

胡女丹,覃引,周剑丽. 橘皮油气-液相平衡及连续精馏分离提纯柠檬烯的模拟研究[J]. 江苏农业科学,2015,43(7):308-310.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.07.105

橘皮油气-液相平衡及连续精馏分离 提纯柠檬烯的模拟研究

胡女丹,覃引,周剑丽

(贵州理工学院制药工程学院,贵州贵阳 550003)

摘要:应用 Aspen Plus 软件分析柠檬烯和橘皮油其他主要成分的二元系统在 0.5 kPa 下相平衡关系,比较不同品种柑橘皮精油存在的其他主要成分与柠檬烯的分离难易程度;并以常见桉柑皮精油为研究对象,建立精馏分离模型,对橘皮油进行工艺模拟及优化计算。首先采用 DSTWU 简捷法模型进行估算,再用 RadFrac 模型进行严格计算,并进行灵敏度分析,讨论理论塔板数、回流比、塔顶馏出量与进料比对精馏的影响,在优化条件下,可以得到质量分数为 97% 的柠檬烯,柠檬烯的回收率为 91%。

关键词:橘皮精油;柠檬烯;气液相平衡;减压精馏;工艺模拟

中图分类号: TQ028.4;TS201.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)07-0308-03

柑橘属于芸香科植物,作为柑橘主要功能性成分的柑橘精油含有 60%~95% 的柠檬烯,柠檬烯具有多种生理、生物活性,在食品、农药、医药、工业等众多领域中有广泛的应用。分离后的精油稳定性提高,可作为天然的食品添加剂、赋香剂。我国拥有丰富的柑橘资源,但其果皮只有极少量作为中药材被利用,大部分作为垃圾被丢弃,研究从柑橘油中提取柠檬烯有着重要的意义。超声波辅助提取法、分子蒸馏、超临界 CO₂ 萃取还未在工业化生产中大规模应用;传统的水蒸气蒸馏法、有机溶剂浸提法,提取时间长、提取率较低。徐宁等通过比较减压精馏、水蒸气精馏提纯柠檬烯得出,前者的分离效果较好。减压蒸馏法能避免柠檬烯在高温情况下发生氧化、聚合、异构化等化学反应,保证产物品质、纯度^[1]。本研究应用化工流程模拟软件 Aspen Plus 分析柠檬烯与橘皮油其他主要成分的二元系统在 0.5 kPa 下相平衡关系,然后建立精馏分离模型,对橘皮油进行工艺模拟及优化计算。

1 气-液相平衡模拟研究

收稿日期:2014-12-16

基金项目:贵州理工学院科学基金(编号:XJZK20130804)。

作者简介:胡女丹(1982—),女,湖南邵阳人,硕士研究生,讲师,主要从事化工分离过程模拟和优化研究。E-mail:hunvdan@126.com。

通过单因素试验和正交试验表明,对苏玉糯 1 号玉米汁液化效果的影响因素从大到小为加酶量>温度>时间;苏玉糯 1 号玉米汁中温 α -淀粉酶水解的最佳条件为:液化温度 75℃,液化时间 60 min,加酶量 0.080%。正交试验及验证试验结果都表明,该酶解工艺效果最佳。

参考文献:

[1]陈树宾,李鲁华,王婷,等. 糯玉米的开发利用及其高产栽培技术[J]. 新疆农垦科技,2002(4):7-8.

1.1 研究对象

柑橘精油成分繁多,郭润霞等采用 GC-MS 技术从温州蜜柑皮精油中检出 90 种香气成分^[2]。不同品种柑橘的精油成分不尽相同^[3-7],主要为烯烃类、醇类。烯烃类有 d -柠檬烯(d -limonene)、侧柏烯(2-thujene,3-thujene)、 α -蒎烯(α -pinene)、 β -蒎烯(β -pinene)、3-萜烯(3-carene)、罗勒烯(ocimene)、异松油烯(α -terpinolene)、 β -月桂烯(β -myrcene)、 γ -松油烯(γ -terpinene)、对伞花烃(cymene);醇类有芳樟醇(linalool)、 α -萜品醇(α -terpineol)、辛醇(octanol)、香茅醇(citronellol);还有极少数的醛类、酯类如葵醛(decanal)、橙花醇乙酸酯(neryl acetate)。气-液相平衡数据对于减压精馏提纯柠檬烯具有重要指导意义,但柑橘精油成分复杂,目前通过试验获得柠檬烯体系的气-液相平衡数据还不充分,即使从众多的纸质文献或电子文献中找到相平衡数据,还须用相应的方程回归参数才能用于相平衡的相关设计中。化工流程模拟软件 Aspen Plus 中包含了大量的相平衡方程参数,为此笔者采用改进的基团贡献法(UNIFAC-DMD),用 Aspen Plus 软件计算常见品种橘皮油已被分析确认的主要成分与柠檬烯的二元系统在 0.5 kPa 下的相平衡数据,并绘制相图。

1.2 结果与分析

1.2.1 对伞花烃-柠檬烯的气-液相平衡 选取对伞花烃

[2]武宝云,王素芬. 发展优质高产糯玉米几大环节技术[J]. 现代农业,2011(4):42-43.

