

异丙醇油脂浸出工艺过程的模拟^{*}

刘文生 李树君 李子明 李少华

【摘要】 通过对使用异丙醇浸出大豆油脂的研究,采用试验数据回归模型建立油脂浸出速率数学模型,使用 Matlab 软件对浸出过程进行了计算机模拟。探讨了浸出参数,如温度、预处理方式、料溶比、油料含水率对浸出速率的影响。确定了异丙醇浸出过程中油脂扩散系数、扩散特性和相应的工艺参数。

关键词: 大豆 异丙醇 浸出工艺 模拟

中图分类号: TS224 **文献标识码:** A

Simulation on the Edible Oil Extraction Process of Isopropyl Alcohol

Liu Wensheng Li Shujun Li Ziming Li Shaohua
(Chinese Academy of Agricultural Mecanization Sciences)

Abstract

In order to study the extraction technology of isopropyl alcohol on soybean, a regression model of oil extraction rate was founded based on experimental data. The extraction process was simulated with the application of Matlab, and the influence of extraction parameters (temperature, pretreatment method, solvent/collet ratio, water content) on extraction rate was discussed. Meanwhile, the relation between extraction rate and oil diffusion coefficient in flake was analyzed, and the correlative extraction process parameters were determined.

Key words Soybean, Isopropyl alcohol, Extraction technology, Simulation

引言

在油料加工工艺中,油脂浸出速率是工艺条件选择和浸出设备设计的重要依据。油脂浸出速率与油料品种、油料预处理方式、浸出条件等诸多因素有关。本试验采用自制的油脂浸出装置,选择合适的油脂浸出速率的测定方式,合理地处理试验数据,并采用试验数据回归模型建立油脂浸出速率数学模型,该方法把实测浸出速率数据与操作参数按经验方程关联。根据实测的异丙醇浸取大豆的数据,把浸出速率与时间关系按一阶指数方程回归。通过使用 Matlab 数学建模和分析软件对浸出过程进行计算机模拟^[1]。探讨浸出参数,如温度、预处理方式、溶剂

用量、油料含水率等对浸出速率的影响,确定异丙醇浸出过程的油脂扩散系数和扩散特性,从而为油脂连续浸出工艺参数的制定、油脂浸出工程设计等提供理论依据。

1 油脂浸出速率的影响因素

油脂在油料固相中的扩散系数是油脂浸出速率机理模型中的一个重要参数,其数值往往根据浸出速率试验数据计算。在用异丙醇浸出大豆油脂时,发现浸出速率与下列因素有关:

(1) 油料预处理后的形状和内部构造

浸出的主要障碍是油脂通过细胞壁的扩散阻力。因此,对细胞壁破坏程度的差异会在基于浸出速

收稿日期: 2005-11-25

^{*}“十五”国家科技攻关计划资助项目(项目编号:2001BA501A27)

刘文生 中国农业机械化科学研究院 博士生,100083 北京市
李树君 中国农业机械化科学研究院 研究员 博士生导师
李子明 中国农业机械化科学研究院 研究员
李少华 中国农业机械化科学研究院 硕士生

率试验测定数据计算的扩散系数上反映出来。在浸出初期,浸出油脂来自于被严重破坏的细胞;在浸出后期,浸出油脂来自于未破损的细胞内部。故初期的油脂浸出速率大于浸出后期,由此算出的扩散系数也是前期大、后期小。

(2) 混合油粘度的变化

在间隙浸取油脂试验中,随着油脂的溶解,溶剂与油脂形成的混合油质量分数渐增。Sherwood 等^[2]指出,液体中溶质的扩散系数受质量分数变化的影响很可观。一般地,溶质的质量分数增加,溶液的粘度增加,油脂的扩散系数下降,因此随着浸出过程的进行,油脂不断被溶解,溶液质量分数渐增,粘度亦渐增,浸出速率渐降。在操作条件一定时,提高浸出温度可以提高浸出速率。这是因为温度升高,溶液粘度下降,油脂扩散系数增大所致。故在油脂工业浸出时,操作温度都在接近溶剂沸点区域。

