

棉籽深加工技术新进展

钱俊峰, 云志

(南京工业大学化学化工学院, 江苏南京 210009)

摘要:在简要介绍国内外各种棉籽饼粕脱毒方法的基础上, 概述了利用棉籽油等植物油脂制备生物柴油以及直接利用棉籽为原料制备生物柴油的技术, 并对基于双液相萃取技术处理棉籽、联产无毒粗蛋白和生物柴油的新工艺进行了评述。

关键词:棉籽; 无毒粗蛋白; 生物柴油; 双液相萃取; 化学工程

中图分类号: TQ645

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)11-0020-03

New advances in deep processing of cottonseed

QIAN Jun-feng, YUN Zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: On the basis of the methods for gossypol reduction of cottonseed meal at home and abroad introduced, the main processes for the production of biodiesel from cottonseed oil and cottonseed as raw materials are reviewed. A feasible craft based on the two-phase solvent extraction is introduced, which can systematically reduce the production cost of biodiesel and obtain biodiesel from the co-production of higher nutritional non-toxic protein.

Key words: cottonseed; non-toxic protein; biodiesel; two-phase solvent extraction; chemical engineering

棉籽是一种重要的植物油脂资源, 其籽仁是一种营养价值较高的植物蛋白质资源。但是以下2个原因长期以来影响了棉籽粕中蛋白质的应用, 其一是在棉籽粕中含有棉酚^[1]; 其二是传统的棉籽油生产工艺需要高温蒸炒, 在高温的作用下蛋白质变性, 可溶性变差, 营养价值大大下降。近年来, 随着畜牧业的快速发展, 蛋白质饲料短缺的局面越来越严重。因此如何利用高营养价值的棉籽蛋白已成为缓解蛋白质饲料短缺、提高畜牧业经济效益的一条重要途径。

棉籽含油质量分数可达35%~45%, 是优良的植物油脂资源, 而植物油脂是生产脂肪酸酯的重要原料。脂肪酸酯在国民经济中有多种重要用途, 近年来, 一个受到广泛关注的用途是将其作为生物柴油使用^[2-3]。深度挖掘棉籽的应用价值, 使棉籽得到最大程度的利用, 将大大提高棉花产业的综合经济效益。通过采用化学工程技术将棉籽转化成高附加值、高技术含量的深加工产品, 如无毒粗蛋白、生物柴油、甘油是提高棉籽附加值的有效途径。

1 棉籽饼粕脱毒方法

棉籽饼粕中含有的棉酚是一种有毒物质, 棉籽饼粕脱毒后才能得到广泛应用。国内外关于棉籽饼粕脱毒的方法很多, 大体上可以分为化学添加剂法、

物理脱毒法、生物发酵法和混合溶剂浸出法。

化学添加剂法就是通过向棉粕中加入适当的化学试剂, 在一定的条件下使游离棉酚被破坏或成为络合棉酚而失去毒性, 达到脱毒的目的。该法的缺点是所形成的络合物仍保留在棉粕中, 使粕的适口性差, 不易消化。

物理脱毒法利用棉腺体在密度、尺寸、形状与其他组分(如蛋白质)之间的差异, 在一定的介质中将其与蛋白质分离^[4]。该法虽然比较先进, 脱毒效果也不错, 但是操作比较困难, 因为在操作过程中棉粕的粒度、含油量、水含量等都是影响分离效果的重要因素。若粒度太小, 则棉腺体被破坏; 若粒径太大, 目的产物收率低。一般来说, 蛋白质收率只有40%~50%, 所以并不经济。

生物发酵法是将棉籽饼粕在一定的温度下, 利用某些酶和微生物降解棉酚的作用, 使棉酚分解成无毒物质^[5]。该法生产周期长, 而且发酵过程中需大量水分, 干燥产品亦使成本增加。

混合溶剂浸出法利用棉籽油是脂溶性物质, 而棉酚为醇溶性物质, 根据结构相似相溶的原理, 利用工业己烷等非极性溶剂萃取棉籽仁中的棉籽油, 利用甲醇、丙酮、乙醇等极性溶剂萃取棉籽仁中的棉酚, 混合溶剂法脱毒效果好, 棉酚含量可达到饲用要求。各国学者围绕混合溶剂的选择方面做了很多研

