

# 分子蒸馏技术在油脂深加工中的应用

左青<sup>1</sup>, 左晖<sup>2</sup>

(1. 江苏丰尚油脂技术工程有限公司, 江苏扬州 225127; 2. 广州星坤机械有限公司, 广州 510890)

**摘要:**分子蒸馏是在高真空、短时间下采取温和加热, 分离、浓缩和提纯一些热敏性物质及高分子质量的化合物, 不存在热分解的风险。介绍了分子蒸馏技术的基本原理、适用范围及分子蒸馏系统组成, 综述了分子蒸馏技术在油脂深加工中的应用现状及分子蒸馏技术的不足, 并对分子蒸馏技术在油脂行业的应用进行了展望。

**关键词:**分子蒸馏; 油脂深加工; 浓缩; 精炼; 纯化

中图分类号: TS225; TQ644

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2022)03-0143-05

## Application of molecular distillation technology in deep processing of oils and fats

ZUO Qing<sup>1</sup>, ZUO Hui<sup>2</sup>

(1. Jiangsu FAMSUN Group Ltd., Yangzhou 225127, Jiangsu, China;

2. Guangzhou Xinmas Co., Ltd., Guangzhou 510890, China)

**Abstract:** Molecular distillation is used to separate, concentrate and purify a number of heat-sensitive substances and compounds of high molecular mass by taking gentle heating under high vacuum and for a short period of time, without the risk of thermal decomposition. The basic principle, application scope and molecular distillation system of molecular distillation technology were introduced, the application status of molecular distillation technology in deep processing of oils and fats and the shortcomings of molecular distillation technology were summarized, and the application of molecular distillation technology in oil industry was prospected.

**Key words:** molecular distillation; deep processing of oils and fats; concentration; refining; purification

分子蒸馏(Molecular distillation)又称短程蒸馏(Short path distillation),是一种在高真空条件下进行高效分离纯化的技术<sup>[1]</sup>。分子蒸馏具有其他分离技术无法比拟的优点:①操作温度低(远低于沸点)、真空度高、受热时间短、分离效率高,特别适宜于高沸点、热敏性、易氧化物质的分离;②可有效地脱除低分子物质(脱臭)、重分子物质(脱色)及混合物中杂质;③分离过程为物理分离过程,可很好地保护被分离物质不被污染,特别是可保持天然提取物的原有品质;④分离程度高于传统蒸馏及普通的薄膜蒸发器<sup>[2]</sup>。分子蒸馏目前已被广泛应用于石油化工、医药、食品工业等方面,具有广阔的发展前景。本文阐述了分子蒸馏技术的基本原理、适用范

围及分子蒸馏系统组成,同时对分子蒸馏在油脂深加工行业的应用现状及不足进行了介绍,对分子蒸馏技术的前景进行了展望,以期促进分子蒸馏在油脂行业中的应用。

### 1 分子蒸馏简介

#### 1.1 分子蒸馏基本原理

分子蒸馏是一种特殊的液-液分离技术,该技术不同于传统蒸馏依靠沸点差分离的原理,而是靠不同物质分子运动平均自由程的差别实现分离。当液体混合物沿加热板流动并被加热,轻、重分子会逸出液面而进入气相,由于轻、重分子的自由程不同,不同物质的分子从液面逸出后移动距离不同,若能恰当地设置一块冷凝板,则轻分子到达冷凝板被冷凝排出,而重分子不能到达冷凝板沿混合液排出,从而达到不同物质分离的目的。在沸腾的薄膜和冷凝面之间的压差是蒸汽流向的驱动力,微小的压力降就会引起蒸汽的流动。