(3) 油脂的扩散状况

油脂浸出的阻力可简单看成是由内扩散和外扩散 2 部分构成。若能对油料进行预处理,改变固相结构,可减小内扩散阻力;改进浸出器结构和操作方式可减小甚至消除外扩散阻力,促进浸出速率的提高^[3]。

(4) 非甘油酯类物质的浸出

油料中部分非甘油酯类物质可以溶解于异丙醇中。这部分物质的溶解度要小于甘油酯,因而它们扩散系数要小于甘油酯。Karnofsky 等^[4]的试验表明,非甘油酯成分是在浸出的最后阶段被浸出来的。用异丙醇在 78℃ 浸取大豆坯片,最后 1.1% 的浸出物中,含磷脂高达 18.62%。

(5) 油料含水率

油料中的含水率太高会影响溶剂对油脂的溶解,也影响溶剂在坯中的渗透。Fan 等^[5]发现花生中油脂的扩散系数随含水率增加显著降低。在含水率 10%~20% 范围内,含水率每增加 1%,扩散系数降低 $0.4 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 。

由于油脂浸出过程受诸多因素影响,基于浸出速率试验数据计算出的扩散系数往往随时间而变化。为了使浸出速率数学模型计算值与试验值吻合,往往把模型中的扩散系数不再作为常数,而是作为浸取因素的函数。

2 油脂相对浸出率的测定

用溶剂从油料中提取油脂的方法属于固、液浸取单元操作。设计了一套试验渗滤式浸出器用来测定油脂浸出速率,该装置主要由冷凝管、进液管、浸出管、时控开关、微型泵、超级水浴锅组成。为模拟平

转浸出器浸泡与渗滤的浸出方式,在试验渗滤式浸出器底部加上一个阀门,通过控制阀门的“开”与“关”,采用微型泵对溶剂进行循环,并采用时控继电器实现微型泵的间歇开关,模拟实际生产中的喷淋过程,使得“渗滤”与“浸泡”2 种操作方式交替进行。测定一个操作周期后混合油质量分数的变化,可得到对应的油脂浸出速率。

相对浸出率为

$$q = \frac{c - c_e}{c_0 - c_e} = \frac{G - G_e}{G_0 - G_e}$$

其中 $c = \frac{G}{G_0}$ $c_e = \frac{G_e}{G_0}$ $c_0 = \frac{G_0}{G_0}$

式中 c_0 、 c 、 c_e ——浸出初始时刻($t=0$)、任意时刻和平衡时刻溶质在固体中的平均质量分数

G_0 ——原料油坯中溶质含量, g

G_0 ——惰性成分含量, g

G ——任意时刻溶质含量, g

G_e ——平衡时刻溶质含量, g

当 t 很大,相邻 10 min 间隔内溶质质量浓度小于或等于 0.000 5 g/mL 时,定义该时刻为平衡时刻。

3 油脂浸出过程的扩散系数

在浸出过程中,大豆颗粒内部的溶质质量浓度随时间不断降低,属于不稳定扩散过程。经脱皮粉碎的大豆可视为球形颗粒,为便于分析计算,现假设:①大豆颗粒是均匀的圆球形。②溶质(油脂)的扩散方向是沿颗粒的厚度方向进行的。③浸出开始时和在任意取样时间间隔内,颗粒内各成分是均匀分布的,溶质的质量浓度和扩散系数不变。④颗粒表面的传质阻力忽略不计。⑤颗粒与溶剂的温度是相同的,且温度是均匀分布的。

利用 Fick 定律确定浸出速率

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 q}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

设 $\Delta q = \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial z^2}$

对于圆球形颗粒

$$\Delta^2 q = \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial q}{\partial r}$$

