

杂醇油提纯分离技术及应用

熊道陵, 李金辉, 钟洪鸣

(江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘 要: 杂醇油是酒精发酵过程的副产物, 也是重要的精细化工原料。从杂醇油中分离提取的异戊醇是一种化工紧俏产品, 其主要用于香料、食品、食用香精、涂料、油漆、医药、选矿等行业。阐述了杂醇油的性质、产生原因和提取、提纯分离技术以及应用。

关键词: 杂醇油; 提纯分离; 应用

中图分类号: TS261.9; O652.6; O6- 332

文献标识码: A

文章编号: 1001- 9286(2008) 04- 0065- 04

Purification & Separation of Fusel Oil and Its Application

XIONG Dao-ling, LI Jin-hui and ZHONG Hong-ming

(School of Materials and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science & Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: As by-product in alcohol fermentation, fusel oil is a very important fine chemical industrial raw substance. Isoamyl alcohol separated from fusel oil has a huge utilization market, and is used abroad in many industries such as perfumes, food, food flavoring substances, dope, paint, and pharmaceutical etc. In this paper, the properties, the extraction, and the purification and separation of fusel oil and the application of fusel oil were illustrated.

Key words: fusel oil; separation and purification; application

1 杂醇油的性质

杂醇油是高级醇的混合物, 是在酒精发酵过程中由蛋白质、氨基酸和糖类经一系列生化反应分解而成的副产品, 主要成分是异戊醇、戊醇、异丁醇、丙醇、异丙醇、己醇、庚醇等。杂醇油是黄色至棕褐色的透明液体, 具有特殊的强烈刺激性气味, 它与酸类酯化后产生的高碳酸酯在白酒中具有一定的呈香作用, 是酒的芳香成分之一。杂醇油含量多少及各种醇之间的比例, 对酒的风味很有影响。酒中含有适量的杂醇油, 酒有芳香气味; 过量则有苦涩怪味, 也是有害成分。所以说, 杂醇油是造成不同品种的酒、甚至是同一品种或同一酒厂的各批次酒的品质互有差异的原因之一。

杂醇油虽是白酒的重要香气成分之一, 但如果含量较高, 就会对人体造成危害, 其对人体的中毒和麻醉作用比乙醇大。杂醇油的毒性作用随着分子量的增大而加剧, 其中以异丁醇、异戊醇的毒性较大。如丙醇的毒性是乙醇的 8.5 倍, 异丁醇为乙醇的 8 倍, 异戊醇为乙醇的 19 倍。若原料中蛋白质含量多时, 酒中的杂醇油含量也高。但杂醇油含量过高, 对人体有毒害作用。杂醇油在人体内的氧化速度比乙醇慢, 所以在人体内停留的时间也

较长, 可抑制神经中枢, 饮后易出现神经系统充血、头痛等症状, 易导致酩酊大醉。杂醇油在 15 时, 密度为 0.830~0.855 g/mL^[1]。各种酒精中杂醇油的含量见表 1 和表 2^[2], 白酒中高级醇主要特征见表 3^[3~4]。

表 1 玉米酒不同时间馏分酒精度、杂醇油的变化

时间 (min)	酒度 (%vol)	杂醇油 (g/L)	时间 (min)	酒度 (%vol)	杂醇油 (g/L)
0	77.1	2.11	30	40.3	1.49
5	72.9	2.70	35	30.0	1.97
10	68.4	2.51	40	21.6	1.64
15	62.5	2.24	45	13.5	1.54
20	58.4	2.23	50	7.2	0.77
25	45.2	1.91			

表 2 高粱酒不同时间馏分酒精度、杂醇油的变化

时间 (min)	酒度 (%vol)	杂醇油 (g/L)	时间 (min)	酒度 (%vol)	杂醇油 (g/L)
0	76.0	2.68	25	48.7	1.30
5	75.2	1.76	30	35.9	1.18
10	73.7	1.66	35	23.3	0.86
15	65.7	1.83	40	10.0	0.72
20	58.5				

基金项目: 江西省教育厅 2005 年科技资助项目 赣教技字[2005]154 号, 江西省科技厅 2006 年科技资助项目 赣科发计字[2006]184 号)。

