
УДК 66.061.3/ 66.011

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ СЕМЯН МАСЛИЧНЫХ КУЛЬТУР

**¹Р. Н. Максудов*, ²А. Г. Егоров, ²А. Б. Мазо, ¹В. А. Аляев,
¹И. Ш. Абдуллин**

¹Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

²Казанский государственный университет, Казань, Россия

*maxoudov@kstu.ru

Поступила в редакцию 27.10.2007 г.

Дано описание экспериментальной установки для сверхкритической флюидной экстракции зернистого слоя из частиц молотых семян масличных культур. Данные лабораторных исследований используются для калибровки математической модели процесса. Численная реализация модели позволяет экстраполировать результаты эксперимента на промышленные масштабы технологического процесса экстракции.

Ключевые слова: сверхкритическая экстракция, масличные культуры, лабораторная установка, численное моделирование, оптимальный режим экстракции.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) масличных культур — современная и перспективная технология извлечения компонентов растительного сырья из биомассы. Ее отличают: высокая селективность извлечения; легкость регенерации экстрагента; больший выход; экологичность (отсутствие остаточного растворителя) и высокое качество экстрагируемого продукта; одностадийность операции.

Разработка промышленных технологий и аппаратов СФЭ предполагает проведение предварительных исследований на лабораторных установках с последующим масштабированием полученных результатов на промышленные объемы. Последнее невозможно без математического моделирования исследуемого процесса с калибровкой параметров модели по результатам лабораторных экспериментов.

В настоящей работе представлена методика, позволяющая оптимизировать режимные параметры технологического процесса в промышленных аппаратах СФЭ семян масличных культур. В данной методике использованы лабораторные данные по экстракции семян амаранта сорта «Кизлярец» сверхкритическим диоксидом углерода (СК-СО₂) на экспериментальной экстракционной установке, работающей по компрессорному циклу [1, 2]. Применение и анализ математической модели [3] позволили не только получить расчетные формулы для процесса СФЭ, но и сформулировать критерий оптимальности режимных параметров технологического процесса.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Схема лабораторной установки представлена на рис. 1. Установка позволяет проводить экстракцию и измерение растворимости веществ в чистом и модифицированном полярным сорасторителем СК-СО₂ при давлениях до 35 МПа и температурах от 308 до 368 К.

Газ из баллона с СО₂ (11) поступает в ресивер (4) с помощью мембранных процессора (3), на линии всасывания которого установлен фильтр тонкой очистки (9), предназначенный для отделения газа от капельной влаги и возможных механических примесей. Из ресивера экстрагент проходит фильтр-осушитель (6), представляющий собой колонку высотой 1,7 м и внутренним диаметром 32 мм, заполненную силикагелем. Далее газ подается в редуктор (5), с помощью которого устанавливается рабочее давление эксперимента с точностью $\pm 0,1$ МПа. Давление в экстракторе (1) и сепараторе (2) измеряется образцовыми манометрами (13) класса точности 0,2. Диоксид углерода перед поступлением в экстрактор предварительно подогревается в нагревателе (7), помещенном в термостат, до температуры экстракции. Далее СО₂ в сверхкритическом флюидном состоянии поступает в экстрактор. Для поддержания в экстракторе рабочей температуры процесса корпус последнего погружен в термостатирующую емкость с точностью поддержания температуры $\pm 0,05$ К. Для предотвращения преждевременного разделения раствора «СК-СО₂ — растворяемое вещество» предусмотрен электрообогрев соединительной трубы между экстрактором и дроссельным вентилем (12). Температура в экст-

