

天然产物分离的新技术—分子蒸馏

许松林,徐世民,于爱华*

(天津大学 精馏技术国家工程研究中心,天津 300072)

摘要: 简介分子蒸馏技术的原理,综述了其在天然产物分离领域的应用,对分子蒸馏技术在中药现代化方面可能的应用方向作了预测,并与天然产物的分离过程中常用的其它几种技术进行了比较。

关键词: 天然产物;分子蒸馏;活性成分

中图分类号: R283.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2001)06-0562-02

Application of molecular distillation on separation of natural products

XU Song-lin, XU Shi-min, GAN Ai-hua

(National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Key words natural products; molecular distillation; active components

分子蒸馏 (Molecular Distillation) 是一种在高真空度下 (绝压 0.133 Pa) 进行分离操作的连续蒸馏过程。由于在分子蒸馏过程中待分离组分在远低于常压沸点的温度下挥发,以及各组分在受热情况下停留时间很短,因此,该过程已成为分离目的产物最温和的蒸馏方法,特别适合于分离高沸点、粘度大、热敏性天然物料。目前,分子蒸馏已成功应用于食品、医药、精细化工和化妆品等行业^[1,2]。

1 基本原理

分子蒸馏技术开发于二次大战前,当时在美国是将其用于热敏性天然产物的分离过程。Hickman 博士是最早的发明人之一。

由 Langmuir 和 Knudsen 理论,可得出分子蒸馏的处理量与压力、温度及蒸发器的蒸发面的关系^[3]:

$$Q = k^* P^* F^* (M/RT)^{0.5}$$

式中: Q 为蒸发处理量 (kg/h); P 为绝压 (Pa);

F 为蒸发器蒸发面积 (m^2); k 为常数 1.577;

M 为摩尔相对分子量 (g/mol);

T 为绝对温度 (K)

从上式可以看出,高真空度下的分子蒸馏处理量比较小,难以满足工业上生产的需要。经过研究发现,适当增大蒸发面和冷凝面之间的距离后,仍然可以保持温和的分离条件,但处理量却大大增加。因此,分子蒸馏方法也常称为短程蒸馏,意味着冷热面的距离并不仅仅局限于气体分子平均自由程。

一套完整的分子蒸馏设备主要包括:分子蒸发器、脱气系统、进料系统、加热系统、冷却真空系统和控制系统。分子蒸馏装置的核心部分是分子蒸发器,其种类主要有两种:刮膜式蒸发器和离心式蒸发器。由于离心式分子蒸馏设备结构

复杂,真空密封较难,设备的制造成本较高,因此,当今世界分子蒸馏设备供应商主要生产刮膜式分子蒸发器的装置。

刮膜式蒸发器是由同轴的两个圆柱管组成,中间是旋转轴,上下端面各有一块平板。加热蒸发面和冷凝面分别在两个不同的圆柱面上,其中,加热系统是通过热油、蒸气或热水来进行的。进料喷头在轴的上部,其下是进料分布板和刮膜系统。中间冷凝器是蒸发器的中心部分。进料喷头在轴的上部,其下是进料分布板和刮膜系统。中间冷凝器是蒸发器的中心部分,固定于底层的平板上。

操作过程是这样的:进料以恒定的速率进入到旋转分布板上,在一定的离心力作用下被抛向加热蒸发面,在重力作用下沿蒸发面向下流动的同时在刮膜器的作用下得到均匀分布。低沸点组分首先从薄膜表面挥发,径直飞向中间冷凝面,并冷凝成液相,冷凝液流向蒸发器的底部,经馏出口流出;不挥发组分从残留口流出;不凝性气体从真空口排出。因此,目的产物既可以是易挥发组分,也可以是难挥发组分。

2 在天然产物分离领域的应用

2.1 芳香油的精制:天然芳香油具有很大的需求量,从芳香植物中提取精油的传统方法有:水蒸气蒸馏法、浸提法、压榨法或吸附法。因芳香油中成分复杂,主要成分是醛、酮、醇类,且大部分是萜类,这些化合物沸点高,属热敏性物质,受热时很不稳定。分子蒸馏技术在不同真空度条件下,可以将芳香油中不同组分提纯,并可除去异臭和带色杂质,使天然香料的品位大大提高。分子蒸馏技术在提纯其它芳香油,如桂皮油、玫瑰油、香根油、广藿香油、香茅油和山苍油等产品过程中,具有传统技术难以达到的效果^[4]。

2.2 天然 Vit E 的提纯^[5]:天然 Vit E 主要存在于一些动植物组织中,如小麦胚芽油、大豆油及油脂加工业的副产品

* 收稿日期: 2000-09-14

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助,批准号: 教外司留 [2000]367号

作者简介: 许松林,副研究员,1995年毕业于天津大学化学工程研究所,获博士学位。主要从事蒸馏分离的基础理论研究和实际应用工作,以及精细化工产品的开发等工作,曾获国家教育部科技进步二等奖,在国内外学术刊物上发表论文 30余篇。

Tel (022) 27404705 E-mail slxu@tju.edu.cn

脱臭馏分和油渣中。一般大豆油脂的脱臭馏分中含 Vit E 3%~5%。因 Vit E 具有热敏性,它的沸点很高,用普通的真空精馏很容易使其分解;而用萃取法,需要的步骤繁杂,收率较低。分子蒸馏技术提纯 Vit E 只需要两步就可使其浓度达到 30% 以上。