收稿日期: 2008- 01- 08

作者简介: 熊道陵(1965-), 男, 江西省吉安市人, 博士, 教授。

表 3 白酒中高级醇的主要特征

序号	名称	分子式	沸点(℃)	呈香呈味特征
1	乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	78	酒精气味
2	异丙醇	(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	82.3~82.4	略有讨厌的酒精气味、味辣
3	正丙醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97.2~97.4	似醚臭,有苦味或麻味
4	丙三醇	CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH	290	味甜,带粘性,有浓厚感
5	正丁醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117~118	香气极淡,稍有茉莉香,主要是杂醇油香
6	异丁醇	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	107~108.4	微弱戊醇味,有苦味感
7	叔丁醇	(CH ₃) ₃ COH	82.8	似酒精气味,有糙辣感
8	仲丁醇	CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	99.5	具有强的芳香味,爽口,味苦
9	2,3-丁二醇	CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	179~182	甜香,可使酒发甜,稍带苦味
10	正戊醇	CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	138.06	略带奶油味,灼烧味,略小于酒精气味
11	异戊醇	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ OH	132	杂醇油气味,刺舌,微涩稍苦,香蕉味
12	环戊醇	CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CHCH ₂ OH	128	类似于杂醇油,酒精,稍有芳香,味甜
13	庚醇	CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	175	淡芳香,脂肪气息,辛辣味
14	辛醇	CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	194~195.2	新鲜柑橘味香甜,有油质感,略带药草味
15	壬醇	CH ₃ (CH ₂) ₈ OH	213~215	玫瑰-橙子香味,略有油脂及橙子苦味
16	癸醇	CH ₃ (CH ₂) ₉ OH	231	似橙花的花香气,淡的特有的油脂味
17	月桂醇	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH	150	脂肪气味,高浓度时令人不快,花香
18	肉桂醇	C ₆ H ₅ CHCHCH ₂ OH	257.5	令人愉快的花香,苦味
19	糠醇	C ₄ H ₉ OCH ₂ OH	178~179	微弱,浓的油脂香气味,极稀咖啡味
20	β-苯乙醇	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH	220~222	玫瑰香气,先微苦后甜的桃子味

气相中的含量,异戊醇随回流液下降,这样便大量积集于塔的中部,酒精浓度为55%vol。在实际生产中,因为塔板间的蒸汽压力不是很均匀,所以杂醇油集中分布在几块塔板间,一般从液相提取杂醇油的位置是在塔进料层以上的第2层、第4层、第6层塔板处,温度为86~93℃,酒精浓度在55%vol~60%vol之间。倘若从气相中提取杂醇油,则在进料层以下的几层塔板间,一般在进料层以下的第2层、第4层、第6层塔板处,酒精浓度为42%vol左右。

2 酒精发酵过程中杂醇油形成的原因及提取

2.1 杂醇油形成的原因

杂醇油是在酒精发酵过程中形成的,其原因有:

2.1.1 酵母菌种

不同的酵母菌种生成杂醇油的差别是很大的,高发酵度的菌种倾向于形成较多的杂醇油,因此,选择酵母菌种是很重要的。

2.1.2 酵母增殖的影响

杂醇油是酵母增殖,合成细胞蛋白质时的副产物,故酵母增殖倍数愈大,形成的杂醇油也越多。

2.1.3 发酵温度

提高发酵温度,有利于酵母增殖,也有利于杂醇油的形成,而这种温度差别也与酵母菌种有关。

2.2 酒精蒸馏中杂醇油的提取

杂醇油是由多种高级醇所组成的混合物,其主要成分为异戊醇。在酒精精馏过程的温度区域内,异戊醇在水中的含量一般不会大于3%,否则,将会出现漂浮在液面的油层,因为异戊醇在水中的溶解度很小。酒精同异戊醇蒸馏时,它们是同系物且互溶,由于异戊醇分子量大,挥发性小,亦即气相中异戊醇的含量总是小于液相中异戊醇的含量,因此异戊醇流向精馏塔的下部。在精馏塔的下部,水分较多,酒精浓度低,异戊醇不溶于水,基本上进行水蒸汽蒸馏,因而挥发系数大,异戊醇随蒸汽上升,液体中的异戊醇含量小于气相中的含量。与此相反,在精馏塔的上部,各塔板上有高浓度的酒精回流液,由于酒精浓度很高,因此,液相中异戊醇含量大于

所以,成品酒精中的杂醇油应尽量减少,通常在精馏塔中部提取杂醇油。成品酒精中杂醇油含量的多少与原料种类、酵母菌的发酵性能、控制发酵条件等有关。一般杂醇油含量为酒精含量的0.3%vol~0.7%vol。因杂醇油中含有一定量的水分。杂醇油提纯分离之前应脱水,脱水是提纯前的重要一步。杂醇油脱水有多种方法,但比较常用的有盐析脱水和分子筛吸附脱水。