收稿日期: 2021-05-10

作者简介: 左青(1958),男,高级工程师,主要从事大型油脂企业的技术管理工作(E-mail)zuoqing\_bj@163.com。

## 1.2 分子蒸馏的适用范围<sup>[3-4]</sup>

(1)适用不同组分间分子质量差别较大的液体混合物分离。

(2)适用分子质量接近但性质差别较大的物质的分离,如沸点差较大、分子质量接近的物质的分离。

(3)适用热敏性、易氧化(易聚合)、高沸点物质的分离。

(4)适用液体或流动性的半固体分离纯化。分子蒸馏与其他提取设备联用,对预处理要求高。

(5)适合从油脂中分离挥发的风味物质,如调味油中的挥发性香气物质的分离。

(6)不合同分异构体的分离。

## 1.3 分子蒸馏系统组成<sup>[3-8]</sup>

分子蒸馏系统主要由分子蒸馏器、真空泵组、脱气器、压力-温度-流量控制仪及储罐组成。主要装置是分子蒸馏器和真空泵组,而分子蒸馏器主要有刮膜式和离心式两种。

### 1.3.1 刮膜式分子蒸馏系统

刮膜式分子蒸馏系统是利用重力使蒸发面上的物料变为液膜降下的方式,为了使液膜厚度小且分布均匀,在分子蒸馏器中安装1组钢制或聚四氟乙烯制的转动刮板,该刮板把下降液膜厚度控制在0.25~0.76 mm,可加快蒸发面液层的更新,强化物料的传质和传热。该系统优点是液膜厚度小,沿蒸发面流动,物料停留时间短,发生热分解的概率小。蒸发面流下重组分(重相)浓缩液,冷凝面流下轻组分(轻相)馏出物。但是液体分配装置难以设计完美,很难使蒸发面都被液膜均匀覆盖,液体流动时常发生翻滚现象,产生的雾沫也常溅到冷凝面上。刮膜式分子蒸馏器分为内置蒸发器和内置冷凝器两种:①内置蒸发器:由圆柱形的蒸发器和同轴的冷凝器组成,蒸发面位于中央,冷凝面位于外圆,距离很近,物料从顶部进入,在重力作用下在蒸发面下降形成薄膜,液膜在流动过程中被蒸发,逸出的分子在冷凝器面冷凝,刮膜器使物料在蒸发面形成厚度均匀、连续更新的液膜,液膜呈湍流流动,加强传热、传质,避免局部过热。②内置冷凝器:带有加热夹套圆筒体,在转子固定架上精确装有刮膜器和捕沫器,内置冷凝器位于蒸发器的中心,转子在圆柱型筒体和冷凝器之间旋转。

(1)筒体:一般长径比在3:1~6:1,实际尺寸通过加热器与冷凝器结构尺寸来调整,控制筒体内壁圆度与表面粗糙度,以适应刮板运行和成膜需要。夹套的长度与分段根据供热源接口、内部冷凝器结

构以及刮板尺寸确定。当热源为导热油时,夹套内部要设置导流板,以强化加热器的传热效率。筒体的上下封头组成密封空腔。连接处采用可靠的密封,以满足极高真空度。按需要在筒体开仪表接口、冷凝水进出口、蒸出液与蒸余液出口管。

(2)传动与密封:根据物料性质、刮板型式与转速,计算传动装置的装机功率。根据刮板的转速与功率选减速度器,根据转轴受力情况选支架型式,按转轴尺寸设置中轴承和底轴承。选用双端面和机械密封结构,或考虑磁流体密封。磁力驱动设计:转轴处的动密封转变为静密封,以保证极高真空度。

(3)冷凝器:冷凝器与蒸发器之间的距离一般可以控制在20 cm以内,当要求很高时控制在5 cm以内,间距受到刮板机构造型的限制,在刮板机构具有最小尺寸、灵活、足够的强度和刚度的情况下,尽可能缩短冷凝器与蒸发器之间的距离。另外,要求足够的冷凝面积,便于冷凝液的流动与排送,冷却液体进出口管不能妨碍运动的内件,冷凝器固定在可靠的支撑上。冷凝器上下部为环形管,上下环管布置并排的垂直冷凝管,使冷凝液向下流动进入蒸出液收集罐。冷却管穿过下封头,进口管与下环管连接,出口管与上环管连接,保证冷却液满流,并与冷凝液呈逆流操作。

(4)刮膜装置:刮板为活动形式,借助于旋转轴产生的刮板离心力,使刮板紧贴筒体内壁,从而在内壁上形成薄而均匀的液膜。刮板设计依据料液的黏度差别,可以参照薄膜蒸发器进行设计。刮板开设一定数量的斜槽,根据刮板数量、处理液量和转速开设足够的槽口宽度与间距,刮板材质根据物料特性采用聚四氟乙烯、层压板、石墨,刮板末端的圆周线速度控制在1.5~5 m/s,选取线速度保证液体不因转速过慢发生“逃逸”、不因过快出现“干壁”,刮板的旋转方向与刮板开设的斜槽方向相适应,使料液产生向下的螺旋运动薄膜,反之,料液向上,液膜增厚,流场被破坏。

