

肉桂油提纯肉桂醛的工艺研究



ZHONG Chang-yong

钟昌勇

(广西林业科学研究院, 广西 南宁 530001)

摘要: 采用先减压蒸馏再分子蒸馏技术对肉桂油中肉桂醛的分离提纯进行了研究,通过 GC 分析分离物中肉桂醛的含量,优化了肉桂醛的分离工艺条件。减压蒸馏条件:压力 1.333 kPa,全回流塔顶温度 70 °C,轻组分收集塔顶温度 70~100 °C,过渡馏分收集塔顶温度 100~115 °C 之间,粗醛收集塔顶温度 115~125 °C,回流比设定为 2:1,在此条件下,产品纯度和收率分别达到 98.66% 和 84.68%。再经分子蒸馏,纯度可达 99.5%,收率可达 85.63%。

关键词: 肉桂油;减压蒸馏;分子蒸馏;提纯;肉桂醛

中图分类号:TQ351

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2009)06-0065-04

Process for Purification of Cinnamaldehyde from Cinnamon Oil

ZHONG Chang-yong

(Guangxi Forestry Research Institute, Nanning 530001, China)

Abstract: A process for preparing cinnamaldehyde from cinnamon oil using vacuum distillation and molecular distillation was investigated. The optimum conditions of the process for obtaining high-purity and high-yield product were determined by analyzing the relative content of cinnamaldehyde with gas chromatography. The condition of vacuum distillation was as follows: pressure 1.333 kPa, temperature of total reflux 60–70 °C, temperature of collecting the light component 60–100 °C, temperature of collecting the middle component 90–115 °C, temperature of collecting crude cinnamaldehyde 110–125 °C, reflux ratio 2:1. Under these conditions, the purity and yield of the final product were 98.66% and 84.68%, respectively. The purity and yield reach 99.5% and 85.63% respectively after molecular distillation.

Key words: cinnamon oil; vacuum distillation; molecular distillation; purify; cinnamaldehyde

肉桂醛又名桂醛,作为一种传统的香料广泛应用于日用化学工业和食品工业中。在日用化学工业中,主要用于调制素馨、铃兰、玫瑰等日用香精,同时,也可以作为合成香料的重要原料。肉桂油为允许使用的食品用天然香料,可按生产需要量用于配制各种食品香精,如樱桃、可乐、姜汁、肉桂型香精^[1]。将肉桂醛制备成各种药膏和药丸,具有更高的药效^[2]。肉桂醛是高沸点热敏性物质,用传统常压蒸馏分离方法分离,会引起肉桂醛氧化等。单纯利用减压蒸馏分离方法制取高纯肉桂醛,收率过低。单纯利用分子蒸馏分离方法制取高纯肉桂醛,肉桂醛的纯度达不到要求,仅为 95.17%^[1]。减压蒸馏是分离可提纯有机化合物的常用方法之一,特别适用于那些在常压蒸馏时未达沸点即已受热分解、氧化或聚合的物质。分子蒸馏在分离过程中,混合物可以在远低于常压沸点的温度下挥发,分离度比常规蒸馏有显著的提高,同时可以解决常规蒸馏技术不能解决的物料受热分解、聚合等问题^[3-5]。本研究先采用减压蒸馏,在单因素试验的基础上,进行正交优化试验,得出减压蒸馏最优生产工艺,再利用刮膜式分子蒸馏装置进一步提纯。

1 实验

1.1 原料

肉桂油,红褐色液体,经 GC 分析反式肉桂醛质量分数为 82.88%,广西防城双丰香料厂提供。

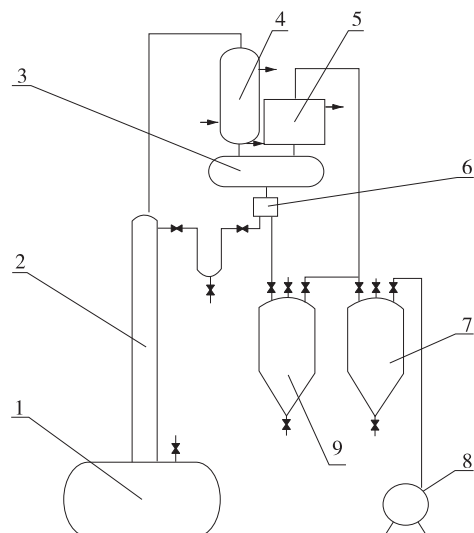
收稿日期:2009-05-14

基金项目:广西科技厅科技攻关项目(桂科攻 063004-1)