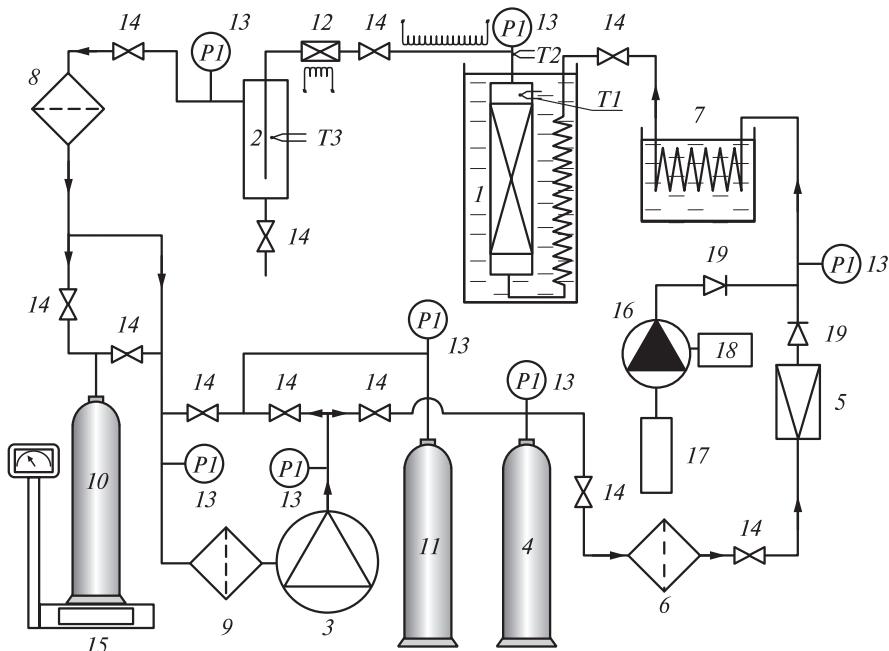


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — экстрактор; 2 — сепаратор; 3 — мембранный компрессор; 4 — ресивер; 5 — редуктор давления; 6, 8 — фильтры-осушители; 7 — теплообменник предварительного нагрева; 9 — фильтр тонкой очистки; 10 — приемный баллон; 11 — баллон с СО₂; 12 — дросселирующее устройство; 13 — манометры образцовые; 14 — запорная арматура; 15 — электронные весы; 16 — шприцевой насос для подачи жидкого сорасторителя; 17 — емкость с сорасторителем; 18 — электронный блок управления насосом; 19 — обратный клапан; T1—T4 — датчики температуры

ракторе, сепараторе и соединительной трубке контролируется хромель-алюмелевыми термопарами, введенными непосредственно в исследуемую среду через стенки аппаратов высокого давления с использованием специальных уплотнительных устройств. Точность измерения температуры оценивается в пределах $\pm 0,03$ К.

Молотые семена амаранта с размером частиц $0,063 \div 0,63$ мм, калиброванные на ситах, помещаются в патрон высотой 150 мм и диаметром 16 мм, изготовленный из стальной тонкостенной трубы. Патрон имеет сетчатые торцы; через съемный нижний торец загружается $10 \div 20$ г исходного материала (в зависимости от порозности). После взвешивания на электронных аналитических весах патрон помещается в экстрактор, где реализуется осевое движение флюида. Подача флюида в экстрактор осуществляется через нижнюю часть аппарата, отвод раствора — через отверстие в верхней части экстрактора. Разделение сверхкритического флюида с растворенным веществом обеспечивается за счет понижения давления до значений $\sim 0,8$ МПа, что исключает возможность вторичного растворения экстракта в сепараторе. Сброс давления осуществляется с помощью терmostатируемого дроссельного вентиля, вмонтированного в верхнюю часть сепаратора. Отбор экстракта производится через отверстие в нижней части сепаратора, запираемое иглой. Газ из сепаратора через фильтр-осушитель (8) поступает в приемный баллон с начальным давлением 0,1 МПа. Расход экстрагента регулируется дроссельным вентилем.

