

95%乙醇浸出工艺的混合油脱胶及溶剂回收方法

钱俊青

(浙江工业大学生物与环境工程学院,杭州 310014)

摘要:为解决用95%乙醇浸出油脂能耗高、胶质多、溶剂损耗大等问题,探索了新工艺方法。以0.6%质量分数的CaO吸附脱除混合油中的胶质,可使混合油冷却分离油脂的效果更好,4℃时油的体积分数小于1.0%,可返回于浸出,节省了乙醇汽化回收的能量,解决了胶质堵塞的难题。通过改进油料预处理方法,以颗粒状干燥代替轧胚蒸炒,浸出后在0.016Mpa真空下78~80℃抽提回收粕中的乙醇,不仅回收效果良好,乙醇总损失率仅为0.2%,而且比高温汽提法节能。

关键词:95%乙醇;浸出;脱胶;溶剂回收

The Method of Removing Gum from Miscella Extracted with 95% Ethanol and Recovering Solvent

Qian Jun-qing

(College of biology and environment engineering of Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract: In order to resolve the problems of 95% ethanol extracting oil such as high energy consumption, much gum, great loss of solvent, etc. in oil extracted with 95% ethanol, the paper probes some new relevant techniques. Using CaO (mass fraction 0.6%) to remove gum in miscella improved the result of cool separation. At 4℃, the volume fraction of oil in miscella is less than 1.0%, and which can be recycled in extraction and thus saves the heat for evaporation consumption during the recovering ethanol and overcomes the problem of gum blocking. By means of improving the pretreatment method of oilseeds, drying in particular state, instead of evaporating and stir-frying in pieces state, after extraction, recovering ethanol from dreg meal at 0.016 Mpa vacuum pressure at the temperature range of 78~80℃, the recovering result is proved more efficiency. The loss of total ethanol is only 0.2% and the consumption of energy is less than recovering ethanol by evaporating with high temperature.

Key words: 95% Ethanol; Extraction; Removing gum; Recovering solvent

进入20世纪90年代以来,正己烷的环境污染和安全性问题日益引起人们关注,寻找植物油浸出替代溶剂逐渐成为油脂加工研究的热点^[1~3]。在众多的研究对象中,乙醇被认为是最有前途的替代溶剂之一^[4]。作为浸出植物油的溶剂,乙醇不仅没有环境污染问题,安全性好,而且可用农产再生资源生产,供给有保障。更引人注目的是乙醇浸出植物油可同时浸出油料中其它内含物,如棉籽中的棉酚,从而提高了浸出工艺的效益及综合性^[5]。但是,乙醇浸出植物油也存在着较明显的缺陷,最大的问题是

乙醇的热容(0.658kcal·kg⁻¹·℃⁻¹)和蒸发潜热(9300kcal/kmol)均相当高,而且浸出的溶剂比又高于常规使用的溶剂,所以能耗特别高。80年代国内外均已开展了乙醇浸出植物油的研究,但无法实施,正是因为能耗过高而经济上亏损。另外,由于乙醇为极性溶剂,油料粕对其吸附较强,粕中溶剂的回收不仅耗能高,且损失较大,浸出的混合油中胶质含量也明显高于己烷浸出,常引起设备结垢堵塞。

乙醇具有高温溶解油脂能力强而低温油脂溶解度较低的特性,混合油在较低温度时能析出大量油

收稿日期:2000-10-23

基金项目:浙江省科技厅项目(9512151B)

作者简介:钱俊青(1964),男,浙江绍兴人,副教授,主要从事农产品深加工研究。Tel:0571-88320320;Fax:0571-88320137

脂,但经低温分离的混合油仍含 3%左右质量分数的油脂,无法回用于浸出,再进行蒸发分离能耗仍很大。Abraham G 和 Hron R J 应用反渗透膜来分离低浓度混合油,使混合油的含油量达 1%以下返回用于浸出。但反渗过程中如何解决混合油中胶质污染膜的问题,文献中未提及^[6]。本文认为混合油中的胶质是两性物质,起增强乙醇对油脂溶解的作用,对冷却分离油脂十分不利。如果能除去混合油中的大部分胶质,可使冷却分离的效果明显改善。以 CaO 吸附脱除胶质,通过优化工艺,混合油冷却分离后含油量下降至 1%以下,可返回浸出,方法比反渗透法简单易行。

