

异己烷浸出膨化大豆工程应用研究

赵晨伟, 金青哲, 王兴国

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:异己烷因其毒性低、沸点低、馏程窄而备受关注。通过异己烷在5 000 t/d 膨化大豆浸出生产线上应用实践,评价毛油残溶、湿粕残溶、蒸汽消耗、溶剂消耗、成品粕氮溶指数以及毛油磷脂含量的变化,并与正己烷的效果进行对比。结果发现,异己烷在膨化大豆浸出生产线的毛油残溶、湿粕残溶、成品粕氮溶指数、毛油磷脂含量及蒸汽消耗均优于正己烷,年均溶剂消耗与正己烷基本持平。建议加大对异己烷在浸出法制油中的推广应用力度。

关键词:异己烷;正己烷;大豆;工程应用

中图分类号:TS224.4;TS228 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)07-0114-05

Application of extraction of extruded soybean by isohexane

ZHAO Chenwei, JIN Qingzhe, WANG Xingguo

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Isohexane has attracted much attention due to its low toxicity, low boiling point and narrow distillation range. Through the application practice of isohexane in 5 000 t/d extruded soybean extracting production line, the changes of crude oil residual solvents, wet meal residual solvents, steam consumption, solvent consumption, nitrogen solubility index of meal and phospholipid content in crude oil were evaluated and compared with the effects of *n*-hexane. It was found that the crude oil residual solvents, wet meal residual solvents, nitrogen solubility index of meal and phospholipid content in crude oil of extruded soybean extracting production line with isohexane were better than those with *n*-hexane, and the annual average solvent consumption was the same as that with *n*-hexane. It was suggested that the promotion and application of isohexane in oil leaching should be strengthened.

Key words: isohexane; *n*-hexane; soybean; industrial application

浸出法制油是当今世界公认的先进制油方法^[1],而浸出溶剂的选择是重中之重。正己烷因与油脂卓越的溶解性,且化学性质稳定,易于从湿粕及混合油中回收,成为了油脂浸出的理想溶剂^[2]。近年来,随着人们对健康安全的关注,正己烷的神经毒性及易爆特点引起了重视^[3]。1990年,美国颁布了清洁空气法案(公共法 No. 101-549),将正己烷列为189种有害空气污染物之一^[4],从而掀起了探索可替代性溶剂的热潮。

异己烷沸点略低于正己烷,物理化学性质与正己烷相似,且异己烷不属于有害空气污染物^[5],是

正己烷型溶剂的良好替代物。异己烷包含2-甲基戊烷和3-甲基戊烷,是正己烷的异构体,属短侧链烃类化合物,在油脂工业中具有广阔的应用前景^[6]。国内外对异己烷的浸出效果做了部分研究^[7-11],并与正己烷浸出进行比较,发现其与正己烷浸出具有相似的残油率,毛油及成品粕的质量也有不同程度的提高,但上述研究都是实验室或中试规模的,关于大规模的应用还未见报道。

本文通过异己烷在5 000 t/d 膨化大豆浸出生产线上应用实践,对其浸出效果、浸出油品质、浸出粕品质等进行评价,并与正己烷进行对比,评估其大规模应用效果。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆,产自巴西。异己烷,工业级,岳阳金瀚高

收稿日期:2019-12-10

作者简介:赵晨伟(1980),男,工程师,博士,研究方向为油脂及植物蛋白工程(E-mail)chenwei_zhao@163.com。

新技术股份有限公司,其他试剂均为分析纯。

5 000 t/d 膨化大豆浸出生产线,龙口香驰粮油有限公司;粉碎机;低温水浴锅;Agilent 7697A 顶空自动进样器、Agilent 7820A 气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;弱极性 HP-5 毛细管柱。

1.2 实验方法

在 5 000 t/d 膨化大豆浸出生产线上,以异己烷逐步替换原有正己烷,直至完全,之后连续运转 1 年,每天记录运转情况。运行参数为:平均进料量 5 200 t/d(除 2018 年 4—5 月部分原料为美国大豆外,其余均为巴西大豆),进料温度 50℃,浸出温度 50℃,料液比 1.5:1,浸出时间 40 min,一蒸温度 67℃,二蒸温度 107~108℃,汽提温度 108℃,湿粕进入 DT 温度 52~53℃,DT 气相温度 68~72℃。

