

Nghiên cứu thực nghiệm tinh chế tinh dầu hồi trên tháp chưng luyện chân không gián đoạn

Nguyễn Thị Thảo, Đỗ Xuân Trường*

Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 1/6/2021; ngày chuyển phản biện 4/6/2021; ngày nhận phản biện 2/7/2021; ngày chấp nhận đăng 6/7/2021

Tóm tắt:

Việt Nam là một trong những nước có sản lượng hồi thu hoạch hàng năm lớn nhất thế giới. Tuy nhiên, các sản phẩm từ hồi của chúng ta hiện nay chủ yếu ở dạng quả hồi sấy khô và tinh dầu thô có giá trị kinh tế thấp. Thành phần chính của tinh dầu hồi thô là trans-anethole cần được tinh chế để sản xuất các sản phẩm có giá trị cao hơn. Nghiên cứu này tập trung vào xây dựng hệ thống thực nghiệm để tinh chế tinh dầu hồi bằng tháp chưng luyện gián đoạn loại đệm làm việc ở áp suất chân không. Các sản phẩm thu được trong quá trình tinh chế được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS). Kết quả phân tích được dùng để đánh giá khả năng tách các tạp chất dễ bay hơi trong hỗn hợp tinh dầu hồi thô. Nghiên cứu chỉ ra rằng, nhiệt độ đáy tháp dưới 150°C tương ứng với áp suất chân không dưới 0,1 bar có thể giảm phân hủy nhiệt của tinh dầu. Các cấu tử dễ bay hơi hơn anethole như α -pinene, β -phellandrene, limonene, linalool được tách triệt để trên đỉnh tháp. Sản phẩm tinh dầu hồi tinh chế thu được tại đáy tháp và đạt hàm lượng anethole trên 88% khối lượng (wt.%). Hiệu suất thu hồi tinh dầu là 98,5 và 88,8% tại áp suất đỉnh tương ứng 0,1 và 0,08 bar. Sản phẩm đáy có thể có thành phần anethole cao hơn nếu tăng chiều cao tháp, tăng chỉ số hồi lưu, giảm áp suất, và tăng lượng tạp lấy ra tại đỉnh tháp. Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm là rất hữu ích cho tính toán, thiết kế, chế tạo và vận hành hệ thống tinh chế tinh dầu hồi quy mô công nghiệp.

Từ khóa: anethole, chưng luyện gián đoạn, tháp đệm, tinh dầu hồi.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Tổng diện tích trồng hồi của Việt Nam là gần 50.000 ha, trong đó, đại hồi (*Illicium verum*) là loài cây xanh quanh năm, được trồng chủ yếu ở các tỉnh phía Bắc như Lạng Sơn, Cao Bằng, Quảng Ninh. Tinh dầu hồi chiết xuất đạt 3,0-3,5 wt.% đối với quả hồi tươi và đạt 8-13 wt.% đối với quả hồi khô [1]. Thành phần chính của tinh dầu hồi thô ở Việt Nam là trans-anethole (86,06 wt.%), ngoài ra còn có methyl chavicol (6,65 wt.%), linalool (2,34 wt.%) và một số hợp chất khác với hàm lượng rất nhỏ. Nhưng trên thực tế, tinh dầu thô trên thị trường nước ta hiện nay có hàm lượng anethole chỉ khoảng 82-84 (wt.%), do đặc trưng hồi của từng vùng và công nghệ chưng cất tinh dầu chưa đạt hiệu quả cao, cũng như chưa có công nghệ tinh chế hoàn chỉnh.

Tinh dầu hồi tinh chế (hàm lượng anethole >95 wt.%) là hương liệu quan trọng trong sản xuất rượu thơm Anise. Ngoài ra, tinh dầu hồi còn được dùng làm hương liệu cao cấp, là thành phần quan trọng để sản xuất nước hoa và các hoá mỹ phẩm khác [2, 3]. Tinh dầu hồi thô cần phải được tinh chế nâng cao nồng độ của anethole để có thể đáp ứng yêu cầu khắt khe trong các ngành công nghiệp dược phẩm, hương liệu và mỹ phẩm.

Phương pháp phổ biến nhất để tinh chế tinh dầu hồi là phương pháp chưng luyện ở áp suất chân không. Phương pháp này có thể tách được các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp hơn anethole ra khỏi hỗn hợp ban đầu. Với năng suất tinh chế thấp, phương pháp chưng luyện gián đoạn được ưu tiên sử dụng. Tháp đệm có ưu điểm là

số đĩa lý thuyết trên 1 đơn vị chiều cao lớn, trở lực nhỏ, do vậy sẽ giảm được chiều cao tháp và nhiệt độ sôi của hỗn hợp ở đáy tháp. Hỗn hợp tinh dầu hồi có nhiệt độ sôi khoảng 234°C tại áp suất khí quyển và khoảng 110°C tại 0,1 bar. Do vậy, vận hành tháp ở áp suất chân không sẽ làm giảm nhiệt độ sôi của hỗn hợp, giảm lượng nhiệt cấp vào đáy tháp, đồng thời tránh phản ứng phân hủy bởi nhiệt của tinh dầu.

Đến nay, trên thế giới có một số nghiên cứu về tách tinh dầu hồi bằng phương pháp chưng cuốn theo hơi nước, trích ly siêu tới hạn hoặc trích ly với sự hỗ trợ của sóng siêu âm [4-7]. Chiết xuất bằng CO₂ lỏng thu được lượng tinh dầu nhiều hơn 9,8% so với chưng cất bằng hơi nước. Hàm lượng anethole trong tinh dầu thu được bằng hai phương pháp trên khác nhau không đáng kể và nằm trong khoảng 89-92 wt.% [7]. Đã có một số nghiên cứu về việc tinh chế tinh dầu quýt xanh, sả chanh và cam bằng chưng cất chân không [8-10].