文献[6]报道,浸出后的粕在 75℃下经压滤使干固物含量达 50%,以节省部分溶剂回收的能耗,所得稀混合油返回浸出,湿粕再以 149℃过热回收乙醇。笔者探索了一种回收粕中乙醇的新方法,通过油料预处理方法的改进,颗粒状干燥代替轧胚蒸炒,使浸出后的油料粕易于回收溶剂。真空抽提,热粕中的溶剂基本以液态被回收,粕中最终残溶量仅 0.5%,乙醇总损失率为 0.2%,无须过热汽提回收乙醇,可节省大量能量。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

大豆,市售,含油 18.1%,水分 11.4%,预榨菜籽,浙江长兴油厂提供,含油 14.3%,水分 9.3%。工业级 95%乙醇,市售。CaO,化学纯。超级恒温水浴,真空泵,分光光度计,浸出器(自制,最大装量 2kg)。

1.2 分析方法

油中胶质测定:GB5537-85 方法,微量乙醇测定:分光光度法^[7],乙醇浓度测定:比重法^[7],油料含油量测定:索氏提取法^[8],水分测定:重量法^[7],乙醇中油脂含量测定:氯仿-甲醇法^[8]。

1.3 95%乙醇浸出工艺方法

将 1kg 油料粉碎至 20~40 目,大豆以 160℃预烘 30min,预榨菜籽以 140℃预烘 20min,装入浸出器中,加热至 80℃,将已预热的稀混合油(含油量 <1.0%)喷淋入浸出器,大豆浸出按 1:1.5 量,预榨菜籽浸出按 1:1.2 量。每 6~7min 从浸出器底部抽混合油循环浸出 1 次,大豆浸出时间为 60min,预榨菜籽浸出时间为 30min,再以 1◇1 的 95%乙醇分 3 次淋洗,油料沥干,得混合油与湿粕。大豆浸出残油率为

0.84%,预榨菜籽浸出残油率为 0.82%。

1.4 混合油脱除胶质方法

浸出结束得热混合油,在水浴中保温,加粉末状 CaO 搅拌,静止,倾出上层清液,立刻趁热离心,清液合并,固形物收集保留,真空回收其中乙醇。脱胶后的混合油冷却分离油脂。

1.5 油料粕中回收乙醇方法

浸出结束,粕沥干后,放出混合油,浸出器底部达 0.016Mpa 以上真空度,在温度 78~80℃保持一定时间后,使粕中乙醇基本进入浸出器底部,冷却,备用。

2 结果与讨论

2.1 混合油脱胶的提出及方法选定

95%乙醇为极性溶剂,浸得的混合油胶质含量高于石油溶剂浸出,本文浸得的大豆混合油胶质含量为 2.81%,油脂含量为 11.5%,预榨菜籽混合油胶质含量为 0.35%,油脂含量为 11.3%。以 95%乙醇浸出必须发挥其冷却时可析出大部分油脂的特点,否则以蒸发回收乙醇能耗太大,经济上不可行,为此,首先试验了胶质较少的预榨菜籽混合油冷却分离,500ml 混合油冷却 2h,结果表明,冷却分离效果较明显,以 4℃为最佳。但分离后混合油最低含油量为 1.20%,文献[6]报道,混合油含油量必须小于 1.0%才可回用于浸出,本文试验了含油 1.20%的混合油返回浸出预榨菜籽,残油率达 2.26%,且浸得混合油的胶质含量也达 0.46%。

混合油中的胶质多为两性物质,具表面活性作用,有助于乙醇与油互溶,影响冷却分离效果。如果能脱除混合油中大部分胶质,则势必有利于冷却分离,同时也可避免胶质在设备中结垢,堵塞管道等。常用的水化脱胶在此不能运用,否则分离的乙醇浓度要保持 95%必须经过精馏,能耗更大。而吸附法脱胶切实可行,试验了多种吸附剂,发现应用 CaO 效果较好。粉末状 CaO 进入热混合油首先与其中的 H₂O 反应生成 Ca(OH)₂,部分 Ca(OH)₂ 又与混合油中的游离脂肪酸反应生成脂肪酸钙,新生的微溶性钙盐因其微粒表面具有较多的剩余价键力活性中心,吸附能力较强,脱除混合油中胶质效果较好。