求解式(1)的初始条件为: $q=q_0, r=r, t=t_0$ 。边界条件为: $q=q_e, r=R, t=t$,则式(1)的解为

$$\frac{c - c_e}{c_0 - c_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} [-n^2 \exp(-n\pi)^2 Fo] \quad (2)$$

式中 Fo ——傅里叶数, $Fo = \frac{Dt}{R^2}$

D ——在某一时间间隔内颗粒内部的平均扩

散系数, mm/min

t ——扩散时间, min n ——级数

R ——颗粒半径, mm

r ——颗粒任意处的半径, mm

由式(2)可知, 扩散系数 D 是油脂质量分数(或质量分数梯度 $c - c_0$)和浸出时间的函数, 取 $n = 10$, 计算得浸出过程不同时刻油脂扩散系数。由图 1 可知, 浸出初期扩散系数随时间迅速上升, 约 200 min 后, 由于大豆内部油脂质量分数逐渐减少, 大豆颗粒和溶剂中油脂的质量分数差减小, 从而导致扩散系数逐渐减小。当浸出到一定时间时, 颗粒内部的油脂平均质量分数与溶剂中的平均油脂质量分数达到平衡, 扩散推动力消失 $D = 0$, 浸出过程停止。从图 1 中推断, 达到浸出平衡大约需要 550 min。

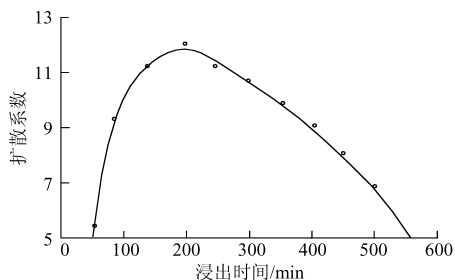


图 1 浸出过程油脂的扩散系数

Fig. 1 Curve of the diffusion coefficient of oil extraction process

在整个浸出过程中, 由于 t 较大, 则取式(2)中 $n = 1$, 即

$$\frac{c - c_e}{c_0 - c_e} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}\right) \quad (3)$$

则式(3)可写成指数形式

$$q = ke^{-\alpha t} \quad (4)$$

式中 k ——平衡常数, 与浸出条件、原料特性、浸出预处理方法等因素有关

α ——速度常数, min, 与原料特性、扩散系数、原料尺寸等因素有关

4 大豆颗粒形状对油脂浸出的影响

大豆颗粒内部的溶质(油脂)质量分数随浸出过程不断降低, 为不稳定扩散过程。未经粉碎的脱皮大豆采用无穷大平板模型, 以单粒大豆颗粒为计算对象。

对于无穷大平板模型, 式(1)的解为

$$\frac{c - c_e}{c_0 - c_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-\left(\frac{2n-1}{2}\right)^2 \pi^2 Fo'\right] \quad (5)$$

式中 Fo' ——傅里叶准数, $Fo' = \frac{Dt}{H^2}$

H ——未粉碎大豆厚度的一半, 取 $H =$

0.201 cm

在整个浸出过程中, 当 t 相当大时, 取 $n = 1$, 对于每个大豆, 可得平均油脂含量 \bar{c} 与其平均扩散系数 \bar{D} 的关系为

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_0 - c_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \bar{D} t}{4H^2}\right) \quad (6)$$

则式(6)可写成指数形式

$$q = 1.263e^{-0.0058t} \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{\pi^2 \bar{D} t}{4H^2}$$

式(7)的复相关系数 R^2 为 0.95, 表明方程具有很高的拟合精度, 未破碎的脱皮大豆的油脂浸出动力学模型符合指数模型 $q = ke^{-\alpha t}$ 。

