

⑫ 超临界二氧化碳提取天然香料肉桂油的研究

137-140

TQ654.2

陈开勋¹⁾ 姚瑞清¹⁾ 杨基础²⁾ 朱绪恩¹⁾

(1)西北大学化工系,710069,西安;2)清华大学化工系,100084,北京;第一作者49岁,男,副教授)

A 摘要 研究了用超临界流体二氧化碳从肉桂皮中提取有效成分的工艺,探索了操作压力、温度、流量及时间对肉桂油萃取率及有效组分含量的影响,并与传统方法进行比较。结果表明:提出的工艺在技术上是可行的,压力和温度是影响萃取能力的主要因素。所拟方法肉桂油的收率,肉桂醛的含量,成品质量均明显高于传统提取方法。

关键词 超临界 CO₂; 萃取; 肉桂油**分类号** TQ028.9

天然香料, 超临界流体, 二氧化碳

超临界流体萃取是一种新型的化工分离过程^[1]。它利用超临界流体作为萃取剂从液体或固体物料中萃取出某种高沸点成分,以达到分离和提纯的目的。由于在实际应用中,作为溶剂的流体必须在高压或高密度下,才具有足够大的萃取能力,所以又称为稠密气体萃取。超临界流体既具有液体溶剂的高溶解性,又具有气体的高传递能力,因此应用前景十分广阔。超临界 CO₂ 流体具有溶解许多物质的能力,并且有工艺简单,能耗低,溶剂无毒等优点,在食品、医药等领域有着广阔用途^[2],在生产中已获得广泛应用^[3]。

1 实验部分

1.1 实验装置、仪器、试剂

采用瑞士 NOVA 公司的 200 mL 超临界流体萃取装置(图 1)。

该装置最高萃取温度为 70 °C,最高萃取压力 130 MPa,萃取柱容积为 200 mL。实验设备主要分两部分:①高压流体萃取管路:主要由膜压机、过滤器、缓冲管、萃取柱(包括流体和固体萃取柱)、分离柱、收集柱组成。萃取柱、分离柱,收集柱的温度和压力分别由热电偶和压力传感器测定,通过数字显示器读出,温度波动不大于 4 °C,压力波动不大于 1 MPa。②水加热管路的整个流程分别以萃取柱、分离柱、收集柱为核心配有三套独立的水循环加热系统。每套系统均由水加热循环调节器、高位水槽和相应管路组成。不仅柱外有套加热,而且柱与柱之间的调节阀和柱顶的换向节外都有加热循环水通过,以保持超临界流体的温度。

实验用市售桂皮,粉碎至 0.351~0.246 mm,二氧化碳为北京酿造总厂出品,纯度为 99.5%,产物由分析天平称重,成分分析采用日本岛津公司 GC-9A 气相色谱仪。

1.2 实验方法

实验时将原料装入萃取柱内,钢瓶中的二氧化碳经过滤器过滤后由膜压机加压到所需压力,经过有

· “国家化学工程联合重点实验室”开放资助课题;陕西省教委专项科研资助课题
收稿日期:1995-05-16

水套加热的缓冲管后由底部进入萃取柱进行萃取,溶有溶质的二氧化碳经调节阀由中部进入分离柱进行分离,分离产物由分离柱底部放出,其余部分进入收集柱进一步分离出剩下的溶质。气态二氧化碳计量后放空。为了检验结果的可靠性,曾对全系统桂皮粉原料进行了衡算,其相对误差在 1% 以下。