2.3 从鱼油中分离 EPA, DHA^[6]。二十碳五烯酸 (EPA) 和二十二碳六烯酸 (DHA) 具有很高的药用价值和营养价值,对大脑机能活化作用,在治疗和防止动脉粥样硬化、老年性痴呆症以及抑制肿瘤等方面都有较好疗效。鱼油中 DHA 含量为 3%~36%, EPA 含量为 2%~16%。由于 DHA 和 EPA 是分别含 5, 6 个不饱和双键的脂肪酸,在高温下很容易聚合,所以对其进行分离提纯难度很大。在用分子蒸馏技术分离前,仍需要用乙醇将其酯化,然后才可安全地将其分离到需要的纯度。目前,世界各国从鱼油中分离 DHA 和 EPA 的工艺,大都是采用分子蒸馏技术进行的。

2.4 辣椒红色素中微量溶剂的脱除^[7]。辣椒红色素是从成熟的辣椒果皮中提取的一种优良天然色素,因其良好的乳化分散性,及耐光、耐热、耐酸碱和抗氧化性而被广泛应用于食品、医药以及化妆品等产品的着色过程。由于在提取过程中加入了有机溶剂,在用普通真空精馏对其进行脱溶剂处理时,辣椒色素中仍然残存 1%~2% 的溶剂,不能满足产品的卫生标准。用分子蒸馏技术对辣椒红色素进行处理后,产品中溶剂残留体积分数仅为 2×10^{-5} ,完全符合质量要求。

2.5 羊毛脂的提取^[8,9]。羊毛脂及其衍生物广泛应用于化妆品上。羊毛脂中成分复杂,主要含酯(约 94%),游离醇(4%),游离酸(1%)和烃(1%),这些组分相对分子量大,沸点高,且具有热敏性。用分子蒸馏技术将各组分进行分离,对不同成分进行物理和化学方法的改性,可得到聚氧乙烯羊毛脂、乙酰羊毛脂、羊毛酸、异丙酯及羊毛聚氧乙烯脂等性能优良的羊毛脂系列产品。

3 在天然药物分离纯化中的应用和前景

3.1 天然药物标准品的制备: 中药标准品对中药质量的控制、药效和疗效的判定、生产工艺的稳定等具有重要的意义。然而,由于现有的提取和纯化方法的分离效率很低,要想得到高纯度的天然药物标准品,不仅需要大量的原生药材,而且还难以将纯度达到单体的水平。

分子蒸馏技术在制备天然药物标准品方面具有独特的优势,用少量的粗提物,在高效率的分离控制下,可以将标准品与其它组分进行清晰切割,使单体达到非常高的纯度。

3.2 创制一类新药: 分子蒸馏技术所具有的对天然活性物质进行高效分离和纯化的特点,为一类新药创制过程单体成分的分离纯化提供了简捷的手段。如目前已知银杏叶中含有 5 种银杏内酯 A、B、C、J 和 M^[10],其中银杏内酯 B 在银杏叶

中的含量仅为 0.2%, 5 种内酯的结构又很相似,若采用传统的分离方法很难将其分离,而采用分子蒸馏技术后,分离难度就大大降低。

3.3 脱除中药制剂中的残留农药和有害重金属: 采用分子蒸馏技术对中药制剂中的残留农药和重金属进行脱除,是较其它传统方法更高效的分离手段。

4 几种常用分离技术的比较

天然产物分离过程中常用的分离技术有: 水蒸气蒸馏法、吸附树脂法、超临界萃取法及分子蒸馏法。前两种方法设备投资少,适合产品的粗制,水蒸气蒸馏法对热敏性物料有影响,而吸附树脂法要达到对产品的精制,需要的步骤繁多。后两种分离方法都是利用特殊条件下的物性进行分离的,设备投资较大,相对而言,超临界萃取适合于分离过程的前阶段,即从天然原料中将所需成分提取出来,而分子蒸馏适合于把粗产品中高附加值的成分进行分离和提纯,并且这种分离是其它常用分离手段难以完成的。在天然产物分离过程中,应该选择哪种分离技术,往往是由很多因素决定的。

5 结论

分子蒸馏技术在天然药物活性成分及单体提取和纯化过程的应用还刚刚开始,尚有很多问题需要进一步探索和研究,这主要包括两方面的内容: 一方面是需要研究和总结分子蒸馏技术在分离和纯化过程中的最优工艺条件,逐渐形成天然药物分离纯化的共有技术;另一方面需要加大研究力度,拓展分子蒸馏技术在中药现代化及其产业化过程中的应用领域。

参考文献:

- [1] Lutisan J, Micov M, Cvengros J. The influence of entrainment separator on the process of molecular distillation [J]. Separation Sci Technol, 1998, 33(1): 83-96.
- [2] Lutisan J, Cvengros J. Effect of inert gas pressure on the molecular distillation process [J]. Separation Sci Technol, 1995, 30(17): 3375-3389.
- [3] Fischer W, Bethge D. Short path distillation [J]. Distillation Absorption, 1992, 128 A403-A414.
- [4] 陆韩涛,程压镜. 利用分子蒸馏精制芳香油 [J]. 广东化工, 1992, (2): 39-41.
- [5] 王伯麒. 天然维生素 E 的应用与提取 [J]. 现代化工, 1999, 19(1): 43-44.
- [6] 陈执中,章月华. 生化新药研究动向 [J]. 中国药学杂志, 1994, 29(1): 12-15.
- [7] 伍明,任仲胶. 天然辣椒红色素的提取新工艺 [J]. 精细化工, 1994, 11(6): 30-34.
- [8] 徐良. 乙酰化羊毛脂及其在化妆品中的应用 [J]. 日用化学工业, 1993, (2): 45.
- [9] 朱晓康. 羊毛脂的回收并精制羊毛脂 [J]. 精细化工信息, 1991, (10): 1.
- [10] 陈仲良,殷梦龙. 关于银杏叶提取物 (EGb) 的生产工艺 [J]. 中草药, 1998, 29(增刊): 1-4.