

Меретуков Заур Айдамирович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии, машин и оборудования пищевых производств ФГБОУ ВПО «Майкопский государственный технологический университет», e-mail: zamer@radnet.ru;

Кошевой Евгений Пантелеевич, доктор технических наук, профессор, «Заслуженный деятель науки Российской Федерации», заведующий кафедрой машины и аппараты пищевых производств Кубанского государственного технологического университета, e-mail: Koshevoi@kubstu.ru;

Косачев Вячеслав Степанович, доктор технических наук, профессор кафедры машин и аппаратов пищевых производств факультета машиностроения и автосервиса Кубанского государственного технологического университета.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ЭКСТРАГИРОВАНИИ МАСЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА (рецензирована)

Целью работы является получение математической модели экстрагирования слоя растительного масличного материала (подсолнечника) с учетом особенностей растворения масла в двуокиси углерода при сверхкритических условиях.

Ключевые слова: растительные масла, экстракция, сверхкритический CO_2 , растворимость, масличность.

Meretukov Zaur Aydamirovich, Candidate of Technical Sciences, assistant professor of the Department of Technology, Machinery and Equipment of Food Production of FSBEI HPE "Maikop State Technological University», e-mail: zamer@radnet.ru;

Koshevoi Eugene Panteleevich, Doctor of Technical Sciences, professor, "Honored Scientist of the Russian Federation", head of the Department of Machines and Equipment for Food Production, Kuban State Technological University, e-mail: Koshevoi@kubstu.ru;

Kosachev Vyacheslav Stepanovich, Doctor of Technical Sciences, professor of the Department of Machines and Equipment for Food Production of the Faculty of Machine-building and Service of the Kuban State Technological University.

MATHEMATICAL MODEL OF MASS TRANSFER IN SUPERCRITICAL EXTRACTION OF OIL MATERIALS WITH CARBON DIOXIDE (reviewed)

The aim of the research has been to obtain a mathematical model of extraction of vegetable oil seed layer material (sunflower) taking into consideration features of dissolution of oil in carbon dioxide under supercritical conditions.

Keywords: vegetable oils, extraction, supercritical CO_2 , solubility, oil percentage.

Известен целый ряд работ, в которых исследовалась экстракция масличного материала семян подсолнечника, подробно исследовалась кинетика экстракции семян подсолнечника двуокисью углерода при сверхкритических условиях [1]. Были получены экспериментальные данные для экстракции, проводимой при давлениях 20, 30, 40, 50 и 60 МПа; температурах 313, 333 и 353 К, расходах двуокиси углерода 1-4, и 6 см³ CO_2 минута⁻¹; средние диаметры частиц 0.23, 0.55, 1.09, 2.18 мм. В каждом эксперименте известная масса сухих молотых семян была приблизительно 4 г была помещена в колонку для экстракции неподвижного слоя объемом 10 мл (ячейка из нержавеющей стали высотой 57 мм и внутренним диаметром 20 мм), сверху и снизу ячейки были помещены фильтры с размером отверстий 0.5 мм для предотвращения выноса частиц.

Как отмечено во всех работах по экстракции высокомасличных материалов и, в том числе семян подсолнечника [1-8], начальный период процесса лимитируется растворимостью экстрагируемого масла в сверхкритическом CO_2 и характеризуется постоянной скоростью. Представленные в работе [1] опыты по кинетике экстракции в зависимости от давления (20, 30, 40, 50 и 60 МПа) и температуры (313, 333 и 353) К могут быть обобщены от безразмерного времени $N \cdot t$ (рисунок 1), где N постоянная скорость экстракции в начальном периоде.

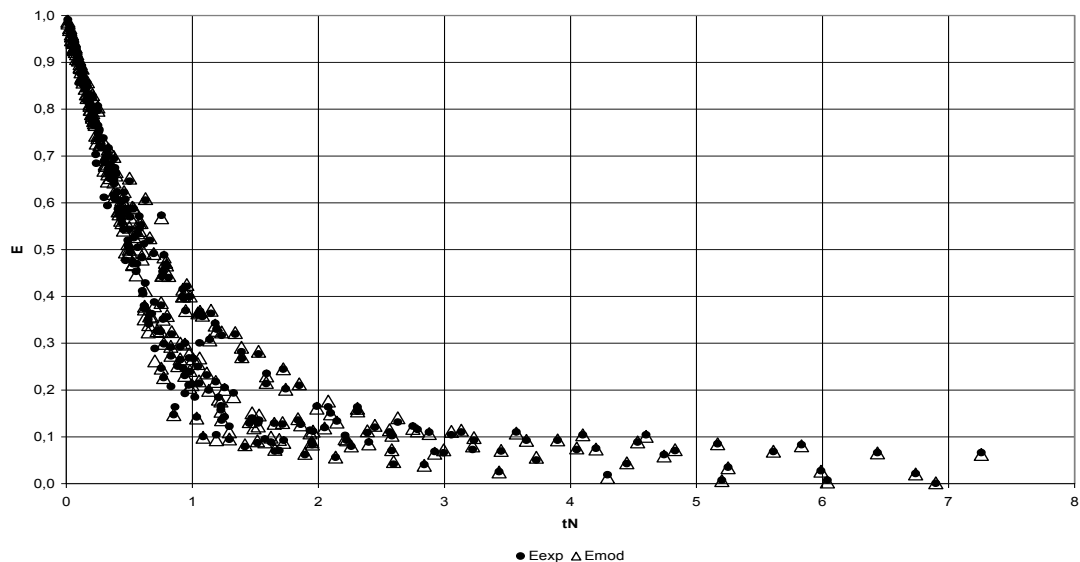


Рис. 1 – Обобщенные зависимости по кинетике экстракции при давлениях 20, 30, 40, 50 и 60 МПа и температурах 313 К, 333 К и 353К. Все точки (эксперимент) внутри треугольников (модель)