CaO 粉碎至 100 目以上,使用前 105℃干燥 2h。首先以含胶量较低的预榨菜籽混合油为样品,试验了 CaO 的用量,脱胶反应温度及时间,搅拌速率为 120r/min,以 1400g 离心 5min 分离出沉淀物,测定混合油脱胶率以考察工艺条件。结果表明,当 CaO 用

量为 0.30% 质量分数, 搅拌反应 15 min, 为防止混合油低温析出油脂, 温度控制为 60℃, 脱胶率达 91.3%, 混合油中胶质含量仅为 0.037% 质量分数, 具良好效果。脱胶后的混合油经 4℃ 冷却, 含油量可平均降至 0.74%, 试用于返回浸出, 粕残油率最

高为 0.90%, 浸得的混合油胶质最高为 0.37%, 满足浸出工艺要求。

大豆混合油胶质含量达 2.81%, 明显高于预榨菜籽混合油, 故脱胶的 CaO 用量需增加, 试验结果如表 1 所示。

表 1 大豆混合油脱胶 CaO 用量试验¹⁾

Table 1 Test of CaO amount in removing gum from soybean miscella

CaO 用量 Amount of CaO(% w/v)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
混合油含胶量 Amount of gum in miscella(%)	0.573	0.500	0.421	0.427	0.411	0.429
脱胶率 Remove gum rate(%)	79.6	82.4	85.1	84.8	85.4	84.6

¹⁾ 混合油含油为 11.8%, 60℃ 搅拌 15 min Oil amount in miscella is 11.8%, stirred 15 min at 60℃

由表 1 可知, 大豆混合油脱胶 CaO 用量以 0.6% 为宜。在此试验基础上, 进行条件试验, 得出最适反应时间为 25 min, 温度为 60℃。

在上述选定的工艺条件下, 含油 11.7% 的大豆混合油吸附脱胶, 其胶质含量从 2.81% 下降至 0.183%, 脱胶率为 93.5%, 脱胶后的混合油经 4℃ 冷却分离油脂, 含油量下降至 0.91%。

2.2 粕中乙醇回收的方法及工艺条件确定

按本研究的浸出工艺, 油料预处理方法为颗粒预烘至水分 1% 以下, 再以颗粒状浸出, 故无论粕的内部结构还是浸出床层的传质特性均与油料轧胚蒸炒浸出有较大的区别。本研究在 95% 乙醇用量比文献[6]少 30% 时, 浸出效果与之相同, 说明油料颗粒预处理后传质效率有较大改善。传质效率与油料粒度、形状、组成、质地结构均密切相关, 浸出传质的改善说明再从油料颗粒中回收乙醇的效率同样会改善。以大豆为样品, 在浸出结束后, 浸出器底部真空度在 0.004 Mpa 保持 5 min, 使混合油较快沥干, 粕的固含量达 47%~49%, 即含 1.1 量的 95% 乙醇。参考传统的真空过热回收溶剂方法的原理, 结合本研究油料传质的特性, 试验了较低真空度近 95% 乙醇沸点回收的方法, 试验在放尽混合油的浸出器中进行, 结果如表 2 所示。

表 2 真空回收大豆粕中乙醇试验¹⁾

Table 2 Test of recovering alcohol from soybean dreg meal with vacuum

回收时间(min) Recovering time	10	15	20
粕中溶剂含量(% w/v)	1.34	0.56	0.45
Alcohol amount in dreg meal			

¹⁾ 0.016 Mpa 真空度, 78℃ 温度下回收 0.016 Mpa, recovering in 78℃

由表 2 可知, 当 78℃ 时维持真空度 0.016 Mpa 15 min 以上, 粕中的乙醇含量就下降至 0.5% 左右, 具良好的回收效果, 而回收过程中乙醇以液态流入浸出器底部。

按浸出工艺, 95% 乙醇用量为大豆的 2.5 倍, 则粕中残溶引起的总溶剂损耗仅 0.18% 左右。真空回收法乙醇汽化较少, 能量节省, 回收的乙醇油脂及杂质含量为 0.03%, 浓度达 95.5%, 符合工业级的要求。所回收的乙醇量恰好满足浸出时淋洗用。

在大豆浸出真空回收乙醇方法的基础上, 对预榨菜籽浸出后乙醇回收作了试验。预榨菜籽按试验方法浸出, 在 80℃ 下不同真空度回收 20 min, 结果表明, 当真空度达 0.014 Mpa 时, 菜籽粕残溶率仅为 0.51%。按预榨菜籽浸出溶剂比 1:2.2 计, 残留乙醇损耗为总量的 0.23%, 回收乙醇的质量亦符合工业级的要求。

