

溶 剂 的 选 择

提取米糠蜡的研究之二

庄世杰 吴文煌*

(化工与生化工程系)

摘 要

继文〔4〕之后,为了进一步探索可用于毛糠蜡(或蜡糊)的分离,以便回收糠油、精制糠蜡的合适溶剂,作者曾对各类有代表性的溶剂进行了较系统的研究。在此基础上,通过分析对比,并结合目前国内的具体情况,本文认为醋酸乙酯和乙醇的含水三元共沸物是较为理想的溶剂。

前 言

五十年代以来,我国对米糠油源的开发利用逐步重视,有关如何回收、精制和利用米糠蜡的问题日益突出。但目前为配合米糠油压榨工艺以回收米糠蜡的皂化法还很不理想,故以溶剂法回收并精制米糠蜡的研究便日见活跃。

不难理解,溶剂法的关键问题是溶剂的选择。查阅有关报道,为了油-蜡体系的萃取分离,目前为国内外专家涉足过的溶剂已达数十种,但真正能见之生产实践者则寥寥无几^[1,2]。至于国内现状,已用于毛糠蜡(或蜡糊)中提制米糠蜡者,则仅只醋酸乙酯一种^[3]。

我们认为,无论是为了解决现有米糠油精炼工艺废渣的利用问题,还是为了进一步改革工艺,直接从米糠油的生产工艺过程中提取米糠蜡,较系统地探索一下米糠油和糠蜡在各类有代表性的溶剂中的溶解特性,是很有必要的。而且通过对各类溶剂的分析对比,将为选择合适的溶剂提供必要的依据。

本文1986年7月11日收到。

*参加此项工作的还有擅育真、胡敏、龚丽芬、曾士生等同志。

一、对溶剂的基本要求和所用溶剂的规格

广义来说，可以溶解其它物质的任何物质都叫做溶剂，由于它在国民经济各部门中的用途很广，故种类繁多。但从特定意义上，为了米糠油、蜡的分离，对所选用的溶剂，原则上必须满足如下的基本要求：

1.溶剂对油有较强的溶解能力，这可减少单位产品的溶剂用量，从而可降低回收溶剂所需的能耗；2.溶剂有较高的选择性，即要求溶剂对蜡的溶解能力要低，这样才利于提高蜡的得率並容易获得较高纯度的精蜡产品；3.溶剂与油之间的相对挥发度宜高，且溶剂必须便于回收，以利于把溶剂从油中分离干净，又可降低溶剂的回收成本；4.溶剂必须无 毒或低毒性，以便既能保证生产的安全，又使产品（油和蜡）得以符合卫生标准；5.溶剂必须来源方便，价格便宜。

根据上述要求，可供选取的溶剂范围是有限的。为此，我们确定了烷烃、醇、酯、酮及其相应的混合溶剂为对象，並在上述各类溶剂中选取了一些有代表性的溶剂品种进行了实验测定，以便分析比较。现将所用溶剂规格列于表 1。

表 1 试验用溶剂的规格和来源

名 称	分子量	级 别	纯度(%)	沸点(℃)	比重(20/4℃)	来 源
正 庚 烷	100.205	A.R	≥99.0	98.6	0.6830—0.6848	杭州炼油厂
正 己 烷	86.180	C.P	96.0	80.7	0.659—0.660	上海化学试剂厂
异 丙 醇	60.096	C.P	≥98.5	82.4	0.7860—0.7867	上海试剂一厂
乙 醇	46.069	C.P	≥99.0	78.5	0.7862—0.7867	福州化工试剂厂
醋 酸 乙 酯	88.107	A.R	≥99.5	77.3	0.900—0.901	上海试剂一厂
丙 酮	58.08	A.R	≥99.5	55±1		上海溶剂厂
丁 酮	72.107	C.p	合格	80.8	0.8035—0.8065	上海化学试剂厂
石 油 醚		A.R		60—90		上海试剂一厂
丙酮-正己烷-水				49.0		由上述溶剂配制
醋酸乙酯-乙醇-水				70.2		由上述溶剂配制

二、各种溶剂对糠油、糠蜡的溶解度

为了便于对比，实验采用了统一来源及规格的米糠油和米糠蜡样品。溶解度的测定方法仍采用浊点法^[4]，测定结果经归纳后如图 1、2 所示。

由测定得知，米糠油在各类溶剂中的溶解度还是相当大的。在 0℃以上的温度条件下，米糠油可与正庚烷、正己烷、丙酮、丁酮、醋酸乙酯以及石油醚等溶剂完全互溶；在 25℃以