3 杂醇油脱水

3.1 盐析脱水

3.1.1 脱水原理

杂醇油中的水分子与醇分子之间,借助羟基构成了氢键,形成共沸物,给分离工作造成困难。为了打破氢键,可以向杂醇油中加入强电解质。因为电解质电离后会产生大量的带电离子,这些离子与水分子形成水化离子,使醇、水分子间的引力减小,从而降低了水在醇中的溶解度。为脱除杂醇油中的水分创造了有利条件。

目前,酒精企业通常都采用氯化钠或生石灰作为脱水剂,或用分子筛吸附脱水,再进行提纯或综合利用。

3.1.2 氯化钠盐析脱水法^[5~9]

采用加入强电解质的方法进行杂醇油脱水是有效的,以NaCl为脱水剂,加入量为3g,搅拌10min,静置1h,除去下层盐水,常温脱水的条件是较好的,其脱水率为56%、醇收率为98%。脱水剂既可以是固体氯化钠也可是饱和氯化钠溶液。

3.1.3 生石灰盐析脱水法

按杂醇油量的3倍加入含铁、镁、硫等杂质少的小

块生石灰,加热到 70℃,回流 1 h,冷却静置,放掉下面的熟石灰,上层即为处理后的杂醇油。盐析脱水预处理可脱除杂醇油中的部分水。

脱水剂氯化钠、生石灰价廉易得,与杂醇油恒沸脱水法相比大大降低了脱水成本,产品回收率提高。

3.2 分子筛吸附脱水

醇-水物系吸附脱水过程可以采用活性炭、硅胶、活性氧化铝、活性粘土、分子筛以及稻谷粉、玉米粉等淀粉质或纤维素质等吸附剂^[7~9],对于水含量较高的物系,分子筛作为工业装置中广泛采用的吸附剂,吸附效率和寿命远高于其他吸附剂,具有工业应用前景。分子筛是具有均匀微孔的吸附剂,其孔径与一般分子大小相当,根据其有效孔径,可用来筛分大小不同的流体分子,该作用为分子筛作用。具有分子筛作用的物质很多,天然及合成的沸石、炭分子筛、某些有机高聚合物和高分子膜等都有筛分的作用。其中应用最广的是沸石。分子筛吸附脱水在气液混合物的分离中,通常是能耗较低的一种方法,在工业中可替代某些热效率低的精馏操作。对于杂醇油物系来说,在杂醇油所含的各种醇中,乙醇的临界分子最小,为 4.7 Å。而水的临界分子直径是 2.7 Å,所以杂醇油分子筛气相吸附可以选择孔径为 4 Å 的分子筛。4 Å 型分子筛对水具有特别的亲和力,吸水的性能很强。同时,分子筛具有良好的耐热、抗湿性,不易受各种溶剂的侵蚀,多次再生后仍可保持较好的吸附性,可以长期使用,是一种较理想的吸附剂。张敏华等人^[9~10]提出了杂醇油气相分子筛脱水与精馏相结合的分离提纯新工艺。采用分子筛气相吸附脱水技术,使杂醇油中的水得到有效脱除,从根本上解决了杂醇油中由于水的存在,用精馏分离工艺无法得到低碳醇高纯度产品的问题。

4 杂醇油的提纯分离

在甘蔗糖蜜杂醇油的各类醇化学成分大约是少量的水、10%的乙醇、9%的异丙醇、13%的异丁醇、53%的异戊醇和少量的二元醇、酯类等^[11]。在酒精蒸馏过程中,提取杂醇油能提高酒精的质量,稳定精馏塔的操作。所以,在酒精生产中设法多提取杂醇油,进行综合回收利用是非常必要的。从淡酒中分离杂醇油时,经脱水分离后。分离出来的杂醇油里含有:少量的水、6%~8%的乙醇、5%~10%的异丙醇、5%~20%的异丁醇、20%~50%的异戊醇和少量的正丁醇、正丙醇等。然后间歇精馏分离出高纯度异戊醇、异丁醇、异丙醇等化工产品,可使杂醇油的经济价值提高 1 倍以上。

以精制杂醇油为原料,通过脱水后,精馏提取异戊醇是广泛采用的方法。这方面的研究工作主要体现在以

下 3 个方面: 理论塔板数的影响。用正庚烷-甲基环己烷体系,在全回流条件下,通过改变填料高度测其最小理论板数,结果表明,精馏理论塔板数以 19 为宜,此时异戊醇的分离效果最佳。异戊醇总回收率达 81.8%,纯度为 98.6%~99%; 不同切割温度的影响。在塔板数一定的情况下,切割温度为 129~132℃时,异戊醇含量达 99%以上,总回收率达 97%,不同温度收集的馏分见表 4; 回流比的影响。回流比在 8~10,产品质量和收率均比较高; 杂醇油精馏塔设计参数及塔型精馏塔。采用不锈钢制做,填料一般采用不锈钢网或陶瓷波纹。空塔速度 1.5 min/s,塔板数为 18,填料等板高度为 200 mm,填料层高约 6 m 为佳。

