , 进料温度为 70 , 系统压力为 5.3 Pa, 进料速度为 90 mL/h 的条件下, 刮板转速对脂肪酸甲酯的影响见图 4。当刮膜转速较低时(小于 80 r/min), 脂肪酸甲酯量也较小, 随着转速的增大, 原料在蒸发表面逐渐形成均匀的液膜, 传热传质越来越充分, 蒸发效率逐渐提高。当转速大于 120 r/min 时, 脂肪酸甲酯量曲线逐渐平缓, 而馏出液中维生素 E 量在 150 r/min 时, 含量较低。转速过高, 刮膜转子易产生偏心振动, 使物料在加热面上分布的均匀性有所下降, 同时对设备主体产生不利影响。转速过低, 蒸发面难以形成均匀的液膜, 同时液膜表面更新的速度过慢, 不利于传质传热。尽管转速在 120 r/min 时, 脂肪酸甲酯含量较高, 但同样维生素 E 含量较高。为了减少脂肪酸甲酯中维生素 E 得含量, 在本文中, 刮膜器转速选为 150 r/min, 此时维生素 E 含量最低。

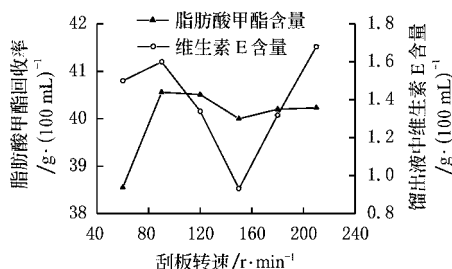


图 4 刮膜器转速对馏出液的影响

Fig. 4 Effect of rolling speed on distillate

### 2.1.4 进料速率的影响分析

蒸发温度为 120 , 进料温度为 70 , 刮板转速为 150 r/min, 系统压力为 5.3 Pa 的条件下, 进料速率对脂肪酸甲酯的影响见图 5。随着进料速率的增加, 物料受热时间变短, 脂肪酸甲酯量逐渐减低, 如果进料速率较低, 由于原料在蒸发面上的停留时间较长, 重组分逸出到冷凝面的几率增加, 使馏出液中维生素 E 含量增大, 而且设备使用效率过低, 但实验中发现维生素 E 含量随着进料速率的增加而增加, 或许由于维生素 E 受热时间长, 容易氧化。因此适宜的进料速率选为 120 mL/h, 此时脂肪酸甲酯含量达到 41 g/(100 mL)。

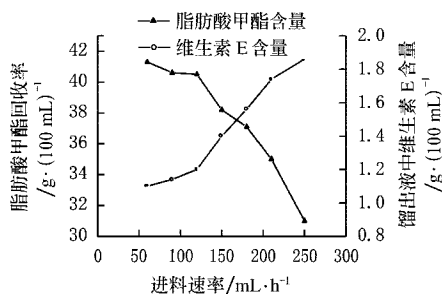


图 5 进料速率对馏出液的影响

Fig. 5 Effect of feed rate on distillate

### 2.2 甲酯化产物的检测分析

分子蒸馏所得的生物柴油, 呈浅黄色。取系统压力

为 5.3 Pa, 蒸发面温度 120 , 进料温度 70 , 刮膜转速 150 r/min, 进料速率 120 mL/h 时的馏出物 0.7 g 左右, 溶于正己烷中, 用高分辨气相色谱-质谱联用仪分析鉴定, 得到其生物柴油的总离子流色谱图(见图 6)。共分离出 11 组分, 通过 HP M SD 化学工作站检索标准谱库 NIST, 并结合有关文献标准谱图核对分析<sup>[10]</sup>, 确定了 6 种脂肪酸甲酯组分(见表 1)。饱和脂肪酸甲酯约占 42.42%, 不饱和脂肪酸甲酯约占 45.56%。通过 HP M SD 化学工作站处理系统, 并用气相色谱峰面积归一化法定量计算出各化学组分在生物柴油中的含量。

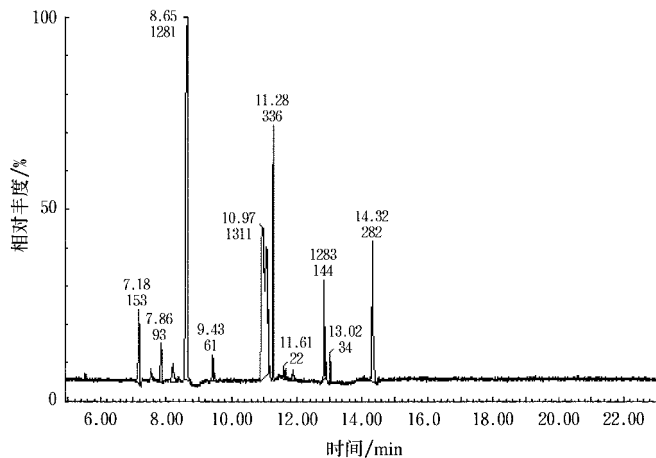


图 6 生物柴油成分的总离子流色谱图

Fig. 6 Total ion chromatogram of biodiesel

表 1 生物柴油的脂肪酸甲酯与其含量

Table 1 Components of biodiesel from deodorizer distillate and relative contents

组分编号	出峰时间	成分	分子式	精确分子量	相对含量/%
1	7.18	烃	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	278.2990	4.01
2	8.65	棕榈酸甲酯*	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270.2559	33.61
3	10.97	亚油酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	294.2559	18.25
4	11.08	油酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296.2694	16.14
5	11.28	硬脂酸甲酯*	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298.2872	8.81
6	12.83	贡多酸甲酯	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	324.3005	3.78
7	14.32	芥酸甲酯	C <sub>23</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	352.3341	7.39