检测指标为毛油残溶、DT 第 9 层即出料湿粕残溶、成品粕氮溶指数、毛油含磷量,并统计运行周期内的蒸汽消耗、溶剂消耗,并与前 1 年正己烷使用情况进行对比。

氮溶指数的测定按照 GB/T 19541—2017《饲料原料 豆粕》中附录 A 的规定执行;毛油残溶、湿粕残溶的测定按照 GB 5009.262—2016《食品安全国家标准 食品中溶剂残留量的测定》执行;磷脂含量的测定按照 GB/T 5537—2008《粮油检验 磷脂含量的测定》执行;非水化磷脂含量的测定按照文献[12]执行。

2 结果与讨论

2.1 正己烷和异己烷组成、馏程以及热力学数据比较(见表 1)

表 1 正己烷和异己烷组成、馏程以及热力学数据

项目	正己烷	异己烷
二甲基丁烷/%	0	8.57
2-甲基戊烷/%	0.36	42.56
3-甲基戊烷/%	5.47	34.68
正己烷/%	86.18	13.26
甲基环戊烷/%	7.98	0.93
馏程/℃	66~69	61.5~62.5
液体比热/(J/(mol·K))	209.72	174.18
汽化潜热/(J/g)	336.78	317.99

由表 1 可以看出,异己烷的馏程更窄,只有 1℃,低于正己烷的 3℃,且整体比正己烷要低 5℃以上,说明异己烷在更低的温度下即可从混合油和湿粕中蒸脱出来,更低的温度操作会对毛油和饼粕中热敏性成分起到更好的保护作用,从而提高毛油中维生素 E 的含量和成品粕的氮溶指数。异己烷的汽化潜热比正己烷低 18.79 J/g,相同物料的情况

下,相同质量的异己烷变成气体比正己烷节省热能 5.58%。异己烷的液体比热比正己烷低 35.54 J/(mol·K),理论上,相同物料情况下,相同质量的异己烷从 50℃升温到初馏点所需热量比正己烷节能 40.3%。

2.2 异己烷浸出膨化大豆置换过程中异己烷体积分数及馏程变化

本研究从 2018 年 4 月 12 日开始正式在龙口香驰粮油有限公司 5 000 t/d 膨化大豆浸出生产线上运行,将异己烷逐步替换正己烷,至 5 月 19 日完全替换,除去期间停机共连续使用 268 d。整个使用过程中异己烷体积分数与馏程的变化见图 1。

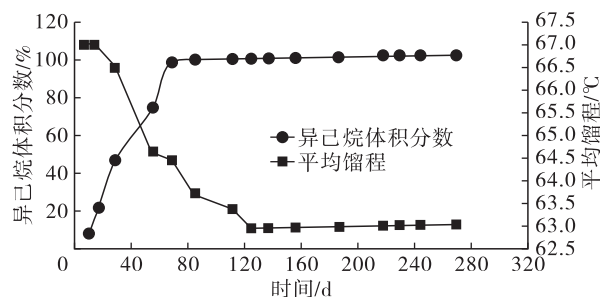


图 1 异己烷体积分数及平均馏程与时间的关系

由图 1 可以看出,随着异己烷的逐步替换,其体积分数逐渐上升直至达到 100%,而平均馏程随着异己烷体积分数的上升而逐步下降,最终降至 63.05℃。

2.3 异己烷浸出膨化大豆过程中毛油残溶的变化

异己烷使用过程中毛油残溶的变化以及与 2017 年同期正己烷对比情况见图 2。

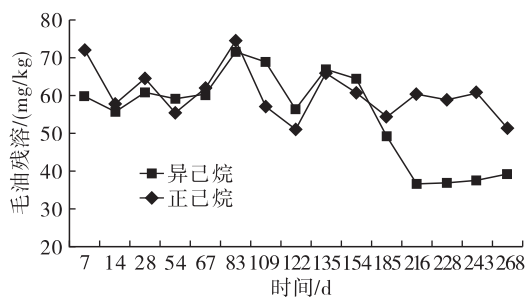


图 2 异己烷与正己烷浸出大豆过程中毛油残溶的变化

由图 2 可以看出,随着异己烷的逐步替换,毛油残溶比较平稳,与正己烷的数据比较接近。当完全替换后即到了 6、7 月时毛油残溶有所上升(如图 2 中的 67~83 d),这与当地的气温有一定的关系,这段时间是龙口地区气温较高的阶段。8 月起毛油残溶有所下降(如图 2 中 109 d 起)后到了 10、11 月又有所升高(如图 2 中的 135~154 d),在之后出现连续下降并一直处于较低状况,整体比使用正己烷的情况下毛油残溶低,这说明异

