



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109534979 B

(45) 授权公告日 2020.10.23

(21) 申请号 201811616345.4

审查员 张保集

(22) 申请日 2018.12.27

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109534979 A

(43) 申请公布日 2019.03.29

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 余德顺 马龙利 陈可可

(74) 专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理

事务所(普通合伙) 11371

代理人 孙海杰

(51) Int. Cl.

C07C 49/255 (2006.01)

C07C 45/80 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种6-姜酚的分离纯化方法以及生产方法

(57) 摘要

本发明涉及分离纯化领域,提供了一种6-姜酚的分离纯化方法以及生产方法。该6-姜酚的分离纯化方法,其包括将含6-姜酚的原料溶解于第一有机溶剂,接着用与第一有机溶剂不相溶的第二有机溶剂对溶解有含6-姜酚的原料的第一有机溶剂进行液液萃取分离。该6-姜酚的生产方法,其包括6-姜酚的提取方法以及上述6-姜酚的分离纯化方法。本实施例提供的6-姜酚的分离纯化方法通过液液萃取能够快速分离纯化6-姜酚,耗时短,有机溶剂可以回收利用,分离纯化的过程简单,所需设备为常规设备,收率高,易于放大批量生产。本实施例提供的6-姜酚的生产方法,其经提取、分离纯化后,获得的6-姜酚的含量高及收率更高,耗时更短,有机溶剂消耗也更小。

1. 一种6-姜酚的分离纯化方法,其特征在于,其包括将含6-姜酚的原料溶解于第一有机溶剂,静置分离获得第一有机溶剂层和不溶物,用与所述第一有机溶剂不相溶的第二有机溶剂对分离得到的所述第一有机溶剂层进行液液萃取分离;

所述第一有机溶剂为正己烷或正己烷-乙酸乙酯混合溶剂,所述正己烷-乙酸乙酯混合溶剂中正己烷的体积百分比为50-90%;

所述第二有机溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、甲醇-水混合溶剂、乙醇-水混合溶剂或丙酮-水混合溶剂;

所述甲醇-水混合溶剂中甲醇的质量百分比为10-80%;

所述乙醇-水混合溶剂中乙醇的质量百分比为10-50%;

所述丙酮-水混合溶剂中丙酮的质量百分比为10-60%;

所述原料为以超临界CO₂或有机溶剂萃取得到的含6-姜酚10%-30%的姜油或姜油树脂。

2. 根据权利要求1所述的6-姜酚的分离纯化方法,其特征在于,液液萃取完成后,静置并分离不相溶的两相,分别对两相进行减压蒸馏以回收所述第一有机溶剂和所述第二有机溶剂,回收所述第二有机溶剂后的剩余物为分离纯化后的6-姜酚。

3. 根据权利要求1所述的6-姜酚的分离纯化方法,其特征在于,所述第一有机溶剂的体积与所述含6-姜酚的原料的质量的比例为1-50:1。

4. 根据权利要求1所述的6-姜酚的分离纯化方法,其特征在于,所述第二有机溶剂的体积与所述第一有机溶剂层的体积的比例为1-100:1。

5. 根据权利要求1所述的6-姜酚的分离纯化方法,其特征在于,将所述含6-姜酚的原料溶解于所述第一有机溶剂时,溶解温度为20℃-60℃。

6. 一种6-姜酚的生产方法,其特征在于,其包括6-姜酚的提取方法以及如权利要求1-5任一项所述的6-姜酚的分离纯化方法。

一种6-姜酚的分离纯化方法以及生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及分离纯化领域,具体而言,涉及一种6-姜酚的分离纯化方法以及生产方法。

背景技术

[0002] 6-姜酚分离纯化方法主要有硅胶柱层析法、大孔吸附树脂法、聚酰胺柱分离法、分子蒸馏技术、制备型高效液相色谱法和高速逆流色谱法等。目前6-姜酚的分离方法中,运用最多、最成熟的是柱层析法。

[0003] 含6-姜酚的姜油或姜油树脂,其中6-姜酚进一步的提纯通常需要多次柱层析和大孔树脂柱层析或高速逆流色谱法,到更高纯度则需要在柱层析后进行重结晶,其缺点在于:1.多次柱层析耗时长、有机溶剂消耗多;2.多次柱层析需使用不同规格的分离填料,且使用次数有限,回收再处理后填料的分离效率下降;3.在连续分别过柱的同时会带来6-姜酚的损失,致使收率降低;4.多次柱层析技术中常压柱分离慢周期长,加压及减压柱对其柱子有要求且其大小规格对放大工艺技术参数及分离效率的影响较大,导致放大批量生产工艺的不稳定,限制了柱层析技术在实际批量放大生产过程中的应用;5.高速逆流色谱法需要专门的仪器设备装置,更不易放大且装备昂贵;6.重结晶法适用于高纯度物质的纯度提升,批量规模化制备生产也有难度。

