

短程蒸馏分离香茅油中的香茅醛实验及传质模型研究

张峰榛, 张伟, 刘兴勇, 杨虎, 马燮

(四川理工学院化学工程学院, 四川自贡 643000)

摘要: 短程蒸馏因具有受热时间短、分离效率高和可保持物质天然活性等优势, 被广泛用于食品添加剂的提纯和精制。准确预测产品分离纯度以及分离效率对短程蒸馏工艺参数优化和设备设计有重要的意义。本文利用短程蒸馏分离了香茅油中香茅醛, 并基于 Langmuir-Kundsen 方程建立了多组分传质模型, 模拟了分离过程, 预测了不同工艺条件对香茅醛分离纯度以及分离效率的影响, 模拟结果与实验数据存在较好的一致性。研究表明: 香茅醛的分离集中在蒸发器的前段, 在蒸发器一半位置($z/L=0.5$), 香茅醛分离效率已达最终分离效率的 60%以上。提高进料量、降低蒸发温度或减小蒸发面积均有利于香茅醛的纯化, 但会降低其分离效率。综合香茅醛分离纯度以及分离效率, 获得最佳工艺条件为: 进料量 4~5 mL/min, 温度 65~70 °C。

关键词: 短程蒸馏; 香茅醛; 分离; 传质模型

文章编号: 1673-9078(2017)10-105-109

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.10.016

Mass Transfer Model of Citronellal Separated from Citronella Oil by Short Path Distillation

ZHANG Feng-zhen, ZHANG Wei, LIU Xing-yong, YANG Hu, MA Xie

(School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The short path distillation has been widely used in purification and refining of food additives for its advantages of short heating time, high separation efficiency and preservation of the natural actives. Accurate prediction of separation purity and separation efficiency play an important role in parameters optimization and experiment design of short path distillation process. The citronellal was separated from citronella oil by short path distillation in this work and the corresponding multicomponent mass transfer model, which simulated the separation process, was established based on Langmuir-Kundsen equation. The effects of different process conditions on the purity and separation efficiency of citronellal were predicted, and the simulation results were consistent with the experimental data. The results showed that the separation of citronellal was mainly processed in the front, nearly middle part of the evaporator ($z/L = 0.5$), with a ultimate separation efficiency of 60%. Increasing feeding rate, decreasing evaporating temperature or evaporation area was beneficial for the purification of citronellal, while reduced the separation efficiency. Based on the results of purity and separation efficiency of citronellal, the optimum process conditions were as follows: feeding rate, 4~5 mL/min; temperature, 65~70 °C.

Key words: short path distillation; citronellal; separation; mass transfer model

香茅醛具有浓郁的柠檬、香茅和玫瑰样的香气, 可用作饮料和食品的增香剂。通常以香茅油或柠檬桉油为原料经分离可制得食品添加剂香茅醛^[1]。水蒸汽蒸馏香茅油提纯香茅醛是常用方法之一, 不过该方法存在受热时间长, 馏出物水分含量较高的弊端。为此, 寻求更好的提纯技术一直是精制食品添加剂的重要研究课题。

收稿日期: 2017-05-04

基金项目: 四川省教育厅基金项目 (14ZB0213)

作者简介: 张峰榛 (1980-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 新型分离技术

近年来, 一种依据物质分子运动平均自由程不同而实现液态混合物分离的短程蒸馏技术, 因具有操作温度低、受热时间短、分离程度高及可保持物质天然活性等优势, 被广泛应用于食品、油脂和医药等各个领域^[2,3]。但迄今为止, 人们对短程蒸馏过程的理论研究还不够完善。目前短程蒸馏的模型化研究方面主要侧重于考察液膜层的传热传质^[4-6]和蒸汽区汽体分子行为^[7-11]。前者针对单/双组分等简单物系可获得不同流动状态下液膜内温度及组分浓度分布, 但对多元复杂物系有一定局限性; 后者因蒸汽空间特征尺寸与分子平均自由程相当, 不满足连续介质假定, 多采用玻

尔兹曼和蒙特卡洛等方法描述汽体分子蒸发跃迁行为,可在无假设条件获得液体蒸发微观信息,但受计算能力制约无法研究复杂体系。因此,本文从实验角度研究了利用短程蒸馏从香茅油中分离香茅醛的过程,并建立了适用于多元物系的传质模型,探明了过程因素对产品纯度及分离效率的影响。该研究对食品添加剂的提取与精制提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验装置及流程

利用美国 POPE SCIENTIFIC 公司的刮膜式短程蒸馏设备(型号: POPE2INCHWFS)分离香茅油。如图 1 所示,实验装置主要由蒸发器、馏出液和馏余液收集器、冷阱、真空系统组成。其中蒸发器设备参数为:内径 50 mm,有效蒸发面积 0.03 m²。以云南某香精香料厂的香茅油为原料。操作压力设定为 50 Pa,刮膜转速 100 rad/min,加热壁面温度 60~80 °C,入料流量 3~8 L/min。实验先将预热至接近加热壁面设定温度的香茅油加入进料系统脱气,然后按一定流量缓慢将香茅油滴至蒸发器,在刮膜器作用下均匀分布于加热壁上,分别收集馏出液和馏余液。

利用气相色谱仪(型号: Agilent 7890A)分析馏出液和馏余液中香茅醛浓度^[12,13]。色谱条件为: HP-5 色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);柱温以 15 °C/min 速率从 60 °C 升至 270 °C; FID 检测器,检测室温度 270 °C;进样量 1 μL;分流比 100:1。

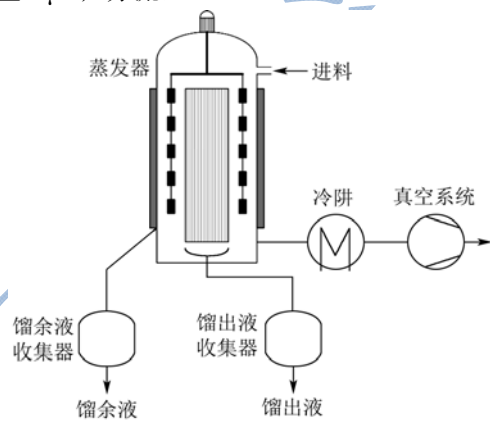


图 1 实验装置及流程

Fig.1 Experimental device and process

1.2 传质模型

短程蒸馏过程 i 组分从汽液相界面跃迁(蒸发)至汽相空间,一部分被冷壁面“捕获”,另一部分返至汽液相界面,忽略汽相空间分子碰撞, i 组分在液面的蒸发通量 J_i 可用修正的 Langmuir-Kundsen 方程表示。

$$J_i = f_i x_i p_i^0 \sqrt{\frac{M_i}{2\pi R_0 T}} \quad (1)$$

其中, x_i 为 i 组分液面的质量分数, T 为液面处温度, M_i 为 i 组分摩尔质量, R_0 为摩尔气体常数, p_i^0 为 i 组分在温度为 T 时的饱和蒸汽压, f_i 为 i 组分蒸发系数。本研究体系与自由蒸发测量法^[14,15]相似,其值多在 10⁻³ 量级范围,本文取 0.001 作为模型参数。

液体流入蒸发室,在刮膜器高速转动下均匀分散于加热面上并形成薄液膜,因刮膜器的强烈扰动,液膜内温度均匀且等于加热面温度;液膜在周向和径向无浓度梯度,浓度梯度仅存在于轴向方向。

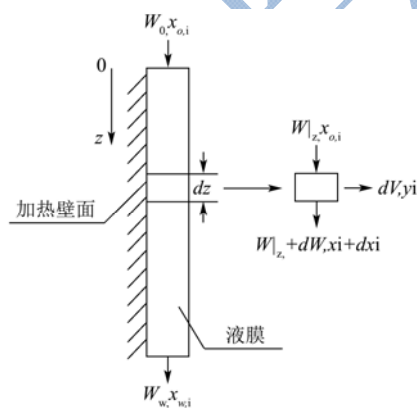


图 2 蒸馏示意图

Fig.2 Schematic diagram of distillation

图 2 所示的蒸馏示意图,在液膜任意位置 z 取长为 dz 微元,总物料和 i 组分的物料衡算分别如式(2)和(3)所示。

$$-dW = dV \quad (2)$$

$$-\frac{d(Wx_i)}{dz} = J_i \pi d_0 \quad (3)$$

其中, x_i 为 i 组分在液相中的质量分数,且满足: $\sum x_i = 1$; J_i 为 i 组分蒸发通量; W 为液膜质量流量; V 为蒸汽质量流量; d_0 为蒸发室内径;在所取微元中,蒸汽质量流量 V 的变化量应满足式(4)。

$$dV = \sum J_i \pi d_0 dz \quad (4)$$

综合式(1)~(4),得总物料守恒方程和 i 组分物料守恒方程,分别如式(5)和(6)所示。

$$-\frac{dW}{dz} = \sum f_i x_i p_i^0 \sqrt{\frac{M_i}{2\pi R_0 T}} \pi d_0 \quad (5)$$

$$W \frac{dx_i}{dz} = x_i \left(\sum f_i x_i p_i^0 \sqrt{\frac{M_i}{2\pi R_0 T}} \pi d_0 \right) - f_i x_i p_i^0 \sqrt{\frac{M_i}{2\pi R_0 T}} \pi d_0 \quad (6)$$

若流入蒸发室的液体有 n 个组分,可得 n 个微分方程,即 1 个总物料衡算方程和 $n-1$ 个组分物料衡算方程。式(5)和(6)可预测蒸发器出口液膜,即馏余液质量流量和出口处 i 组分在馏余液中的质量分数。

组分 i 在汽相中的质量分数 y_i 可由式(7)获得。

$$y_i = \frac{J_i}{\sum J_i} \quad (7)$$

汽相中的组分被冷壁面冷凝，出口处馏出液质量流量 D 以及馏出液中 i 组分质量分率 w_i 分别由式(8)和(9)计算。

$$D = \int_0^L dV \quad (8)$$

$$w_i = \frac{\int_0^L y_i dV}{D} \quad (9)$$

其中， L 为蒸发室有效高度。

馏出液中 i 组分的分离效率计算如式(10)所示。

$$\eta_i = 1 - \frac{Wx_i}{W_{in}x_{in,i}} \quad (10)$$

其中， W_{in} 为进料液质量流量； $x_{in,i}$ 为进料液中 i 组分的质量分率。

1.3 模型计算

为简化模型，将香茅油视为香茅醛、香茅醇和香叶醇的三组分混合物。其中原料中香茅醛和香茅醇质量分率分别为 0.343 和 0.128，其余为香叶醇。每一算例，以香茅油进料量、香茅油中各组分的质量分率作为计算初始值；利用文献^[16]给出的香茅醛、香茅醇和香叶醇饱和蒸汽压值，并通过内插法估算本研究体系压力条件下的各组分饱和蒸汽压数据；在给定工艺条件求解方程组(5)~(10)。

2 结果与讨论

2.1 进料量影响

在蒸发温度 75 °C，从实验和模拟角度考察了进料量对香茅醛纯度(图 3)和香茅醇纯度(图 4)的影响。模型计算值与实验值变化趋势一致，两者误差≤15%。在一定加热温度下，馏出液及馏余液中香茅醛纯度随进料量的增加而增大，进料量增至 5 mL/min 时，增势变缓，馏出液中香茅醛的质量分率接近 0.5；对香茅醇而言，进料量增至 5 mL/min 时，馏出液和馏余液的质量分率分别趋于 0.1 和 0.15 左右。图 5 显示了进料量对香茅醛分离效率的影响。模型计算值与实验值变化趋势一致，最大误差不超过 10%。增大进料量，残留在馏余液中的香茅醛增多，香茅醛分离效率显著降低。综合考虑香茅醛纯度及分离效率，适宜流量 4~5 mL/min。

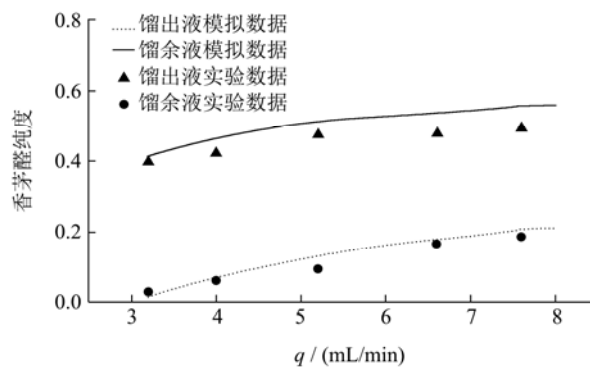


图 3 进料量对香茅醛纯度的影响

Fig.3 Effect of feeding rate on the citronellal purity

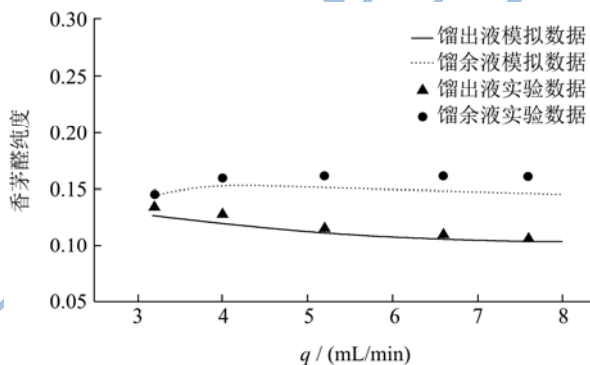


图 4 进料量对香茅醇纯度的影响

Fig.4 Effect of feeding rate on the citronellol purity

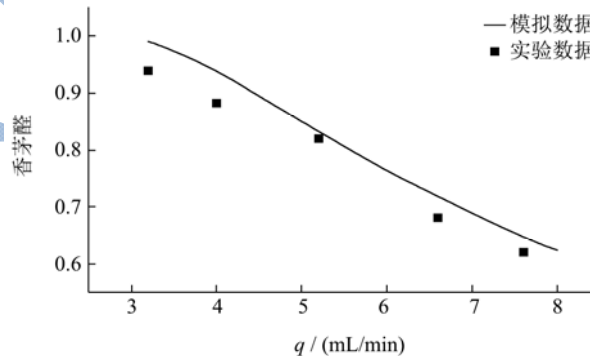


图 5 进料量对香茅醛分离效率的影响

Fig.5 Effect of feeding rate on the citronellal separation efficiency

2.2 蒸发温度影响

图 6 和图 7 分别是进料量为 4.0 mL/min 条件下，蒸发温度对香茅醛和香茅醇纯度影响的实验值与计算值对比。计算值与实验值有较好一致性，两者最大相对误差小于 15%。馏出液中香茅醛纯度随温度增加而降低，降低蒸发温度于 70 °C 时，香茅醛浓度基本稳定在 0.6 左右，70 °C 以上香茅醛浓度显著降低。馏余液

中香茅醛纯度随温度升高而显著降低;对香茅醇而言,馏出液中其质量分率随温度升高先略增,温度高于65℃时浓度增势明显,而馏余液中其质量分率随温度升高先略增,温度高于65℃时呈缓降趋势。