己烷的沸点低、馏程窄,更易于从混合油中蒸脱出来。整个使用过程中尚未调整一蒸和二蒸的温度,后续可以调整这两个操作阶段的工艺参数,可以节省更多的蒸汽。

2.4 异己烷浸出膨化大豆过程中湿粕残溶的变化

DTDC 作为将湿粕中的溶剂蒸脱、粕烘干的工段,对于大豆浸出至关重要,该工段可将豆粕中的溶剂大量地蒸脱出来,使其达到安全指标要求,同时利用蒸汽的加热可使得尿酶失活,符合豆粕饲料使用要求。由于 DTDC 中的 DT 工段是将溶剂蒸脱的主要部分,DT 出来的豆粕进入 DC 段烘干冷却,烘干冷却脱去的溶剂是不进行回收的,因此进入 DC 段的物料残溶相对于成品粕残溶是企业更为关注的指标。这一指标直接关系到工厂溶剂消耗所带来的生产成本变化。因此,本研究对比了异己烷浸出大豆过程中 DT 段第 9 层即 DT 最底部一层湿粕残溶的变化,并与同一设备前 1 年使用正己烷的数据作对比,结果见图 3。

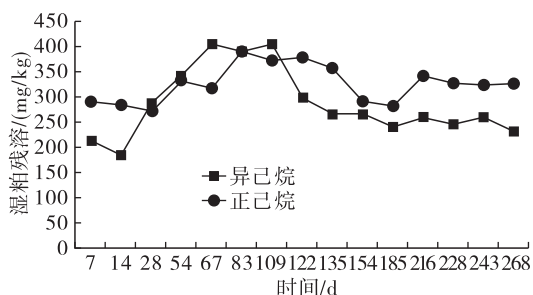


图3 异己烷与正己烷浸出大豆过程中湿粕残溶的变化

由图 3 可以看出,异己烷在使用过程中湿粕残溶出现整体先上升后下降的变化趋势,与正己烷情况类似。上升主要是由于当地气温较高,且异己烷使用过程中大豆原料主要为巴西大豆,而对比的正己烷使用的是美国大豆,巴西大豆的水分含量普遍比美国大豆高 1%,这就使得需将 1% 的水分脱除带来溶剂残留升高。而随着气温的下降,异己烷的湿粕残溶均低于正己烷(如图 3 中的 9 月对应的 122 d 后),说明异己烷更易于从湿粕中蒸脱出来,降低了残溶,为企业节省了成本。

2.5 异己烷浸出膨化大豆过程中溶剂消耗的变化

大豆浸出加工工艺中溶剂的消耗除了毛油残溶和湿粕残溶外还有废水残溶和尾气排放两类不可避免的溶剂消耗以及跑冒滴漏带来的可避免的溶剂消耗等。因此,判断溶剂浸出效果的最终指标是溶剂消耗(以大豆质量计)。本研究统计了每个月在异己烷浸出膨化大豆过程中溶剂消耗的情况,结果见图 4。

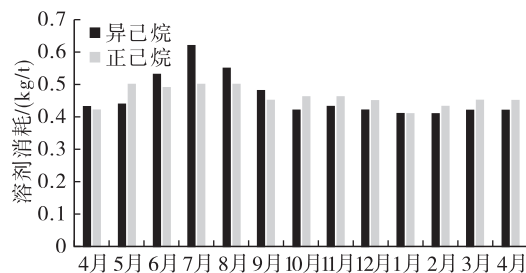


图4 异己烷与正己烷浸出大豆过程中溶剂消耗的变化

由图 4 可以看出,随着异己烷逐步替换正己烷以及气温的升高,溶剂消耗逐渐上升,在 7 月时达到峰值,之后逐步下降并趋稳,变化趋势与正己烷类似,但在温度较高的 6—9 月溶剂消耗高于正己烷,在气温逐渐降低后,异己烷溶剂消耗低于正己烷。这是由于夏季冷凝水温度高,而异己烷沸点低难以回收,导致溶剂消耗偏高。整个实验过程正己烷和异己烷的平均溶剂消耗均为 0.46 kg/t,表明气温低时的低溶剂消耗抵消了气温高时的高溶剂消耗。目前,异己烷和正己烷在正规大厂的出厂价基本持平,所以从溶剂消耗成本方面看,两种溶剂没有显著差异。

