

文章编号:1009-038X(2001)05-0453-06

DL- α -生育酚与油酸甲酯在超临界 CO₂ 流体中的相平衡

方涛¹, 云志², 丁霄霖¹

(1. 无锡轻工大学 食品学院, 江苏 无锡 214036; 2. 南京化工大学 化工分离研究所, 江苏 南京 210009)

摘要: 验证了超临界二氧化碳作为从油脂脱臭馏出物中分离生育酚的可行性。采用一套气液相交替循环的测定装置对油酸甲酯-二氧化碳、生育酚-二氧化碳体系进行了相平衡数据的测定, 并据此进行了油酸甲酯、生育酚在超临界二氧化碳中溶解度、分配系数的分析, 为超临界二氧化碳萃取装置的设计积累了必要的基础数据。

关键词: 油酸甲酯; 生育酚; 超临界二氧化碳; 相平衡

中图分类号: O 642.4

文献标识码: A

A Fundamental Study on Phase Equilibria of DL- α -Tocopherol-, Methyl Oleate-Supercritical Carbon Dioxide

FANG Tao¹, YUN Zhi², DING Xiao-lin¹

(1. School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China; 2. Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: In an investigation of the possibility of extracting and fractionating tocopherol from oil deodorizer distillates using supercritical carbon dioxide, the data about phase equilibria of two binary systems, tocopherol-carbon dioxide and methyl oleate-carbon dioxide were measured, using a self-made experimental equipment. The data were analyzed from two aspects, solubility and distribution coefficient. A preliminary conclusion can be drew. It is possible to be separated from oil deodorizer distillates using supercritical carbon dioxide.

Key words: methyl oleate; tocopherols; supercritical carbon dioxide; phase equilibrium

利用超临界流体作为一种分离手段近年来越来越多地应用于食品与制药行业。但是, 作为分离过程设计与操作的基础——超临界体系中的高压相平衡并未有充分的研究。相平衡数据的严重不足是超临界流体技术实现工业化的主要障碍之一^[1], 尤其对于生物大分子及其混合体系与超临界 CO₂ 相

平衡数据相当匮乏, 因此进行这方面数据的研究与积累是超临界流体在食品、制药领域成功应用的基础。

作者的最终目的是为了研究利用超临界 CO₂ 从油脂脱臭馏出物中浓缩精制生育酚的可能性及其规律。在实际应用中, 油脂脱臭馏出物须首先进

收稿日期: 2001-02-11; 修订日期: 2001-09-03.

作者简介: 方涛(1972-), 男, 四川威远人, 食品科学与工程博士研究生。

行甲酯化和冷析脱甾醇处理,以简化体系的组分,经以上二步处理后的甲酯化产物,主要由脂肪酸甲酯(70%~80%)、生育酚(10%~15%)和少量杂质成分(如甾醇、甘油酯、角鲨烯、色素、长链烷烃等)所组成。作者研究了超临界 CO_2 -生育酚、超临界 CO_2 -油酸甲酯这两个二元体系,需要说明的是之所以选择油酸甲酯作为重点研究对象是因为使用的原料来自大豆油脱臭馏出物,经处理得到的甲酯化产物中,油酸甲酯以及与其类似的亚油酸甲酯在总的脂肪酸甲酯中占绝大多数(75%~80%)。这一部分研究结果将是后继真实体系(甲酯化产物- CO_2)的研究基础。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