收稿日期: 2007-08-06; 修回日期: 2007-09-24

作者简介: 钱俊峰(1980-), 男, 博士生, 主要从事天然资源加工、化工分离的研究, 云志(1954-), 男, 研究员, 博士生导师, 通讯联系人, 025-83587190, yunzhi@njut.edu.cn。

究工作。Kuk 等^[6-7]用 5% ~ 25% (质量分数,下同) 的乙醇和异己烷、10% ~ 75% 的丙酮与己烷作溶剂脱除棉酚。美国 Agriculture 公司^[8]用 2% ~ 25% 的醋酸与己烷、Rahma 等^[9]用 85% 的异丙醇和己烷处理棉仁而脱除其中的棉酚。美国 Agriculture 公司^[10-11]也试验了二氯乙烷、丙二醇等有机溶剂的脱酚效果。Cherry 等^[12]研究了乙醇的脱毒效果,取得了良好的结果。他们的主要缺点是采用了极性较小的乙醇、丙酮等极性溶剂,未能摆脱传统棉仁加工方法的束缚,采用对互不相溶的两相共存溶剂体系不大合适的浸出器浸取棉仁,以致造成浸出周期长,油脂和溶剂损耗大。清华紫光(集团)总公司^[13]则提出了用甲醇来脱除棉酚,大大增强了极性相溶剂的极性,提高了脱毒效果,不过他们采用了两步法,即第一步用非极性单一溶剂提取棉仁中的油脂,第二步再用极性相单一溶剂脱除去油后的棉籽饼粕中的棉酚,使操作偏于复杂。南京化工大学^[14]给出了一种双液相加工棉籽的方法,该方法省去了高温蒸炒过程,也省去了软化、轧胚步骤,在低碳醇(甲醇、乙醇等)存在的条件下用湿法破碎棉籽,以低碳醇极性相溶剂提取棉酚,以低碳烷烃组成的非极性相溶剂萃取棉油。用这 2 种极性不同的溶剂同时或顺序处理棉仁,得到的棉粕流动性好,色浅、味淡、无毒,并且可以得到含胶质、色素等比较少的高质量毛油。

上述技术对于脱除棉酚都是有效的,但只是以生产无毒饼粕和棉籽油为目的,对于棉籽油的进一步转化利用方法没有涉及。

2 生物柴油的生产

2.1 以棉籽油及其他油脂为原料生产生物柴油

目前国内外工业化生产生物柴油的方法一般是化学催化法,主要是用碱或者酸催化甲醇和甘油三酯酯交换生产脂肪酸甲酯。所用原料主要是棉籽油、大豆油等植物油脂或废弃油脂。

Velappan 等^[15]以棉籽油、大豆油、蓖麻油等植物油脂为原料,以氢氧化钠或者氢氧化钾为催化剂制备生物柴油,在醇油质量比 8% ~ 42%、催化剂与油质量比不超过 0.55%、反应温度不超过醇的沸点的情况下反应 30 min,植物油的转化率大于 97%。该方法目前是国内外工业化生产生物柴油有一定代表性的工艺,但由于原料植物油脂价格较高,因此在该工艺中原材料成本占生物柴油制备成本的比重很大,从而导致生物柴油成本较高,企业基本没有利润空间。

中国科学院山西煤炭化学研究所^[16]以固体酸碱作催化剂在亚临界甲醇相中进行酯交换反应制备

生物柴油。当用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 ZrSO_4 、 ZnO 、 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等作为催化剂时,控制反应温度 180℃,反应压力 6 MPa,反应时间 40 min,醇油摩尔比 6:1,催化棉籽油、花生油、大豆油等能得到较高转化率的生物柴油。该方法采用固体酸碱为催化剂,虽然后处理催化剂分离比较容易,但它直接从植物油脂出发,原材料成本较高,过程中需要高温高压,能量消耗高,同时对反应设备要求高,投资大,并且制备固体酸碱催化剂的成本也较高,因此整个过程仍然存在费用高的问题。