[0004] 因此一种简单高效能够快速将6-姜酚含量提高到一定纯度且收率高,易于放大批量进行规模化制备的方法十分重要。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种6-姜酚的分离纯化方法,其简单易行,能够批量规模化放大。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种6-姜酚的生产方法,其经提取、分离纯化后,获得的6-姜酚的含量高,收率高。

[0007] 本发明的实施例是这样实现的:

[0008] 一种6-姜酚的分离纯化方法,其包括将含6-姜酚的原料溶解于第一有机溶剂,接着用与所述第一有机溶剂不相溶的第二有机溶剂对溶解有所述含6-姜酚的原料的所述第一有机溶剂进行液液萃取分离。

[0009] 一种6-姜酚的生产方法,其包括6-姜酚的提取方法以及上述6-姜酚的分离纯化方法。

[0010] 本发明实施例的有益效果是:本实施例提供的6-姜酚的分离纯化方法通过液液萃取能够快速分离纯化6-姜酚,耗时短,有机溶剂可以回收利用,分离纯化的过程简单,所需设备为常规设备,收率高,易于放大批量生产。本实施例提供的6-姜酚的生产方法,其经提取、分离纯化后,获得的6-姜酚的含量高及收率比传统柱层析法更高,耗时更短,有机溶剂消耗也更小。

具体实施方式

[0011] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0012] 下面对本发明实施例的6-姜酚的分离纯化方法以及生产方法进行具体说明。

[0013] 一种6-姜酚的分离纯化方法,其包括将含6-姜酚的原料溶解于第一有机溶剂,接着用与第一有机溶剂不相溶的第二有机溶剂对溶解有含6-姜酚的原料的第一有机溶剂进行液液萃取分离。本实施例中采用液液萃取,能够得到含6-姜酚50%以上的姜辣素提取物,6-姜酚回收率在90%以上,有机溶剂可以回收使用。

[0014] 具体地,本实施例中所用的原料为以超临界CO₂或有机溶剂萃取得到的含6-姜酚10%-30%的姜油或姜油树脂。

[0015] S1、将原料溶解于第一有机溶剂中。

[0016] 将含6-姜酚的原料溶解于第一有机溶剂,适当加温至20℃-60℃,搅拌溶解,静置分离后获得第一有机溶剂层和不溶物。

[0017] 第一有机溶剂的体积与含6-姜酚的原料的质量的比例为1-50:1。在本发明的其他实施方式中,第一有机溶剂的体积与含6-姜酚的原料的质量的比例例如为1:1、2:1、4:1、5:1、7:1、9:1、10:1、11:1、14:1、18:1、20:1、22:1、25:1、27:1、30:1、33:1、36:1、40:1、44:1、48:1、49:1、50:1中的任一者或者任意两者之间的范围值。经发明人研究发现,以上述比例进行溶解,含6-姜酚的原料中的6-姜酚能尽可能多的溶解于第一有机溶剂中,以便后续的液液萃取。

[0018] 本实施例中,第一有机溶剂为正己烷或正己烷-乙酸乙酯混合溶剂,正己烷-乙酸乙酯混合溶剂中正己烷的体积百分比为50-90%。正己烷或正己烷-乙酸乙酯混合溶剂能够很好的溶解6-姜酚,提升液体混合物中6-姜酚的含量。

[0019] S2、液液萃取。

[0020] 用第二有机溶剂对第一有机溶剂层进行液液萃取分离,第二有机溶剂与第一有机溶剂互不相容或略溶。液液萃取完成后,静置并分离不相溶的两相,分别对两相进行减压蒸馏以回收第一有机溶剂和第二有机溶剂,回收第二有机溶剂后的剩余物为分离纯化后的6-姜酚。

[0021] 本实施例中利用6-姜酚在第一有机溶剂和第二有机溶剂中不同的溶解度而进行分离和提取,能够获得更高纯度的6-姜酚,其含量用高效液相色谱进行分析检测,6-姜酚含量50%以上,6-姜酚收率90%以上。

[0022] 第二有机溶剂的体积与第一有机溶剂层的体积的比例为1-100:1。在本发明的其他实施方式中,上述第二有机溶剂的体积与第一有机溶剂层的体积的比例可以为1:1、2:1、4:1、5:1、7:1、9:1、10:1、11:1、14:1、18:1、20:1、22:1、25:1、27:1、30:1、33:1、36:1、40:1、44:1、48:1、49:1、50:1、52:1、53:1、56:1、58:1、60:1、63:1、66:1、70:1、72:1、74:1、76:1、78:1、80:1、80:1、83:1、86:1、90:1、92:1、94:1、96:1、98:1、100:1中的任一者或者任意两者之间的范围值。