(5)刮板支撑:刮板支撑包括刮板本体支撑和刮膜装置悬臂端的支撑,活动刮板支撑在一面敞开的刮板盒内,以便在离心力作用下刮板滑出并紧贴筒体内壁,刮板盒的下端板用以停机时支撑刮板,刮板盒的上端板防止刮板运动时脱落,以抵消刮板斜槽在向下送料液时产生的向上作用力。内置冷凝器的阻挡,导致刮膜装置下端存在悬臂问题,为了增加刮膜装置的旋转刚度,采取“浮动圆环支撑机构”,内设在离心力作用下可以张开的、开设斜槽的剖分环。

(6)真空系统<sup>[3-5,8]</sup>一般要求操作压力0.1~1.33 Pa。设计时需注意:①设置料液除气器,形式有层板式、喷射式、填料式、降膜式。②采用真空泵组,即将油扩散泵和机械式刮板真空泵串联。③设置冷阱,必要时还需设置二级冷阱。

### 1.3.2 离心式分子蒸馏系统

离心式分子蒸馏系统是把物料送到高速旋转的转盘中央,在旋转面扩展成膜的同时加热蒸发,使之到达对面的冷凝面冷凝。这样高速旋转,可以得到很薄的分布均匀的液膜,蒸发速率和分离效率高。离心式转盘高速旋转,液膜厚度0.04~0.08 mm,料液在转盘上停留时间更短,停留时间为15 s,为避免物料的热分解,转盘与冷凝面的间距可调。

该系统密封要求高,选用双端面 and 机械密封结构,或考虑磁流体密封。磁力驱动设计:转轴处的动密封转变为静密封,以保证极高真空度。离心式分子蒸馏装置制造难度和造价高,目前在油脂加工中还没有应用。

### 1.4 分子蒸馏影响因素<sup>[1-4,7,9]</sup>

温度、压力及分子的有效直径是影响分子运动平均自由程的主要因素,在物质确定后,分子有效直径一定,随着温度升高,分子运动加速,分子运动的自由程增加,在温度恒定时,降低压力,单位体积的分子数量减少,分子碰撞的频率降低,分子运动的平均自由程增加。

(1)系统压力。物质的沸点随着压力下降而下降,压力越低,蒸发温度越低,产品不易受热分解;压力增加,分子密度加大,分子碰撞的次数增加,蒸发效率下降。压力影响平均分子自由程,系统压力与

物料脱气器、真空泵、管道、密封结构相关。

(2)加热温度。蒸发面的加热温度过高,物料中重组分被蒸出的比例增加,易堵塞蒸发面,影响刮板操作。

(3)进料温度。进料温度过低,增加预热时间和热源,降低蒸发面的效率。进料温度一般与蒸发温度相同。

(4)进料速率。进料过快,馏出量占总进料量的比例减少,蒸发面的有效利用率降低,未经蒸发的料液进入重相收集器;进料过慢,物料中重组分进入冷凝面的比例增加。

(5)旋转速度。刮板的转速过快,一些料液未经蒸发就被刮板甩到冷凝面上,降低分离效率。转速过低,蒸发面难以形成均匀的薄液膜,更新速率慢,不利于传质传热。

(6)冷凝温度。在系统压力(1 Pa)、蒸发温度、进料温度、刮膜器转速、进料速率一定的情况下,随着冷凝温度上升,轻组分在冷凝面上再蒸发加剧,影响分离效率。

## 2 分子蒸馏在油脂深加工中的应用现状

### 2.1 鱼油精制<sup>[10]</sup>

深海鱼油中DHA和EPA生理活性高,传统的分离方法是采取尿素包合法、冷冻法,很难将其他低不饱和脂肪酸与DHA、EPA分离,且产品色泽深、鱼腥味重、过氧化值高、回收率低。

采取分子蒸馏精制鱼油得到的产品EPA+DHA含量达到72.5%、回收率达到70%,色泽浅、气味纯正、过氧化值低。分子蒸馏精制鱼油工艺流程见图1,精制鱼油品质指标见表1。