Tóm lại, đã có những nghiên cứu về tách tinh dầu ra khỏi quả hồi bằng phương pháp chưng lôi cuốn theo hơi nước, trích ly siêu tới hạn hay có sự hỗ trợ của sóng siêu âm; nghiên cứu thực nghiệm tinh chế tinh dầu cam, quýt xanh, hay tinh dầu sả chanh. Tuy nhiên, chưa có công bố nào liên quan đến quá trình tinh chế tinh dầu hồi để nâng cao nồng độ anethole. Vì vậy, nhóm tác giả thực hiện nghiên cứu này nhằm cung cấp các thông tin cần thiết cho quá trình tinh chế tinh dầu hồi đạt hiệu quả cao nhất. Nội dung của nghiên cứu này bao gồm: (1) Xây dựng hệ thống thực nghiệm chưng chân không gián đoạn loại đệm; (2) Thực nghiệm tinh chế

*Tác giả liên hệ: Email: truong.doxuan@hust.edu.vn

Experimental study on essential anise star oil purification in vacuum batch distillation

Thi Thao Nguyen, Xuan Truong Do*

School of Chemical Engineering,
Hanoi University of Science and Technology

Received 1 June 2021; accepted 6 July 2021

Abstract:

Vietnam is one of the world's largest annual anise harvest countries. However, products from anise are mainly in the form of dried anise fruit and crude star anise essential oil with low economic value. The main component of the star anise essential oil is trans-anethole which needs to be purified to produce higher-value products. This study focused on building an experimental system for purifying star anise essential oil by a batch distillation column working at vacuum pressure. The products obtained during the purification process were analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Analytical results were used to evaluate the ability to separate volatile impurities in the crude star anise essential oil. Results showed that the bottom temperature of the tower below 150°C, corresponding to a vacuum pressure of less than 0.1 bar, can reduce the thermal decomposition of essential oils. The volatile components, such as α -pinene, β -phellandrene, limonene, and linalool, were thoroughly separated at the top of the tower. The purified star anise essential oil was from the bottom of the distillation and had the anethole composition of over 88% of mass fraction (wt.%). Anethole recovery efficiency was 98.5 and 88.8% at a pressure of 0.1 and 0.08 bar, respectively. The bottom product can have a higher anethole composition if increasing the column height, the reflux ratio, and decreasing the pressure and the quality of impurities removed at the top is increased. The experimental results are helpful for the calculation, design, manufacture, and operation of an industrial-scale essential oil purification system.

Keywords: anethole, batch distillation, packed column, star anise essential oil.

Classification number: 2.4

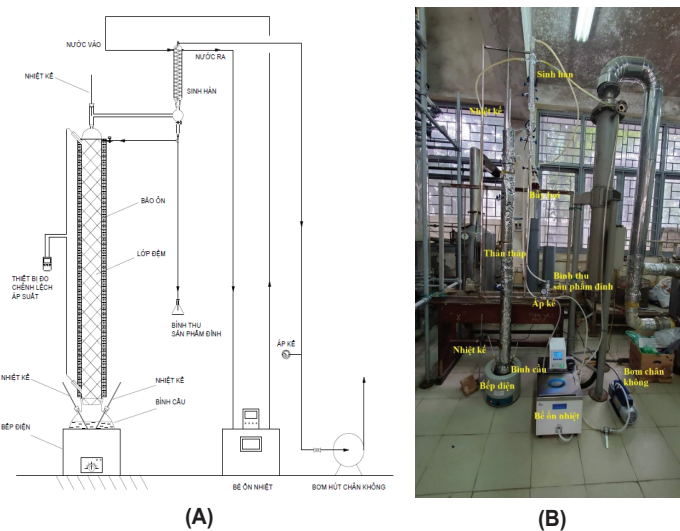
tinh dầu hồi trên tháp chưng chân không gián đoạn loại đệm; (3) Đánh giá thành phần sản phẩm đỉnh và đáy thông qua phương pháp phân tích GC-MS.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Phương pháp thực nghiệm và vận hành tháp chưng luyện gián đoạn

Chưng luyện gián đoạn được sử dụng phổ biến với các hệ có năng suất vừa và nhỏ hoặc để tách hệ nhiều cấu tử khi chỉ cần dùng một tháp. Đây là kỹ thuật tách đã có từ lâu, được sử dụng rộng rãi để phân tách, tinh chế, loại bỏ tạp chất trong công nghiệp hóa chất, thực phẩm và dược phẩm [11]. Ưu điểm chính của phương pháp chưng luyện gián đoạn so với phương pháp chưng luyện liên tục là ở sự đơn giản và đa năng của hệ thống chưng luyện, chỉ với một thiết bị có thể tách thành nhiều hỗn hợp lỏng khác nhau. Thậm chí, ngay cả hỗn hợp nhiều cấu tử cũng có thể tách được bằng chưng luyện gián đoạn chỉ trong một tháp bằng cách lấy sản phẩm ra ở các thời điểm khác nhau. Nhược điểm của phương pháp chưng luyện gián đoạn chính là hỗn hợp lỏng có thời gian lưu tại nhiệt độ cao lâu. Do đó làm tăng khả năng phân hủy nhiệt và suy giảm chất lượng sản phẩm. Ngoài ra, năng lượng tiêu tốn nói chung sẽ lớn hơn và năng suất thấp hơn so với phương pháp chưng luyện liên tục.

Nghiên cứu thực nghiệm tinh chế tinh dầu hồi được thực hiện trên hệ thống tháp chưng luyện gián đoạn chân không loại đệm đặt tại phòng 106, toà nhà C4, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.



Hình 1. Sơ đồ hệ thống thiết bị chưng luyện gián đoạn chân không loại đệm. (A) Sơ đồ nguyên lý; (B) Hình ảnh hệ thống thí nghiệm.