上述工作主要是以棉籽油等植物油脂为原料生产生物柴油,原料即植物油的价格目前在国内外都比较高,从而导致生产生物柴油的成本较高,利润空间较小。

2.2 直接以棉籽为原料生产生物柴油

俞祖勋^[17]直接利用棉籽为原料生产生物柴油,步骤为:首先棉籽经过去外壳、去皮,然后进行粉碎和压榨,得到初加工油;然后将初加工油进行脱胶、脱臭、脱水、脱色和去除有害杂质处理,得到的原料油与甲醇进行酯交换反应,最后转化率可达 95% 以上。该方法制备生物柴油虽然转化率较高,但是通过压榨得到的毛油含油杂质较多,需要通过复杂的处理才能得到适合制备生物柴油的精油,这样就增加了生产过程中的加工成本,同时得到的棉粕棉酚含量较高而不能用于动物饲料,从而造成蛋白质的浪费。

在 WO 20060102632^[18]中,Kerkman 公开了一种利用棉籽来制备生物柴油和植物粗蛋白的方法,该方法采用棉籽为原料,温度大于 126℃,采用压榨法处理棉籽,得到的棉籽粕粗蛋白适合作为动物饲料,而得到的压榨棉籽油作为生产生物柴油的原料。由于该工艺需要高温压榨,在高温的作用下,蛋白质变性,可溶性变差,营养价值大大下降。另一方面,得到的毛油虽然可以作为生产生物柴油的原料,但是由于采用压榨法得到的毛油含杂质很多,用其作为原料生产生物柴油显然是不可取的。

巴西石油公司^[19]公开了一种由含油种子生产生物柴油的一体化方法,该方法使用含油种子本身直接与无水乙醇在碱性催化剂存在下反应的酯交换反应,然后所得乙酯通过倾析分离、中和得到的生物柴油质量分数达到 98.6%,而固体部分或者通过水解和发酵得到反应所需要的乙醇,或者作为肥料使用。该方法虽然可以得到较高含量的生物柴油,但是所得蛋白质通过发酵的方法生产乙醇虽然技术上可行,但是工艺复杂,投资大,经济上却并不一定划算,如果作为肥料使用,则造成蛋白质资源的浪费。

上述工艺实质上是用棉籽毛油作为原料生产生物柴油和甘油,难以避免毛油中杂质带来的问题。此外,这些工艺也没有着眼于对棉籽粕中的棉酚进行分离提取。

3 基于双液相萃取技术对棉籽进行深加工制备生物柴油和无毒粗蛋白工艺

出于对棉籽的全面应用考虑,文献[20]提出了一种新工艺,以双液相萃取方法处理含油棉籽,在得到保持较高营养价值的无毒粗蛋白的同时,以含有高质量棉籽油脂的非极性溶液直接用于酯交换反应,进而生产出较低成本的生物柴油与甘油。

该工艺通过用 2 种不互溶的溶剂协同处理棉籽,避免了传统的棉籽加工工艺中的高温过程及棉籽蛋白的变性。此外,由于极性甲醇相溶解了棉酚、色素、胶质、游离脂肪酸以及部分水等杂质,在脱毒的同时还起到了对油脂进行洗涤、提纯的作用,大大提高了油脂的质量,为最终生物柴油和甘油的精制带来了很大的方便。由于己烷具有非极性和低黏度性质,在反应体系中己烷的存在使得主产品脂肪酸甲酯与副产品甘油的分离效率得到提高,相分离容易得多,主产品脂肪酸甲酯和副产品甘油相互溶解、相互夹带的情况大为改善,主产品脂肪酸甲酯中溶解夹带碱性催化剂的量也大大减少,导致洗涤产品所需的用水量也显著减少。

该工艺从最原始的原料即棉籽等着手,同时考虑油脂的萃取、饼粕的脱毒、油脂的化学转化以及溶剂的循环利用,有利于系统地降低生产成本,有利于原料、能量以及生产装置的优化配置,有利于提高产品收率、原料和能量的综合利用率,也省去了中间产品油脂的购销、运输、储存等费用,从而可以为生物柴油生产厂家增加利润,这些是现有的棉籽加工工艺和生物柴油生产工艺难以做到的。新工艺将可为我国面广量大的传统棉籽加工企业带来延长产业链、提高社会和经济效益的发展可能性。