Количество экстрагента, прошедшего через зернистый слой, определяется взвешиванием приемного баллона (10) на электронных весах (15) марки ВМ-150 с точностью $\pm 0,025$ кг. Масса исходного вещества, рафината (шрота) и экстракта определяется взвешиванием на электронных весах марки ЕТ-600-П-Е с точностью $\pm 10^{-5}$ кг. В каждом опыте в экстрактор загружалось 18,5 г исходного сырья. Содержание влаги в исходном сырье определено в количестве 5,6 % масс. Количество экстрагента составляло 0,75 кг, эксперимент длился 8—9 часов. Экстракция проводилась при давлениях $p = 8 \div 36$ МПа и температурах 308, 318, 328 К. Результаты лабораторных экспериментов приведены на рис. 2.

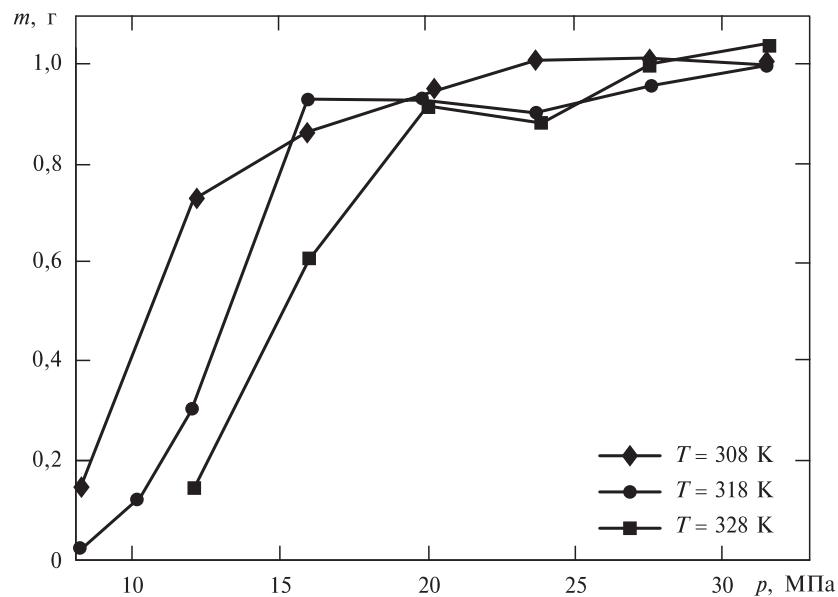


Рис. 2. Выход масла m (граммы) в зависимости от давления p (МПа) для различных температур

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ЕЕ КАЛИБРОВКА

Полная математическая модель сверхкритической флюидной экстракции масла из зернистого слоя построена в работе [3]. Она относится к классу моделей сжимающегося ядра [4] и в исходной формулировке включает в себя уравнения переноса концентрации масла в рабочей камере аппарата, диффузии раствора масла в частицах зернистого слоя по межклеточным каналам и уравнение растворения и истощения запасов масла в клетке.

В статье [3] проведен качественный анализ уравнений и граничных условий математической модели методами анализа размерностей и теории подобия. Выявлены доминирующие процессы массопереноса в масштабах клетки, частицы и всего аппарата. Даны оценки критериев подобия модели. Показано, что выработка масла из частиц происходит по фронтовой схеме, согласно которой фронт истощения продвигается от внешней границы частицы к ее центру. При этом растворение запасов масла в клетке и их диффузия в межклеточные каналы происходит практически мгновенно в момент прохождения фронта истощения. Перенос концентрации масла в аппарате происходит в квазистационарном режиме и описывается решением типа бегущей волны. При некоторых упрощениях получено точное аналитическое решение задачи.

В рамках модели [3], записанной в безразмерной форме, все параметры процесса выражаются через две функции: координату фронта истощения растительной частицы $R(\bar{z}, \bar{t})$ и концентрацию раствора масла в камере аппарата $C(\bar{z}, \bar{t})$. В общей постановке функции C и R удовлетворяют системе уравнений

$$\delta_t \frac{\partial C}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial C}{\partial \bar{z}} - \delta_d \frac{\partial^2 C}{\partial \bar{z}^2} = \frac{R}{1 - R + \delta_p R} (1 - C), \quad C(\bar{z}, 0) = 0, \quad C(0, \bar{t}) = 1; \quad (1)$$

$$-R(1 - R + \delta_p R) \frac{\partial R}{\partial \bar{t}} = 1 - C, \quad R(\bar{z}, 0) = 1; \quad \bar{t} > 0, \quad \bar{z} \in [0, \bar{H}]. \quad (2)$$

Здесь $\bar{t} > 0$ — время, \bar{z} — вертикальная координата, \bar{H} — высота аппарата, e — порозность зернистого слоя, ε — объемная доля межклеточных каналов.

При типичных режимах экстракции параметры $\delta_t, \delta_d, \delta_p$ являются малыми. Они выражаются через актуальные (размерные) параметры задачи с помощью формул

$$\delta_t = e z_{sc} / v t_{sc}, \quad \delta_d = d / v z_{sc}, \quad \delta_p = \varepsilon / \sqrt{Pe}, \quad d = D Pe, \quad Pe = av/eD, \quad (3)$$

где a — радиус частицы, D — коэффициент диффузии масла в СК-СО₂, v — скорость фильтрации флюида в аппарате, Pe — число Пекле; масштабы времени t_{sc} и длины z_{sc} будут приведены ниже.

Решение задачи (1), (2) получено численным методом конечных разностей на сетке с узлами $t^j = j\tau, j = 0, 1, \dots$ по времени и $z_i = ih, i = 0, \dots, N$ по пространству (τ, h — шаги равномерной сетки). Сеточное решение задачи представлено узловыми значениями $C_i^j = C(z_i, t^j)$, $R_i^j = R(z_i, t^j)$. Серия специальных расчетов показала, что при значениях $\delta_t, \delta_d, \delta_p < 10^{-2}$ численное решение близко к решению упрощенной задачи, в которой эти параметры приняты равными нулю. В этом случае процесс экстракции происходит по т. н. «фронтовой схеме», и по функциям $R(\bar{z}, \bar{t})$, $C(\bar{z}, \bar{t})$ можно вычислить распределение безразмерной концентрации масла вдоль радиуса \bar{r} растительной частицы, расположенной на высоте \bar{z} в момент времени \bar{t} :

$$\theta(\bar{r}; \bar{z}, \bar{t}) = \begin{cases} 1, & 0 < \bar{r} \leq R, \\ 1 - (1 - C) \frac{1 - R/\bar{r}}{1 - R}, & R < \bar{r} \leq 1. \end{cases} \quad (4)$$

После того, как решение задачи (1), (2) получено, можно подсчитать безразмерную величину $\bar{m}(\bar{t})$, характеризующую текущую выработку масла из зернистого слоя при различных \bar{H} :

$$\bar{m}(\bar{t}_j) = \int_0^{\bar{t}_j} C(\bar{H}, t) dt \approx \sum_{k=0}^j C_N^k \tau = \tau \sum_{k=0}^j C_N^k, \quad j = 0, 1, \dots$$

На рис. 3 приведены соответствующие графики для $\bar{H} \in [0,5; 3]$. Легко заметить, что практически в течение всего процесса экстракции выработка масла растет линейно по закону

$$\bar{m}(\bar{t}) = \bar{t}, \quad \bar{t} < \bar{t}_* \approx \bar{H}/3. \quad (5)$$