上温度时,可与异丙醇完全互溶;只是在乙醇中的溶解度相对较少,即使在乙醇沸点条件下,也不能与乙醇完全互溶。这些测定结果与各类油脂在不同溶剂中的溶解规律是相一致的。

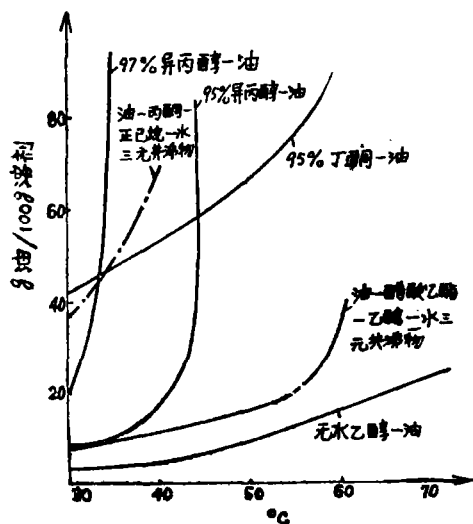


图 1 米糠油在各种溶剂中的溶解度

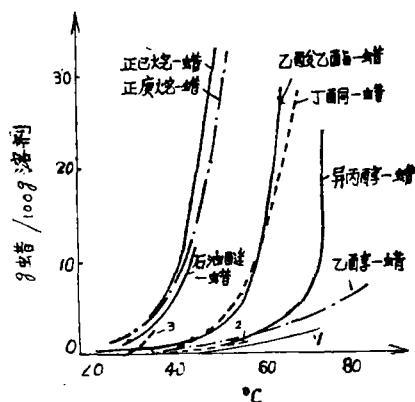


图 2 米糠蜡在各种溶剂中的溶解度

1—乙酸乙酯-乙醇-水三元共沸物-蜡;

2—丙酮-蜡; 3—丙酮-正己烷-水三元共沸物-蜡

的。即:极性较少(或说溶剂的介电常数与油脂的介电常数较接近时)的溶剂(如烷烃类),对油具有较大的溶解能力;极性较大的溶剂(如醇类),对油的溶解能力则较小^[2]。

其次,从测定中可知,糠蜡在各类溶剂中的溶解度,显然均比同一条件下的糠油要小得多。这种差别(即在相同温度下,同一种溶剂对糠油与糠蜡溶解能力的不同)是很重要的。只有具备这种差别,才能满足作为分离油、蜡为目的的萃取溶剂的基本要求。同时,从实际的测定中还可看到,在同一温度下,不同溶剂对油、蜡溶解度的差距是不尽相同的。根据前述各类油脂在不同溶剂中溶解能力的一般规律,由于糠油与糠蜡在组成与结构上的相近和相似,因而不难预料到,凡是对米糠油具有较大溶解能力的溶剂,对糠蜡也具有较大的溶解度;反之亦然。但是,这种定性上的一致性并不等于定量上的正比关系,因此,只有从实测中才能较直观地看到不同溶剂的不同萃取选择性。

显然,温度条件对油、蜡在各类溶剂中溶解度的影响,具有普遍性和共同性。各种溶剂随着温度的升高,其对油、蜡的溶解度均有明显的增大。值得注意的是,从萃取操作的角度看,温升导致了米糠蜡溶解度的急剧上升(如图2所示,常温以上时,米糠蜡在各类溶剂中的溶解度均急剧上升),这是不利的。再结合米糠蜡在米糠油中的溶解度曲线(图3),可见常温萃取应是选择溶剂应当努力的方向。况且,这对于生产投资及生产费用的降低都具有实际意义。

三、各种溶剂的萃取效果

在测定了各种液剂对糠油、糠蜡溶解度的基础上，我们就各种溶剂的工艺萃取条件进行了试验，用以判别本系统的萃取效果以及对它们的评述提供重要依据。首先，应保证获得合格的精蜡产品（一级精蜡产品的含蜡量应不低于92%）；其次，要求溶剂带走的蜡越少越好（也就是希望尽力提高精蜡的回收率或产率）。在满足预定萃取效果的前提下，较理想的工艺条件是常温萃取，较少的萃取级数，较低的溶剂比以及较短的萃取时间。