4 结语

随着科学技术的不断进步以及社会发展的需要,棉籽的加工将向精深加工和综合利用方向发展,相应的化学工程加工技术也得以重视和开发。我国饲料蛋白资源非常紧缺,为了满足 21 世纪我国畜牧业的健康可持续发展的需求,利用高营养价值的棉籽蛋白对于缓解饲料蛋白紧缺和提高畜牧业生产水平具有非常重要的作用。

从动植物油脂出发生产生物柴油的技术已经比

较成熟,但原材料成本高,从而导致生产生物柴油的企业难以获利。以双液相萃取方法处理含油棉籽,联产无毒粗蛋白、脂肪酸酯和甘油的新工艺,统筹考虑了 3 个产物的联产问题,使原材料棉籽得到了最大程度的利用,并有过程集成性的优点,可望进一步提高棉籽加工行业的经济效益。

参考文献

- [1] 王德芹,王金文,任素芳.棉籽饼的脱毒与利用[J].粮食与饲料工业,1993(6):32-36.
- [2] 邬国英,林西平,巫森鑫,等.棉籽油甲酯化联产生物柴油和甘油[J].中国油脂,2003,28(4):70-73.
- [3] 吴芹,陈和,韩明汉,等.高活性离子液体催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J].高校化学工程学报,2006,27(4):294-296.
- [4] Gardner Jr H K, Hron Sr R J, Vix H L E. Removal of pigment glands from cottonseed[J]. Cereal Chem, 1976, 53: 549-553.
- [5] 杨景芝,孙衍华,牛钟相,等.棉酚脱毒微生物的筛选及其脱毒效果的研究[J].山东农业大学学报,1999,30(1):26-30.
- [6] Kuk M S, Hron Sr R J. Cottonseed extraction with a new solvent system: Isohexane and alcohol mixtures[J]. J Am Oil Chem Soc, 1998, 75(8): 927-930.
- [7] Kuk M S, Tetlow R, Dowd M K. Cottonseed extraction with mixtures of acetone and hexane[J]. J Am Oil Chem Soc, 2005, 82(8): 609-612.
- [8] US Agriculture. Use of acidic hexane to process oil seeds for protein and oil: US, 3941764[P]. 1976-03-02.
- [9] Rahma E H, Narasinga Rao M S. Gossypol removal and functional properties of protein produced by extraction of glanded cottonseed with different solvent[J]. J food Sci, 1984, 49: 1057-1060.
- [10] US Agriculture. Treatment of cottonseed meals followed by extraction with certain solvents to remove gossypol: US, 4279811[P]. 1981-07-21.
- [11] Cherry J P, Gray M S. Methylene chloride extraction of gossypol from cottonseed products[J]. J food Sci, 1981, 46(6): 1726-1733.
- [12] 无锡轻工业学院.棉籽仁片脱棉酚的方法:中国,91108214. X [P]. 1991-10-26.
- [13] 清华紫光(集团)总公司.棉籽仁处理工艺:中国,94105913. 8 [P]. 1994-06-03.
- [14] 南京化工大学.棉籽油料萃取脱毒方法:中国,00134351. 3 [P]. 2001-06-30.
- [15] Velappan K C. Process for the preparation of bio-diesel: US, 20050108927[P]. 2005-03-25.
- [16] 中国科学院山西煤炭化学研究所.亚临界甲醇相固体酸催化油脂酯交换制生物柴油的方法:中国,1718679[P]. 2005-07-06.
- [17] 俞祖勋.一种生物柴油的生产方法:中国,1818028[P]. 2006-03-10.
- [18] Kerkman T M. Method to form an animal feed and biodiesel feedstock from Pima cottonseed: WO, 20060102632[P]. 2006-09-28.
- [19] 巴西石油公司.生产生物柴油的方法:中国,1826403[P]. 2003-07-21.
- [20] 南京工业大学.一种联产脂肪酸酯、甘油和植物粗蛋白的工艺:中国,200610039273. 2 [P]. 2006-04-03. ■