

连续逆流超临界萃取 天然维生素 E 的实验研究

石冰洁, 申家杰, 张泽廷, 金君素, 于恩平
(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要:探讨了双塔连续逆流操作的超临界萃取和浓缩天然维生素 E 的工艺路线。萃取工艺的进料为甲酯化的大豆油脱臭馏出物。分析了各种影响因素并确认了合适的操作条件, 能使维生素 E 的浓度从 5% 浓缩到 50% 以上, 同时收率达到 90% 以上。

关键词:连续逆流; 超临界萃取; 天然维生素 E

中图分类号: TQ466.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)03-0059-03

Experimental study on continuous countercurrent supercritical extraction of natural vitamin E

SHI Bing-jie, SHEN Jia-jie, ZHANG Ze-ting, JIN Jun-su, YU En-ping

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The process for concentrating natural vitamin E in the dual-column continuous countercurrent supercritical extraction is studied. The raw material for extraction is ME-SODD, prepared from soybean oil deodorizer distillation through the methyl esterification. The correlative factors are analyzed in details and the suitable operational conditions are confirmed, which can improve VE concentration from 5% to over 50% with a recovery ratio of more than 90%.

Key words: continuous countercurrent; supercritical extraction; natural vitamin E

大豆油脱臭馏出物是大豆油炼制过程中一种高黏度和难挥发的副产品, 含天然维生素 E (生育酚) 2% ~ 12% (质量分数, 下同)、甾醇 12% ~ 16% 以及脂肪酸、脂肪酸甘油酯和一些碳氢化合物等, 其中的天然维生素 E 和甾醇, 被广泛地用在食品和医药工业中。天然维生素 E 作为一种抗氧化剂以每年超过 150 t 的用量被广泛应用, 传统的方法如真空和分子蒸馏方法已经被应用到从大豆油脱臭馏出物中萃取维生素 E 的生产中, 但还存在很多缺点, 比如工艺复杂、对设备的真空度要求高、生产成本低、产品质量不稳定等。维生素 E 高温下容易热分解, 需要找到可替代的新分离方案^[1-2]。超临界流体萃取综合了溶液萃取和精馏 2 种功能和特点, 其是通过调节超临界流体的压力和温度来控制超临界相密度和蒸汽压这 2 个参数, 从而达到使物质分离的目的。尽管有很多的关于超临界萃取工艺的报告, 大部分集中在分批处理上, 但是关于利用连续逆流塔从天然物质中萃取有效成分的研究报道甚少^[3-4]。笔者

研究了超临界 CO₂ 连续逆流萃取天然维生素 E 的工艺路线, 在实验范围内确认了合适的操作条件。

1 实验部分

1.1 原料和预处理

大豆油脱臭馏出物(北京统益油脂有限公司), 主要是由脂肪酸、甾醇、维生素 E (α 、 β 、 γ 、 δ) 和碳氢化合物组成, 使用前经过预处理得到甲酯化的大豆油脱臭馏出物。所用 CO₂ 为食品级, 北京天昊气体有限公司生产。

按照溶解度和挥发度的不同, 甲酯化的大豆油脱臭馏出物主要由 3 个主要部分组成: 一是易于挥发的脂肪酸甲酯, 二是中等挥发度的生育酚, 三是难挥发的甾醇、高沸点的碳氢化合物等。为了提高维生素 E 的进料浓度需利用预处理工艺尽最大限度地除去甾醇等难挥发性物质。

1.2 主要仪器与设备

主要设备包括萃取塔和精馏塔, 膜式压缩机和

收稿日期: 2007-11-26

基金项目: 国家“九五”攻关资助项目(96-902-03-09A)

作者简介: 石冰洁(1972-), 女, 博士生, 副教授; 张泽廷(1946-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事超临界萃取与分离的研究; 金君素(1970-), 女, 博士, 副教授, 主要从事超临界萃取与分离的研究, 通讯联系人, 010-64434788, jinjs@mail.buct.edu.cn。

高压加料泵。萃取塔有 5 段塔节组成,每一塔节均装有加热装置,每段加热套的功率均为 1 500 W。每段塔节内径为 25 mm,长 650 mm。每段塔节间装有多孔气液再分布筛板以利于两相在塔内均匀再分布。塔内填料为不锈钢三角填料。温度控制仪为 AI—FUZZY 型人工智能调节器,测量范围为 -200 ~ 350℃。精馏塔由 5 段塔节组成,塔内填料为 θ 环填料,塔节间装有筛板。每一塔节均装有加热装置,每段加热套的功率均为 500 W。其他同萃取塔。