从实验可知（表 2—9），对油脂溶解度大的溶剂，虽然所需的萃取级数少（如表 2 中正庚烷常温两级萃取即可满足要求），但由于对蜡的溶解度大，故蜡得率

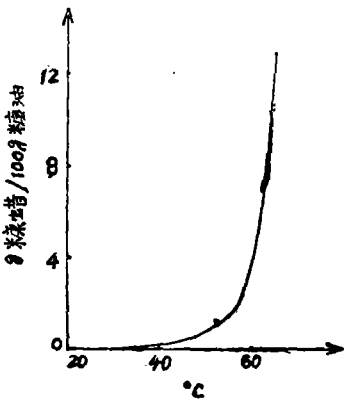


图 3 蜡在油中的溶解度

表 2 正庚烷的萃取效果
(常温、溶剂比1:5, 错流萃取)

级数	效果	蜡中含油量%	蜡得率%	油得率%
一	级	23.2	93.41	69.08
二	级	7.4	90.37	92.08
三	级	2.9	88.96	97.07
四	级	1.2	87.76	98.78
五	级	0.3	86.36	99.80

表 3 醋酸乙酯的萃取效果
(常温、溶剂比为1:3, 错流萃取)

级数	效果	蜡中含油量%	蜡得率%	油得率%
一	级	20.6	97.1	66.3
二	级	3.5	97.7	95.5
三	级	3.1	92.0	96.3

表 4 异丙醇的萃取效果
(溶剂比为1:3, 错流萃取)

条件	效果	蜡中含油量%	蜡得率%	油得率%
常温25°C	三级	18.06	99.69	67.49
	五级	4.96	92.69	92.00
加温57°C	三级	6.72	82.65	91.04

表 5 醋酸乙酯的萃取效果 (常温, 一级萃取)

溶 剂 比	蜡中含油量 %	蜡得率 %	油得率 %
1 : 3	20.6	97.1	66.3
1 : 5	17.1	96.8	73.5
1 : 10	9.1	97.2	85.7

表 6 异丙醇的萃取效果 (常温, 错流三级萃取)

溶 剂 比	蜡中含油量 %	蜡得率 %	油 得 率 %
1 : 2	20.43	99.26	62.74
1 : 3	18.06	99.69	67.49
1 : 4	17.79	99.21	68.72
1 : 5	15.11	99.02	73.73

表 7 不同萃取时间对醋酸乙酯萃取效果的影响
(常温, 一级萃取, 溶剂比为 1 : 3)

萃取时间 (分钟)	蜡中含油量 %	蜡得率 %	油得率 %
5	20.6	97.1	66.3
10	19.2	95.3	69.6
15	18.0	95.6	71.5
20	17.0	94.6	74.1

表 8 不同萃取时间对丁酮萃取效果的影响
(常温, 溶剂比为 1 : 3)

萃取时间 (分钟)	蜡 + 油 (萃余相) (重量比值)	
	蜡 (除杂后毛糠蜡中的蜡量)	
	一 级 萃 取 后	三 级 萃 取 后
5	1.27	1.07
10	1.29	1.09
15	1.23	1.07
20	1.23	1.07

表 9 各种溶剂萃取效果的比较
(溶剂比1:3, 错流三级萃取)

溶 剂 名 称	萃取温度条件	蜡中含油量%	蜡得率%
正 庚 烷	常 温	3.0	80.62
醋 酸 乙 酯	常 温	3.5	97.7
乙 醇	沸 点	7.2	79.5
酯-醇-水三元共沸物	常 温	3.0	97.3

也偏低。反之,对油脂溶解能力较低的溶剂,则需较多的萃取级数(如表4中,异丙醇需常温五级萃取),或采取加温萃取的办法才能减少必需的萃取级数(如表4中,异丙醇在57℃条件下三级萃取即可,而乙醇则必需在其沸点下,才能实现三级萃取^[4])。介于此两类之间的大多数溶剂所需的萃取级数一般为常温三级即可。