Это вполне согласуется с теоретическим результатом [3] и обусловлено тем, что расход флюида постоянен, а концентрация масла в нем при оптимальном режиме работы экстрактора близка к равновесной. Лишь после того, как фронт выработки достигнет сечения $\bar{z} = \bar{H}$, кривая выработки замедляет рост, который полностью прекращается в момент $\bar{t} = \bar{t}_*$ прохождения фронта истощения. Как можно видеть из рис. 3, этот участок нелинейного изменения функции $\bar{m}(\bar{t})$ не является существенным для оценки общей производительности аппарата при достаточно больших \bar{H} . Погрешность линейной модели (5) можно оценить, сравнив для каждого \bar{H} время линейного участка выработки t_{lin} и массу экстрагированного за это время масла m_{lin} со временем t_* и массой m_* полной экстракции. Очевидно, линейный участок является технологически оптимальным, т. к. на этой стадии процесса из аппарата выходит насыщенный раствор. Поэтому отношения

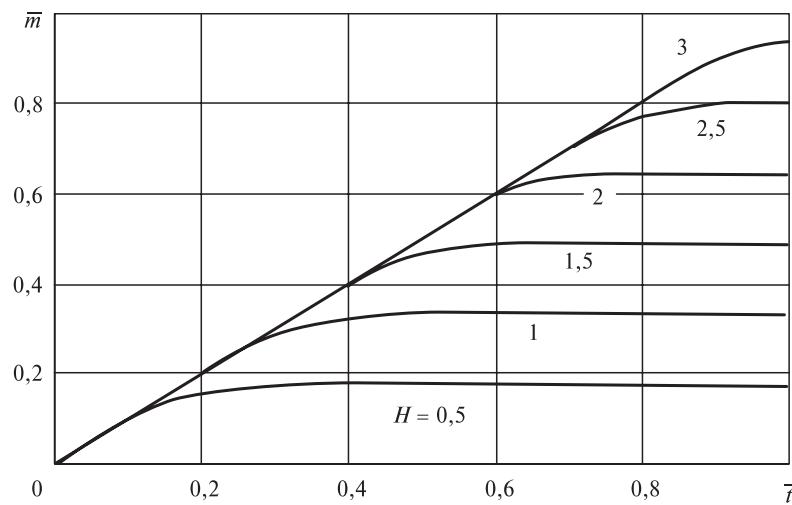


Рис. 3. Выработка масла в зависимости от времени \bar{t} при различных \bar{H}

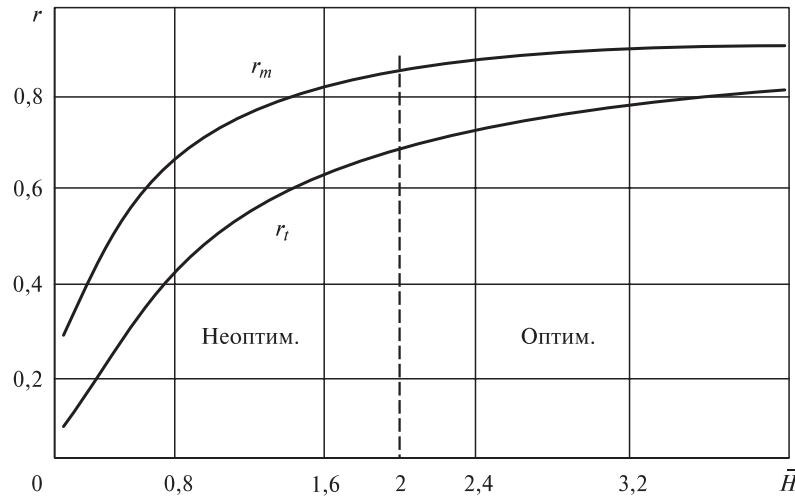


Рис. 4. Массовый r_m и временной r_t показатели оптимальности процесса СФЭ в зависимости от безразмерной высоты экстрактора \bar{H}

$r_t = t_{lin}/t_*$, $r_m = m_{lin}/m_*$ могут служить показателем оптимальности конструкции экстрактора. Построенные по результатам расчета кривые зависимостей этих величин от безразмерной высоты экстрактора представлены на рис. 4.

Видно, что близкой к оптимальной будет конструкция экстрактора, для которой выполнено условие

$$\bar{H} > 2. \quad (6)$$

Соотношение (6) назовем *критерием оптимальности* процесса СФЭ в безразмерной форме. При условии (6) на линейный участок приходится не менее 70 % времени и 90 % массы экстрагированного масла.