表 4 不同温度收集的馏分

馏分	馏出温度(℃)	塔釜温度(℃)	纯度(%)
初馏分	<78	<101	
乙醇馏分	78~80	101~119	>90.5
混合馏分(I) (丙醇、叔丁醇为主)	80~88.5	119~133	
异丁醇馏分	88.5~109	133~150	>75.5
混合馏分(II) (正丁醇为主)	109~125	150~152	
活性戊醇馏分	125~129	152~156	
异戊醇馏分	129~132	156~162.5	>99.0

5 杂醇油的综合利用

5.1 从异戊醇中分离光学戊醇(旋光戊醇)^[12~15]

以糖蜜为原料,酒精蒸馏提取的杂醇油中光学戊醇含量在 10%以上,淀粉酒精蒸馏提取的杂醇油含光学戊醇 7%左右,光学戊醇与异戊醇是同分异构体,用普通精馏从杂醇油中提取两者的混合物达到 95%是比较容易的,但光学戊醇的浓度最多为 20%~30%,其余是非光学异戊醇。要将他们分别提高 95%以上是相当困难的,因为两者的沸点差只有 2.8℃。目前,光学戊醇产品在国内属空白,从国外进口纯度为 95%的光学戊醇每千克在 1000 元以上,99%的光学戊醇每千克在 3000 元以上,属于高附加值的精细化工产品。

目前,国内外分离光学戊醇和异戊醇的方法有以下几种: 普通精馏此方法相对容易实现,但所需精馏塔很高,需理论塔板约 100 块,而收率很低,仅为 10.8%,精馏时间也很长,一个周期需要 8.5 d; 萃取精馏。德国人用 2,3-二氯丙醇和 2,3-二溴丙醇溶剂进行萃取精馏,有一定效果,但萃取剂价格贵,有毒性,且不耐高温;

气相色谱柱分离法分离效果好,但此法不易工业化,处理量少,收率低; 化学分离法将光学戊醇和异戊醇制成酸式硫酸酯的钡盐,利用它们钡盐的溶解度不同将它们分离; 特殊精密精馏。清华大学在原有普通精馏

的基础上进行改进建立起来的一种分离方法,他们研究回流比、汽化量、塔顶温度和料液浓度对分离的影响,试验结论得出最佳回流比为 20, 最佳加热温度为 170 ~ 180 , 低浓度时选用 100/20 的回流比, 高浓度时使用变回流比, 全回流分批精馏操作。与普通精馏相比, 收率由 10.8 % 提高为 30 %, 产品纯度高达 97.9 %。

5.2 用杂醇油合成酯类

近十几年来, 杂醇油的综合利用研究有了较大的发展, 如早期利用杂醇油合成邻苯二甲酸 C3 ~ C5 混合酯增塑剂^[16]、生产醋酸混合酯及醋酸异戊醇酯^[17~18], 所采用方法均为传统工艺——酸酯化法, 程度不同地存在着杂醇油前处理困难、利用率低, 只能生产低价值的增塑剂、香料和溶剂等。最近几年, 通过对传统工艺进行改进, 利用相转移催化法合成醋酸混合酯^[19], 开发杂醇油的经济效益显著; 利用杂多酸、离子交换树脂、苯磺酸等催化合成乙酸异戊酯^[20~23]; 采用物理和化学方法对杂醇油进行预处理, 利用新型填料有效地分离杂醇油的各成分, 采用新型催化剂催化氧化、酯化等新工艺, 成功地由杂醇油开发了乙酸异戊酯、异戊酸乙酯、异戊酸异戊酯等高价值的酯类香料^[24]。

参考文献:

- [1] 傅其军. 关于酒精生产中提取杂醇油的探讨[J]. 甘蔗糖业, 2006, (5): 39-42.
- [2] 孙慧. 浅析白酒杂醇油的含量[J]. 酿酒, 2003, 30(2): 81-82.
- [3] 崔涛. 浅谈白酒中的高级醇[J]. 酿酒科技, 1994, (6): 28-29.
- [4] 张跃廷, 刘琼, 王佐民. 浅谈杂醇油[J]. 酿酒, 2002, 29(5): 18-20.
- [5] 吕永松. 从杂醇油分离异戊醇生产工艺的探讨[J]. 甘蔗糖业, 1996, (4): 37-40.
- [6] 谭学富, 王红心, 王国胜, 等. 杂醇油分离的试验研究[J]. 辽宁化工, 1993, (4): 48-50.
- [7] Paul J Westgate, Michael R Ladisch. Sorption of organics and water on starch[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32: 1676-1680.
- [8] 常华, 袁希钢. 用于乙醇脱水的生物质吸附性能[J]. 化工学报, 2004, 55(2): 309-312.
- [9] 张敏华, 等. 具有特殊结构的新型吸附分离装置[P]. 中国专利: 01118052.8, 2001-05-17.
- [10] 张敏华, 等. 杂醇油分子筛气相脱水方法及精馏提纯方法[P]. 中国专利: 031297447.X, 2003-05-17.
- [11] 朱伟, 李波, 陈庆之. 甘蔗糖蜜杂醇油的化学成份研究[J]. 四川日化, 1990, (3): 12-17.
- [12] 谢文化. 杂醇油的综合开发利用研究进展[J]. 甘蔗糖业, 2003, (6): 27-29.
- [13] 张维刚, 方岩雄. 精密精馏分离光学异戊醇研究[J]. 化学工程, 2000, 28(4): 10-11.
- [14] 周荣琪. 旋光戊醇与异戊醇分离的研究[J]. 石油化工, 1995, (2): 99-101.
- [15] 李肖华, 许建炳, 颜继忠, 等. 萃取精馏分离旋光戊醇与异戊醇[J]. 广东化工, 1999, (3): 36-37.
- [16] 陈锚. 杂醇油制备邻苯二甲酸 C3 ~ C5 混合酯增塑剂[J]. 河北化工, 1986, (2): 15.
- [17] 李元炎. 杂醇油制备醋酸异戊酯[J]. 陕西化工, 1986, (2): 37.
- [18] 姜力夫, 高灿柱, 耿佃正. 杂醇油的综合利用[J]. 山东化工, 1998, (4): 34-35.
- [19] 陈栓虎, 刘婷. 相转移催化法合成醋酸 C3-5 混合酯[J]. 化学世界, 1991, (8): 373.
- [20] 陈名霞. 从杂醇油中的异戊醇制取乙酸异戊酯[J]. 江苏化工, 1992, (4): 16.
- [21] 王玲. 离子树脂对己酸异戊酯的催化合成[J]. 山东化工, 1995, (2): 12.
- [22] 杨应崧, 王宏军. 钨杂多酸催化制备醋酸异戊酯[J]. 化学世界, 1990, 31(9): 395-399.
- [23] 刘晓庚, 尹一兵, 史满昌, 等. 香料乙酸异戊酯的合成研究[J]. 化学世界, 1994, (8): 350.
- [24] 朱伟, 李波, 伍宗勤, 等. 由杂醇油台成系列酯类香料的中试研究[J]. 精细化工, 1994, 11(5): 8.

《白酒的品评》出版发行

本刊讯: 由贵州省轻工业科学研究所高级品酒师吴广黔编写的《白酒的品评》一书近日由中国轻工业出版社出版发行, 本书为大 32 开, 139 页, 近 15 万字, 定价 22 元 / 册。本书系统介绍了关于白酒品评的各方面内容。主要包括: 品评的意义和作用、品评的生理学原理、白酒风味化学、白酒香味成分、评酒组织和评酒员以及白酒品评的环境和条件、标准和规则、方法和步骤、评语和记分和影响品评的因素、品评技巧、品评与化验的关系等, 最后还列举了较多具有参考价值的附录。全书内容全面、详实、严谨, 文字精炼, 实用性强。

本书可供从事白酒科研、生产, 特别是勾评人员参考, 也可供有关大中专院校的师生参考, 或作为白酒品评培训的教材。需订阅本书的读者可直接与中国轻工业出版社联系, 也可向《酿酒科技》杂志社订阅, 邮购价: 25 元 / 册, 联系人: 吴萍, 地址: 贵阳市沙冲中路 58 号, 电话: 0851-5796163。(小雨)

更正

本刊 2008 年第 2 期刊登的《应用耐高温酒精活性干酵母和糖化酶进行鲜酒糟酿造食醋的研究》一文中“图 2 7# 醋样香味成分分析图谱”有误, 现予以更正, 并向读者表示歉意。

《酿酒科技》编辑部
2008/3/28

正确图谱:

