
УДК 66.061.34 + 621.928.18

ЦИКЛОННЫЙ СЕПАРАТОР МАЛОГО ОБЪЕМА ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

**¹К. Б. Устинович*, ¹Д. И. Прокопчук, ¹О. И. Покровский,
^{1,2}О. О. Паренаго, ^{1, 2}В. В. Лунин**

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия

*kustinovich@supercritical.ru

Поступила в редакцию 11.05.2018 г.

Разработан дизайн циклонного сепаратора малого объема для сверхкритической флюидной экстракции со сменными резервуарами для улавливания экстракта. Предложен способ изготовления такого сепаратора методом 3D-печати из легкодоступного полимерного материала. Показано, что сепаратор малого объема позволяет достигать большей полноты улавливания экстрактов по сравнению со стандартным для сверхкритической флюидной экстракции циклонным сепаратором большого объема.

Ключевые слова: циклонный сепаратор, сверхкритическая флюидная экстракция, улавливание экстракта.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее существенное техническое преимущество метода сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) перед жидкостной экстракцией (ЖЭ) заключается в самопроизвольном испарении растворителя из экстракта при сбросе давления. В ЖЭ по окончании процесса продукт находится не в чистом виде, а в виде раствора в экстрагенте. Последующее выделение экстракта из раствора, как правило, бывает трудоемким и энергозатратным. В случае СФЭ растворитель (чаще всего диоксид углерода) при сбросе давления автоматически переходит в газовую fazу и улетучивается, оставляя продукт свободным от растворителя. Для ряда приложений эта особенность является ключевым фактором, определяющим привлекательность использования СФЭ.

Автоматическое испарение растворителя, устранив одну техническую проблему, создает другую: обеспечение улавливания экстракта в сборнике. После выхода из экстракционного сосуда раствор экстракта во флюиде попадает в сборник фракций, в котором происходит испарение CO₂ и его отделение от экстракта. При испарении флюида его объем многократно возрастает; так, при расширении CO₂ с 50 МПа при 40 °C до 0,1 МПа при 10 °C его мольный объем увеличивается с 0,04 до 23,4 л/моль [1]. При таком значительном расширении CO₂ приобретает очень высокую линейную скорость. Стандартный резервуар простой формы в таких условиях не может выполнить функцию приемника, экстракт будет унесен из сепаратора потоком газа в виде аэрозоля. Необходимо использовать тот или иной способ сепарации и улавливания экстракта из газообразного потока. В случае

аналитической СФЭ при извлечении малых количеств вещества с целью последующего химического анализа чаще всего применяют методы адсорбции на твердый сорбент либо абсорбции жидким растворителем [2]. При необходимости получения экстракта в чистом виде, например, для взвешивания или для дальнейшего прикладного использования, эти подходы неприменимы. В таком случае обычно используются циклонные сепараторы, позволяющие разделить поток аэрозоля на газ и конденсированные продукты и уловить последние [3, 4]. Обычно в СФЭ принято использовать циклонные сепараторы большого объема, сравнимого с объемом экстракционных сосудов. Это связано с двумя факторами. Во-первых, большая площадь поверхности контакта аэрозольного потока со стенками сепаратора способствует повышению степени улавливания экстракта. Во-вторых, при сборе экстракта в СФЭ при расширении сверхкритического CO₂ необходимо учитывать возможность образования твердой фазы («сухого льда»). При некоторых исходных параметрах состояния в результате дросселирования CO₂ через регулятор давления может формироваться двухфазная система газ — твердое тело. Образующаяся в таких условиях из хлопьев сухого льда снегообразная субстанция занимает большой объем. Если сепаратор будет иметь недостаточный объем, то возникнет риск блокировки тракта, а также неэффективного улавливания экстракта в сепараторе.

Главным недостатком циклонных сепараторов большого объема в СФЭ является сложность количественного извлечения накопленных в них экстрактов после проведения опытов. При работе с сырьем, содержащим малое количество экстрактивных веществ, либо при проведении точных исследований кинетики экстракции, количества продукта, которые необходимо извлечь из сепаратора, очень невелики. Поскольку они распределены по всей площади поверхности сепаратора большого объема, трудно добиться их полного извлечения, что делает проведение количественных измерений практически неосуществимым. В настоящей работе мы предлагаем альтернативный дизайн циклонного сепаратора, который позволяет в большой мере устранить указанный недостаток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание сепаратора

Для устранения указанной проблемы сепаратор должен иметь как можно меньшую площадь поверхности, на которой может оставаться экстракт при сепарации. Также желательно обеспечивать как можно более простое извлечение экстракта из него. В сепараторе предложенного нами дизайна эта задача решается путем уменьшения объема и использования съемных приемных резервуаров.