Для калибровки математической модели и последующего масштабирования лабораторных исследований на промышленные процессы экстракции необходимо использовать связь между безразмерными и размерными величинами. В работе [3] эта связь задана формулами

$$\begin{aligned} \bar{m} &= \frac{m}{m_{sc}}, \quad \bar{t} = \frac{t}{t_{sc}}, \quad \bar{H} = \frac{H}{z_{sc}}, \\ t_{sc} &= \frac{(1-\varepsilon)a^2 \langle \theta \rangle_0}{\varepsilon D \theta_*}, \quad z_{sc} = \frac{a^2 v}{3(1-e)\varepsilon D}, \quad m_{sc} = t_{sc} v \theta_* A, \end{aligned} \quad (7)$$

в которых v — скорость фильтрации, θ_* — концентрация насыщенного раствора, $\langle \theta \rangle_0$ — начальные запасы масла в клетке, $A = \pi R^2$ — площадь сечения рабочей камеры экстрактора, a — радиус частиц зернистого слоя.

Обозначим через m_{oil} полную массу масла в зернистом слое. По этой величине легко вычислить начальные запасы масла в клетке

$$\langle \theta \rangle_0 = \frac{m_{oil}}{(1-e)(1-\varepsilon)AH}. \quad (8)$$

Входящая в формулы (7) скорость фильтрации v вычисляется через массу экстрагента m_g , его плотность ρ и время эксперимента t_e :

$$v = \frac{m_g}{\rho(p, T)A t_e}. \quad (9)$$

Воспользуемся далее соотношениями (7)–(9) и перепишем уравнение (5) в размерном виде. Получим формулы для расчета динамики выхода масла и времени полной экстракции:

$$m(t; p, T) = \frac{m_g \theta_*(p, T)}{t_e \rho(p, T)} t = G \tilde{\theta}_* t, \quad t < t_*; \quad (10)$$

$$t_* = \frac{m_{oil} \rho(p, T)}{m_g \theta_*(p, T)} t_e = \frac{m_{oil}}{G \tilde{\theta}_*}, \quad (11)$$

где $\tilde{\theta}_*(p, T) = \theta_*/\rho$ — безразмерная функция, характеризующая растворимость масла во флюиде; $G = m_g/t_e$ — массовый расход экстрагента.

Подчеркнем, что формулы (10), (11) применимы лишь для процессов и аппаратов СФЭ, близких к оптимальным в смысле критерия (6). С помощью выражений (7)–(9) сам этот критерий можно переписать в размерной форме

$$G < 1,5 \frac{(1-e)\epsilon D\rho}{a^2} V, \quad (12)$$

где $V = HA$ — объем рабочей камеры экстрактора.

Условие (12) ограничивает массовый расход G в зависимости от объема экстрактора V , параметров растительного сырья a, e, ϵ и термодинамических параметров p, T . Последние определяют плотность диоксида углерода ρ и коэффициент диффузии D .

Для определения термодинамической функции $\tilde{\theta}_*(p, T)$, входящей в расчетные формулы (10), (11), воспользуемся известными эмпирическими формулами [5]

$$\tilde{\theta}_*(p, T) = \frac{1}{\rho} \exp \left(A - \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \right) \cdot [0,001\rho]^D, \quad (13)$$

$$A = 40,361; B = 18708,0; C = 2186840,0; D = 10,724,$$

которые обобщают результаты многочисленных экспериментальных исследований по растворимости масел растительного происхождения в СК-СО₂ и имеют погрешность не более 10 % в широком диапазоне давлений и температур. Зависимость $\rho(p, T)$ в (13) определим согласно [6].