Hệ thống thiết bị chưng luyện chân không gián đoạn loại đệm được mô tả trong hình 1. Hệ thống bao gồm bình chưng thủy tinh 3 cổ dung tích 3 l, trên 2 cổ bé của bình được nút chặt và có cảm nhiệt kế thủy ngân có dải đo 0-300°C đo nhiệt độ tinh dầu trong bình chưng, cổ nhám to còn lại được nối với thân tháp. Thân tháp gồm 1 ống thủy tinh có chiều dài 1000 mm và đường kính 35 mm.

Bên trong thân tháp có chứa đệm kim loại vòng Raschig kích thước $10 \times 10 \times 0,5$ mm được đồ lộn xộn. Đệm bên trong tháp được đỡ bởi lưới đỡ đệm có tác dụng phân bố lại đệm và phân bố hơi đi lên đoạn luyện. Phía trên đoạn luyện được cắm một nhiệt kế thủy ngân có dải đo $0-300^\circ\text{C}$ để đo nhiệt độ hơi lên trên đỉnh. Hơi lên đỉnh tháp được ngưng tụ bởi hệ thống sinh hàn 3 lớp với nước lạnh được bơm từ bể ổn nhiệt. Bơm hút chân không được kết nối với đỉnh tháp. Áp suất chân không được đo bằng đồng hồ đo áp suất. Chênh lệch áp suất giữa đỉnh và đáy tháp được đo bằng thiết bị đo chênh lệch áp suất. Đối với hệ thống thí nghiệm trên, chênh lệch áp không đáng kể và hầu như không đổi. Giá trị đo chênh lệch áp suất giữa đỉnh và đáy tháp là 30 Pa. Các thông số của thiết bị chính trong hệ thống thực nghiệm được liệt kê ở bảng 1.

Ban đầu, 0,5 kg hỗn hợp tinh dầu hồi thô được rót vào bình chưng. Tiếp đó, bếp điện được bật để gia nhiệt cho hỗn hợp tinh dầu trong bình chưng. Điều chỉnh bếp điện gia nhiệt từ từ cho tới khi tinh dầu sôi đều. Trong quá trình thí nghiệm, tránh cấp nhiệt lượng quá lớn vì có thể dẫn đến quá nhiệt và mất ổn định của hệ thống. Khi tinh dầu trong đáy tháp sôi, hơi đi lên thực hiện quá trình phân tách. Hơi tiếp tục lên đỉnh tháp và được ngưng tụ hoàn toàn bằng nước lạnh trong sinh hàn 3 lớp. Hỗn hợp lỏng ngưng một phần được hồi lưu trở lại tháp, phần còn lại được chứa trong bình thu sản phẩm. Tỷ lệ giữa lượng lỏng hồi lưu và lượng sản phẩm đỉnh có thể được điều chỉnh bằng các van trong bộ điều chỉnh chỉ số hồi lưu trên đỉnh tháp.

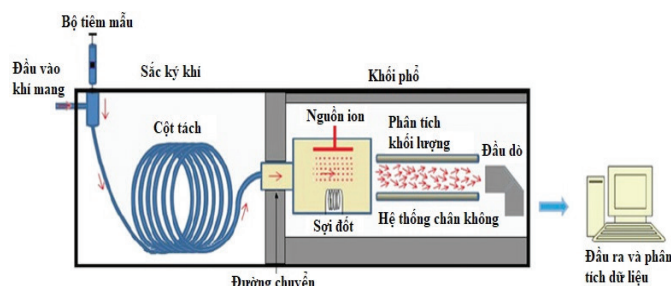
Bảng 1. Các thông số kỹ thuật của các thiết bị chính trong hệ thống thí nghiệm.

STT	Thiết bị chính	Thông số kỹ thuật
1	Bơm chân không	+ Công suất động cơ: 180 W + Năng suất hút khí lớn nhất: 90 l/phút + Giới hạn áp suất chân không: 2 Pa + Điện áp: 220 V/50 Hz
2	Bếp điện	+ Nhiệt độ tối đa: 380°C + Công suất nhiệt tối đa: 600 W
3	Đồng hồ đo chênh lệch áp suất	+ Dải áp suất: -1000 +1000 Pa + Độ chính xác: $\pm 0,5\%$ (± 2 Pa)
4	Nhiệt kế	+ Dải nhiệt độ: $0-300^\circ\text{C}$ + Độ chia nhỏ nhất: 2°C
5	Bình chưng	+ Thể tích: 3000 ml
6	Bể ổn nhiệt và bơm tuần hoàn nước lạnh	+ Khoảng nhiệt độ: $RT+5-40^\circ\text{C}$ + Độ chính xác: $\pm 0,1^\circ\text{C}$ + Thể tích bể ổn nhiệt: 14,5 l + Năng suất bơm nước lạnh: 4 l/phút + Công suất gia nhiệt: 1000 W
7	Tháp chưng	+ Đường kính (D): 35 mm + Chiều cao (H): 1000 mm
8	Đệm inox (vòng Raschig)	+ Kích thước: $10 \times 10 \times 0,5$ mm + Bề mặt riêng: $500 (\text{m}^2/\text{m}^3)$ + Thể tích tự do: $0,88 (\text{m}^3/\text{m}^3)$ + Khối lượng riêng: $950 (\text{kg}/\text{m}^3)$

Hỗn hợp nguyên liệu là hệ tinh dầu có khả năng phân huỷ bởi nhiệt độ, do vậy tháp cần làm việc ở áp suất chân không càng thấp càng tốt. Độ chân không càng lớn thì nhiệt độ sôi của hỗn hợp càng nhỏ, nên có thể hạn chế hiện tượng phân huỷ nhiệt của sản phẩm. Ngoài ra, tháp loại đệm được sử dụng để giảm tổn thất áp suất của tháp. Nghiên cứu thực nghiệm này sử dụng đệm kim loại vòng Raschig kích thước $10 \times 10 \times 0,5$ mm.