Каждая экспериментальная кривая экстракции $E = q(t)/q_0$ – являющаяся зависимостью отношения текущего содержания масла в экстрагируемом материале от времени к его исходному содержанию, может быть представлена двумя участками – периодом постоянной скорости и периодом падающей скорости. Таким образом, для описания кинетики экстракции можно предложить двухзонную модель:

$$E_1(t \cdot N) = 1 - A \cdot (t \cdot N) \quad (1)$$

$$E_2(t \cdot N) = B \cdot \exp[-\chi (t \cdot N)] \quad (2)$$

В этих уравнениях E относительное (к исходному) содержание масла; N скорость в период постоянной скорости; t – время процесса; $t \cdot N$ – обобщенное безразмерное время, χ – приведенный коэффициент экстракции.

На рисунке 1 каждая экспериментальная точка сопоставлена с расчетом по двухзонной модели (представлена треугольником). Видно как с высокой точностью точки совмещаются с треугольниками – ошибка не превышает 2...3 %. Таким образом, в каждой экспериментальной кривой в соответствии с моделью выделяются периоды постоянной и падающей скорости.

Для проверки механизма экстракции, который как принято в работах [1-8] лимитируется растворимостью масла в двуокиси углерода, сопоставим скорости экстракции в первом периоде $N_{\text{кинетика}}$ со скоростью процесса растворения $N_{\text{растворимости}}$:

$$N_{\text{растворимости}} = y_s u_f \rho_f / q_0 \quad (3)$$

где y_s – растворимость масла, кг/кг $_{\text{CO}_2}$, которая определяется по уравнению [9]:

$$y_s = \frac{\exp(40,361 - 18,708/T + 2,186840/T^2) \cdot (0,001 \cdot \rho_f)^{0,724}}{\rho_f}, \quad (4)$$

где T – температура, К; ρ_f – плотность двуокиси углерода в сверхкритических условиях (в зависимости от P и T при условиях опыта); u_f – объемный расход двуокиси углерода; q_0 – количество исходного масла в экстрагируемом материале.

На рисунке 2 представлен корреляционный график между $N_{\text{растворимости}}$ и $N_{\text{кинетика}}$. Степень связи между сопоставляемыми скоростями достаточно высокая, что подтверждается механизмом растворимости в начальном периоде экстракции.

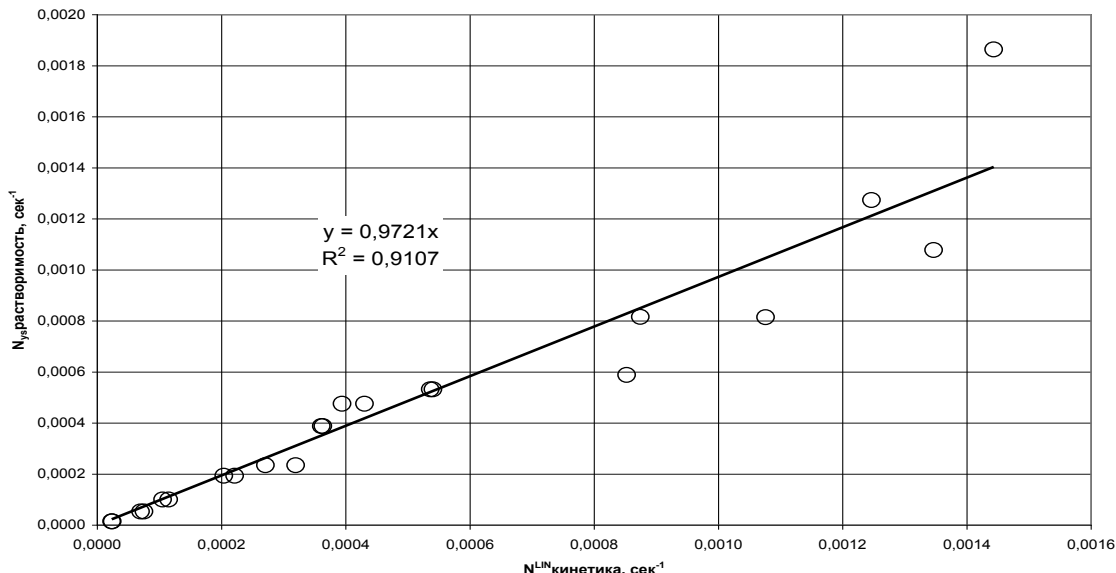


Рис. 2 – Корреляционный график между $N_{растворимости}$ и $N_{кинeтика}$

В двухзонной модели важным является граница между зонами, т.е. точка, где происходит стыковка уравнений (3) и (4). Эту границу можно отмечать по шкале относительного извлечения (координата y) и по шкале обобщенного времени $N t$ (координата x). Между этими значениями по обеим координатам существует практически функциональная связь (рисунок 3). Для определения граничного значения можно использовать зависимость от количества растворенного экстракта (рисунок 4).