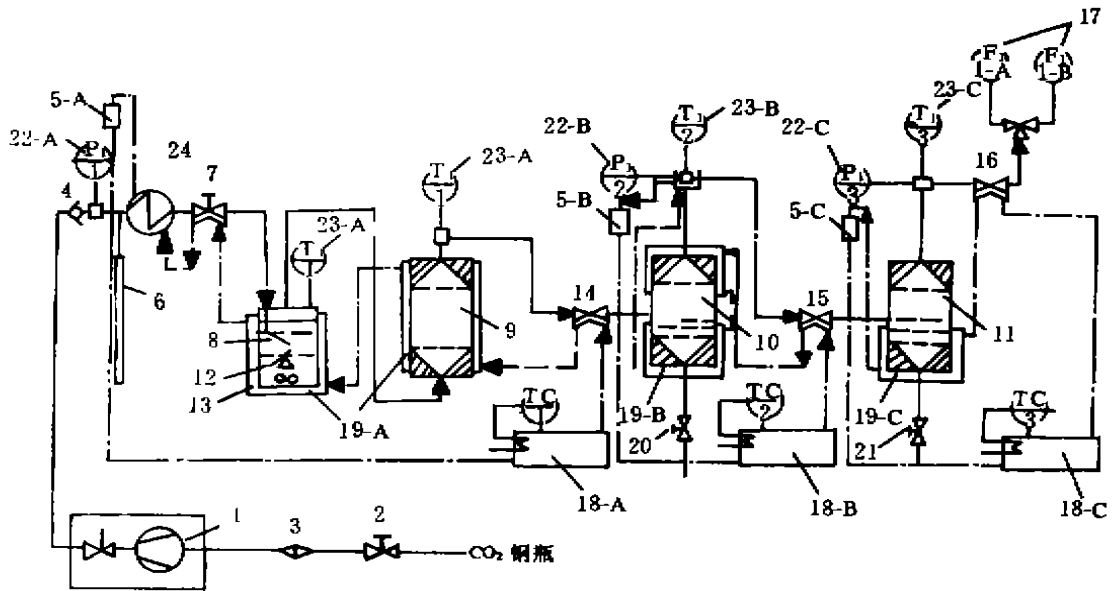


图 1 NOVA 超临界萃取装置

Fig. 1 NOVA Aqipment of Supercritical Fluid Extraction

1-膜压机; 2, 20, 21-截止阀; 3-过滤器; 4-控制阀; 5-A, B, C-水位槽; 6-缓冲管; 8-液体萃取柱; 9-固体萃取柱; 10-分离柱; 11-收集柱; 12-气体分布器; 13-磁搅拌; 7, 14, 15, 16-调节阀; 17-转子流量计; 18-A, B, C-温度控制仪; 19-A, B, C-水浴套; 22-A, B, C-压力传感器; 23-A, B, C-热电偶; 24-预热器

2 结果及讨论

2.1 萃取时间对萃取率的影响

萃取温度为 45 °C, 萃取流量为 1.2 L/min 时, 不同压力下萃取率随时间变化的关系见图 2。从图 2 可见, 萃取率随着时间的延长而增加, 但时间延长曲线斜率减小, 当时间为 2 h 时, 斜率趋于零, 表明萃取已达到极限。