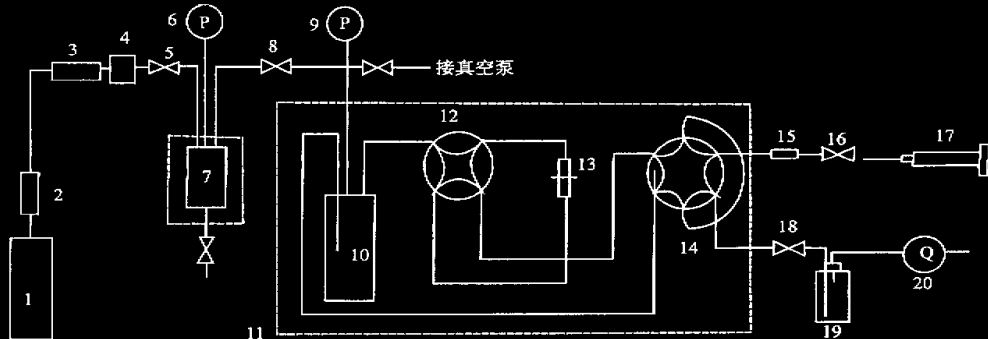
电子天平:感量 0.1 mg,上海分析天平厂产品;

精密压力表:0.4 级,上海仪表厂产品;湿式流量计:精度 $\pm 1\%$,长春仪表厂产品;真空干燥箱:控温精度 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$,江苏东台电器厂产品;高压六通切换阀:中国科学院上海原子核研究所实验工厂产品;二氧化碳:纯度 99.9%,南京二氧化碳厂产品;油酸甲酯:GC 检测纯度 $\geq 95\%$,上海金锦乐化工公司;DL- α -生育酚:HPLC 检测纯度 $\geq 95\%$,无锡第二制药厂产品;石油醚:沸程 30~60 $^\circ\text{C}$,分析纯,北京试剂厂产品。

1.2 实验装置图及实验方法

本实验采用气液交替循环高压相平衡装置,测定物质在超临界 CO_2 中的溶解度。该装置流程如图 1 所示,详细介绍见文献[2]。

相平衡系统浸没在恒温水浴中,温控装置由重庆实验设备厂生产的 WC/09-05 型超级恒温水浴改制而成,控温精度为 $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。水浴装置内进行搅拌,确保各处温度相等。



1-二氧化碳气瓶; 2,4,15-过滤器; 3-净化器;5,8,16,18-阀门; 6,9-压力表; 7-缓冲罐; 10-平衡釜; 11-恒温水浴; 12-四通阀; 13-循环泵; 14-六通阀; 17-注射器; 19-取样瓶; 20-湿式流量计

图 1 二元相平衡研究装置图

Fig. 1 The equipment for determining the phase equilibria of binary system

实验前,先将物料装入平衡釜 10 中,然后通入 CO_2 赶出装置内的空气。进行溶解度测定时, CO_2 由钢瓶 1 放出,经过滤器 2、净化器 3、过滤器 4、阀门 5、缓冲釜 7、阀门 8、进入平衡釜 10。与此同时,对缓冲釜 7 和平衡釜 10 用冰水混合物降温。经过一定时间后,关闭阀门 5,向缓冲釜 7 的夹套内通入沸水,将其中的 CO_2 赶入平衡釜 10 中。随后,关闭阀门 8,加热恒温水浴 11 中的水至设定温度,待体系压力稳定时要开循环泵 13,循环 3 h 后取样分析。取样时,将六通阀 14 手柄转至取样状态,打开阀门 18, CO_2 经取样瓶 19 进入湿式流量计 20 计量。取样管路析出的溶质用石油醚洗出,在热水浴上蒸出石油醚后,将样品放入烘箱于 80 $^\circ\text{C}$ 烘 15~30 min,冷却后称量得溶质的质量。由此可计算出溶质的溶解

度。

1.3 计算方法:

1.3.1 样品中二氧化碳含量的计算

气相中二氧化碳的质量分数为 $Y_1^W = m_1 / (m_1 + m_2)$

m_1 :样品中二氧化碳的质量,g; m_2 :样品中溶质(组分 2)的质量,g;

其中: $m_1 = n_1 \times M_1$

M_1 :为二氧化碳的相对分子质量,g/mol;

n_1 :为样品中二氧化碳的量,由下式算出:

$$n_1 = (PV) / (RT)$$

P :二氧化碳经取样管放出后的压力,Pa;