Phương pháp phân tích thành phần tinh dầu hồi

Thành phần các chất trong mẫu tinh dầu hồi nguyên liệu, sản phẩm đỉnh, và sản phẩm đáy được xác định bằng phương pháp phân tích GC-MS [12]. Hình 2 mô tả nguyên lý của hệ thống GC-MS. Thông qua phân tích GC-MS, các hợp chất khác nhau được xác định, bao gồm trans-anethole, α -pinene, β -phellandrene, limonene, linalool, methyl chavicol, anisaldehyde, caryophyllene, β -bergamoten, o-cymene. Các mẫu tinh dầu được đo tại Phòng thí nghiệm hoá phân tích, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.



Hình 2. Sơ đồ hệ thống GC-MS [13].

Nguyên liệu tinh dầu hồi thô

Tinh dầu hồi thô chứa nhiều cấu tử với thành phần chủ yếu là anethole, pinene, limonene, linalool, methyl chavicol. Trong nghiên cứu này, tinh dầu hồi thô được sản xuất từ quả hồi trồng ở Lạng Sơn, Việt Nam. Bảng 2 thể hiện thành phần tinh dầu thô được sử dụng làm nguyên liệu cho tháp tinh chế trong nghiên cứu này. Nhiệt độ sôi của các cấu tử được dùng để dự đoán khả năng tách các chất trong hỗn hợp tinh dầu thô.

Bảng 2. Thành phần tinh dầu hồi thô sử dụng trong thực nghiệm (wt.%).

Cấu tử	Hàm lượng (wt.%)	Nhiệt độ sôi ở áp suất khí quyển ($^\circ\text{C}$)
α -pinene	2,42	156,0
β -phellandrene	0,87	174,0
limonene	2,41	177,6
linalool	2,14	198,0
methyl chavicol	5,03	216,0
anisaldehyde	1,02	249,0
anethole	83,34	234,0
caryophyllene	1,07	253,2
β -bergamoten	0,58	260,0
1-(3-methyl-2-butenoxy)-4-(1-propenyl)benzene	0,76	310,2
Các chất khác	0,36	-
Tổng	100,0	

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Nghiên cứu thực nghiệm tinh chế tinh dầu hồi được thực hiện trên hệ thống tháp chưng với năng suất 0,5 kg/mẻ. Quá trình chưng được thực hiện ở các điều kiện áp suất chân không khác nhau, chế độ hồi lưu hoàn toàn và hồi lưu một phần $R=3$, trong khoảng thời gian từ 4,2-4,5 giờ (bảng 3).

Bảng 3. Các điều kiện vận hành tháp.

Các điều kiện vận hành	TN1	TN2	TN3	TN4
Thời gian chưng (giờ)	4,2	4,5	4,5	4,5
Tỷ số hồi lưu	Hoàn toàn	3	3	3
Lượng nguyên liệu (kg)	0,5	0,5	0,5	0,5

Bảng 4 thể hiện sự thay đổi nhiệt độ tại đỉnh tháp và đáy tháp theo thời gian tại chế độ hồi lưu hoàn toàn và áp suất chân không 0,08 bar. Nhiệt độ đáy tháp thay đổi từ 22-144°C, trong khi nhiệt độ đỉnh tháp thay đổi từ 22-92°C. Trong khoảng thời gian ban đầu từ 0-1,5 giờ, chưa có hơi hoặc hơi lên đỉnh tháp rất ít và lượng lỏng ngưng tụ không ổn định. Trạng thái ổn định của tháp tương ứng với nhiệt độ đỉnh và đáy không đổi được duy trì trong 2,7 giờ tiếp theo. Ở trạng thái ổn định, nhiệt độ trung bình đỉnh tháp là 90°C, và nhiệt độ trung bình đáy tháp là 140°C. Nhiệt độ đáy tương đối thấp có thể hạn chế hỗn hợp tinh dầu bị phân hủy nhiệt.

Bảng 4. Nhiệt độ đáy và đỉnh trong trường hợp hồi lưu hoàn toàn (TN1).

Thời gian (giờ)	Áp suất đỉnh (bar)	Nhiệt độ đáy (°C)	Nhiệt độ đỉnh (°C)	Ghi chú
0	0,08	22	22	Bắt đầu chưng
0,3	0,08	110	22	Tính dầu đáy bắt đầu sôi, chưa có hơi lên trên đỉnh
0,6	0,08	130	24	Chưa có hơi lên trên đỉnh
0,9	0,08	130	28	Có ít lỏng ngưng tụ
1,2	0,08	136	34	Có ít lỏng ngưng tụ
1,5	0,08	134	36	Có ít lỏng ngưng tụ
1,8	0,08	138	89	Có nhiều lỏng ngưng tụ
2,1	0,08	138	89	Có nhiều lỏng ngưng tụ
2,4	0,08	140	90	Có nhiều lỏng ngưng tụ
2,7	0,08	140	90	Có nhiều lỏng ngưng tụ
3	0,08	138	90	Có nhiều lỏng ngưng tụ
3,3	0,08	140	90	Có nhiều lỏng ngưng tụ
3,6	0,08	142	90	Có nhiều lỏng ngưng tụ
3,9	0,08	144	92	Có nhiều lỏng ngưng tụ
4,2	0,08	140	90	Có nhiều lỏng ngưng tụ
Trung bình*	0,08	140	90	

*: nhiệt độ trung bình trong khoảng thời gian ổn định.

Kết quả thực nghiệm tại các điều kiện áp suất chân không khác nhau được liệt kê trong bảng 5. Trường hợp áp suất đỉnh từ 0,2 bar, nhiệt độ đáy tháp rất cao lên tới 178°C. Nhiệt độ trung bình đáy và đỉnh tháp trong khoảng thời gian sản phẩm đỉnh ổn định lần lượt là 168,8 và 144°C. Nhiệt độ hỗn hợp tinh dầu ở đáy cao kết hợp với thời gian chưng cất dài dẫn đến tinh dầu bị phân hủy bởi nhiệt nhiều.