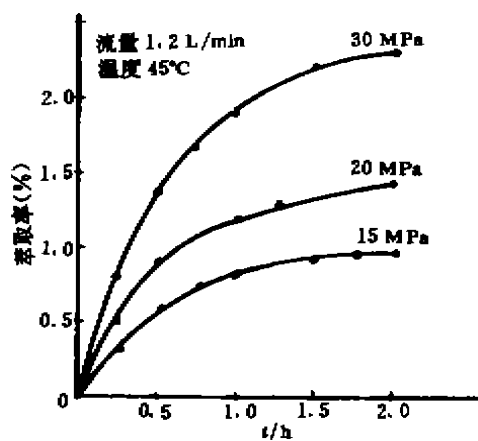


图 2 萃取率与时间关系

Fig. 2 Relation of Extract Rate and Time

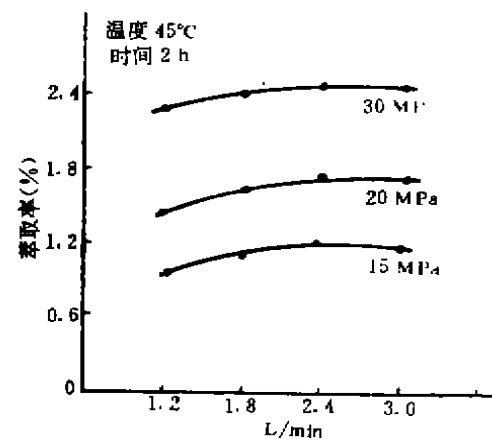


图 3 萃取率与 CO₂ 流量关系

Fig. 3 Relation of Extract Rate and Flow of CO₂

2.2 CO₂ 流量对萃取率的影响

萃取温度 45 °C, 时间为 2 h 时, 不同压力下萃取率与流量的关系见图 3。从图 3 可以看出, CO₂ 流量的增加, 萃取率有所提高, 但当达到 3 L/min 时, 萃取率不变, 说明该流量下的萃取已达到平衡, 即最佳流量。流量对萃取率的影响分两方面, 首先由于流量增加, 超临界流体通过料层的速度加快, 因而与料的接触搅拌作用相对增强, 传质系数与传质面积均有增大, 从而提高了传质速率, 使萃取能较快达到平衡溶解度, 提高了萃取率。但另一方面, 流体流速的增加使超临界溶剂在萃取柱内停留时间相应减小, 出口处流体不易达到饱和, 不利于提高萃取率, 甚至会出现相同时间或相同二氧化碳用量下, 萃取率随流量增大反而降低的现象^[4]。

2.3 萃取温度对萃取率的影响

萃取温度升高, 流体的密度降低, 导致超临界 CO₂ 的溶解能力下降。但温度升高可提高超临界流体的传递能力, 使流体分子与溶质的缔合几率增加, 又可使溶解度上升。图 4 是不同压力下萃取率随温度变化的关系。低压下, 温度升高萃取率下降, 高压时温度升高萃取率有所增加。因低压时温度升高使密度大幅度降低, 影响了流体的溶解度, 传递性能提高对溶解度影响是次要因素; 高压时, 流体密度随温度变化小, 而且萃取物料又为固体颗粒, 因此, 传质能力的提高是重要因素。

2.4 萃取压力对萃取率的影响

不同二氧化碳流量下萃取率随压力变化的关系见图 5。压力升高, 萃取率上升很快, 说明压力是超临界流体萃取中最活跃、最重要的因素。压力对流体密度的影响最为显著, 而密度是影响超临界流体溶解能力的主要因素, 但不能为了提高产量而无限制地增高压力。一般压力每升高 10 MPa, 设备投资成倍增加, 所以选择压力应做全面经济衡算。

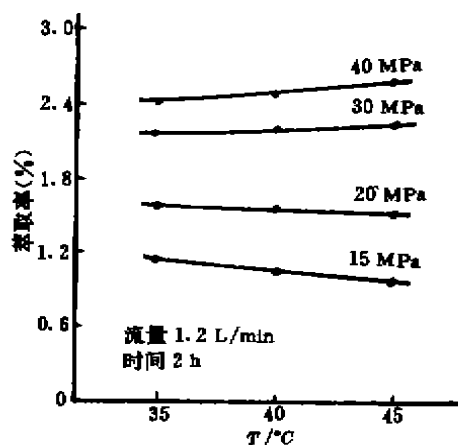


图 4 萃取率与温度关系

Fig. 4 Relation of Extract Rate and Temperature

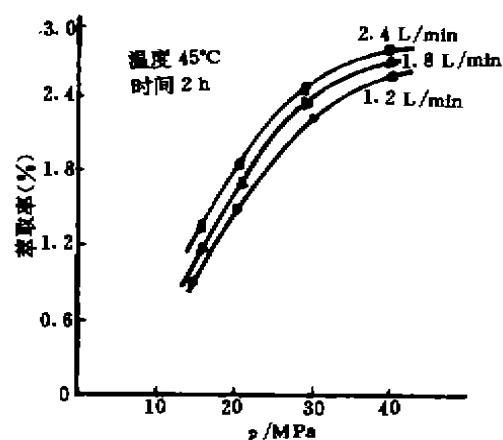


图 5 萃取率与压力关系

Fig. 5 Relation of Extract Rate and Pressure

2.5 产品成分分析

在不同萃取条件下, 所得肉桂油中肉桂醛含量不同。结果见表 1。

表 1 不同萃取条件下肉桂油中肉桂醛的含量
Tab. 1 Content of Cinnamic Aldehyde in Cinnamon Oil
in Different Extractive Condition

| 温度/°C | 35 | | | | 40 | | | | 45 | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 压力/MPa | 15 | 20 | 30 | 38 | 15 | 20 | 30 | 38 | 15 | 20 | 30 | 38 |
| 含量/% | 86.2 | 76.2 | 81.7 | 84.9 | 87.2 | 83.4 | 84.6 | 87.3 | 85.0 | 83.3 | 88.0 | 87.7 |