作者简介:钟昌勇(1974-),男,广西兴安人,工程师,硕士生,主要从事林产品深加工技术研究;E-mail:zcy2008@126.com。

1.2 实验装置

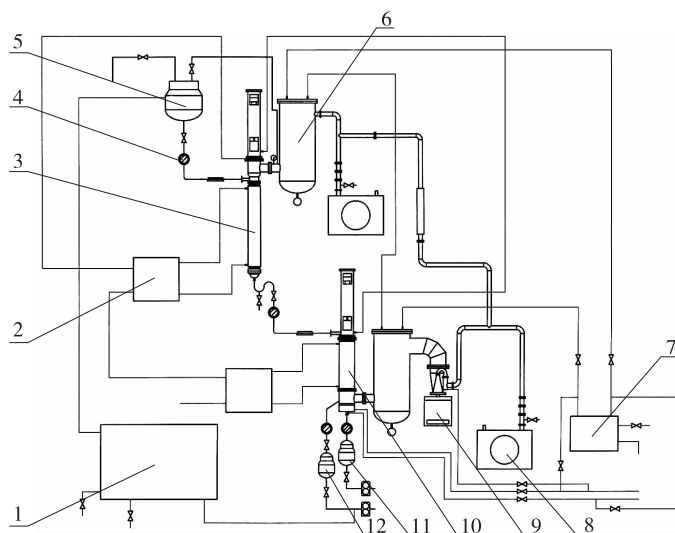
本实验所用装置如图1、图2所示。减压蒸馏的操作压力1.333 kPa,蒸发温度30~160 ℃。分子蒸馏的操作压力 ≤ 0.1 Pa(空载绝压),蒸发温度 ≤ 300 ℃,刮膜器转速30~600 r/min。



1. 塔釜 tower bottom; 2. 塔身 tower; 3. 暂贮器 tank; 4. 冷凝冷却器 condenser-cooler; 5. 冷凝器 condenser; 6. 回流控制器 reflux controller; 7. 冷阱 cold trap; 8. 真空泵 vacuum pump; 9. 收集器 collector

图1 减压精馏装置图

Fig.1 Diagram of vacuum distillation device



1. 恒温器 thermostat; 2. 加热器 heater; 3. 薄膜蒸发器 thin-film evaporator; 4. 视镜 sight glass; 5. 进料器 feeder; 6. 冷阱 cold trap; 7. 制冷装置 refrigeration equipment; 8. 真空泵 vacuum pump; 9. 油扩散泵 oil diffusion pump; 10. 刮膜蒸发器 scraper film evaporator; 11. 轻组分收集器 light component collector; 12. 重组分收集器 heavy component collector

图2 分子蒸馏装置图

Fig.2 Diagram of molecular distillation device

1.3 分离方法

根据原料的气相色谱分析结果(图3),发现既有轻组分,也有重组分,而且在常压下与肉桂醛沸点相近的杂组分较多。而单纯用一种方法均不能很好将肉桂醛提到高纯度,因此试验工艺分为两个阶段:减压蒸馏阶段脱除与肉桂醛沸点相差较大的组分,分子蒸馏阶段脱除与肉桂醛沸点相近的组分。

1.4 实验条件确定

肉桂醛为高沸点物质,而且在高温下极不稳定,易转化成其他物质。所以在精馏时温度不能过高,

否则会影响收率。肉桂油各主要组分在 1.333 kPa 下的沸点^[6]分别为:苯甲醛 62 ℃,水杨醛 75 ℃,苯乙酮 79 ℃,苯乙醇 97 ℃,氢化肉桂醛 103 ℃,反式肉桂醛 120 ℃,乙酸肉桂酯 139 ℃, α -甲氧基肉桂醛 159 ℃,苯酸苄酯 170 ℃。