2.6 异己烷浸出膨化大豆过程中蒸汽消耗的变化

溶剂在浸出过程中所涉及到的蒸汽消耗包括溶剂加热、湿粕蒸脱、混合油蒸发汽提、尾气石蜡油回收等工段,目前较为现代化的工艺中都普遍采用了微负压浸出和余热利用,以尽可能降低蒸汽消耗从而降低成本。本研究统计了每个月在异己烷浸出膨化大豆过程中蒸汽消耗(以大豆质量计)的情况,结果见图 5。

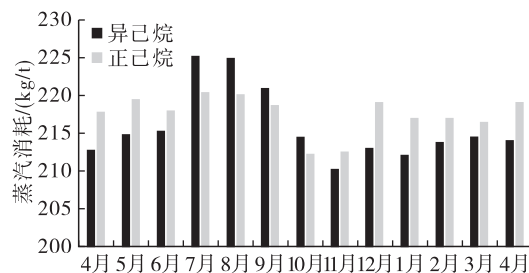


图5 异己烷与正己烷浸出大豆过程中蒸汽消耗的变化

由图 5 可以看出,随着异己烷逐步替换正己烷以及气温的升高,蒸汽消耗逐渐上升,在 7 月时达到峰值,之后逐步下降并趋稳,而正己烷浸出大豆的蒸汽消耗则呈现波动变化趋势。在温度较高的 7—10 月异己烷的蒸汽消耗值高于正己烷,在气温逐渐降低后,异己烷蒸汽消耗低于正己烷。理论上分析,异己烷沸点低易于蒸脱,应该蒸汽消耗少,但在 10 月之前的应用过程中 DT 气相温度未作调整仍是按照正己烷的 72℃ 设置,导致了蒸汽的浪费,从而导致蒸汽消耗偏高。10 月将 DT 气相温度调整到 68~70℃ 后,蒸汽消耗显著下降。整个实验过程平均蒸

汽消耗为异己烷 215.8 kg/t, 正己烷 217.4 kg/t, 异己烷为溶剂时整体蒸汽消耗降低, 按大豆加工量 5 200 t/d, 蒸汽价格 0.2 元/kg, 生产时间 268 d 计, 则节约蒸汽带来的成本节省为 44.6 万元。

2.7 异己烷浸出膨化大豆过程中豆粕氮溶指数的变化

豆粕作为大豆浸出加工的主要产品, 是重要的饲料原料, 而其中重要的考核指标为氮溶指数, 该指标越高说明蛋白质变性程度越低, 饲料的消化率越高, 其他指标相同的情况下氮溶指数越高, 豆粕的价格越高, 市场上越有竞争力。氮溶指数 80% 以上的豆粕比氮溶指数 80% 以下的豆粕价格每吨要高 100 元以上。异己烷由于其沸点低, 在较低温度下即可蒸脱, 从而导致蛋白质受热温度低, 变性程度小, 氮溶指数高。本研究统计了每个月在异己烷浸出膨化大豆过程中豆粕氮溶指数的情况, 并与正己烷的数据作对比, 结果见图 6。

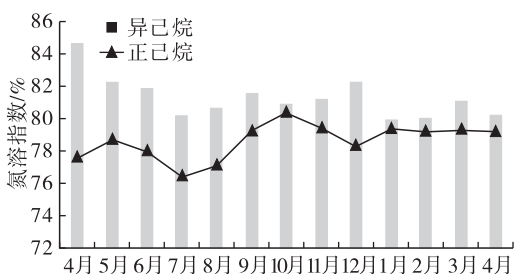


图 6 异己烷与正己烷浸出大豆过程中豆粕氮溶指数的变化

由图 6 可以看出, 异己烷整个浸出过程中氮溶指数呈现波动起伏趋势, 与正己烷类似, 但均高于正己烷, 且均大于 80%, 这说明异己烷在低沸点蒸脱时较好地减轻了蛋白质的变性, 提高了氮溶指数。异己烷的年均氮溶指数为 81.3%, 正己烷为 78.6%,