V :二氧化碳经取样管放出后的体积, m^3 ;

T :二氧化碳经取样管放出后的温度,K;

R: 通用气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$$\text{摩尔分数 } Y_1^M = \frac{Y_1^W / M_1}{Y_1^W / M_1 + (1 - Y_1^W) / M_2}$$

其中, M_2 为溶质(组分 2)的相对分子质量, g/mol 。

1.3.2 溶解度与分配系数

溶解度: $S = (1 - Y_1^W) / Y_1^W, \%$

溶质的分配系数: 以质量比表示: $K_2^W = Y_2^W / X_2^W = (1 - Y_1^W) / (1 - X_1^W)$; 以摩尔比表示: $K_2^M = Y_2^M / X_2^M = (1 - Y_1^M) / (1 - X_1^M)$

其中液相中二氧化碳的含量 X_1^W 或 X_1^M 的计算与 1.3.1 同。

2 结果与讨论

2.1 油酸甲酯、生育酚与超临界二氧化碳的相平衡特征

在 313.15~333.15 K, 10~20 MPa 之间测定

表 1 二氧化碳(组分 1)–油酸甲酯(组分 2)的二元相平衡数据

Table 1 The phase equilibrium data of the binary system composing of carbon dioxide and methyl oleate

温度/ K	压力/ MPa	CO ₂ 在气相中的含量		压力/ MPa	CO ₂ 在液相中的含量	
		质量分数 Y_1^W	摩尔分数 Y_1^M		质量分数 X_1^W	摩尔分数 X_1^M
313.15	9.7	0.9799	0.9969	9.6	0.6840	0.9358
	10.0	0.9669	0.9945	10.0	0.7512	0.9531
	10.8	0.9542	0.9929	10.4	0.7702	0.9576
	12.0	0.9225	0.9877	11.3	0.7810	0.9600
	12.2	0.9057	0.9848	12.4	0.8020	0.9647
	12.3	0.8812	0.9804			
323.15	10.2	0.9840	0.9977	9.8	0.5635	0.8969
	12.8	0.9635	0.9944	11.6	0.6728	0.9327
	13.7	0.9414	0.9909	13.5	0.7414	0.9508
	15.3	0.9153	0.9866	15.3	0.7813	0.9601
	15.9	0.8928	0.9824	15.8	0.8256	0.9696
333.15	9.7	0.9913	0.9988	10.1	0.4530	0.8480
	12.5	0.9840	0.9976	10.9	0.5716	0.8999
	13.8	0.9725	0.9958	13.6	0.7059	0.9418
	16.4	0.9457	0.9915	16.7	0.7682	0.9671
	18.3	0.8882	0.9817	18.2	0.8215	0.9688

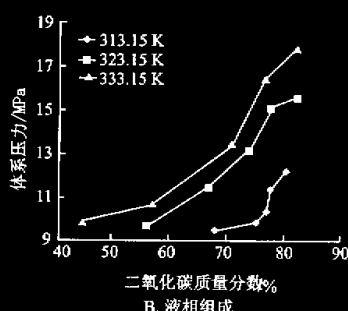
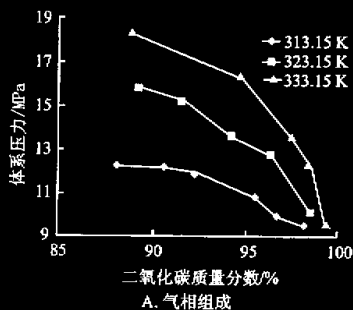


图 2 油酸甲酯与超临界二氧化碳的气液平衡关系

Fig. 2 The phase equilibrium relationship of the binary system composing of carbon dioxide and methyl oleate