实验条件初步设计具体方法如下:先将肉桂醛含量为 82.88% 的肉桂油进行减压精馏,在真空和氮气鼓泡保护条件下全回流一定时间后收集轻组分,再收集过渡馏分,最后收集产品 1。将产品 1 加入进料器中进行分子蒸馏,第一级为薄膜蒸发,第二级为分子蒸馏,收集的重组分为产品 2。减压精馏提纯肉桂醛时,影响分离效果的因素主要包括塔釜温度、塔顶温度、操作压力、回流比、理论塔板数。在操作压力和塔板数恒定情况下,塔釜温度、塔顶温度和回流比的控制则成为关键。考虑到肉桂醛为高沸点物质,系统压力为 1.333 kPa 下时,全回流时保持塔顶温度为 60~70 ℃,轻组分收集塔顶温度为 60~100 ℃,过渡馏分收集时塔顶温度控制在 90~115 ℃之间,产品 1 收集塔顶温度控制在 110~125 ℃,回流比设定为 2:1。

1.5 分析方法

采用 HP-5890A 气相色谱测定。弹性石英毛细管柱 AT-35 (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),载气为氮气,程序升温:80 ℃ (1 min),以 3 ℃/min 升至 180 ℃,再以 5 ℃/min 升至 220 ℃,进样口温度 250 ℃,汽化室温度 250 ℃,分流比 1:50,进样量 0.2 μ L;威玛龙数据采集处理系统。按照国家标准 GB 11425 - 1989 确定主要化学成分及含量。

2 结果与讨论

2.1 减压蒸馏工艺条件的确定

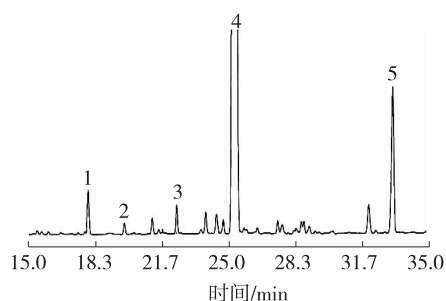
在单因素试验的基础上,对减压蒸馏分离工艺进行正交优化。经过初步试验发现,如果按单因素试验的全范围内选取水平,有些组合不够理想,故选取水平范围时有所缩小。根据 $L_9(3^4)$ 正交表排列出的试验参数表,见表 1。

表 1 正交试验参数与结果表

Table 1 Parameters and result of orthogonal test

试验号 No.	A	B	C	D	纯度/% purity	收率/% yield
	全回流时塔顶温度/℃ total reflux temp.	轻组分收集时塔顶最高温度/℃ temp. of collecting light fraction	过渡馏分收集时塔顶最高温度/℃ temp. of collecting middle fraction	产品 1 收集时塔顶最高温度/℃ temp. of collecting crude cinnamaldehyde		
1	60	90	105	115	95.87	83.47
2	60	95	110	120	96.93	83.94
3	60	100	115	125	98.68	84.76
4	65	90	110	125	98.30	83.81
5	65	95	115	115	96.15	81.82
6	65	100	105	120	97.45	87.39
7	70	90	115	120	98.76	84.71
8	70	95	105	125	97.92	90.11
9	70	100	110	115	98.08	83.90
$I_i^{(1)}$	2.9148	2.9293	2.9124	2.9010		
$II_i^{(1)}$	2.9190	2.9100	2.9116	2.9314		
$III_i^{(1)}$	2.9476	2.9421	2.9574	2.9490		
$(I_i^2 + II_i^2 + III_i^2)/3$	8.5683	8.5683	8.5686	8.5685		
$S_i = (I_i^2 + II_i^2 + III_i^2)/3 - CT^2$	0.0002	0.0002	0.0005	0.0004		

1) I_A 、 II_A 、 III_A 为 A 因素分别为 60、65 和 70 ℃ 时所对应的纯度结果之和 sum of purity that corresponds to factor A at 60, 65 and 70 ℃ respectively; I_B 、 II_B 、 III_B 为 B 因素分别为 90、95 和 100 ℃ 时所对应的纯度结果之和; 以此类推 Ditto for others; 2) $CT = G^2/9 = 8.5681$; $G = \sum_{i=1}^9 y_i = 8.7814$



1. 苯甲醛 benzaldehyde; 2. 水杨醛 salicylaldehyde; 3. 氢化肉桂醛 hydrocinnamaldehyde; 4. 反式肉桂醛 trans-cinnamaldehyde; 5. α -甲氧基肉桂醛 α -methoxy cinnamaldehyde