Khi áp suất đỉnh duy trì ổn định tại 0,1 bar, nhiệt độ hỗn hợp tinh dầu ở đáy tháp thay đổi từ 18-150°C, nhiệt độ đỉnh thay đổi từ 18-128°C. Tổng thời gian chưng là 4,5 giờ. Thời gian kể từ lúc bắt đầu lấy sản phẩm đỉnh là 4 giờ. Thời gian để hơi lên trên đỉnh mất 0,5 giờ. Trong khoảng thời gian lấy sản phẩm đỉnh ổn định, nhiệt

độ đáy dao động nhẹ trong khoảng 150-152°C. Nhiệt độ trung bình ở đáy tháp và đỉnh tháp trong khoảng thời gian này lần lượt là 150,7 và 120,7°C, nhiệt độ đáy này tương đối thấp, giúp giảm hiện tượng hỗn hợp tinh dầu đáy tháp bị phân hủy bởi nhiệt.

Tại áp suất 0,08 bar, nhiệt độ hỗn hợp tinh dầu ở đáy tháp thay đổi từ 20-144°C, nhiệt độ đỉnh tháp thay đổi từ 20-124°C. Tổng thời gian chưng là 4,5 giờ, thời gian có lỏng ngưng tụ là 1,5 giờ. 3 giờ tiếp theo, có sản phẩm đỉnh ngưng tụ. Trong khoảng thời gian lấy sản phẩm đỉnh ổn định, nhiệt độ đáy dao động trong khoảng 130-144°C, nhiệt độ trung bình đáy và đỉnh tháp là 136 và 116,4°C.

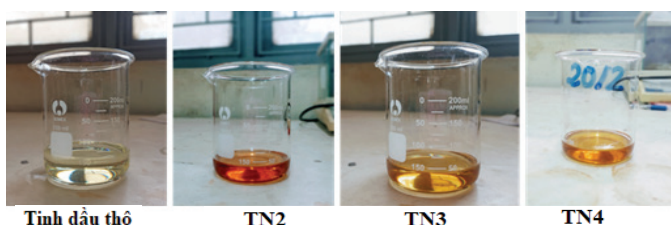
Bảng 5. Nhiệt độ đỉnh và đáy tháp trong trường hợp chỉ số hồi lưu R=3.

TN2				TN3				TN4			
Thời gian (giờ)	Áp suất đỉnh (bar)	Đáy (°C)	Đỉnh (°C)	Thời gian (giờ)	Áp suất đỉnh (bar)	Đáy (°C)	Đỉnh (°C)	Thời gian (giờ)	Áp suất đỉnh (bar)	Đáy (°C)	Đỉnh (°C)
0	0,2	18	18	0	0,1	18	18	0	0,08	20	20
0,5	0,2	120	96	0,5	0,1	130	96	0,75	0,08	72	34
1	0,2	130	100	1	0,1	140	100	1	0,08	86	40
1,5	0,2	134	106	1,5	0,1	146	106	1,25	0,08	102	44
2	0,2	140	108	2	0,1	150	110	1,5	0,08	120	98
2,5	0,2	158	120	2,5	0,1	152	112	1,75	0,08	130	110
3	0,2	162	134	3	0,1	152	120	2	0,08	130	110
3,5	0,2	170	144	3,5	0,1	150	126	2,5	0,08	132	112
4	0,2	176	158	4	0,1	150	128	2,75	0,08	132	114
4,5	0,2	178	164	4,5	0,1	150	128	2,8	0,08	134	114
-	-	-	-	-	-	-	-	3	0,08	136	118
-	-	-	-	-	-	-	-	3,3	0,08	138	120
-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	0,08	140	120
-	-	-	-	-	-	-	-	3,75	0,08	144	122
-	-	-	-	-	-	-	-	4,5	0,08	144	124
Trung bình*		168,8	144			150,7	120,7			136	116,4

*: nhiệt độ trung bình trong khoảng thời gian ổn định.

Tóm lại, quá trình tinh chế tinh dầu hồi tại áp suất đỉnh $\leq 0,1$ bar, nhiệt độ hỗn hợp tinh dầu đáy tháp tương đối thấp, giúp giảm phân hủy nhiệt tinh dầu. Tại áp suất đỉnh 0,08 bar, thời gian bắt đầu có lỏng ngưng tụ lâu hơn. Do vậy, để đảm bảo tinh dầu không bị đun nóng quá lâu gây phân hủy nhiệt, thời gian chưng phải không quá dài. Khi thực hiện chưng ở áp suất chân không cao, cần cân đối thời gian chưng để đảm bảo chất lượng sản phẩm tinh dầu hồi tinh chế.

Hình 3 cho thấy hình ảnh mẫu tinh dầu hồi nguyên liệu và các mẫu sản phẩm đáy thu được qua các thực nghiệm. Qua màu sắc của các mẫu, ta thấy mẫu tinh dầu nguyên liệu có màu vàng rất nhạt, ở TN2 vàng rất đậm (gần như chuyển sang màu đỏ), TN3 và TN4 có màu vàng đậm hơn một chút. Như vậy, bằng phương pháp so màu các mẫu, có thể đánh giá định tính được mẫu sản phẩm đáy ở TN2 bị phân hủy nhiệt nhiều do nhiệt độ đáy tháp rất cao và thời gian chưng lâu.



Hình 3. Ảnh mẫu tinh dầu thô và các mẫu sản phẩm đáy thu được ở các thí nghiệm.