Итак, единственным параметром, который должен быть найден в ходе калибровки математической модели СФЭ по результатам экспериментов, является полная масса m_{oil} содержащегося в исходном сырье масла. Эта величина вполне надежно определяется в каждом опыте, при условии, что время эксперимента t_e достаточно велико и при заданных параметрах p, T обеспечивает полную экстракцию. На основании кривых экстракции, приведенных на рис. 2, для сырья, использованного в лабораторных экспериментах, можно принять $m_{oil} = 1$ г. Кроме того,

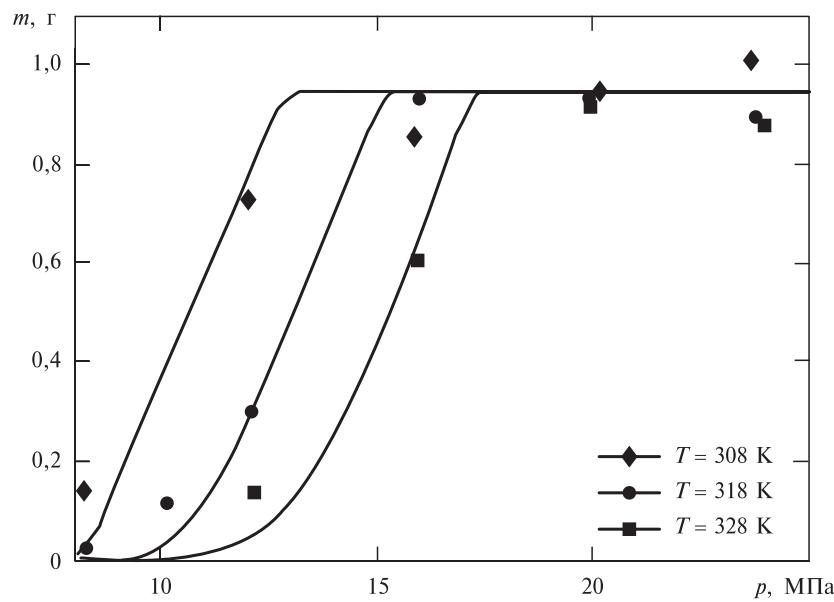


Рис. 5. Кривые экстракции $m(p)$ для различных T по модели (10)–(13) в сравнении с результатами лабораторного эксперимента

полагая в формуле (11) расход экстрагента равным $G = 0,083 \text{ кг/ч}$ ($m_g = 750 \text{ г}$ за $t_e = 9 \text{ ч}$) и функцию $\tilde{\theta}_*(p, T)$ из (13), можно проверить выполнение условия полной экстракции $t_e \geq t_*(p, T)$ для каждого опыта. Получается, что для $T = 308 \text{ K}$ данное условие выполняется лишь для давлений $p > p_* = 12,9 \text{ МПа}$; для $T = 318 \text{ K}$ $p_* = 15,1 \text{ МПа}$; для $T = 328 \text{ K}$ $p_* = 17,3 \text{ МПа}$. Это значит, что экспериментальные кривые на рис. 2 при $p < p_*$ соответствуют неполной экстракции. Эти данные можно использовать для дополнительной верификации предлагаемой математической модели, положив в формуле (10) $t = t_e = 9 \text{ ч}$. Результаты расчета кривых экстракции по модели (10)–(13) показаны на рис. 5 и удовлетворительно согласуются с опытными данными.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Соотношения (10)–(13) позволяют рассчитывать все параметры СФЭ масла из растительного сырья в любом промышленном аппарате. Для этого предварительно необходимо:

1) провести лабораторный эксперимент по определению полного содержания масла в растительном сырье. Для этого достаточно воспользоваться простейшим экстрактором, аналогичным описанному в данной статье. Полученное значение m_{oil}^{lab} пересчитывается на промышленный аппарат по формуле $m_{oil} = m_{oil}^{lab} V/V^{lab}$, где V^{lab} и V – объемы лабораторного и промышленного экстракторов;