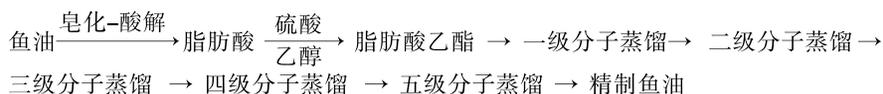


图1 分子蒸馏精制鱼油工艺流程

表1 鱼油原油、酯化原油与分子蒸馏精制鱼油的品质指标

项目	鱼油原油	酯化原油	三级分子蒸馏鱼油	四级分子蒸馏鱼油	五级分子蒸馏鱼油
气味	强烈鱼腥味	强烈鱼腥味	较淡鱼腥味	稍有鱼腥味	很淡鱼腥味
色值	11.33	32.10	2.09	0.11	0.12
水分及挥发物/%	0.2	0.2	0.01	0.01	0.01
酸值(KOH)/(mg/g)	6.7	2.1	1.0	0.5	0.2
碘值(I)/(g/100 g)	157	147	170	294	333
过氧化值/(mmol/kg)	7.2	20.0	4.1	2.0	2.2

### 2.2 单甘酯提取<sup>[11]</sup>

采用氢化油脂与甘油进行酯交换反应生产单、双脂肪酸甘油酯,其中单甘酯含量在40%~50%,

采用分子蒸馏可把单甘酯含量提高到90%~96%。分子蒸馏单甘酯是优良的润滑剂,能降低聚合物分子间的摩擦,降低聚合物黏度,改进流动性。分子蒸

馏提取单甘酯的工艺流程见图 2。

单、双脂肪酸甘油酯→一级分子蒸馏→残留液→二级分子蒸馏→残留液→三级分子蒸馏→单甘酯

图 2 分子蒸馏提取单甘酯的工艺流程

分子蒸馏单甘酯装置<sup>[1,11-12]</sup>由真空、物料输送、蒸汽、热油、热水、冷水、自动控制和电力系统组成。

(1)真空系统:机械真空泵、二级冷阱串联,一级蒸发面压力小于等于 150 Pa,二级蒸发面压力小于等于 100 Pa,三级蒸发面压力小于等于 0.5 Pa。冷凝器用冷冻水。

(2)热油系统:在最后一级蒸发面加热,蒸馏温度大于等于 200 ℃,用导热油加热蒸发面,用电加热导热油容易控制温度。

(3)物料输送系统:采取计量进料,级与级之间的进料、出料要保温。进料泵选用柱塞式计量泵,级与级之间进料、出料泵用带夹套的渐开线齿轮泵——摆线齿轮泵。

(4)蒸汽系统:给第二级分子蒸馏供热,夹套内蒸汽压力在 0.1~0.2 MPa,第二级蒸汽压力在

0.6~0.7 MPa,温度为 160~175 ℃。

(5)热水系统:一个热水系统温度在 60 ℃,用于第二级冷凝脂肪酸和低碳链酯,另一个热水系统温度为 70 ℃,用于冷凝单甘酯,两个热水系统带温控装置。

(6)自动控制和电力系统:控制部分和执行机构,二级和三级分子蒸馏主体及附属设备结合为一体,真空随着物料和进料速率的不同而改变,要调整温度和流量来适应,在正常情况下固定压力,调节温度和流量。

