

利用杂醇油提取正丙醇的研究

朱玉凤, 刘存海, 张光华

(陕西省轻化工助剂重点实验室 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 利用二氧化锰和活性炭将发酵法生产酒精和白酒的副产物杂醇油中的有色化合物吸附除去, 然后采用逐级蒸馏法从中提取工业正丙醇。结果表明, 正丙醇的回收率为 82.85%, 纯度为 93.2%。该方法适用于从杂醇油中回收正丙醇, 为工厂废物利用提供一种有效途径。

关键词: 综合利用; 杂醇油; 逐级蒸馏; 正丙醇; 纯度

中图分类号: TS261.9; X797; TQ028 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2010)01-0095-03

Research on the Extraction of n-propanol from Fusel Oil

ZHU Yu-feng, LIU Cun-hai and ZHANG Guang-hua

(Shanxi Key Lab of Accessory Ingredient of Light Chemical Industry, College of Chemistry and Chemical Engineering of Shanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shanxi 710021, China)

Abstracts: MnO₂ and active carbon were used to remove the colored compounds from the byproduct in the production of alcohol and liquor by fermentation method. Then industrial n-propanol was extracted by level-distillation. The results showed that the recovery rate of n-propanol was 82.85% and its purity was 93.2%. Such method was suitable for the reclaim of n-propanol from fusel oil and it was an effective approach to waste utilization in distilleries.

Key words: comprehensive utilization; fusel oil; level-distillation; n-propanol; purity

杂醇油是发酵法生产酒精和白酒的副产物, 是一种高沸点的混合物, 其主要成分是醇类, 其中会有黄色色素及酸类物质, 醇类物质种类多, 总量也较大, 是构成白酒的主要香味成分之一, 是醇甜和助香剂的主要物质来源, 杂醇油是酯类物质和酸类物质的桥梁。白酒中如果杂醇油含量过高(超过国家规定的卫生标准), 对人体有毒害作用, 而且还给酒的风味带来邪杂味, 杂醇油是白酒出现苦味或涩味和白色浑浊的原因之一^[1]。

随着酒精产量的激增, 人们开始注意杂醇油的开发利用。以杂醇油为原料可以深加工开发出数十种附加价值高的精细化工产品, 这些产品在塑料、涂料、饲料、化工、食品、医药等行业中都有着广泛的应用和良好的发展前景。目前的利用途径主要有: 直接作为燃料或溶剂; 通过分馏提取出其中的主要成分作为化工原料; 通过酯化制成各种酯。这几种途径各有优缺点, 本文研究从杂醇油中回收提取丙醇, 取得良好的效果。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

1.1.1 原料

基金项目 温州市科技计划项目(编号: H20070015)。

收稿日期: 2009-10-26

作者简介 朱玉凤(1984-), 女, 安徽安庆人, 研究生。

杂醇油: 山东潍坊万隆化工厂。

1.1.2 药品试剂

98%浓硫酸, 陕西泾阳崇文化工厂; 三氧化二铁(分析纯), 上海亢炜化学试剂厂; 氧化铝(分析纯), 天津市河北区海晶精细化工厂; 硅藻土; CaCl₂ 和 CaO(分析纯), 西安化工厂。

1.1.3 实验主要仪器

维氏分馏柱: 北京力天科技有限公司; 电子比重计: 日本 ALFA Mirage; 电子天平; 红外光谱仪(IR): 岛津 IR-440。

1.2 实验装置流程

实验采用普通分馏装置, 油浴加热。

1.3 切割温度的划分

杂醇油中的各类醇可与水形成共沸物, 各类醇之间还有可能形成其他多元共沸物, 因此一定要控制好油相中各组分的含量。在精馏过程中, 可依各种醇的沸点及共沸温度(见表 1)来确定切割温度。

1.3.1 粗杂醇油的除杂

粗杂醇油中除含水分外, 还含有 5%左右的黄色色

表1 醇-水二元共沸物组成^[2]

项目	分子式	相对分子质量	沸点(°C)	共沸点(°C)	组成(% w/w)
甲醇	CH ₃ OH	32.04	64.6		
乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	46.07	78.3	78.1	95.5
丙醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60.09	97.2	87.7	71.7
异丙醇	(CH ₃) ₂ CHOH		82.4	80.4	87.9
丁醇	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	74.12	117.2	92.4	62
异丁醇	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH		108.4	90.0	66.8
1-戊醇	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	88.15	137.9	96.0	46.0
异戊醇	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH		132	95.2	50.4
旋性戊醇	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH		128		

注: 甲醇: 易燃、有毒; 乙醇: 易燃。

素、有机酸等杂质, 可以用5%的Na₂CO₃溶液进行碱洗; 再以2%的饱和高锰酸钾溶液进行氧化处理^[3], 然后用二氧化锰和活性炭进行吸附处理, 除去杂质及有色物质。

1.3.2 分馏提纯

量取250 mL杂醇油倒入500 mL圆底烧瓶中, 加入适量沸石, 加热分馏。逐步升温, 依次将馏出物切割成前馏分、正丙醇共沸物馏分、异丁醇共沸物馏分、正丁醇馏分、2-戊醇馏分、过渡段馏分、旋性戊醇馏分等。