图 3 肉桂油的气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of cinnamon oil

2.2 极差和方差分析

用极差分析法对减压精馏实验结果进行处理,根据计算,得知减压精馏分离工艺最佳组合是 $A_3B_3C_3D_3$,即全回流温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$,轻组分收集塔顶温度 $70\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$,过渡馏分收集塔顶温度 $100\sim 115\text{ }^\circ\text{C}$,产品收集塔顶温度 $115\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$ 时所得到的分离效果是最好的。对实验结果进行方差分析^[7]考察试验的精度和因素的作用是否显著。计算得知,全回流温度和轻组分收集塔顶温度范围对肉桂醛减压精馏分离效果影响不显著,过渡馏分和产品收集塔顶温度范围为显著影响因素。经在最优化工艺条件下追加3次试验,取平均值所得肉桂醛的纯度为 98.66% ,收率为 84.68% 。试验结果与最优条件组合得到的结果接近,与第7号试验结果有差异可以认为是试验误差引起的。

2.3 分子蒸馏实验

为了进一步提高产品纯度,故将上述样品1~9按实验方案抽样进行分子蒸馏实验,实验条件参考文献[1]:蒸馏压力 100 Pa 、蒸馏温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、物料流量 1 滴/s 、刮膜蒸馏转速 $370\sim 390\text{ r/min}$ 、冷却水温度 $4\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。所得产品纯度检测 results 和得率见表2。

2.4 讨论

经方差分析可知,过渡馏分和产品收集塔顶温度范围对肉桂醛减压精馏分离效果影响显著。由于肉桂醛周边组分沸点比较接近,虽然在真空条件下,沸点差异增大,但也容易产生共沸,所以收集过渡馏分和产品时温度范围要控制好。

从6个样的分子蒸馏结果来看,减压精馏所得肉桂醛纯度达 96.93% 的均可提纯到 98% 以上,5个样的纯度甚至达到 99% 以上,如果用于试验的样品中比肉桂醛沸点低的组分含量较多的则分离效果相对好些。

3 结论

3.1 采用先减压蒸馏再分子蒸馏技术对肉桂油进行提纯实验,经正交试验对减压蒸馏提纯工艺进行优化,减压蒸馏最理想的分离条件为:回流比设定为 $2:1$,系统压力为 1.333 kPa 下时,全回流时保持塔顶温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$,轻组分收集塔顶温度为 $70\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$,过渡馏分收集时塔顶温度控制在 $100\sim 115\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,肉桂醛收集塔顶温度控制在 $115\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 。肉桂醛纯度可达 98.66% ,收率达 84.68% 。

3.2 借鉴黄敏等采用分子蒸馏提纯肉桂醛的经验,可进一步将 $96\%\sim 99\%$ 之间的粗肉桂醛提纯到 99% 以上,最高的超过 99.5% ,收率达 80% 以上,最高 85.63% 。

参考文献:

- [1] 黄敏,钟振声. 肉桂醛分子蒸馏纯化工艺研究[J]. 林产化工通讯,2005,39(2):13-16.
- [2] 唐松云. 香料生产技术与应用[M]. 广州:广东科技出版社,2000:134.
- [3] 王军武,许松林,徐世民,等. 分子蒸馏技术的应用现状[J]. 化工进展,2002,21(7):499-501.
- [4] DAVID B. A theoretical and experimental study of the centrifugal molecular still[J]. AIChE J,1972,18(2):269-276.
- [5] XU Song-lin, WANG Jun-wu, XU Shi-min, et al. Purification of octacosanol by agitated short-path distillation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2003,11(4):480-482.
- [6] 陈尊典. 提高桂油含醛量的研究[J]. 广东林业科技,1993(3):45-47.
- [7] 于遵宏. 化工过程开发[M]. 上海:华东理工大学出版社,1996:138-154.

表2 分子蒸馏实验结果

Table 2 Result of molecular distillation

抽样号 No.	纯度 purity/%	收率 yield/%
1	98.85	78.67
2	99.10	79.82
3	99.51	80.05
6	99.17	82.64
7	99.31	83.21
8	99.38	85.63