表 3 异己烷在国内 2 个大豆加工厂的应用情况

工厂	规模/(t/d)	溶剂消耗/(kg/t)	蒸汽消耗	其他
工厂 1(正己烷)	2 500	0.64	66 720 t/年	成本 1 488 万元/年
工厂 1(异己烷)	2 500	0.56	58 800 t/年	溶剂消耗节省 12.5%, 蒸汽消耗节省 11.9%
工厂 2(正己烷)	1 000	0.95	215.40 kg/t	毛油残溶 50~60 mg/kg, 豆粕氮溶指数 82%
工厂 2(异己烷)	1 000	0.60	203.43 kg/t	溶剂消耗节省 36.8%, 蒸汽消耗节省 5.6%, 毛油残溶 <50 mg/kg, 豆粕氮溶指数 83.06%

由表 3 可以看出, 与工业正己烷相比, 异己烷浸出膨化大豆溶剂消耗、蒸汽消耗均相对较低, 豆粕氮溶指数提高, 蛋白质变性程度小。

3 结论

异己烷在膨化大豆浸出中因沸点低、馏程窄而易于蒸脱, 使得毛油残溶、湿粕残溶均优于正己烷。异己烷年均溶剂消耗与正己烷基本持平, 高温月份高于正己烷, 低温月份低于正己烷。蒸汽消耗方面异己烷整体优于正己烷, 同样存在高温月份高于正

己烷, 低温月份低于正己烷的现象。这就需要工厂在应用过程中控制操作参数以及冷凝水温度等, 并考虑加大冷凝器面积以提高异己烷的优异性。

2.8 异己烷浸出膨化大豆过程中毛油磷脂含量的变化

毛油磷脂含量特别是非水化磷脂含量的高低直接关系到后续精炼的难易程度, 磷脂含量越低, 精炼消耗越少, 得率越高, 而磷脂在正己烷和异己烷中的溶解度尚未有数据报道。本研究以毛油中磷脂和非水化磷脂含量的变化为指标, 考察两种溶剂的浸出效果, 结果见表 2。

表 2 异己烷与正己烷浸出大豆过程中毛油磷脂与非水化磷脂含量的变化 mg/kg

溶剂	磷脂	非水化磷脂
正己烷	26.55	4.76
异己烷	23.60	1.91

由表 2 可以看出, 异己烷浸出的毛油中磷脂和非水化磷脂含量均低于正己烷, 说明异己烷对磷脂的溶解度弱于正己烷, 从磷脂含量角度考虑, 异己烷浸出效果优于正己烷。

2.9 其他工程案例应用效果

本研究在 2016—2018 年在国内 2 个大豆加工厂进行了应用实验, 实验周期在半年以内, 各个厂家均表示效果良好, 并出具了试用报告, 将各报告整理汇总, 结果见表 3。

异己烷浸出的豆粕氮溶指数均高于正己烷, 所带来的效益可观。异己烷对于蛋白质的保护更适合于对蛋白质要求高的大豆低温萃取。异己烷低毒、无害且浸出效果明显, 具有较好应用价值, 建议加大推广力度。

(下转第 136 页)