[0023] 第二有机溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、甲醇-水混合溶剂、乙醇-水混合溶剂或丙酮-水

混合溶剂;优选地,甲醇-水混合溶剂中甲醇的质量百分比为10-80%;优选地,乙醇-水混合溶剂中乙醇的质量百分比为10-50%;优选地,丙酮-水混合溶剂中丙酮的质量百分比为10-60%。

[0024] 6-姜酚在第二有机溶剂中的溶解度更高,而对6-姜酚以外的其它成分溶解度更低,因此第二有机溶剂能够将溶解于第一有机溶剂中的6-姜酚进行最大限度分离并溶解于第二有机溶剂中,在6-姜酚溶解于第二有机溶剂中时,同时最大限度进一步减小了6-姜酚的杂质的含量,因此获得的6-姜酚的纯度及收率更高。

[0025] 本实施例提供的6-姜酚的分离纯化方法通过液液萃取能够快速分离纯化6-姜酚,耗时短,有机溶剂可以回收利用,分离纯化的过程简单,所需设备为常规设备,收率高,易于放大批量生产。

[0026] 此外,本实施例还提供了一种6-姜酚的生产方法,其包括6-姜酚的提取方法以及上述6-姜酚的分离纯化方法,本实施例中,优选以超临界CO₂或有机溶剂萃取的方法提取获得含6-姜酚10%-30%的姜油或姜油树脂,接着将含6-姜酚10%-30%的姜油或姜油树脂作为原料利用6-姜酚的分离纯化方法进行后续的分離纯化。本实施例提供的6-姜酚的生产方法,其经提取、分离纯化后,获得的6-姜酚的含量高,收率高。

[0027] 以下结合实施例对本发明的6-姜酚的分离纯化方法以及生产方法进一步进行阐述。

[0028] 实施例1

[0029] 本实施例提供了一种6-姜酚的分离纯化方法,其包括以下步骤:

[0030] 将用有机溶剂法得到的6-姜酚含量在10%的姜油和姜油树脂作为原料,以23倍(v/m)的正己烷-乙酸乙酯(v/v,正己烷70%)在适当加温(40℃)及搅拌下溶解上述原料,静置后分离正己烷-乙酸乙酯层和不溶物。

[0031] 正己烷-乙酸乙酯层用50倍(v/v)的甲醇-水(v/v,甲醇40%)进行液液萃取分离操作,萃取温度不低于室温,萃取完成后静置一段时间,分离不相容两相;此液液萃取分离操作步骤重复3次,将每次的甲醇-水相合并,分别对正己烷层以及合并的甲醇-水进行减压蒸馏回收可重复使用的正己烷和甲醇,回收甲醇-水后剩余物为更高纯度6-姜酚,其含量用高效液相色谱进行分析检测,6-姜酚含量50%以上,6-姜酚收率90%以上。

[0032] 实施例2

[0033] 本实施例提供了一种6-姜酚的分离纯化方法,其包括以下步骤:

[0034] 将用超临界CO₂萃取法得到的6-姜酚含量在20%的姜油和姜油树脂作为原料,以20倍(v/m)的正己烷-乙酸乙酯(v/v,正己烷50%) 在适当加温(50℃)及搅拌下溶解上述原料,静置后分离正己烷-乙酸乙酯层和不溶物。

[0035] 正己烷-乙酸乙酯层用30倍(v/v)的甲醇进行液液萃取分离操作,萃取温度不低于室温,萃取完成后静置一段时间,分离不相容两相;此液液萃取分离操作步骤重复4次,每次甲醇合并,分别对正己烷层以及合并的甲醇进行减压蒸馏回收可重复使用的正己烷和甲醇,回收甲醇后剩余物为更高纯度6-姜酚,其含量用高效液相色谱进行分析检测,6-姜酚含量52%以上,6-姜酚收率90%以上。

[0036] 实施例3

[0037] 本实施例提供了一种6-姜酚的分离纯化方法,其包括以下步骤:

[0038] 将用有机溶剂法得到的6-姜酚含量在10%-30%的姜油和姜油树脂作为原料,以10倍(v/m)的正己烷-乙酸乙酯(v/v,正己烷90%)在适当加温(60℃)及搅拌下溶解上述原料,静置后分离正己烷-乙酸乙酯层和不溶物。