1.3.3 裂解分馏

1.3.3.1 酸化裂解^[4]

量取250 mL杂醇油倒入圆底烧瓶中, 量取25 mL 98%浓硫酸缓慢加入杂醇油中, 再分别将Fe₂O₃ 1.000 g、Al₂O₃ 1.000 g、硅藻土2.000 g加入杂醇油中, 用玻璃棒搅拌后, 静置8 h, 让其充分反应。

1.3.3.2 酸化裂解后再分馏

酸化裂解后倒入圆底烧瓶中, 加入适量的沸石, 加热分馏(注意: 瓶底的催化剂固体不要倒入圆底烧瓶中)。逐步升温, 依次将馏出物切割成前馏分、正丙醇共沸物、异丁醇共沸物、后馏分等。

1.3.4 用CaCl₂和CaO脱水^[5]后二次蒸馏

取适量的CaCl₂和CaO加入丙醇馏分中, 搅拌后过滤。所得滤液, 量取250 mL加入蒸馏瓶中, 进行二次蒸馏, 所得馏分进行红外光谱分析。

2 结果与分析

2.1 对杂醇油各组分馏分成分分析

山东潍坊万隆化工厂的杂醇油通过分级分馏, 所得馏分见表2。

由表2可以看出, 取250 mL的杂醇油, 正丙醇的分馏量为49 mL, 其他的分馏量相对较低, 但是所馏出的正丙醇中的水分含量较高。对馏分正丙醇用比重计于25 °C测其密度为0.847 g/mL, 测量得馏分体积为49 mL, 由公式 $m=\rho V$ 计算得馏分质量为41.5 g。

查手册^[6]得正丙醇密度约为0.804 g/mL, 水的密度为

表2 杂醇油馏分的切割温度

主要馏分	馏出温度(°C)	油浴温度(°C)	馏出量(mL)	现象
前馏分	83~86	130	20	无色透明
正丙醇共沸物	86~88.5	135~140	49	无色透明
异丁醇共沸物	88.5~109	150	28.6	无色透明分层
过渡 I	109~118		5.1	无色透明
过渡 II	118~121		6.9	无色透明
混合 I	121~124	160	21	无色透明
混合 II	124~126	165	12.5	无色透明
旋性戊醇	126~128	170~175	84	无色透明
残液			23	

1 g/mL, 由公式 $\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 = m$ 和 $V_1 + V_2 = V$, 可得 $V_1 = 38.1$ mL, $V_2 = 10.9$ mL。所以馏分中正丙醇含量为71.7%。这是由于正丙醇在蒸馏过程中形成了二元共沸物所致。

2.2 在催化剂和酸解条件下, 杂醇油各组分分馏成分分析

在催化剂和酸解条件下进行分级蒸馏, 所得馏分见表3, 取250 mL的杂醇油, 正丙醇的分馏量为60 mL。可见, 在该条件下, 正丙醇的含量明显高于无催化剂时的含量, 说明在催化剂和酸解条件下, 其他长键醇部分裂解为正丙醇。因此, 在该条件下, 正丙醇的含量较高。对馏分中正丙醇用比重计在25 °C测其密度为0.847 g/mL, 测量得馏分体积为61 mL, 由公式 $m=\rho V$ 得馏分质量为51.7 g。

按2.1中方法计算, 可得 $V_1 = 47.4$ mL, $V_2 = 13.6$ mL。所以馏分中正丙醇含量为71.7%, 因此, 正丙醇中水分的含量仍然很高, 为28.3%。

表3 杂醇油酸化裂解后馏分的切割温度

主要馏分	馏出温度(°C)	油浴温度(°C)	馏出量(mL)	现象
前馏分	83~86	145	25	无色透明
正丙醇共沸物	86~88.5	155	61	无色透明
异丁醇共沸物	88.5~109	165~180	36	无色透明分层
后馏分	84~86	185	58	无色透明

2.3 二级分馏后正丙醇纯度及其结果分析

通过对杂醇油一级分馏以后, 所得的主要馏分正丙醇的纯度仅能达到71.7%(为恒沸组成), 若再继续蒸馏其含量不变, 必须跨越恒沸点, 故此, 向一级馏分正丙醇溶液中加入CaCl₂和CaO的混合物, 吸收其中水分, 使其跨越了恒沸点, 进行逐级蒸馏。对馏分中正丙醇用比重计在25 °C测其密度, 约为0.812 g/mL, 测量得馏分体积为50 mL, 由公式 $m=\rho V$ 得馏分质量为40.6 g。按2.1中公式计算, 可得 $V_1 = 47.4$ mL, $V_2 = 2.6$ mL, 所以馏分中正丙醇含量为93.6%。完全可作为化工产品。