Схема расположения основных элементов сепаратора представлена на рис. 1 a . Поток аэрозоля после регулятора давления поступает в корпус сепаратора по боковой стальной трубке. Внутри сепаратора поток закручивается по спирали, при этом экстракт оседает на стенках корпуса, а газ устремляется вверх и улетучивается через выходное отверстие в крышке. Для предотвращения блокировки потока и скачков давления выходное отверстие имеет достаточно большой диаметр (20 мм). Во избежание уноса капель или частиц экстракта с потоком выходящего газа выходной порт оснащается съемным брызгоотделителем жалюзийного типа (рис. 1 b). В нижний порт в стандартном варианте вкручиваются виали объемом 30 или 60 мл либо иной сосуд с резьбой 24-415-GPI. Большая часть экстракта самотеком стекает в виалу. Для обеспечения удобного доступа к внутренним объемам изделий сепаратор и брызгоотделитель сделаны легкоразборными (в цанговом и резьбо-

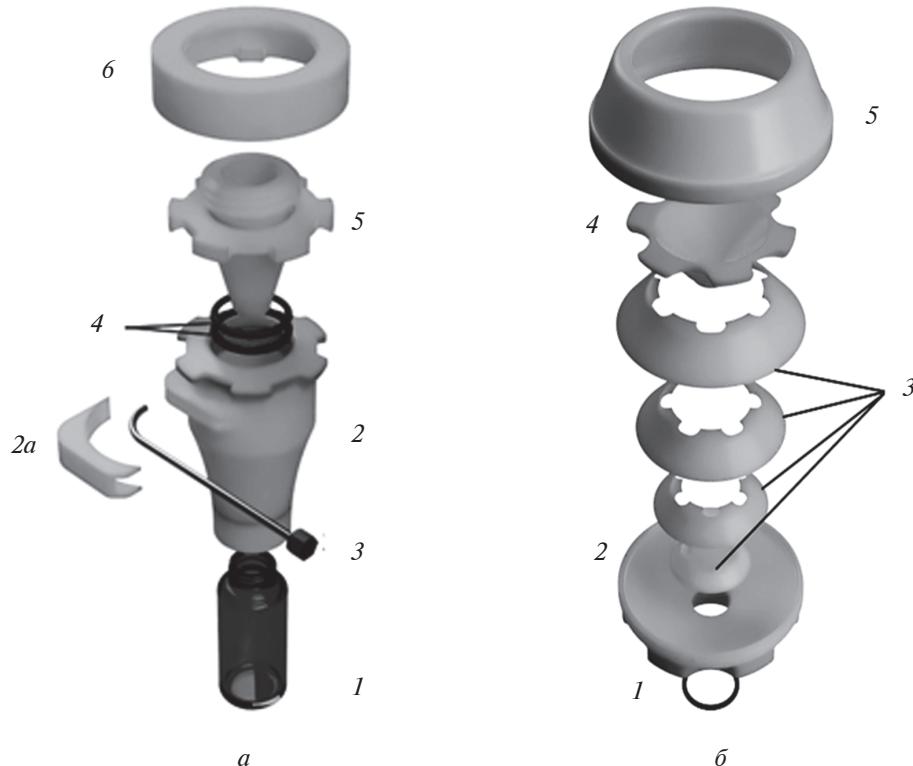


Рис. 1. Схема расположения основных элементов сепаратора:

a — основной корпус (1 — сборная виала; 2 — корпус сепаратора; 2_a — накладка; 3 — входная стальная трубка; 4 — уплотнительные кольца; 5 — крышка; 6 — запирающее кольцо); *б* — брызгоотделитель (1 — уплотнительное кольцо; 2 — корпус; 3 — жалюзи; 4 — крепление жалюзи; 5 — крышка)

вом исполнении соответственно). Это в частности облегчает процедуру механического переноса остатков экстракта с внутренних стенок сепаратора в виалу. По завершении процесса виала отсоединяется от сепаратора, и таким образом экстракт оказывается автоматически извлеченным из сборника.