表 2 二氧化碳(组分 1)－生育酚(组分 2) 的二元相平衡数据

Tab.2 The phase equilibrium data of the binary system composing of carbon dioxide and DL- α -tocopherol						
温度/ K	压力/ MPa	CO ₂ 在气相中的含量		压力/ MPa	CO ₂ 在液相中的含量	
		质量分数 Y_1^W	摩尔分数 Y_1^M		质量分数 X_1^W	摩尔分数 X_1^M
313.15	10.2	0.9971	0.9997	9.9	0.2050	0.7163
	11.5	0.9971	0.9997	10.8	0.2595	0.7743
	13.4	0.9962	0.9996	14.2	0.3100	0.8148
	16.0	0.9918	0.9992	15.7	0.3625	0.8477
	17.6	0.9901	0.9990	19.1	0.4151	0.8742
	19.7	0.9855	0.9985	20.2	0.4224	0.8774
323.15	12.5	—	—	10.3	0.1918	0.6990
	14.4	0.9984	0.9998	12.8	0.2518	0.7671
	17.0	0.9966	0.9997	15.3	0.3060	0.8119
	18.6	0.9940	0.9994	15.1	0.3485	0.8397
	19.69	0.9904	0.9990	17.8	0.3841	0.8592
				19.8	0.3776	0.8559
333.15	15.1	—	—	10.1	0.1723	0.6708
	16.4	—	—	12.3	0.2300	0.7451
	18.2	0.9988	0.9999	14.5	0.2800	0.7920
	18.7	0.9973	0.9997	17.1	0.3153	0.8184
	20.7	0.9952	0.9995	19.5	0.3636	0.8483

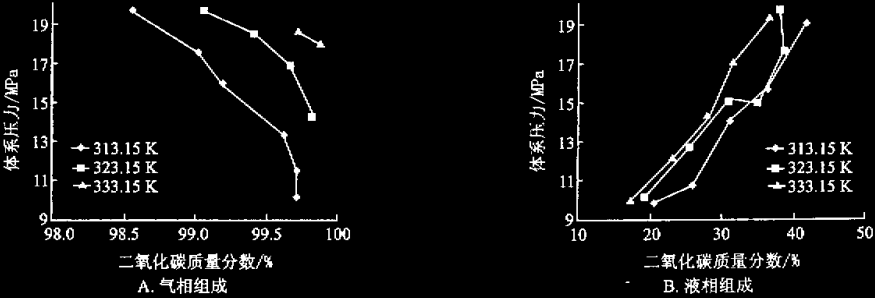


图 3 生育酚与超临界二氧化碳的气液平衡关系

Fig.3 The phase equilibrium relationship of the binary system composing of carbon dioxide and tocopherol

表 3 油酸甲酯、生育酚在超临界二氧化碳中的溶解度

Tab.3 The solubilities of methyl oleate and tocopherol in supercritical carbon dioxide

温度/ K	压力/ MPa	油酸甲酯 溶解度/%	压力/ MPa	生育酚 溶解度/%
313.15	9.6	2.0456	10.2	0.2926
	10.0	3.4206	11.5	0.2862
	10.8	4.7994	13.4	0.3865
	12.0	8.3947	16.0	0.8245
	12.2	10.4114	17.6	0.9998
	12.3	13.4849	19.7	1.4746
323.15	10.2	1.6305	14.4	0.1621
	12.8	3.7836	17.0	0.3390
	13.7	6.2183	18.6	0.5994
	15.3	9.2489	19.7	0.9678
	15.9	12.0032		
333.15	9.7	0.8751	18.2	0.1191
	12.5	1.6218	18.7	0.2707
	13.8	2.8240	20.7	0.4844
	16.4	5.7432		
	18.3	12.5857		

计算结果可知：在 313.15 K 时，压力低于 13 MPa 条件下，油酸甲酯的溶解度已高于 10%，压力继续升高，则气液相的组成一致，说明油酸甲酯-二氧化碳在 313.15 K 时的临界会溶压力在 13 MPa 附近；同样，在实验过程中相继发现温度分别为 323.15 K、333.15 K 时这一体系的临界会溶压力分别在 16 MPa、18 MPa，温度的升高明显提高了临界会溶压力，同时降低了油酸甲酯在二氧化碳中的溶解度；而对于生育酚，溶解度比油酸甲酯的要小，同样在 313.15 K、13 MPa 时，溶解度不足 0.4%，即使压力升至 20 MPa，溶解度也低于 1.6%，温度的升高使生育酚在二氧化碳中的溶解度下降，在 333.15 K 时，压力小于 18 MPa，气相中几乎检测不到生育酚的存在。

2.3 分配系数计算与分析

根据所测的气液相平衡数据，使用内插方法求得了油酸甲酯、生育酚在所测定的压力与温度范围

内的分配系数,分别以质量、摩尔分配系数的形式

表示,计算结果参见图5和图6.

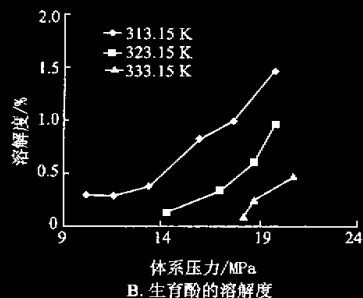
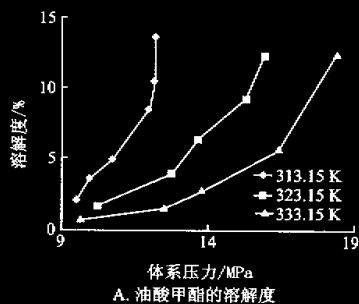


图4 油酸甲酯、生育酚在超临界二氧化碳中的溶解度

Fig.4 The solubilities of methyl oleate and tocopherol in supercritical carbon dioxide

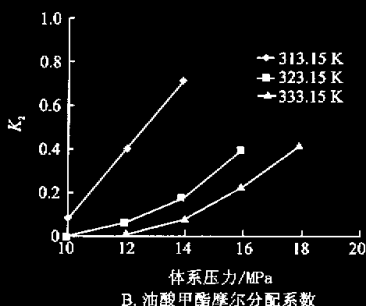
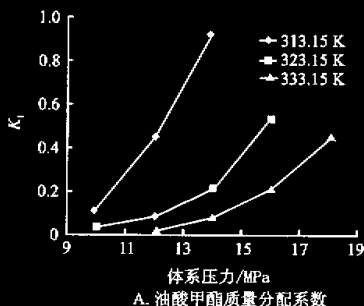


图5 油酸甲酯的分配系数

Fig.5 The distribution coefficients of methyl oleate

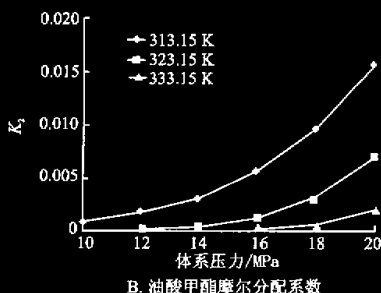
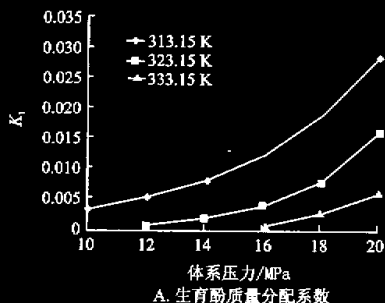


图6 生育酚的分配系数

Fig.6 The distribution coefficients of tocopherol

有关分配系数的分析进一步验证了本文2.2中所总结的基本规律:从与二氧化碳的互溶程度上看,油酸甲酯比生育酚要高出许多;随压力的上升,温度的降低,油酸甲酯在二元体系中的分配系数会逐渐趋于1,这表明,在所测定的压力范围内,存在油酸甲酯在313.15~333.15 K所对应的临界会溶压力,由于准确测定临界会溶压力是一件极其复杂与困难的工作,作者采用一种近似的方法,将分配系数-压力曲线外延,可以近似得到在油酸甲酯-二氧化碳体系的临界会溶压力范围:在313.15 K时

的临界会溶压力在13~14 MPa、323.15 K时为16~17 MPa、333.15 K时为18~19 MPa,在此压力下,体系的气液相组成一样,即可以认为气液相界面消失,油酸甲酯与二氧化碳完全互溶,此时,油酸甲酯的分配系数等于1.

而生育酚与二氧化碳体系的溶解度、分配系数反映出这两种物质的互溶程度很弱,在313.15~333.15 K与10~20 MPa条件下,生育酚在二氧化碳中的溶解度低于1.6%.

综合这两种二元体系所反映的相平衡特征,可

以初步得出这样一条基本规律:由于油酸甲酯、生育酚在超临界二氧化碳中的溶解特征存在较大差异,因而在20 MPa以下,利用超临界二氧化碳作为分离生育酚、油酸甲酯的手段是可行的.还需要以油脂脱臭馏出物的甲酯化产物与二氧化碳作为真实体系进行相平衡的测定与分析.结合文献中所报道的脂肪酸-二氧化碳体系的相平衡数据^[3~6],对比所测定的油酸甲酯与生育酚的差异,可以发现:脂肪酸与生育酚在二氧化碳中的溶解特征差异较小,因而对于从油脂脱臭馏出物中提取生育酚,以甲酯化为主的前处理工艺是非常必要的.该工艺一方面简化了原料体系的组成,另一方面,使占油脂脱臭馏出物60%~80%的脂肪酸转变为脂肪酸甲酯,增大了组分之间在超临界二氧化碳中的溶解度差异,有利于后继的超临界萃取分离生育酚.

作者报道的二氧化碳在生育酚中的液相平衡溶解数据,对于超临界萃取过程的设计与操作也有

指导意义:富含生育酚的液相中如溶解有一定浓度的二氧化碳,将会降低液相的粘度,从而有利于传质和气液相间逆流的顺利形成与进行,生育酚-二氧化碳体系的液相组成数据在已出版的文献中未见报道.

3 结 论

作者测定了油酸甲酯、生育酚与二氧化碳在超临界条件下的二元平衡数据,并进行了有关溶解度、分配系数的分析,以测定与分析数据为根据,可初步认为:对于从油脂脱臭馏出物甲酯化产物中分离生育酚,可以利用超临界二氧化碳作为分离手段,在10~20 MPa范围内达到理想分离效果是可行的.这一推断尚需两步验证,首先须测定真实体系-二氧化碳的相平衡数据,其次根据相平衡数据设计超临界二氧化碳萃取过程与实验.

参考文献:

- [1] 朱自强.超临界流体技术——原理和应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] 云志,钱仁渊,史美仁等.新的交替循环式高压汽液相平衡测定装置[J].南京化工大学学报,1995,(17)4:77~81.
- [3] YU Zer-ran, SINGH Bhajmohan, RIZVI S H, *et al.* Solubilities of Fat Acids, Fatty Acid Esters, Triglycerides, and Fats and Oils in Supercritical Carbon Dioxide[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1994, 7:51~59.
- [4] NILSSON William B, GAUGLITZ Erich J, HUDSON Joanne K. Solubilities of Methyl Oleate, Oleic Acid, Oleyl Glycerols, and Oleyl Glycerol Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide[J]. *JAOCS*, 1991, 68, (2):87~91.
- [5] CHRASTIL Josef. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases[J]. *J Phys Chem*, 1982, 86:3016~3021.
- [6] LIU Z M, YANG G Y, LU Y, *et al.* Phase Equilibria of the CO₂-Jiangsu Crude Oil System and Precipitation of Heavy Components Induced by Supercritical CO₂[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1999, 16:27~31.

(责任编辑:朱明,杨萌)