膜式压缩机,瑞士 NOVA 公司,进气压力 2 k ~ 20 kPa,最高出口压力 100 kPa;高压加料泵,杭州华黎泵厂制造。

1.3 工艺流程

在大量实验的基础上,优化得到了逆流连续萃取的实验条件为:萃取塔压力 20 ~ 32 MPa、温度 35 ~ 60℃;精馏塔压力 15 ~ 18 MPa、温度 35 ~ 80℃;气液质量比 35.1 ~ 134。在此实验条件下,能将甲酯化的大豆油脱臭馏出物中的维生素 E 浓度提升到 50% 以上,同时收率达到 90% 以上。

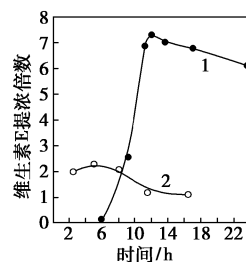
经过预处理的大豆油脱臭馏出物的组分中按照沸点由低到高的顺序是脂肪酸甲酯、维生素 E (7% ~ 20%)、甾醇(8% ~ 14%)以及高碳原子数的烃类等。在第一塔(超临界萃取塔)塔底应得到较难挥发组分的混合物,主要是甾醇和高碳原子数的烃类等,在萃取塔塔顶应得到主要是脂肪酸甲酯和天然维生素 E 的混合物。将其作为原料引入第二塔(超临界精馏塔)中,在精馏塔塔顶得到易挥发组分,主要是脂肪酸甲酯等,在精馏塔的塔底得到浓缩的天然维生素 E 产品。用高效液相色谱分析塔顶、塔底和原料中的维生素 E 的含量。

2 结果与讨论

2.1 不同原料预处理方式对萃取过程的影响

萃取中分子量小的组分优先溶解于超临界二氧化碳。为了使原料中的脂肪酸被酯化,而维生素 E 及甾醇等不参加反应,在预处理工艺中:一是采用甲醇酯化,基本上不改变混合物中各组分的分子量的顺序;二是采用多元醇酯化,由于多元醇的分子量较大,同时一个多元醇分子可以与多个脂肪酸分子发生酯化反应,生成的酯类的分子量反而大于维生素 E 及甾醇等,致使维生素 E 优先被萃取出来(见图 1)。维生素 E 提浓倍数是指各阶段产品中维生素 E 浓度和原料中维生素 E 浓度之比,收率是指在精馏塔底得到的维生素 E 的质量与所加入的原料中含

维生素 E 的质量之比。



1—甲酯化;2—多元醇酯化

图 1 原料预处理方式对维生素 E 提浓倍数的影响

2.2 萃取压力对萃取过程的影响

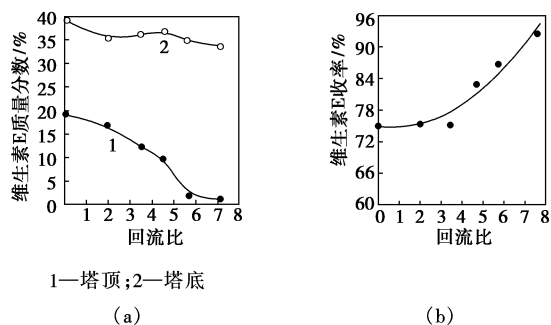
在保证收率的前提下,萃取塔压力不可太高,以防过多地使易挥发组分进入精馏塔造成精馏塔分离任务增加。萃取塔压力一般维持为 22 ~ 24 MPa,此压力范围内维生素 E 浓度变化不大,而在 24 MPa 附近其收率达到最大值。

精馏塔压力的变化导致超临界 CO_2 的密度变化,也明显影响了各组分在超临界 CO_2 中的溶解度。随精馏塔压力升高,塔顶采出量增加,塔底采出量减少,且变化显著;塔顶维生素 E 浓度上升,塔底下降,且变化幅度较小,但不如收率和采出量变化明显。精馏塔压力维持在 15 ~ 16 MPa 为宜。

2.3 萃取温度对萃取过程的影响

萃取温度的增加有利于维生素 E 溶解度的增加,同时也增加了能耗,易造成物料的分解。萃取塔的任务是尽可能多地除去较难挥发度组分,即塔底出料多,维生素 E 浓度尽量低是最理想的。萃取塔温度保持在 50℃ 左右,精馏塔能保持较好的分离能力。

在实验范围内精馏塔压力处于维生素 E 的凝聚区,那么操作温度的影响主要是通过超临界 CO_2 的密度变化来实现的。在精馏塔内控制沿塔高分布的温度梯度,实质上就是通过温度梯度人为地



1—塔顶;2—塔底

(a)