Сепаратор изготавливается из полиэтилентерефталата-гликоля (ПЭТ-Г) методом послойного наплавления с использованием 3D-принтера. Этот способ чрезвычайно удобен, так как позволяет при необходимости легко модифицировать конструкцию, а также доступен и дешев. Изготовление химической посуды и приборов из полимерных материалов методом 3D-печати — одно из перспективных направлений развития в области лабораторной техники [5], однако, насколько нам известно, данный подход впервые применяется для создания устройств, работающих при высоких давлениях. Выбор ПЭТ-Г в качестве конструкционного материала обусловлен его стойкостью к большому числу широко используемых для лабораторных нужд растворителей, низкой термоусадкой, а также стойкостью к механическим нагрузкам и умеренной пластичностью.

Методическая часть

Для демонстрации работоспособности разработанного устройства была проведена серия опытов по сравнению количества улавливаемого экстракта при использовании стандартного циклонного сепаратора большого объема и нового сепаратора

малого объема со съемными сборниками. Все опыты проводились в проточном режиме с использованием сверхкритического флюидного экстрактора SFE-1000 производства «Waters Corp.». Измельченное сырье загружали в цилиндрический сосуд объемом 200 мл, снабженный двумя крышками с фильтрами из стали Nitronic 60 (размер пор 5 мкм), герметизировали и включали обогреватель сосуда. По достижении рабочей температуры запускали насос, который постоянно подавал в систему заданный массовый поток CO₂. Давление задавали с помощью автоматического регулятора давления. После регулятора давления поток попадал в сепаратор. Устройство экстрактора и схема проведения экстракционного эксперимента подробно описаны ранее [6].

Контрольные опыты проводили с использованием стандартного сепаратора системы SFE-1000 объемом 500 мл, принципиальная схема которого представлена на рис. 2. Его основными элементами являются корпус 1, крышка 2 и игольчатый вентиль 3 для слива накопленных экстрактов в виалы 4, а также входная трубка с боковым отверстием 5. Поток флюида после регулятора давления поступает в сепаратор по трубке с боковым отверстием, закручивается вдоль стенок, при этом экстракт преимущественно остается на стенках, а газообразный CO₂ выходит по газоотводной трубке в крышке. Далее экстракт самотеком стекает в сборник через донный порт.

В качестве модельного сырья использовались измельченные зерна обжаренного кофе. Экстракцию проводили при 80 °C, 50 МПа и скорости потока флюида после набора давления 15 г/мин. Масса навески сырья во всех опытах была равной 80 г, отношение суммарной массы экстрагента к исходной массе сырья — 30. Эксперименты с каждым из сепараторов проводили трижды. Значение массового выхода экстракции по шроту определяли как отношение убыли массы сырья к

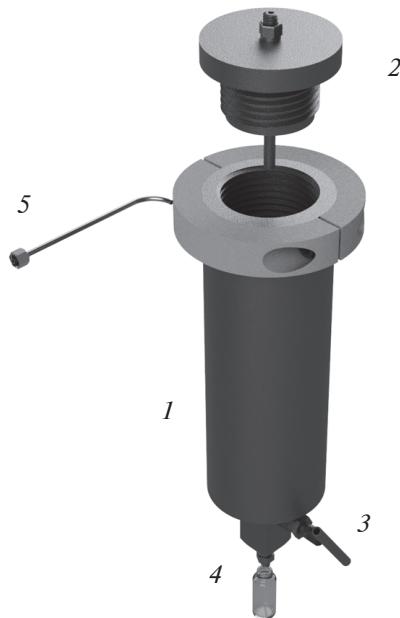


Рис. 2. Схема расположения основных элементов стандартного сепаратора системы SFE-1000:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — игольчатый вентиль; 4 — виала; 5 — вводная трубка

Циклонный сепаратор малого объема для сверхкритической флюидной экстракции

массе исходной навески. Значение массового выхода экстракции по экстракту определяли как отношение массы извлеченного из сепаратора экстракта к массе исходной навески.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения степеней улавливания экстрактов при использовании стандартного сепаратора объемом 500 мл и разработанного нами сепаратора малого объема представлены в таблице.