Bảng 6 trình bày kết quả thành phần các mẫu tinh dầu nguyên liệu, sản phẩm đỉnh, sản phẩm đáy (được phân tích định lượng bằng phương pháp GC-MS) và hiệu suất thu hồi. Điều kiện vận hành bao gồm lượng nguyên liệu đầu 0,5 kg, chỉ số hồi lưu R=3, và tại 2 áp suất khác nhau 0,1 và 0,08 bar.

Tại áp suất đỉnh 0,1 bar, sau 4,5 giờ chưng, lượng sản phẩm đỉnh (tạp) và đáy (sản phẩm tinh chế) thu được lần lượt là 0,4625 và 0,0375 kg. Sản phẩm đáy thu được chứa hàm lượng cấu tử anethole là 88,76 wt.%, ngoài ra chứa các cấu tử khác như methyl chavicol 3,78 wt.%, linalool 1,65 wt.%, anisaldehyde 1,22 wt.%, β -bergamoten 1,16 wt.%, 1-(3-methyl-2-butenyloxy)-4-(1-propenyl) benzene 1,62 wt.%, và 1,81 wt.% các chất khác. Tạp chất thu được ở đỉnh thấp chứa hàm lượng cấu tử anethole 14,83 wt.%, methyl chavicol 43,35 wt.%, linalool 7,00 wt.%, và nhiều chất khác không có trong hỗn hợp tinh dầu nguyên liệu 28,34 wt.%. Các hợp chất *o*-cymene và terpinen-4-ol không có trong tinh dầu nguyên liệu nhưng lại xuất hiện trong sản phẩm sau quá trình chưng cất, đặc biệt trên sản phẩm đỉnh. Điều này có thể do ảnh hưởng của nhiệt độ dẫn tới các phản ứng phức tạp trong tinh dầu và các phản ứng biến đổi giữa các đồng phân.

Bảng 6. Thành phần các chất trong sản phẩm đỉnh, đáy sau tinh chế (wt.%).

Cấu tử	Tinh dầu thô	TN3: P=0,1 bar		TN4: P=0,08 bar	
	Nguyên liệu	Đáy	Đỉnh	Đáy	Đỉnh
α -pinene	2,42	-	0,84	-	5,26
β -phellandrene	0,87	-	-	-	0,71
<i>o</i> -cymene	-	-	0,83	-	2,64
limonene	2,41	-	2,30	0,21	18,57
linalool	2,14	1,65	7,00	-	30,50
terpinen-4-ol	-	-	1,09	0,09	3,16
methyl chavicol	5,03	3,78	43,35	2,69	13,71
anisaldehyde	1,02	1,22	0,83	2,87	1,53
anethole	83,34	88,76	14,83	88,08	15,9
caryophyllene	1,07	-	0,09	1,42	-
β -bergamoten	0,58	1,16	0,50	1,55	-
1-(3-methyl-2-butenyloxy)-4-(1-propenyl)benzene	0,76	1,62	-	1,61	-
Các chất khác	0,36	1,81	28,34	1,48	-
Tổng	100	100	100	100	
Lượng sản phẩm thu được					
Lượng sản phẩm đáy (kg)		0,4625		0,42	
Lượng sản phẩm đỉnh (kg)		0,0375		0,08	
Lượng anethole trong sản phẩm đáy (kg)		0,4105		0,3699	
Lượng anethole trong tinh dầu thô (kg)		0,4167		0,4167	
Hiệu suất thu hồi anethole trong đáy (%)		98,5		88,8	

*Hiệu suất thu hồi anethole trong đáy (%) = $100 \times (\text{lượng anethole trong sản phẩm đáy}) / (\text{lượng anethole trong tinh dầu thô})$.

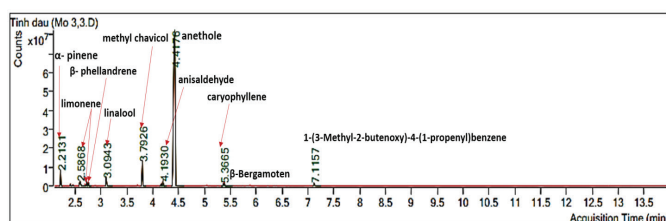
Khi áp suất đỉnh duy trì ổn định ở 0,08 bar, sau 4,0 giờ chưng thu được 0,42 kg sản phẩm đáy và 0,08 kg tạp chất đỉnh. Sản phẩm đáy thu được chứa hàm lượng cấu tử anethole là 88,08 wt.%, ngoài ra các cấu tử như limonene 0,21 wt.%, terpinen-4-ol 0,09 wt.%, methyl chavicol 2,69 wt.%, anisaldehyde 2,87 wt.%, caryophyllene 1,42 wt.%, β -bergamoten 1,55 wt.%, 1-(3-methyl-2-butenyloxy)-4-(1-propenyl) benzene 1,61 wt.%, và 1,48 wt.% các chất khác. Tạp chất thu được ở đỉnh thấp cho thấy các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp và trung bình như limonene (18,57 wt.%), linalool (30,50 wt.%) và methyl chavicol (13,71 wt.%) được tách ra với hàm lượng tương đối lớn. Kết quả này cho thấy trong sản phẩm đáy hầu như không còn hiện diện của cấu tử có nhiệt độ sôi thấp như limonene, α -pinene, β -phellandrene; các chất có nhiệt độ sôi trung bình như linalool, methyl chavicol, terpinen-4-ol có hàm lượng tương đối thấp.