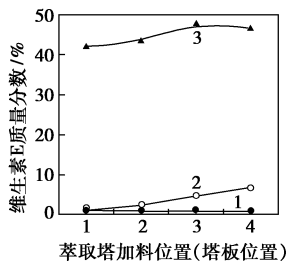
(b)

图 2 回流比对维生素 E 质量分数和维生素 E 收率的影响

使维生素 E 在超临界 CO₂ 中溶解度从塔底到塔顶依次减小,从而形成内回流。从图 2 中可看出,随流量的增大,维生素 E 收率越大,塔顶采出量越大,但塔底维生素 E 浓度变化不大。

2.4 填料高度对萃取过程的影响

萃取塔填料高度低,就会导致原料与超临界 CO₂ 逆流接触面积减小,传质时间减小,原料还没有充分与超临界 CO₂ 接触就从塔底采出(见图 3)。精馏塔的主要任务是使较易挥发度成分(主要是脂肪酸甲酯)与维生素 E 的分离,在实验范围内,随着提馏段填料高度的增加,塔底维生素 E 的浓度逐渐升高。



1—精馏塔塔底;2—萃取塔塔底;3—精馏塔塔顶

图 3 填料高度对维生素 E 浓度的影响

2.5 气液质量比对萃取过程的影响

对萃取塔来说,溶解物质的量增大,有利于提高维生素 E 的收率,但随着气液质量比的无限增大,萃取塔塔底维生素 E 浓度几乎没有变化;对精馏塔来说,由于从萃取塔输送的物料量增加,所以精馏塔

塔顶和塔底采出量增加,但塔顶增加的幅度比塔底要大。但随着气液质量比的无限增大,精馏塔塔顶采出量趋于平缓,再增加气液质量比的效果并不明显。在保证收率的前提下,气液质量比应控制在 100 左右。

3 结论

提出了双塔流程连续操作提取大豆油脱臭馏出物中的天然维生素 E 的工艺路线。维生素 E 在原料各组分中处于中间挥发度,因此利用两塔分别除去原料中的高、低挥发度的成分。其中萃取塔使较难挥发物在塔底采出,精馏塔使易挥发物在塔顶采出,被浓缩的维生素 E 作为精馏塔底产物采出。综合各种因素,确定了最佳操作条件:原料进料量 0.02 kg/h,萃取塔压力 24 MPa,温度 50℃,精馏塔压力 20 MPa,温度梯度 80、70、60、50、40℃,气液质量比约 100。

参考文献

- [1] 石冰洁.超临界萃取塔的流体力学和传质性能的研究[D].北京:北京化工大学,2001.
- [2] 于恩平,赵颖涛.超临界流体提取和浓缩天然维生素 E 的方法:中国,1314353A[P].2001-09-26.
- [3] Stockfleth R, Brunner G. Hydrodynamics of a packed countercurrent column for the gas extraction[J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 4000-4006.
- [4] Woerlee G F. Hydrodynamics and mass transfer in packed columns and their application for supercritical separations[M]. Delft: Delft University Press, 1999. ■

罗门哈斯任命中国区新总裁

罗门哈斯 2008 年 2 月 18 日在上海宣布任命杜华为罗门哈斯中国区总裁,常驻上海的中国研发中心(CRDC)工作。杜华同时也被任命为公司全球副总裁及全球领导委员会成员之一。他将即刻起开始接手新的工作。

这是这个全球领先的特殊材料公司为提升其在全球商业环境中的形象,实现其对中国市场不断增加投资、完善业务组合的承诺所迈出的又一步。

“自 1998 年 1 月作为东莞工厂总经理加入罗门哈斯以来,杜华已经在罗门哈斯工作了 10 年。在过去的 10 年里,他表现出在人事管理和商业洞察力方面的卓越才干。我们相信他杰出的商业管理经验能够帮助罗门哈斯实现公司在中国的愿景和目标,”罗门哈斯亚太区总裁窦马克(Mark Douglas)先生表示,“这个决定也反映了公司在亚洲区的重

要目标,那就是培养和提拔地区内有才华的当地领导者担任高级管理职位”。

杜华在担任中国区总裁的同时,还将继续兼任罗门哈斯电路板技术(CBT)事业部亚洲总经理。杜华拥有北京大学化学学士学位以及美国伊利诺大学厄本那一香槟分校有机化学博士学位。

“能够担任这个领导职位我感到很兴奋,我将把我的知识和经验集中运用于多个重点业务中。罗门哈斯将会一如既往的为中国客户提供最创新和环保的技术及产品,用于改善其生活质量。我也会继续致力于聘用和培养本地人才,使他们在罗门哈斯获得更好的职业发展”。罗门哈斯中国区总裁及全球副总裁杜华表示。(马静)