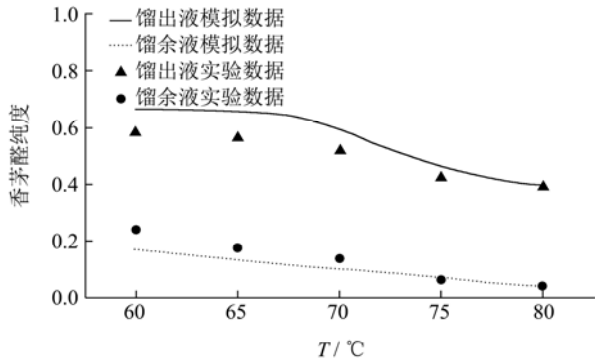


图6 蒸发温度对香茅醛纯度的影响

Fig.6 Effect of evaporation temperature on the citronellal purity

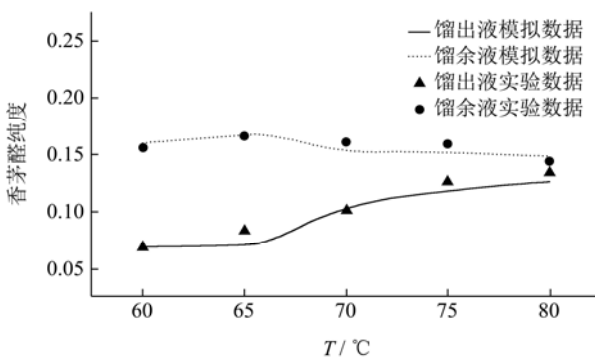


图7 蒸发温度对香茅醇纯度的影响

Fig.7 Effect of evaporation temperature on the citronellol purity

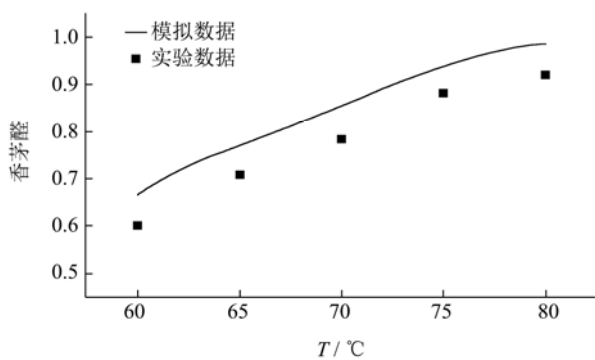


图8 蒸发温度对香茅醛分离效率的影响

Fig.8 Effect of evaporation temperature on the citronellal separation efficiency

图8显示了蒸发温度对香茅醛分离效率的影响。计算值与实验值变化规律一致,二者最大误差不超过15%。分离效率随蒸发温度的升高而增大。因蒸发温度升高,增加了蒸发总量及重组分的蒸发量,使馏出液香茅醛纯度降低,分离效率增大。由上述结果可知,

蒸发温度在65~70℃,可使香茅醛纯度高于0.5,分离效率大于70%。

实验获得的进料量及蒸发温度对香茅醛纯度和分离效率的影响与模型计算值吻合较好,说明基于Langmuir-Kundsen方程建立的传质模型可用于短程蒸馏提纯食品添加剂的预测及分析。香茅醛纯度实验值与模拟值的误差与建模时将实际的多元物系简化为三元物系,以及模型中的经验关联式有关;而香茅醛的分离效率实验值较模拟值低应与蒸馏过程中香茅油的损耗有关。

2.3 蒸发面积影响

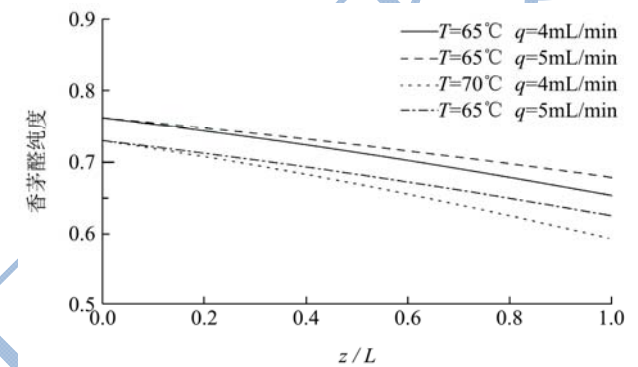


图9 馏出液中香茅醛纯度沿轴向变化规律

Fig.9 Variation of the citronellal purity in distillate along the axial direction

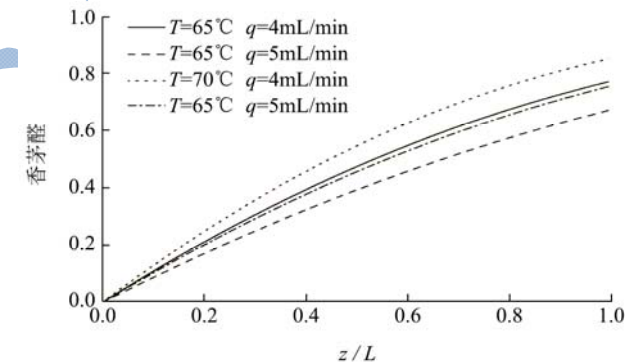


图10 香茅醛分离效率沿轴向变化规律

Fig.10 Variation of the citronellal separation efficiency in distillate along the axial direction

图9和图10分别给出了馏出液中香茅醛纯度及分离效率沿轴向变化规律的计算值。可见,馏出液中香茅醛纯度沿轴向逐渐降低,在进料量4~5 mL/min及蒸发温度65~70℃范围,降低温度更利于纯化香茅醛;香茅醛分离效率沿轴向呈现出先显著增加再渐增的趋势。在蒸发器一半位置($z/L=0.5$),香茅醛分离效率已达最终分离效率的60%以上,说明香茅醛的分离主要集中在蒸发器前段。蒸发面积过小虽有利于香茅醛的纯化,但分离效率较低;蒸发面积过大不仅增大设备