Quá trình tinh chế ở áp suất 0,1 bar, lượng sản phẩm đáy và đỉnh thu được lần lượt là 0,4625 và 0,0375 kg. Hiệu suất thu hồi anethole trong sản phẩm đáy là 98,5%. Tại áp suất 0,08 bar, lượng sản phẩm đáy và đỉnh thu được lần lượt là 0,42 và 0,08 kg. Hiệu suất thu hồi anethole trong sản phẩm đáy là 88,8%. Trường hợp tinh chế ở áp suất đỉnh 0,08 bar thời gian bắt đầu có sản phẩm đỉnh mất tới 1,5 giờ cho hiệu suất thu hồi anethole thấp hơn trường hợp áp suất đỉnh 0,1 bar. Có thể kéo dài thời gian chưng để tăng hiệu suất thu hồi anethole trong trường hợp này, tuy nhiên thời gian chưng quá lâu kết hợp với nhiệt độ đáy cao, sẽ gây hiện tượng phân hủy nhiệt nhiều, làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm tinh dầu.

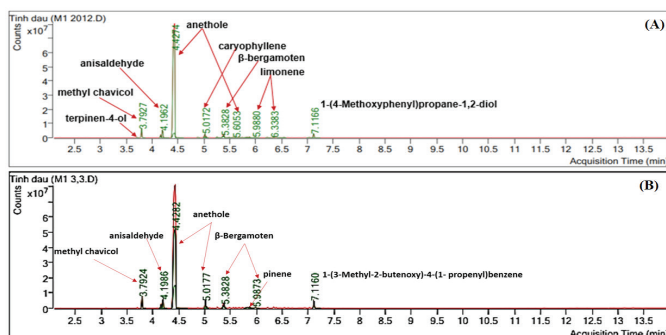
Sử dụng sắc ký đồ phân tích các mẫu tinh dầu nguyên liệu, sản phẩm đáy, sản phẩm đỉnh (hình 4-6) kết hợp với thông tin từ hệ thống dữ liệu tương ứng, xác định được thành phần các chất có chứa trong mẫu tinh dầu và % hàm lượng các chất tương ứng thông qua chuẩn hoá diện tích các đỉnh. Sản phẩm tinh dầu tại đáy trong TN2 bị biến đổi màu rất đậm, do đó về mặt định tính tinh dầu không đáp ứng được chất lượng. Sản phẩm tinh dầu trong TN2 không được phân tích GC-MS để xác định thành phần. Cấu tử chính anethole trong mẫu tinh dầu thô và sản phẩm đỉnh được thể hiện tại đỉnh lớn nhất và lân cận đỉnh đó. Các cấu tử khác như limonene, linalool, methyl chavicol, α -pinene trong các mẫu được chỉ rõ trên sắc ký đồ.

Quá trình tinh chế tinh dầu hồi bằng tháp chưng gián đoạn loại đệm ở áp suất 0,1-0,08 bar, chỉ số hồi lưu R=3 nhiệt độ hỗn hợp tinh dầu đáy thấp tương đối thấp, có thể hạn chế được hiện tượng tinh dầu bị phân hủy nhiệt. Bằng phương pháp GC-MS xác định được định lượng các chất trong sản phẩm tinh dầu tinh chế, trong đó hàm lượng cấu tử chính anethole đạt trên 88 wt.%.

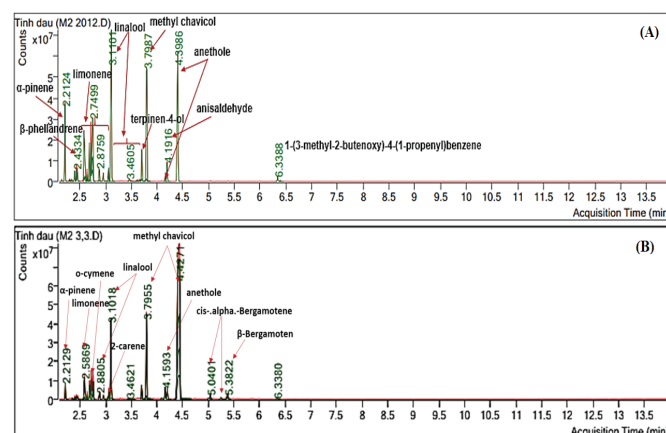
Tuy nhiên, qua phân tích GC-MS mẫu sản phẩm đáy và sản phẩm đỉnh cho thấy một số chất bị biến đổi trong quá trình tinh chế. Sản phẩm đỉnh chứa các chất như isomaltol; cyclopropene, 3-methyl-3-vinyl-; 1-(4-methoxyphenyl)propane-1,2-diol; 1,5-dimethyl-1-vinyl-4-hexenyl butyrate; 1,2,4,5-tetramethyl-3-neopentyl benzene. Đây là các chất được tạo thành do có sự phân hủy nhiệt và trùng hợp các monomer bị phân hủy. Nguyên nhân chủ yếu là do nhiệt độ hỗn hợp tinh dầu ở đáy còn cao, kèm theo thời gian chưng dài. Sự phân hủy nhiệt và trùng hợp các monomer này làm giảm hiệu suất thu hồi anethole trong sản phẩm đáy. Sự phân hủy nhiệt này rất khó để hoàn toàn không xảy ra, tuy nhiên, để giảm thiểu hiện tượng phân hủy nhiệt có thể điều chỉnh lượng



Hình 4. Sắc ký đồ phân tích mẫu nguyên liệu tinh dầu thô bằng GC-MS.



Hình 5. Sắc ký đồ phân tích mẫu sản phẩm đáy bằng GC-MS trường hợp tinh chế tại áp suất đỉnh (A) - 0,1 bar (TN3) và (B) - 0,08 bar (TN4).



Hình 6. Sắc ký đồ phân tích mẫu sản phẩm đỉnh bằng GC-MS trường hợp tinh chế tại áp suất đỉnh (A) 0,1 bar (TN3) và (B) 0,08 bar (TN4).

hiệt cấp vào đáy tháp và giảm bớt thời gian chưng.

Sau quá trình tinh chế, sản phẩm đỉnh thu được có hàm lượng anethole là 14,83 wt.% (trường hợp áp suất đỉnh 0,1 bar) và 15,9 wt.% (trường hợp 0,08 bar). Giá trị trên còn khá cao đối với phần tạp. Tuy nhiên, lượng sản phẩm đỉnh thu được ít nên có thể gom khoảng 12-13 mẻ sản phẩm đỉnh để tiếp tục tinh chế nhằm tăng hiệu suất thu hồi anethole.