2) задавшись давлением p и температурой T , определить оптимальный массовый расход СК- CO_2 по формуле

$$G_{opt} = \frac{dV \rho(p, T)}{a^2}, \quad (14)$$

где $d = 1,5(1 - e)\varepsilon D$. Параметры e (порозность зернистого слоя) и a (средний радиус частиц) поддаются прямому измерению для каждого вида сырья. Произведение εD , строго говоря, должно определяться по динамике выхода масла в лабораторном эксперименте, как это изложено в работе [3]. Однако для грубой оценки этой величины можно использовать значение $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [3]. При этом для типичного значения $e = 0,4$ имеем $d \approx 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$;

3) задать массовый расход флюида $G \leq G_{opt}$ и рассчитать время полной экстракции по формуле $t_* = m_{oil}/G_{opt}\tilde{\theta}_*(p, T)$. Значение $\tilde{\theta}_*$ подсчитывается по формуле (13). Значение $p(p, T)$ в формулах (13) и (14) определяется по таблицам [6]. При необходимости динамику выхода масла можно рассчитать по формуле (10).

В качестве примера предложенной методики масштабирования лабораторных исследований приведем основные расчетные технологические параметры промышленного экстрактора объемом 1,6 м³, работающего на том же сырье с размером зерен $a = 0,5$ мм. При давлении 20 МПа и температуре 308 К оптимальные режимы работы, согласно (14), обеспечиваются при массовом расходе $G \leq G_{opt} = 2000$ кг/ч. При выборе $G = 1500$ кг/ч время полной выработки составляет $t_* = 10$ ч; выход масла составляет 53 кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика калибровки математической модели СФЭ молотых семян масличных культур.

Формализовано понятие оптимального режима работы экстрактора и сформулирован критерий оптимальности, обеспечивающий равновесную концентрацию раствора масла на выходе из аппарата при заданных размерах рабочей камеры, давлении и параметрах зернистого слоя.

Предложенная методика позволяет масштабировать результаты лабораторного эксперимента на промышленные объемы сверхкритической экстракции растительного сырья и рассчитывать технологические параметры процесса. Апробация методики выполнена на основе экспериментальных данных СФЭ семян амаранта сорта «Кизлярец».

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-01-00548а) и в рамках грантов программы ФСР МП НТС (Старт 05) № 5846 совместно с ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН и программы инновационных проектов «Идея-1000» при поддержке государственной некоммерческой организации «Инвестиционно-венчурный фонд Республики Татарстан», проект № 7004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максудов Р.Н., Тремасов Е.Н., Новиков А.Е. и др. Вестник Казанского технол. ун-та. 2005. № 1. С. 279.
2. Максудов Р.Н., Новиков А.Е., Тремасов Е.Н., Гумеров Ф.М. Вестник Казанского технол. ун-та. 2004. № 1–2. С. 168.
3. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 2. С. 20.
4. Goto M., Roy B., Hirose T.J. Supercrit. Fluids. 1996. Vol. 9. P. 128.
5. Del Valle G.M., Aguilera G.M. Int. Eng. Chem. Res. 1988. Vol. 27. P. 1551.
6. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975. 546 с.

**DETERMINATION OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS
OF OIL-BEARING CROPS SEEDS SUPERCRITICAL EXTRACTION
PROCESS**

**¹R. N. Maksudov, ²A. G. Egorov, ²A. B. Mazo, ¹V. A. Aljaev,
¹I. Sh. Abdullin**

¹*Kazan State Technological University, Kazan, Russia*

²*Kazan State University, Kazan, Russia*

The description of the laboratory unit for supercritical fluid extraction of ground oil-bearing crops seeds in their granular layer is given. The data of laboratory measurements is utilized for calibration of mathematical model of the process. The numerical form of the model allows one to scale-up the experimental results and to determine the optimal parameters of technological process.

Key words: supercritical fluid extraction, oil-bearing crops, laboratory unit, numerical modeling, optimal regime of extraction.