注: 标有 \* 号的为饱和脂肪酸甲酯。

### 2.3 生物柴油性质分析

目前国际上通用的柴油中调入 20% 的生物柴油作为燃料使用。本研究对实验蒸馏所得生物柴油及 20% 的混合柴油与中国的 0# 柴油的性能作了比较, 表明它们性质相近(见表 2)。

表 2 生物柴油、0# 柴油与混合柴油的性质比较

Table 2 Properties of biodiesel, 0# diesel and their mixture

	密度 /kg·m <sup>-3</sup>	黏度 /mPa·s <sup>-2</sup>	冷滤点 /	色度	酸价 /mg·g <sup>-1</sup>
生物柴油	878.25	8.0	-4	15	0.66
0# 柴油	858.32	7.36	4	16	0.49
混合柴油	860.75	7.54	2	16	0.54

注: 密度和黏度为 25 下测定。

### 3 结 论

运用分子蒸馏技术分离菜籽油脱臭馏出物的甲酯化产物,考察了分子蒸馏的操作参数的影响,研究结果表明:当系统压力为 5.3 Pa,蒸发面温度 120℃,进料温度 70℃,刮膜转速 150 r/min,进料速率 120 mL/h 时,脂肪酸甲酯分离效果较好,脂肪酸甲酯的回收率达到 41 g/(100 mL)。

通过菜籽油脱臭馏出物制备生物柴油,运用气相色谱-飞行时间质谱联用技术进行了初步成分分析。在鉴定出的脂肪酸甲酯成分中,棕榈酸甲酯含量最高,占了 33.61%,其次分别是亚油酸和油酸甲酯,分别占了 18.25% 和 16.14%,脂肪酸甲酯共占了 89% 以上。

#### [参 考 文 献]

- [1] Dadan Kusdiana, Shiro Saka. Two step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2004, 113: 781- 791.
- [2] Ma Fangrui, Hanna Milford A. Biodiesel production: a review [J]. Bioresource Technology, 1999, 70(1): 1- 15.
- [3] 王一平, 翟 怡, 张金利, 等. 生物柴油制备方法研究进展 [J]. 化工进展, 2003, 22(1): 8- 12.
- [4] Lo S K, Baharin B S, Tan C P, et al. Diacylglycerols from palm oil deodorizer distillate: Part 1-synthesis by lipase-catalyzed esterification [J]. Food Sci Tech Int, 2004, 10(3): 149- 156.
- [5] Ghosh S, Bhattacharyya D K. Isolation of tocopherol and sterol concentrate from sunflower oil deodorizer distillate [J]. American Oil Chemists' Society, 1996, 73(10): 1271 - 1274.
- [6] Yoshinori Hirota, Toshihiro Nagao, Yomi Watanabe, et al. Purification of steryl esters from soybean oil deodorizer distillate [J]. American Oil Chemists' Society, 2003, 80 (4): 341- 346.
- [7] Weber N, Weitkamp P, Mukherjee K D. Steryl and stanyl esters by solvent-free lipase-catalysed esterification and transesterification in vacuo [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2003, 12(6): 517- 522.
- [8] 邵 平, 姜绍通, 赵妍嫣. 基于人工神经网络的菜籽油脱臭馏出物甲酯化响应曲面研究 [J]. 食品科学, 2004, 25 (增刊): 78- 81.
- [9] 许松林, 郑 毅, 徐世民. 精致 L-乳酸的分子蒸馏工艺研究 [J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(2): 246- 249.
- [10] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学 (第 2 版) [M]. 北京: 科学出版社, 2000: 266- 317.

## Separation of biodiesel from rapeseed oil deodorizer distillate by molecular distillation

Shao Ping<sup>1</sup>, Jiang Shaotong<sup>1,2</sup>, Zhao Yanyan<sup>1,2</sup>, Luo Shuizhong<sup>1</sup>

(1. School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Key Laboratory of Agricultural Production Biochemistry of the Ministry of Education, Hefei 230069, China)

**Abstract:** The effects of operation parameters on separation of fatty acid methyl ester (FAME) from rapeseed oil deodorizer distillate (RODD) by molecular distillation were investigated for further utilization of RODD. The results indicated that the recovery of FAME was 41 g/(100 mL) when pressure was 5.2 Pa, evaporating temperature was 120℃, feed temperature was 70℃, wiper rolling speed was 150 r/min, feed rate was 120 mL/h. The biodiesel was analyzed by GC-TOMS. Six fatty acid methyl ester components were determined by normalization method of area. The main components with high relative content include 33.61% palmitic methyl ester, 18.25% linoleic methyl ester, 16.14% oleic methyl ester, 8.81% stearic methyl ester, 7.39% erucic methyl ester, 3.78% gondoic methyl ester. And the total fatty acid ester reaches 89%.

**Key words:** molecular distillation; deodorizer distillate; GC-MS; fatty acid methyl ester