从萃取各级所需的溶剂比看,通常加大溶剂比(即增大各级萃取溶剂用量)可相应地减少所需的萃取级数(表5、6)。但从萃取全过程溶剂总用量的角度出发,不难看出:对于萃取级数与溶剂比的匹配关系,存在着最适宜的各级溶剂比。对于大多数溶剂来说,适宜的各级溶剂比为1:3。值得指出的是,最低溶剂比还受萃取体系物料性状的制约。例如,正庚烷在常温下,当溶剂比为1:3时,可获得较好的萃取效果,但它对固状的油、蜡混合物具有良好的渗透溶取能力,促使糠蜡形成了大量而分散的细结晶颗粒,整个体系形成了类似凝胶体的体系,使进一步的液-固两相分离操作很不利,直接影响到糠油和溶剂的回收率;当把溶剂比提高至1:5时,可在一定程度上缓和上述现象所造成的操作上的困难(这也是表2中溶剂比采用1:5的原因)。

至于各级萃取操作所需的时间,影响的因素很多,因而差别也是很大的。在实验室的条件下,当固相细分散並两相相对运动时,数秒钟内即可完成萃取过程;在静止状态下,为取得有足够的重复性的溶解度数据,则需15分钟以上;采用通常简单的罐式、静止、固相块状的萃取操作,则一般可不超过5分钟(表7、8)。当然,在相同条件下,溶解度大的溶剂,所需的萃取时间可少些(表2中所列的数据就是在各级萃取2分钟取得的),但也很明显,溶剂的不同並不是影响萃取操作时间的决定性因素。

综上所述,在一定的工艺条件下,为了取得较好的萃取效果,对油脂溶解度较大(如烷类)和较小(如醇类)的两类溶剂均非理想(表9)。

四、对溶剂的评述与选择

基于上述对各种溶剂的测试,结合对油、蜡萃取溶剂应有的基本要求,如何来评价和选择溶剂呢?现作如下评述:

1. 烷烃类溶剂(如正己烷、正庚烷等)虽然它是目前国内外用以作为溶剂法生产米糠油厂家的常用溶剂(当然为了把糠蜡从糠油中分离出来,尚需引入第二种溶剂或采用降温法)^[6],

但由于它们在常温下对糠蜡具有较大的溶解度，从而影响到蜡的回收率，故以它们作为毛糠蜡的萃取溶剂并非理想。

2. 醇类溶剂(如异丙醇、乙醇等)亦非理想.早在本世纪四十年代,人们就已认为可用异丙醇或乙醇作为分离米糠蜡、油的溶剂,如1944年,日本山崎就曾采用把蜡、油加热至200℃以上,然后通入乙醇(或甲醇)蒸汽的方法,使糠油脂化,再经分馏后,即得熔点为77℃的精糠蜡和甘油产品^[5]。但是,这与其它溶剂相比较有两点不足之处:一是由于它们在常温下对糠油的溶解能力不够大,所以要么只好采取加温萃取工艺,要么增加常温萃取级数;二是少量水分的带入(除非对毛糠蜡进行严格的预处理,否则这一点是很难避免的),会导致其对糠油溶解能力的大幅度下降(乙醇如此^[4],图4中的异丙醇亦然),从而使得溶剂的萃取效果急剧恶化。

3. 关于以丙酮、丁酮为米糠蜡、油分离溶剂的研究,自40多年前以来,日、美等国就曾登记了多项专利,并为一些厂家所采用。本文的研究工作证实他们确是选择性能良好的溶剂。但酮类尤其丁酮对人体有显著的刺激作用,且丙酮又沸点过低挥发性太大,这对生产全过程设备的密闭性要求是相当高的。因此,它们对我国目前以小型分散为主要形式的地方厂家是不大合适的。至于醋酸乙酯溶剂,虽然有些人认为它有低毒性,不是一种良好的溶剂而有争议^[2],但我们认为,对于我国目前小厂来说,它确是一种比较合适的单一组分的溶剂。