储罐装有连续液位和上、下限位输出信号,控制执行机构,热油系统设置缺油报警、热水系统设置缺水报警。

### 2.3 维生素 E 纯化<sup>[13]</sup>

分子蒸馏纯化维生素 E 的工艺流程见图 3。

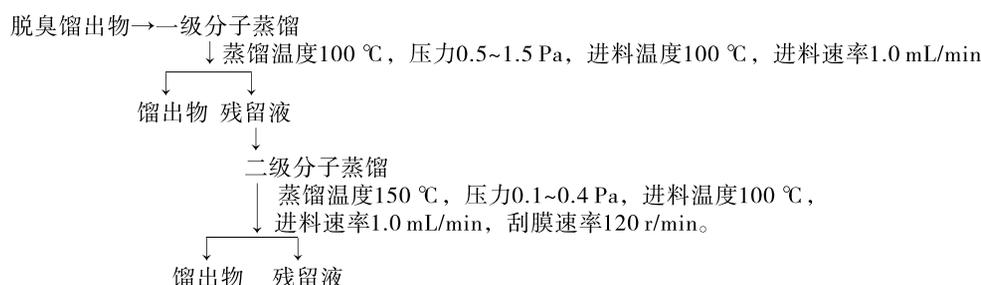


图 3 分子蒸馏纯化维生素 E 工艺流程

采用两级分子蒸馏可把脱臭馏出物中  $V_E$  含量由 8.46% 提高到 49.5%。

游离脂肪酸(FFA)比  $V_E$  容易挥发,如果分子蒸馏同时脱除这两种组分,在馏出物中 FFA 多, $V_E$  纯度低。通过多级分子蒸馏,可提高  $V_E$  纯度。FFA 含量高低主要受蒸馏温度的影响,蒸馏温度越高,一级分子蒸馏馏出物中 FFA 含量越高,进料速率无影响<sup>[13]</sup>。

### 2.4 亚油酸脱色

采用分子蒸馏对红花籽油水解得到的亚油酸进行脱色<sup>[1-4,12]</sup>,分子蒸馏处理量 210 kg/h,系统压力 100 Pa,亚油酸预热温度 120 ℃,经除氧器脱除空气和湿气,进分子蒸馏器,蒸馏温度 160~180 ℃,刮膜速率 250 r/min,冷凝温度 15~20 ℃,重相(色素等)得率在 2%~3%,轻相(亚油酸)得率为 90%,亚油酸含量为 80%~82%。

### 2.5 高端植物油的脱酸、脱臭

高端植物原油经过水化脱胶、脱色和脱蜡后,进

入分子蒸馏系统<sup>[2,4,8,14-15]</sup>,蒸馏温度在 200~220 ℃,通过调整蒸馏温度和进料速率,可以富集 FFA 和  $V_E$ ,降低产品中的 FFA 和  $V_E$ 。

在蒸馏温度 220 ℃时得到 FFA 含量小于 0.1% 的精炼油,可回收高含量的  $V_E$ 。蒸馏温度 200 ℃时采取低进料速率,蒸馏温度 220 ℃时可提高进料速率。

### 2.6 其他方面的应用

采用两级分子蒸馏从橘皮油中提取纯化柠檬烯<sup>[9]</sup>,得到轻组分为 99% 的  $\alpha$ -柠檬烯。采用两级分子蒸馏提取米糠油中植物甾醇,植物甾醇含量从原料油的 3.15% 提高到 61.37%<sup>[16]</sup>。

采用分子蒸馏可从植物油中提取塑化剂<sup>[17]</sup>,可富集微生物油脂中的花生四稀酸<sup>[2]</sup>,还可纯化姜油。

## 3 分子蒸馏技术的不足

### 3.1 分子蒸馏不能替代油脂的脱臭和脱色

对物理精炼的成品油质量一直持有争议。物理

精炼的优点是提升油脂得率、直接回收脂肪酸、减少排污、缩短操作时间、设备投资低。但是要求原油在脱酸前进行预处理,脱除如磷脂、重金属、色素和蜡质,这些杂质在脱臭塔、脱酸塔蒸汽汽提过程中起不利作用。

过氧化值的高低反映油脂中氢过氧化物的含量,氢过氧化物不稳定,随着温度升高而分解,脱臭能把过氧化值降到极低值。而分子蒸馏是温和加热,不能把所有的氢过氧化物分解为低分子醛、酮、烃、醇和酸,即分子蒸馏不能在较低的温度下把油脂过氧化值降到很低。

分子蒸馏技术对高、低酸值的油脂脱酸效果好,但是脱酸成本高,而对低酸值油脂脱酸成本更高,很难达到一级精炼油指标。虽然一级分子蒸馏可以降低油脂中色素含量,达到一级油标准,但是投资和操作成本高于活性白土脱色。