[3]余花娣,苏胜宇,张冬梅. 我国糯玉米产业现状与发展战略[J]. 科技风,2012(11):252,256.

[4]王静波,梁建娥,翟冷楚,等. 糯玉米高产栽培技术及发展前景[J]. 中国农业信息,2013(8):18-19,21.

[5]夏辉. 甜玉米发酵酸乳加工工艺研究[D]. 西安:陕西师范大学,2007.

[6]姜锡瑞,段钢. 新编酶制剂实用技术手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,2002.

为基准组分,计算了对伞花烃-柠檬烯在 100.7、0.5 kPa 下的气-液平衡数据,绘制气-液相平衡曲线,详见图 1。可以看出,在 100.7 kPa 条件下,相平衡曲线与对角线基本重合,说明 100.7 kPa 下对伞花烃、柠檬烯很难通过蒸馏的方式分离;在 0.5 kPa 条件下,相平衡曲线偏离对角线,说明压力的降低有利于蒸馏过程中柠檬烯、对伞花烃的分离。图中拟合了童张法等测定的对伞花烃+柠檬烯 2 个二元体系在 100.7 kPa 条件下的气-液平衡数据^[8],拟合曲线与计算所得曲线基本重合,说明 Aspen Plus 软件模拟结果与试验结果的一致性 & 可靠性。

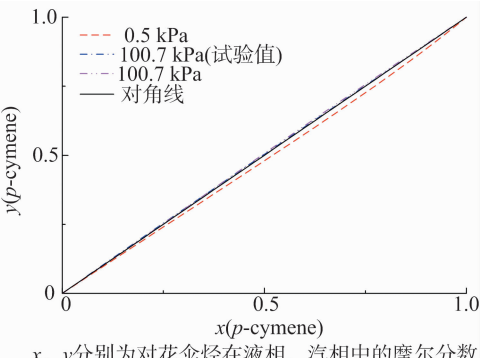
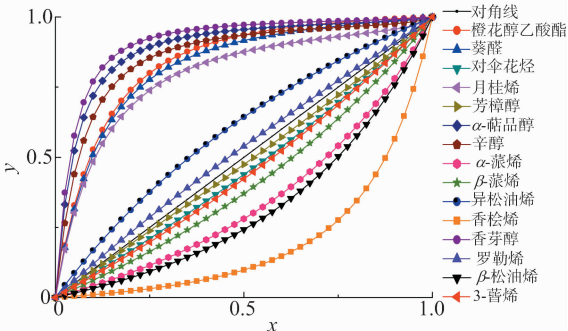


图1 对伞花烃和柠檬烯的气-液相平衡曲线

1.2.2 各组分与柠檬烯的气-液相平衡 图 2 显示了橘皮油中其他主要成分与柠檬烯分离程度的难易,可以看出,当压力为 0.5 kPa 时,比柠檬烯难挥发的组分与柠檬烯分离的难易程度依次为罗勒烯、异松油烯、芳樟醇、萜烯、橙花醇乙酸酯、辛醇、 α -萜品醇、香茅醇;比柠檬烯易挥发的组分与柠檬烯分离的难易程度依次为 β -月桂烯、对伞花烃、3-萜烯、 β -萜烯、 α -萜烯、 β -松油烯、3-侧柏烯。图中对伞花烃、罗勒烯、 β -月桂烯离对角线很近,说明如果橘叶油中存在一定含量的



x、y 分别为体系达到平衡时柠檬烯在液相、汽相中的摩尔分数

图2 柠檬烯和其他主要成分的元气-液相平衡曲线

对伞花烃、罗勒烯、 β -月桂烯,会增加蒸馏分离的难度。

2 减压精馏分离橘皮油中柠檬烯的模拟研究

2.1 研究对象及分离要求

本研究以常见的桉柑皮精油为研究对象,桉柑皮精油中含量较高的成分^[2]为: D-柠檬烯 (72.6%)、3-萜烯 (12%)、2-侧柏烯 (5.9%)、 α -萜烯 (3.7%)、 γ -松油烯 (1.3%)、芳樟醇 (2.1%)、异松油烯 (2.4%)。分离要求:柠檬烯质量分数 >97%,柠檬烯回收率 >90%。