* 萃取时间均为 2 h; CO₂ 流量均为 2.4 L/min

表 1 说明温度、压力对肉桂油中肉桂醛含量的影响有一定规律性。在 45 °C, 30 MPa 时, 油产品中肉桂醛含量高达 88.0%。图 6 为最佳工艺条件下肉桂油的气相色谱分析。

2.6 与传统水蒸汽蒸馏方法的比较

超临界萃取(SFE)与水蒸汽蒸馏法的比较列于表 2。

表 2 SFE 与水蒸汽蒸馏法比较

Tab. 2 SEE Compare with Wet Distillation

| 方法 | SFE | 水蒸汽法* |
|----------------------------------|--------|--------|
| 加料/g | 102.7 | 210.7 |
| 时间/min | 80 | 240 |
| CO ₂ 量/L | 179.2 | — |
| 收率/% | 2.14 | 0.79 |
| 折光率/n _D ²⁰ | 1.5855 | 1.5890 |
| 含醛量/% | 88.0 | 83.3 |

* 将物料粉碎, 装入烧瓶中, 加入 4 倍水, 煮沸 4 h, 收集馏出液分层后得产品油。

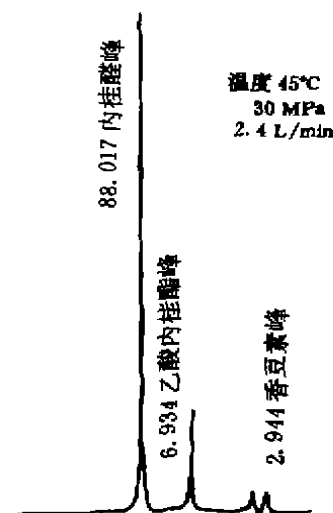


图 6 45 °C, 30 MPa 时萃取物气相色谱

Fig. 6 45 °C, 30 Mpa Gas Chromatograph of Extract

在最佳萃取条件下(压力 30 MPa; 温度 45 °C; CO₂ 流量 2.4 L/min), 超临界 CO₂ 萃取天然香料肉桂油的得油率和含醛量远大于传统水蒸汽蒸馏法, 且萃取时间短, 产物有浓郁香甜味, 品质好, 产品质量稳定, 一般均可达甲级标准^[5]。

参 考 文 献

- 1 朱美文, 于恩平, 方之蓉. 超临界 CO₂ 萃取菜籽油研究. 化学工程, 1986(5): 5~20
- 2 Brunner G, Peter S. On the solubility of glycerides and fatty acids in compressed gases in the presence of an entrainer. Sep. Sci. Technol., 1982, 17(1): 199~200
- 3 张小宁. 引人注目的超临界提取技术. 精细化工, 1985(2): 33~36
- 4 刘菜娥, 朱长乐, 朱自强. 新型分离技术. 化学工程, 1986(4): 25~32
- 5 中国香料植物栽培与加工编写组. 中国香料植物栽培与加工. 北京: 轻工业出版社, 1985. 110~118

责任编辑 杨丙雨

A Study on the Extraction of Cinnamon Oil with Supercritical Carbon Dioxide

Chen Kaixun¹⁾ Yao Ruiqing¹⁾ Yang Jichu²⁾ Zhu Xu'en¹⁾

(1) Department of Chemical Engineering, Northwest University, 710069, Xi'an;

(2) Department of Chemical Engineering, Qinghua University, 100084, Beijing)

Abstract A technology for isolation of cinnamon oil with carbon dioxide as a solvent is described. The principle of the technique using supercritical CO₂ fluid as a solvent is to change the solubility of the solute in liquid CO₂ at the critical point of CO₂. The experimental result shows that in case of careful selection of proper conditions, the content of cinnamic aldehyde in cinnamon oil is more than 80%.

Key words supercritical CO₂; extraction; cinnamon oil