- 质比较研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(2): 109-112, 126.
- [2] XU F P, ZHANG L W, YANG C, et al. Chemical and physical characterization of donkey abdominal fat in comparison with cow, pig and sheep fats[J]. J Am Oil Chem Soc, 2013, 90(9): 1371-1376.
- [3] (美) 汤姆·克拉马齐克. 化妆品中的脂质体(英)[J]. 周静怡, 邢英站, 摘译. 日用化学品科学, 1998(1): 12-14.
- [4] 王利卿, 孟力凯. 化妆品用主要动物性特殊添加成分[J]. 当代化工, 2002(1): 28-31.
- [5] MORES L R, 张玮. 硬脂酸盐(酯)在化妆品膏霜乳液中的应用[J]. 日用化学品科学, 1982(3): 57-62.
- [6] NURRULHIDAVAH A F, ROHMAN A, SALLEH R A, et al. Authentication of butter from lard adulteration using high-resolution of NMR spectroscopy and high performance liquid chromatography [J]. Int J Food Prop, 2017, 20(9): 2147-2156.
- [7] 库丽夏西, 热依汗古丽. 羊尾油在哈萨克医药中的应用[J]. 中国民族医药杂志, 2011, 17(9): 87-88.
- [8] 杨勇军. 貂油非离子表面活性剂的合成及应用[J]. 精细石油化工, 1998(1): 15-18.
- [9] 周敬, 于天浩, 陈萍, 等. 马油的生物活性及在化妆品的开发利用[J]. 北京日化, 2013(4): 24-27.
- [10] 胡代花. 超声辅助提取大鲵肝脏油脂及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(6): 12-15.
- [11] KHAN M K, CHEMAT F. Application of low and high power ultrasound in food analysis[J]. Anal Lett, 2011, 1(1): 103-114.
- [12] 赖宜萍, 张惠, 黄彬红, 等. 影响杏仁油中碘值测定因素分析[J]. 食品工程, 2009(4): 56-58.
- [13] 邹宇晓, 吴娱明, 廖森泰, 等. 不同萃取方法对缙丝蛹油脂脂肪酸组成及理化性质的影响[J]. 蚕业科学, 2007, 33(4): 620-624.
- [14] 孙桂华. 测定大豆磷脂酸价的指示剂选择[J]. 粮食与油脂, 2003(2): 39.
- [15] 陈少东, 陈福北, 杨帮乐, 等. 几种食用油中不饱和脂肪酸和皂化值的测定研究[J]. 化工技术与开发, 2011, 40(10): 53-55.
- [16] 朱庆英, 裘爱泳. 猪油脂产品特性及其氧化稳定性研究[J]. 粮食与油脂, 2008(11): 24-25.
- [17] 李桂华, 王成涛, 张玉杰, 等. 食用牛油理化特性及组成分析的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2010, 31(1): 30-32.
- [18] 李响. 乌珠穆沁羊羊尾的理化分析及羊油皂的研发[M]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2014.
- [19] 周世龙, 许安君, 张榴萍. 不同储存方式对油脂样品过氧化值的影响研究[J]. 粮油加工(电子版), 2015(10): 29-32, 35.

(上接第 117 页)

参考文献:

- [1] 王瑞元. 认真做好浸出溶剂油的生产供应工作[J]. 中国油脂, 2007, 32(6): 7-8.
- [2] 胡淑珍, 王振, 李树君, 等. 浸出制油技术研究进展[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(11): 153-157.
- [3] GANDHI A P, JOSHI K C, JHA K, et al. Studies on alternative solvents for the extraction of oil - I soybean [J]. Int J Food Sci Technol, 2003, 38(3): 369-375.
- [4] SETH S, AGRAWAL Y C, GHOSH P K, et al. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent [J]. Biosyst Eng, 2007, 97(2): 209-217.
- [5] 赵国志, 刘喜亮, 刘智锋. 油脂工业技术的进步——前处理工艺与浸出溶剂的选择[J]. 粮油加工与食品机械, 2004(10): 35-38.
- [6] ONO Y, TAKEUCHI Y, HISANAGA N. A comparative study on the toxicity of *n*-hexane and its isomers on the peripheral nerve [J]. Int Arch Occ Env Hea, 1981, 48(3): 289-294.
- [7] JOHNSON L A, LUSAS E W. Comparison of alternative solvents for oils extraction [J]. J Am Oil Chem Soc, 1983, 60(2): 229-242.
- [8] OSMAN F, ZAHERF, ELNOCKRASHY A S. Cottonseed colour fixed pigments. Part II. Role of hexane isomers on oil quality[J]. Mol Nutr Food Res, 1976, 20(5): 475-482.
- [9] WAN P J, PAKARINEN D R, HRON R J S, et al. Alternative hydrocarbon solvents for cottonseed extraction[J]. J Am Oil Chem Soc, 1995, 72(6): 653-659.
- [10] WAN P J, HRON R J S, DOWD M K, et al. Alternative hydrocarbon solvents for cottonseed extraction; plant trials [J]. J Am Oil Chem Soc, 1995, 72(6): 661-664.
- [11] 严有兵, 胡建科, 梁丽, 等. 植物油低温抽提剂浸出膨化大豆料的工艺条件研究[J]. 粮油加工(电子版), 2015(6): 26-28, 33.
- [12] 胡新娟, 张正茂, 邢沁浚, 等. 微波处理降低小麦胚芽油中非水化磷脂含量的工艺优化[J]. 食品科学, 2016, 37(8): 8-12.