### 3.2 待突破的技术

目前分子蒸馏技术在油脂行业应用很少,原因是没有建好基础模型,没有实验数据支持,主要依赖化工行业的中试和各厂家生产经验的总结,在设计中很难准确计算物质的蒸发量和冷凝量。分子蒸馏装置的真空度极高,要求高质量的密封型材料,要求动密封最低耐压小于等于0.5 Pa,静密封要满足高温、耐油、具有一定的弹性且耐用。转动件与内部静止件的间隙很小,加工精确,制造成本高。分子蒸馏的蒸发面积受到结构的限制,远小于精馏塔受热面积,分子蒸馏在极高真空下进行,汽化量比常规蒸馏沸腾状态要少得多。需要根据原料特点设计多种结构的分子蒸馏蒸发器,配套多种物料输送系统,实现利用温度场控制分离的加热技术,开发针对性的生产装置设计软件。

## 4 结束语

分子蒸馏在油脂深加工的应用主要在高端油脂、油脂化工产品、高附加值副产品中,采取多级分子蒸馏,可获得更高的产品纯度。分子蒸馏是物理过程,对产品没有不良作用。分子蒸馏在提取维生素E、单甘酯,精制鱼油和在一些高端油脂精炼中具有优越的效果。

目前受制开发软件技术的限制,设计、计算和实际的误差较大,影响设备结构的设计和实际操作,使分子蒸馏的装置成本和操作成本高。随着国家的高科技投入和化工行业的介入,对设计软件、精密机械加工、高真空泵组的技术突破,降低制造成本和操作成本,分子蒸馏有望广泛地应用于油脂工业。

**致谢:**安庆中创工程技术有限公司胡建新高级工程师、郑州远洋工程技术有限公司李普选高级工程师的技术支持!

### 参考文献:

- [1] 陈立军,陈焕钦. 分子蒸馏技术及应用的研究进展[J]. 香料香精化妆品,2004(5):22-26.
- [2] 孟佳,刘建,张旋,等. 分子蒸馏技术在油脂精炼中应用的研究进展[J]. 中国油脂,2021,46(2):11-13.
- [3] 杨村,于宏奇,冯武文. 分子蒸馏技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [4] 喻健良,翟志勇. 分子蒸馏技术的发展及研究现状[J]. 化学工程,2001,29(5):70-74.
- [5] 卓震,巢建伟,许进文,等. 旋转刮膜式分子蒸馏器[J]. 轻工机械,2005(4):134-137.
- [6] LUTISAN J, CVENGORS J. Effect of the inert gas pressure on the molecular distillation process[J]. Sep Sci Technol, 1995,30(17):3375-3389.
- [7] CVENGROSE J, POLLÁK S, MICOV M, et al. Film wiping in the molecular evaporator[J]. Chem Eng J,2001,81:9-14.
- [8] FRIEDRICH F, WILLI F. Method and apparatus for short path distillation:US4517057[P]. 1985-03-14.
- [9] 杨村,冯武文,于宏奇. 分子蒸馏技术与绿色精细化工[J]. 精细化工,2005,22(5):321-323.
- [10] 李兆新,李晓川,冷凯良,等. 鱼油中高度不饱和脂肪酸工业化提取技术的研究[J]. 中国海洋药物,1999(4):24-27.
- [11] 梁振明. 分子蒸馏单甘酯生产工艺[J]. 现代食品科技,2005,21(1):98-102.
- [12] GAUGLITZ E J, GRUGER E H. Adsorptive bleaching and molecular distillation of menhaden oil[J]. J Am Oil Chem Soc,1965(6):561-564.
- [13] 王秀华,谷克仁. 分子蒸馏提取天然维生素E研究[J]. 中国油脂,2006,31(9):72-74.
- [14] JIN J, XIE D, CHEN H Q, et al. Production of rice bran oil with light color and high oryzanol content by multi-stage molecular distillation[J]. J Am Oil Chem Soc, 2016,93(1):145-153.
- [15] MIRIAN M, GONZALO H, MARÍA D C P. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: analysis of operative variables influence using the response surface methodology[J]. J Food Eng,2007,81(1):60-64.
- [16] 黄妙玲,卢生奇,王小会,等. 分子蒸馏技术制备米糠油植物甾醇的工艺研究[J]. 中国食品添加剂,2010(5):216-219.
- [17] 乔国平,王兴国. 分子蒸馏技术及其在油脂工业中应用[J]. 粮食与油脂,2002(5):25-27.