2.4 正丙醇的红外谱图对照分析

对99.9%标准品正丙醇作红外光谱分析, 其红外光

谱图见图 1, 杂醇油经二次蒸馏后所得的正丙醇的红外光谱图见图 2。

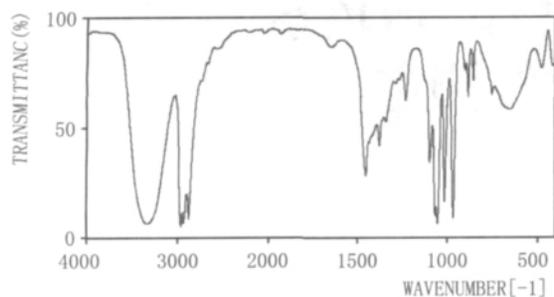


图 1 正丙醇的红外光谱图

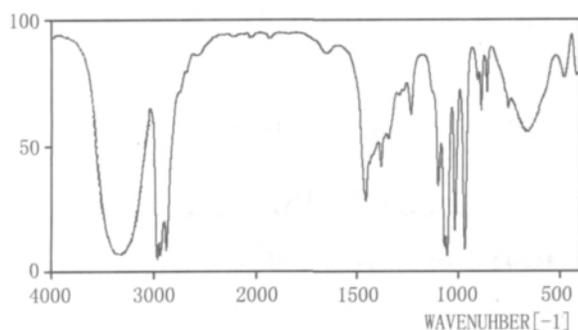


图 2 二次分馏后的正丙醇红外光谱图

由图 1、图 2 对照分析表明:二者谱图极尽吻合。而图 2 中仅在 $800\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 之间和 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 之间

的吸收峰的宽度有细微的不同,这是由于二级蒸馏的正丙醇中含有微量的甲醇干扰所致。

3 结论

将山东潍坊万隆化工厂的杂醇油在酸解条件下分馏,所得正丙醇-水的共沸物中正丙醇的纯度为 71.7%。将其通过 CaCl_2 和 CaO 脱水后再蒸馏,使其跨越恒沸点,蒸馏所得的产品正丙醇的纯度可达到 93.6%(工业正丙醇的纯度为 85%~96.0%),完全可达到工业产品的纯度范围,这样就为从杂醇油中提取正丙醇找到了一条行之有效的途径。

参考文献:

- [1] 张跃廷,刘琼.浅谈杂醇油[J].酿酒,2002,29(5):21-25.
- [2] 章克昌.酒精工业手册[M].北京:轻工业出版社,1989.58-64.
- [3] 张嫦.杂醇油的利用其深加工[J].西南民族学院学报(自然科学版),2001,27(4):22-25.
- [4] 周科衍,高占先.有机化学实验(第三版)[M].北京:高等教育出版社,2000:31-39.
- [5] 熊道陵,李金辉,钟洪鸣.杂醇油提纯分离技术及应用[J].酿酒科技,2008,166(4):65-68.
- [6] 张向宇.实用化学手册[M].北京:国防工业出版社,1986.128-129.

茅台集团荣获“中国食品博览会暨交易会战略合作单位”称号

本刊讯:由中华人民共和国商务部、中华人民共和国工业和信息化部重点支持,中国商业联合会、中国食品工业协会、湖北省人民政府、武汉市人民政府主办的中国食品博览会暨交易会(以下简称食博会)于 2009 年 12 月 12 日至 17 日在武汉国际会展中心举行,本届食博会的主题是“扩大内需、促进增长、确保安全、维护民生”。本届食博会邀请了美、法、德、日、韩等 10 多个国家和地区食品产业的生产商、采购商、投资商以及国内各类食品超市、经销商、代理商参会。相关国家领导人、部委领导、商会、协会领导和专家也莅临大会。

12 月 11 日晚,湖北省及武汉市政府在香格里拉大饭店举行盛大开幕酒会,宴请来自国内外 300 多家出席食博会的客商代表。全国政协原副主席毛致用、中国商业联合会会长何济海、中国食品工业协会会长王文哲、湖北省副省长田承忠、湖北省政协副主席仇小乐以及国家发改委、商务部等国家部委的领导出席酒会。开幕酒会上授予茅台集团等 10 家企业和地区为战略合作单位称号,公司总经理助理杜光义代表茅台集团接受第十八届食博会组委会颁发的食博会战略合作单位称号。(江源)

白云边酒酿造微生物研究及其应用取得重大成果

本刊讯 2009 年 12 月 20 日,由湖北省科技厅主持的《白云边酒酿造微生物的研究及其应用》成果鉴定会在武汉召开。高景炎、陶家驰、于桥、陈福生等一批知名行业权威专家参加了鉴定会。

专家组在听取研究报告后形成的鉴定意见中指出:项目通过采用传统微生物分离和分子生物学方法对白云边酒的原料、大曲、堆积发酵料、酒醅微生物区进行了分析,确定了其中的优势菌群,获得了有应用潜力的微生物资源。其中东方伊萨酵母作为优势菌株在白酒生产中属首次报道,具有创新性。项目利用东方伊萨酵母菌株和酒精酵母菌株混合发酵制备得到了活性干酵母。陶家驰高级工程师在会上对课题组成员深情地说:“你们走出的这一步是伟大的一步,是中国白酒重要的一步”。鉴定委员会一致认为,该项目对白云边酒酿造微生物的分析及其相关酵母资源的研究和应用在白酒行业达到国际先进水平。(汪小波)