Как видно, сепаратор малого объема обеспечивает заметно более эффективное улавливание экстракта. Значения массового выхода, определенные по массе экстракта, всегда неизбежно занижены, поскольку не весь экстракт попадает в сепаратор, часть его всегда остается в мертвых зонах тракта. Значения же массового выхода, определенные по убыли массы сырья, всегда завышены, так как при извлечении отработанного сырья из сосуда неизбежны потери. Поэтому результаты при использовании сепаратора малого объема, приведенные в таблице, близки к практическому пределу. Это ожидаемый результат, поскольку в случае сепаратора большого объема экстракт распределяется по всей поверхности сосуда и его количественное извлечение с этой поверхности практически невозможно осуществить механическим сбором. В особенности это справедливо в отношении масляных и пастообразных экстрактов, а такая консистенция характерна для большинства CO₂-экстрактов, получаемых из растительного сырья. Теоретически возможно осуществить количественное извлечение путем смывания экстракта с поверхности сепаратора подходящим растворителем, но при этом полностью исчезает ключевое преимущество СФЭ перед ЖЭ — получение экстракта в чистом виде. Сепаратор малого объема не устраняет эту проблему полностью, однако существенно снижает ошибку в определении массового выхода экстракции.

Таблица

Массовые выходы при экстракции кофе с использованием циклонных сепараторов большого и малого объемов

| № опыта | Выход по шроту, % | Выход по экстракту, % |
|------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Сепаратор большого объема (500 мл) | | |
| 1 | 12,3 | 5,4 |
| 2 | 15,1 | 7,3 |
| 3 | 12,0 | 6,5 |
| Среднее | 13,1 | 6,4 |
| Сепаратор малого объема | | |
| 1 | 13,6 | 10,0 |
| 2 | 14,0 | 9,1 |
| 3 | 14,8 | 8,5 |
| Среднее | 14,1 | 9,2 |

Некоторый дополнительный вклад в разницу между значениями массового выхода экстракции по шроту и по уловленному экстракту может вносить извлекаемая из сырья вода. Влажность использованного сырья была равна 2,5 %. Остаточная влага может извлекаться из растительного сырья при СФЭ, а ее количественное улавливание в циклонном сепараторе весьма проблематично. Возможно, часть расхождения обусловлена именно этим фактором. Для обстоятельного освещения данной темы необходимо проводить отдельное детальное исследование, выходящее за рамки настоящей работы.

Таким образом, предложенный сепаратор прост в эксплуатации и в изготовлении, дешев и может рассматриваться как доступный расходный элемент для СФЭ. Использование сепаратора малого объема со съемными стеклянными виалами в качестве уловителей может существенно упростить процедуру исследования, например, кинетики экстракции и одновременно повысить точность получаемых результатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 17-73-20377.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G. Thermophysical Properties of Fluid Systems NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / Ed. by P.J. Linstrom, W.G. Mallard. Gaithersburg MD, USA: National Institute of Standards and Technology.
 2. Turner C., Eskilsson C.S., Bjorklund E. J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 947. P. 1.
 3. Camy S., Condoret J.-S. J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38. P. 51.
 4. Lazrag M., Mejia-Mendez D.L., Lemaitre C., Stafford P.H.E., Hreiz R., Privat R., Hannachi A., Barth D. J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 118. P. 27.
 5. Гордеев Е.Г., Дегтярева Е.С., Анаников В.П. Изв. акад. наук. Сер. Хим. 2016. № 6. С. 1637.
 6. Покровский О.И., Прокопчук Д.И., Костенко М.О., Устинович К.Б., Паренаго О.О., Лунин В.В. СКФ-ТП. 2017. Т. 12. № 4. С. 40.
-

SMALL VOLUME CYCLONE SEPARATOR FOR SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

**¹К.В. Устинович, ¹Д.И. Прокопчук, ¹О.И. Покровский, ^{1,2}О.О. Паренаго,
^{1,2}В.В. Лунин**

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia

²Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

A low-volume cyclone separator with changeable extract collection reservoirs for the supercritical fluid extraction is designed. A method for manufacturing the designed separator by 3D-printing from an available polymer is proposed. It is shown that the designed small volume separator allows for a greater extract recovery compared to a standard large volume cyclone separator in the supercritical fluid extraction.

Key words: cyclone separator, supercritical fluid extraction, extract recovery.