[0039] 正己烷-乙酸乙酯层用100倍(v/v)的乙醇-水(v/v,乙醇40%)进行液液萃取分离操作,萃取温度不低于室温,萃取完成后静置一段时间,分离不相容两相;此液液萃取分离操作步骤重复3次,将每次的乙醇-水相合并,分别对正己烷层以及合并的乙醇-水进行减压蒸馏回收可重复使用的正己烷和乙醇,回收乙醇-水后剩余物为更高纯度6-姜酚,其含量用高效液相色谱进行分析检测,6-姜酚含量55%以上,6-姜酚收率90%以上。

[0040] 实施例4

[0041] 本实施例提供了一种6-姜酚的分离纯化方法,其包括以下步骤:

[0042] 将用超临界CO₂萃取法得到的6-姜酚含量在10%-30%的姜油和姜油树脂作为原料,以5倍(v/m)的正己烷-乙酸乙酯(v/v,正己烷60%) 在适当加温(32℃)及搅拌下溶解上述原料,静置后分离正己烷-乙酸乙酯层和不溶物。

[0043] 正己烷-乙酸乙酯层用20倍(v/v)的乙醇进行液液萃取分离操作,萃取温度不低于室温,萃取完成后静置一段时间,分离不相容两相;此液液萃取分离操作步骤重复2次,每次乙醇合并,分别对正己烷层以及合并的乙醇进行减压蒸馏回收可重复使用的正己烷和乙醇,回收乙醇后剩余物为更高纯度6-姜酚,其含量用高效液相色谱进行分析检测,6-姜酚含量56%以上,6-姜酚收率90%以上。

[0044] 实施例5

[0045] 本实施例提供了一种6-姜酚的分离纯化方法,其包括以下步骤:

[0046] 将用有机溶剂法得到的6-姜酚含量在10%-30%的姜油和姜油树脂作为原料,以35倍(v/m)的正己烷-乙酸乙酯(v/v,正己烷80%) 在适当加温(45℃)及搅拌下溶解上述原料,静置后分离正己烷-乙酸乙酯层和不溶物。

[0047] 正己烷-乙酸乙酯层用70倍(v/v)的丙酮-水(v/v,丙酮40%)进行液液萃取分离操作,萃取温度不低于室温,萃取完成后静置一段时间,分离不相容两相;此液液萃取分离操作步骤重复3次,将每次的丙酮-水相合并,分别对正己烷层以及合并的丙酮-水进行减压蒸馏回收可重复使用的正己烷和丙酮,回收丙酮-水后剩余物为更高纯度6-姜酚,其含量用高效液相色谱进行分析检测,6-姜酚含量60%以上,6-姜酚收率90%以上。

[0048] 实施例6

[0049] 本实施例提供了一种6-姜酚的分离纯化方法,其包括以下步骤:

[0050] 将用超临界CO₂萃取法得到的6-姜酚含量在10%-30%的姜油和姜油树脂作为原料,以45倍(v/m)的正己烷-乙酸乙酯(v/v,正己烷90%) 在23℃及搅拌下溶解上述原料,静置后分离正己烷-乙酸乙酯层和不溶物。

[0051] 正己烷-乙酸乙酯层用40倍(v/v)的丙酮进行液液萃取分离操作,萃取温度不低于室温,萃取完成后静置一段时间,分离不相容两相;此液液萃取分离操作步骤重复5次,每次丙酮合并,分别对正己烷层以及合并的丙酮进行减压蒸馏回收可重复使用的正己烷和丙酮,回收丙酮后剩余物为更高纯度6-姜酚,其含量用高效液相色谱进行分析检测,6-姜酚含量65%以上,6-姜酚收率90%以上。

[0052] 对比实施例

[0053] 柱层析法对6-姜酚的分离,将30克超临界CO₂萃取得到的6-姜酚含量为12.83%的姜油,用石油醚和乙酸乙酯体积比为1:5的混合溶剂溶解上样,柱规格为96×105cm,填料为300-400目硅胶,用上述相同比例的混合溶剂做流动相进行洗脱,洗脱速度为7ml/min,用薄层层析监测,收集监测得到的6-姜酚洗脱液并合并,真空减压浓缩,回收混合溶剂后得到黄色油状物5.90克,经高效液相色谱检测6-姜酚含量为52.0%,6-姜酚收率经计算为80%。

[0054] 综上所述,本实施例提供的6-姜酚的分离纯化方法通过液液萃取能够快速分离纯化6-姜酚,耗时短,有机溶剂可以回收利用,分离纯化的过程简单,所需设备为常规设备,收率高,易于放大批量生产。本实施例提供的6-姜酚的生产方法,其经提取、分离纯化后,获得的6-姜酚的含量高及收率比传统柱层析法更高,耗时更短,有机溶剂消耗也更小。

[0055] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。