Kết luận

Nghiên cứu đã tiến hành ở chế độ hồi lưu hoàn toàn và chế độ lấy sản phẩm, tại một số áp suất khác nhau, cho lượng sản phẩm đỉnh khác nhau. Kết quả thực nghiệm đã chỉ ra tại các áp suất đỉnh lớn hơn hoặc bằng 0,2 bar thì nhiệt độ hỗn hợp đáy tháp trong quá trình chưng lớn, xảy ra hiện tượng tinh dầu bị phân hủy bởi nhiệt. Trong trường hợp áp suất đỉnh nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 bar, đáy chưng làm

việc với chỉ số hồi lưu $R=3$, sản phẩm tinh dầu hồi tinh chế đạt hàm lượng anethole trên 88 wt.%. Hiệu suất thu hồi đạt 88,8% với trường hợp áp suất đỉnh 0,08 bar và 98,5% với trường hợp áp suất đỉnh 0,1 bar.

Trong quá trình nghiên cứu còn nhiều hạn chế như hệ thống thiết bị chưa chịu được áp suất chân không triệt để, dẫn đến nhiệt độ hỗn hợp tinh dầu đáy tháp chưng còn cao, ít nhiều vẫn gây nên hiện tượng phân hủy nhiệt. Đề nghiên cứu được hoàn chỉnh và đầy đủ nhất thì hướng đi tiếp theo của đề tài sẽ khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tinh chế như nguyên liệu, chỉ số hồi lưu, nhiệt lượng cấp vào đáy tháp, các loại đệm khác nhau. Nghiên cứu tiếp theo có thể kết hợp thực nghiệm và sử dụng phần mềm mô phỏng để mô hình hoá lại quá trình chưng luyện gián đoạn tinh chế tinh dầu hồi để có thể tính toán tối ưu và chuyển quy mô tháp tinh chế tinh dầu hồi. Từ đó, có thể thiết kế, chế tạo hệ thống tinh chế tinh dầu hồi quy mô công nghiệp có ứng dụng thực tế hơn để đưa sản phẩm tinh dầu hồi đạt chất lượng cao phục vụ các ngành dược phẩm, hương liệu, mỹ phẩm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, trong đề tài mã số T2020-PC-052. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lưu Đàm Cư, Trương Anh Thư (2005), *Thành phần hóa học của tinh dầu hồi Lạng Sơn*, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- [2] M.K. Ibrahim, Z.A. Mattar, H.H. Abdel-Khalek, Y.M. Azzam (2017), "Evaluation of antibacterial efficacy of anise wastes against some multidrug resistant bacterial isolates", *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **10**(1), pp.34-43.
- [3] Q. Liu, M. Zhang, B. Bhandari, J. Xu, C. Yang (2020), "Effects of nanoemulsion-based active coatings with composite mixture of star anise essential oil, polylysine, and nisin on the quality and shelf life of ready-to-eat Yao meat products", *Food Control*, **107**, DOI: 10.1016/j.foodcont.2019.106771.
- [4] G.D. Porta, R. Taddeo, E. D'Urso, E. Reverchon (1998), "Isolation of clove bud and star anise essential oil by supercritical CO_2 extraction", *LWT - Food Science and Technology*, **31**(5), pp.454-460.
- [5] V.D. Jeliazkov, T. Astatkie, B. O'Brocki, E. Jeliazkova (2013), "Essential oil composition and yield of anise from different distillation times", *HortScience*, **48**(11), pp.1393-1396.
- [6] H. Ohira, N. Torii, T.M. Aida, M. Watanabe, R.L. Smith (2009), "Rapid separation of shikimic acid from Chinese star anise (*Illicium verum* Hook. f.) with hot water extraction", *Separation and Purification Technology*, **69**(1), pp.102-108.
- [7] D.Q. Tuan, S.G. Ilangantileket (1997), "Liquid CO_2 extraction of essential oil from star anise fruits (*Illicium verum* H.)", *Journal of Food Engineering*, **31**(1), pp.47-57.
- [8] J. Arias, D. Casas-Orozco, A. Cáceres-León, J. Martínez, E. Stashenko, A-L. Villa (2020), "Dynamic modeling and experimental validation of essential oils fractionation: application for the production of phenylpropanoids", *Computers & Chemical Engineering*, **135**, DOI: 10.1016/j.compchemeng.2020.106738.
- [9] S.C. Beneti, E. Rosset, M.L. Corazza, C.D. Frizzo, M.D. Luccio, J.V. Oliveira (2011), "Fractionation of citronella (*Cymbopogon winterianus*) essential oil and concentrated orange oil phase by batch vacuum distillation", *Journal of Food Engineering*, **102**(4), pp.348-354.
- [10] W.P. Silvestre, F. Agostini, L.A.R. Muniz, G.F. Pauletti (2016), "Fractionating of green mandarin (*Citrus deliciosa* Tenore) essential oil by vacuum fractional distillation", *Journal of Food Engineering*, **178**, pp.90-94.
- [11] M. Mujtaba (2004), *Batch Distillation Design and Operation*, Imperial College Press, 416pp.
- [12] H. Ullah, B. Honermeier (2013), "Fruit yield, essential oil concentration and composition of three anise cultivars (*Pimpinella anisum* L.) in relation to sowing date, sowing rate and locations", *Industrial Crops and Products*, **42**, pp.489-499.
- [13] A.H. Emwas, Z.A.A. Talla, Y. Yang, N. Kharbatia (2015), "Gas chromatography-mass spectrometry of biofluids and extracts", *Methods in Molecular Biology (Clifton, N.J.)*, **1277**, pp.91-112.