5 浸出过程的 Matlab 模拟

使用 Matlab 软件对浸出过程进行计算机模拟, 图 2 为数据模拟系统结构示意图。

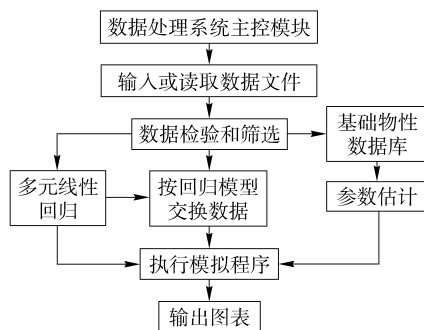


图 2 相对浸出率模拟程序流程图

Fig. 2 Schematic diagram of simulator for relative extraction rate

根据上述数学分析, 用 Matlab 编成相对浸出率模拟程序, 部分代码如下:

```
function varargout = oil extraction (varargin)
clear all
clc
```

%动力学参数辨识: 用微分法进行动力学分析得到平衡常数 k 和速度常数 α

% Analysis of kinetic rate data by using the differential method

% 动力学数据

```
t = [0 100 200 300 400 500 600];
```

```
qm = [1.6 0.6 0.3 0.18 0.7 0.2 0.05];
```

% 用最小二乘样条拟合合法计算微分 $\frac{\partial q}{\partial t}$ ——使用不经过试验点的 B 样条插值函数

```
knots = 3;
```

```
k = 3; % 三次 B 样条
```

```

sp=spap2(knots,k,t,qm);
pp=fnder(sp);           % 计算 B 样条函数
的导函数
:
% 参数辨识结果
fprintf('Estimated Parameters:\n')
fprintf('\tk = %.4f ± %.4f\n',beta(1),ci(1,
2)-beta(1))
fprintf('\tn = %.2f ± %.2f\n',beta(2),ci(2,
2)-beta(2))
% 绘制相对浸出率拟合曲线
figure
plot(t,Rate(qm,beta),'r-')
xlabel('\fontsize{8}浸出时间(min)')
ylabel('\fontsize{8}相对浸出率')
% -----
function f=OptObjFunc(beta,rm,qm)
rc=Rate(qm,beta);
f=rc-rm;
% -----
function r=Rate(q,beta)
q=-beta(1)*exp(beta(2)*t);
% k=beta(1), a=beta(2)

```

```
% -----
```

图3是该模拟程序的主界面,通过输入或选择不同的浸出参数,可以获得浸出过程不同的浸出速率,以便根据不同工艺条件确定浸出级数和浸出时间。

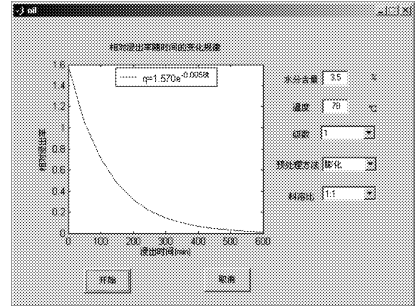


图3 相对浸出率模拟程序主界面

Fig. 3 Main interface of simulator for relative extraction rate

6 结束语

采用平板模型建立的异丙醇浸取大豆浸出过程具有很高的拟合精度。根据试验得到的异丙醇浸取大豆的数据,采用最小二乘法和回归经验模型把浸出速率与时间关系按一阶指数方程回归建立油脂浸出速率数学模型。并借助于 Matlab 软件实现对浸出过程的计算机模拟,从而确定异丙醇浸出过程相应的工艺参数。

参 考 文 献

- 1 刘志俭. Matlab 外部程序接口[M]. 北京:科学出版社,2002.
- 2 Sherwood T K, Pigford R L, Wilke C R. 传质学[M]. 时钧,李盘生,译. 北京:化学工业出版社,1988:28~40.
- 3 化学工程手册编委会. 化学工程手册:萃取及浸取[M]. 北京:化学工业出版社,1983:122~128.
- 4 Karnofsky G. Design of oilseed extractors I: oil extraction (supplement)[J]. J. Am. Oil Chem. Soc.,1987,64(11):1 533~1 536.
- 5 Fan H P, Morris J C, Wakeham H. Diffusion phenomena in solvent extraction of peanut oil: effect of cellular structure [J]. Ind. Eng. Chem.,1948,40(2):195~199.