3 结论

(1) CaO 吸附脱除 95% 乙醇浸出混合油的胶质效果良好, 0.6% 质量分数的 100 目 CaO, 60℃ 以上搅拌吸附 25 min, 大豆混合油的脱胶率达 93.5%, 0.3% 质量分数的 100 目 CaO, 60℃ 以上搅拌吸附 15 min, 预榨菜籽混合油的脱胶率达 90.6%。脱胶后的混合油经 4℃ 冷却分离油脂, 可达到返回浸出的要求。

(2) 真空回收粕中乙醇的效果与油料预处理条件密切相关, 按本研究确定的浸出预处理方法, 大豆粕在 78℃, 0.016 Mpa 真空度下回收 20 min, 预榨菜籽粕在 80℃, 0.014 Mpa 真空度下回收 20 min, 粕残留引起的乙醇总损失为 0.18% 及 0.23%, 回收的乙醇达工业级要求。

References :

- [1] Liu D C. New developments of studying on oil extraction solvent. Journal of Wuhan Food Industry College, 1997, 2:1 - 4 (in Chinese)
刘大川. 油脂浸出溶剂研究的新动态. 武汉食品工业学院学报, 1997, 2:1 - 4.
- [2] Lusas E W. New isopropanol system promise. Inform, 1994, 5(11): 32 - 33.
- [3] Wan P J. Alternative hydrocarbon solvents for cottonseed extraction. JAOCS, 1995, 72(6): 74 - 46.
- [4] Zhang D Y. Introduction and evaluation of new technology of oil extraction using ethanol as solvent. Chinese Oil and Fat, 1992, 6:8 - 10. (in Chinese)
张大煜. 用乙醇作溶剂浸出油脂新工艺的介绍与评估. 中国油脂, 1992, 6:8 - 10.
- [5] Hron R J, et al. Ethanol extraction of oil gossypol and Aflatoxin from cottonseed. JAOCS, 1994, 71(4): 417 - 421.
- [6] Abraham G, et al. Process engineering economic evaluation of the ethanol extraction of cottonseed: Preliminary analysis. JAOCS, 1991, 68(6): 418 - 421.
- [7] Wuxi University of Light Industry. Analysis of Fermentation. Beijing: Light Industry Press, 1982: 60 - 135.
无锡轻工大学. 工业发酵分析. 北京: 轻工业出版社, 1982: 60 - 135.
- [8] Tianjin University of Light Industry. Analysis of Food. Beijing: Light Industry Press, 1986: 120 - 128.
天津轻工大学. 食品分析. 北京: 轻工业出版社, 1986: 120 - 128.

欢迎订购《中国农业科学》2001 年增刊

2001 年第四届北京高新技术产业国际周首次把现代农业科技专家论坛正式列入国际周内容, 表明新世纪伊始, 国家对农业与农业高新技术的重视达到了一个新的高度。这次论坛以现代生物技术、信息技术、设施农业、农业工程、21 世纪中国农业等为主题进行了讲演与交流。来自农业界、农业经济学界、农业科学技术与工程领域的专家、学者, 站在世界农业科技、经济发展的前沿, 探讨了中国农业和农业科技发展的机遇与挑战, 分析了我国的自身优势与不足, 发表了对中国农业发展和农业科技具有启迪意义的认识和看法, 提出了我国农业和农业科技发展战略。

为纪念这次具有历史意义和现实意义的盛会, 为使应邀在论坛上发表演讲的专家、学者的真知灼见更加广泛地传播, 我们将此次论坛的论文进行了编辑加工, 现以《中国农业科学》2001 年增刊的形式正式出版。

本期增刊收录了 31 位国内外知名专家、学者的论文, 分六个专题编辑成册, 面向社会发行。六个专题分别为: 21 世纪的中国农业、加入 WTO 与中国农业、现代生物技术与中国农业、信息技术与中国农业、农业工厂化发展前景、农业工程现状与发展前景。期望通过本刊将这次论坛上汇集的学术思想和研究成果广泛传播。

编辑部现有少量现刊, 定价 15 元/册, 需要者请直接汇款与编辑部联系邮购。

地址: 100081 北京中关村南大街 12 号 《中国农业科学》编辑部

电话: 010-68919808, 68976244 传真: 010-68976244

E-mail: zgnykx@mail.caas.net.cn