2.2 工艺流程设计及模拟条件

橘皮油连续精馏分离提纯柠檬烯主要是为了除去比柠檬烯易挥发的轻组分、比柠檬烯难挥发的重组分。由图 3 可知,本研究建立双塔串联精馏系统,通过 RADFRAC 1 精馏塔分离提纯,比柠檬烯易挥发的轻组分从塔顶得到,塔底得到比柠檬烯难挥发的重组分作为 RADFRAC 2 精馏塔的进料,分离提纯后 RADFRAC 2 塔塔顶得到含量为 97% 的柠檬烯组分,塔底得到比柠檬烯难挥发的重组分。

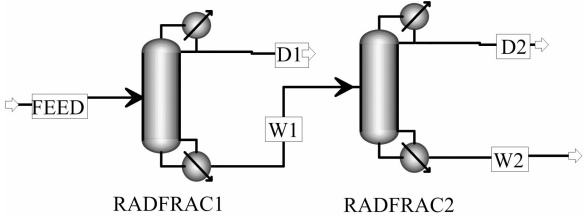


图3 减压连续精馏分离流程

模拟条件: RADFRAC 1 精馏塔采用全凝器,进料量为 188.76 kg/h,进料温度为 25℃,进料压力为 10 kPa,塔顶操作压力为 3 kPa; RADFRAC 2 精馏塔采用全凝器,塔顶操作压力为 1 kPa。

2.3 DSTWU 模块简捷设计

DSTEU 是多组分精馏的简捷设计模块,模拟计算结果可以为严格精馏计算提供合适的初值。采用 UNIFAC-DMD 物性方法进行计算,设定各塔回收率进行简捷设计估算。轻关键组分、重关键组分回收率设定见表 1。

表 1 各塔分离要求设定值

精馏塔名	轻关键组分回收率	重关键组分回收率
RADFRAC1	0.98 (3-萜烯)	0.06 (柠檬烯)
RADFRAC 2	0.98 (柠檬烯)	0.05 (γ -松油烯)

根据简捷设计得到计算结果如表 2 所示,包括各塔的最小回流比、最小理论塔板数、规定回流比所需实际理论塔板数、进料位置、塔顶馏出量及冷凝器、再沸器的热负荷。

表 2 简捷计算结果

精馏塔名	最小回流比	实际回流比	最小理论塔板数(块)	实际理论塔板数(块)	进料板位置(块)	冷凝器热负荷(kW)	再沸器热负荷(kW)	塔顶出料与进料比
RADFRAC 1	9.7	11.7	29	54	24	58.4	63.7	0.28
RADFRAC 2	1.3	1.6	13	27	12	29.6	32.1	0.95

2.4 RadFrac 模块严格计算并优化

将简捷设计得到的塔顶出料与进料比值、回流比、理论板数作为严格设计的初值进行 RadFrac 模块严格计算,并进行

灵敏度分析,调整回流比、理论板数、进料位置,使得在经济的条件下塔顶、塔底的组成符合设计要求。本研究中以 RADFRAC 2 精馏塔为例进行的灵敏度分析如下:由图 4 可知,塔顶

柠檬烯的质量分数、总回收率都随着塔板数的增加而提高;塔板数大于 25 块时柠檬烯的质量分数和总回收率逐渐趋于稳定;塔板数大于 21 块时,柠檬烯的质量分数大于 97%,因此理论塔板数取 21 块。

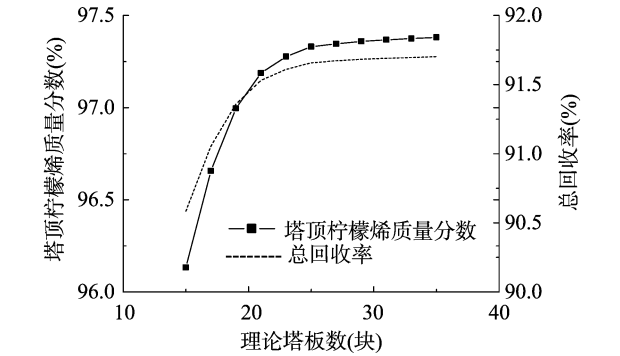


图4 RADFRAC 2塔理论板数与柠檬烯质量分数、总回收率的关系

图 5 显示了回流比与再沸器热负荷、塔顶柠檬烯质量分数的关系,可见再沸器的热负荷随回流比的增大而直线上升,回流比大于 1.4 时柠檬烯的质量分数满足分离要求,因此回流比取 1.4。

由图 6 可知,柠檬烯的总回收率随塔顶产品与进料流率的比值(D/F)增大而提高,柠檬烯的质量分数在 D/F = 0.95 时存在最大值,因此取 D/F 为 0.95。