成本,降低香茅醛浓度,对其分离效率提高也不显著。

3 结论

本文从实验角度研究了利用短程蒸馏从香茅油中纯化香茅醛的分离过程,并将香茅油简化成三组分混合物,且基于 Langmuir-Kundsen 方程建立了多组分传质模型。结论如下:

3.1 提高进料量、降低蒸发温度或减小蒸发面积有利于纯化香茅醛,但会降低其分离效率,最佳综合工艺条件为:进料量 4~5 mL/min,温度 65~70 °C;

3.2 香茅醛的分离主要集中在蒸发器前段,在蒸发器一半位置($z/L=0.5$),香茅醛分离效率已达最终分离效率的 60%以上,过大的蒸发面积无法显著提高香茅醛分离效率;

3.3 模型计算值与短程蒸馏分离香茅油的实验结果表现出良好一致性。说明该模型合理可靠,可用于指导食品添加剂的短程蒸馏精制过程。

参考文献

- [1] 杨欣,姜子涛,李荣. 调味香料云南爪哇香茅挥发油化学成分的研究[J]. 中国调味品, 2010, 35(2): 46-48
YANG Xin, JIANG Zi-tao, LI Rong. Chemical composition analysis of stage extraction volatile oils in spice, *Cymbopogon winterianus* grown in Yunnan [J]. China Condiment, 2010, 35(2): 46-48
- [2] 张秋霞,陈计峦,江英. 分子蒸馏及其在食品工业中的应用[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(5): 154-157
ZHANG Qiu-xia, CHEN Ji-luan, JIANG Ying. Molecular distillation and its application in food industry [J]. Food Research and Development, 2007, 28(5): 154-157
- [3] 陶一获,李春林,吴薇,等. 分子蒸馏技术及其在食品行业中的应用[J]. 食品工业科技, 2012, 33(3): 429-432
TAO Yi-di, LI Chun-lin, WU Wei, et al. Molecular distillation technology and its application in food industry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(3): 429-432
- [4] Nguyen A D, Goffic F L. Limits of wiped film short-path distiller [J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(16): 2661-2666
- [5] Batistella C B, Maciel M R W. Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film [J]. Computers & Chemical Engineering, 1996, 20(12): S19-S24
- [6] 李慧,王珂鑫. 刮膜式分子蒸馏传质模型及其仿真[J]. 化工学报, 2015, 66(3): 1026-1034
LI Hui, WANG Ke-xin. Mass transfer model and simulation of wiped film molecular distillation [J]. CIESC Journal, 2015, 66(3): 1026-1034
- [7] Ferron J R. Evaporation and condensation of mixtures under rarefied condition [J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1986, 25(4): 594-602
- [8] Bhandarker M, Ferron J R. Simulation of rarefied vapor flows [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, 30(5): 998-1007
- [9] Lutism J, Cvengros J. Mean free path of molecules on molecular distillation [J]. Chemical Engineering Journal, 1995, 56(2): 39-50
- [10] Batistella C B, Maciel M R W, Maciel Filho R. Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: development of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase [J]. Computers & Chemical Engineering, 2000, 24(2): 1309-1315
- [11] Hua H, Huang J Wu S, et al. Simulation of vapor flows in short path distillation [J]. Computers & Chemical Engineering, 2007, 35(49): 520-525
- [12] Kakaraparthi P S, Srinivas K V N S, Kumar J K, et al. Variation in the essential oil content and composition of Citronella (*Cymbopogon winterianus* Jowitt.) in relation to time of harvest and weather conditions [J]. Industrial Crops and Products, 2014, 61: 240-248
- [13] 赵建芬,韦寿莲,陈子冲. 香茅草挥发油的提取及其化学成分分析[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(19): 55-58
ZHAO Jian-fen, WEI Shou-lian, CHEN Zi-chong. Extraction and GC-MS analysis of volatile oils from *Cymbopogon citrates* (DC.) Stapf [J]. Food Research and Development, 2015, 36(19): 55-58
- [14] Eames I W, Marr N J, Sabir H. The evaporation coefficient of water: a review [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1997, 41(12): 2963-2973
- [15] Marek R, Straub J. Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44(1): 39-53
- [16] Weast R C, Astle M J. CRC handbook of chemistry and physics [M]. Florida: CRC Press, 1982