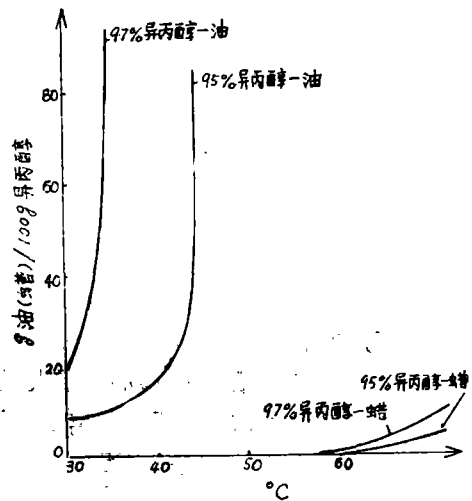


图 4 不同含水量的异丙醇对糠油(蜡)溶解度的影响

4. 由于单一组分溶剂在性能上的局限性,所以人们利用加和性原理,曾对某些多组分混合溶剂的可行性进行过一些探索,比如将甲醇、乙醇或丙酮、丁酮与苯、甲苯或三氯乙烯、三氯甲烷以一定比例配制成各种二组分或三组分的混合溶剂。试验表明,有些混合溶剂在性能上确能基本保留各单一组分溶剂的优点,又能互相弥补它们的不足之处,但由于增加了溶剂回收的复杂性,所以至今尚难在实用上加以推广。鉴于此,我们认为“共沸物”可以作为一个努力方向,因为这可以简便地解决溶剂的配制及回收上的困难,特别是考虑到为了消除水分带入的影响,采用含水的三元共沸物更是个努力方向。为此,基于酯和酮与醇类之间可以互相活化,以改善溶剂性能的大量实践经验^[6],我们通过实验比较,发现“醋酸乙酯-乙醇-水”的三元共沸

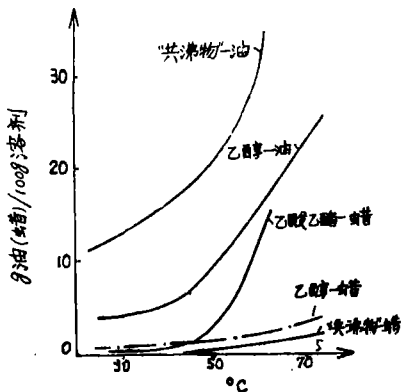


图 5 三种溶剂(醋酸乙酯,乙醇,醋酸乙酯-乙醇-水三元共沸物)对米糠油(蜡)溶解度的比较

物确有其特色。它作为常温萃取溶剂时,较之乙醇对油有更大的溶解度,较之醋酸乙酯则对蜡有更小的溶解度(图5),因而显示出它作为萃取溶剂的优越性(表9)。同时,可以消除水分对溶剂性能的影响,解决了溶剂回收的困难,从而较全面地满足了萃取溶剂的基本要求。

结 束 语

(一)对于糠油、糠蜡体系来说,单从溶剂对糠油及糠蜡溶解度的大小以及它们萃取选择性的好坏来看,可供选择的溶剂是不少的,但仅以此作为判断溶剂的可用性是不够的,只有能够较全面的满足本文所提基本要求的溶剂,才是可供选用的溶剂。

(二)结合我国的具体情况,为了从毛糠蜡(或蜡糊)中回收糠油并提取精糠蜡,以“醋酸乙酯-乙醇-水”三元共沸物为其萃取溶剂不仅合适而且是可行的。

(三)对于糠油-糠蜡体系来说,理想的萃取条件应是常温萃取,这无论是从产品的质量、回收率,还是从生产投资和生产费用上来看都是合理的,所以它应成为选择溶剂的一个努力方向。

参 考 文 献

- [1] B. J. Hron, Biorenewable Solvents for Vegetable Oil Extraction, JAOCS, 59, 9(1982).
- [2] A. E. Bailey, Industrial Oil and Fat Products, 轻工业出版社(中译本), (1959).
- [3] 湖州粮油蒸谷厂, 醋酸乙酯法提制米糠蜡生产考核报告, 浙江粮油科技, 1(1982).
- [4] 庄世杰等, 对乙醇溶剂的评述—提取米糠蜡的研究之一, 福建化工, 1(1986).
- [5] 浙江农科所综合利用研究室, 醋酸乙酯法提制米糠蜡的试验研究, 浙江粮油科技, 4(1981).
- [6] Ibert Mellon, 工业溶剂手册, 冶金工业出版社, (1984).

Selection of Solvents in Extracting of Rice Bran Wax—The Second Paper

Zhuang Shijie Wu Wenhua

Abstract

For the selection of a suitable solvent in separating of rough bran wax or wax paste, various typical solvents had been studied systematically. In the light of the actual conditions of our country, the azeotrope of ethyl acetate, alcohol and water was considered to be an ideal solvent with which bran oil can be extracted and bran wax can be purified successfully. This paper is a continuation of previous one which entitled A Review of Alcohol Solvent and published in Fujian Chemical Engineering, No. 1, 1986.