2.5 计算模拟结果

通过简捷估算、严格法核算、灵敏度分析后,模拟结果如

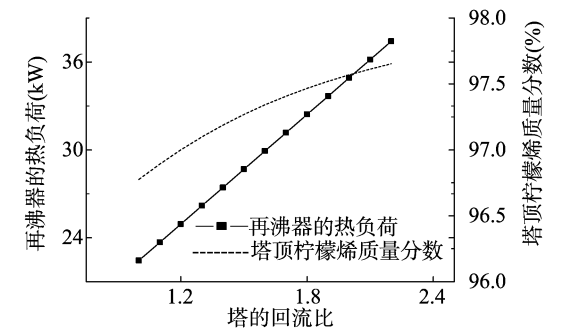


图5 RADFRAC 2塔的回流比与塔顶柠檬烯质量分数、再沸器的热负荷的关系

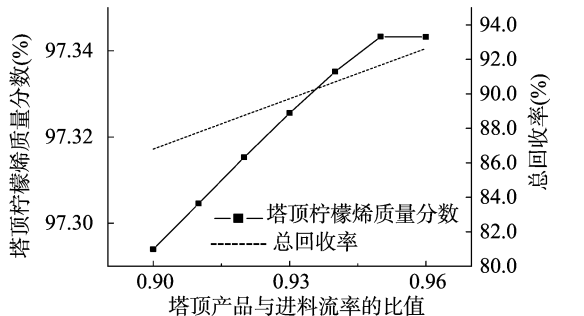


图6 ADFRAC 2塔塔顶产品与进料流率的比值与塔顶柠檬烯的质量分数、总回收率的关系

表 3 所示,可见 2 个精馏塔的温度都低于 100 ℃,在整个精馏过程中柠檬烯是稳定的。

表 3 橘皮油减压连续精馏分离柠檬烯的模拟结果

物流	质量流量 (kg/h)	温度 (℃)	压力 (kPa)	各组分质量分数(%)						
				柠檬烯	3-萜烯	2-侧伯烯	α-派烯	芳樟醇	异松油烯	β-松油烯
F	188.76	25.0	101.3	72.6	12.0	5.9	3.7	2.1	1.3	2.4
D1	57.73	61.1	3.0	16.2	40.4	21.2	13.3	0.1	0	8.9
W1	136.03	84.7	5.2	94.4	1.0	0	0	2.9	1.7	0
D2	129.04	50.1	1.0	97.0	1.0	0	0	1.6	0.3	0
W2	6.99	77.3	3.1	46.4	0	0	0	26.0	27.6	0

3 结论

比较在 0.5 kPa 的低压下柠檬烯和不同品种橘皮油中存在的主要其他组分离程度的难易。为减压蒸馏分离柠檬烯提供参考数据,根据柠檬烯和其他成分的气-液相平衡数据,可以推测,如果橘皮油中某些成分如对伞花烃、罗勒烯、β-月桂烯等含量较高时将增加分离难度,影响产品纯度的提高。此数据可以应用到成分相似的橙皮油、柠檬油中等。

应用化工流程模拟软件 Aspen Plus 对主要成分为柠檬烯和 3-萜烯的橘皮油减压连续精馏分离柠檬烯的工艺进行模拟优化,得到了相关物流流量、温度、压力、各组分质量分数的理论数据。橘皮油连续精馏分离提纯柠檬烯的模拟研究为柑橘类精油分离研究及工业设计提供了理论依据。

参考文献:

[1]徐 宁,谭兴和,王 锋,等. 减压蒸馏分离柑桔皮精油中柠檬烯

的研究[J]. 食品工业科技,2014,35(2):222-225.
[2]郭润霞,谭兴和,蔡 文,等. 柑橘皮精油成分分析[J]. 粮油食品科技,2011,19(6):25-30.
[3]付复华,李忠海,单 杨,等. GC-MS 法分析三种柑橘皮精油成分[J]. 食品与机械,2010,26(3):30-34.
[4]薛成虎,王瑞斌. 2 种方法提取柑橘皮中挥发性成分的气质联用分析[J]. 安徽农业科学,2013,41(3):1283-1285.
[5]尚雪波,张菊华,单 杨,等. GC-MS 法分析杂柑皮中挥发性精油成分[J]. 食品科学,2010,31(2):175-178.
[6]李 翔,万 萍,张 鉴. 柑橘皮精油提取分离及成分测定[J]. 成都大学学报:自然科学版,2011,30(3):212-213.
[7]胡孔峰,胡肆珍,陈利军,等. 桔皮挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 安徽农业科学,2007,35(13):3787-3788.
[8]童张法,杨征宇,廖丹葵,等. α-蒎烯+柠檬烯和对伞花烃+柠檬烯体系常压汽液平衡的测定与关联[J]. 化工学报,2009,60(8):1877-1882.