Представленные обработанные данные (рисунок 1) [1] характеризуются высоким рассеиванием, что связано с невысокой точностью экспериментов на установке объемом 10 мл. В работе [3] использовалась самая крупная установка емкостью 4 литра с исходной навеской 500 г и соответственно высотой слоя 0,45 м измельченных семян подсолнечника с исходной масличностью 45,1%. Расход двуокиси углерода во всех опытах был постоянный 5,1 кг/ч. Исследования кинетики проводилось при трех режимах (S1 P = 30МПа, t = 50°C; S2 P = 34 МПа, 50°C; S3 P = 34 МПа, 70°C). Результаты расчетов, обработанны по представленной выше методике получения двухзонной модели, сведены в таблицу 1.

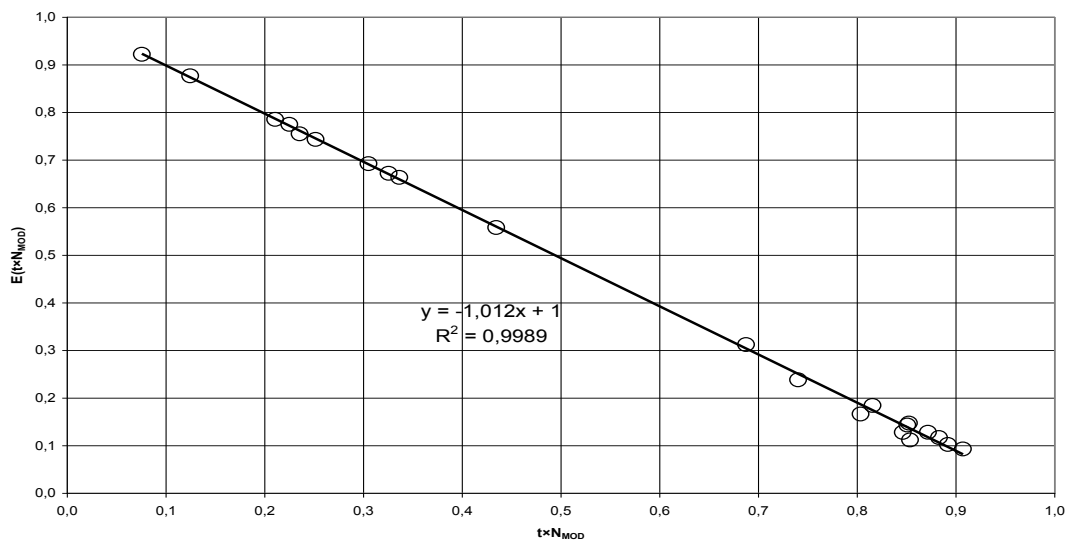


Рис. 3 – Связь граничных значений двухзонной модели по обеим координатам кинетической экстракции

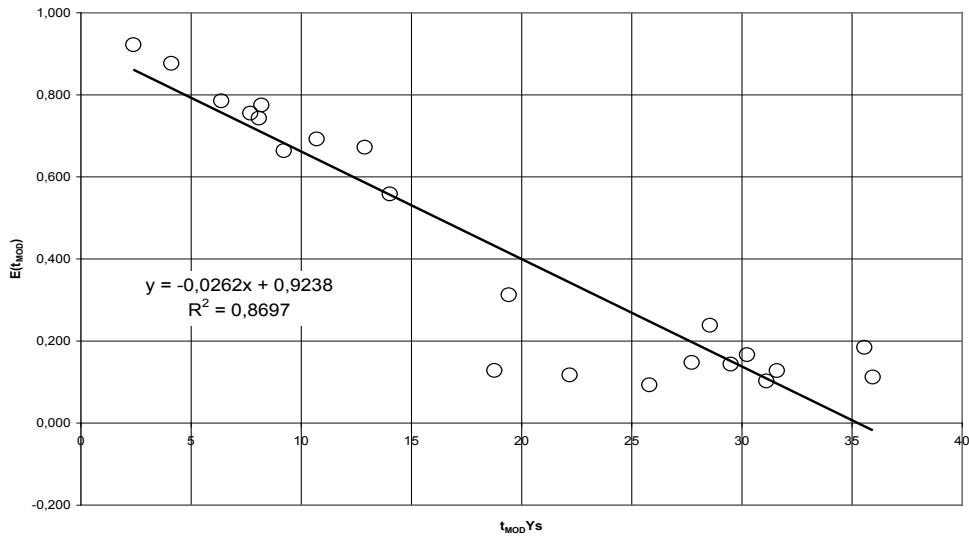


Рис. 4 – Зависимость граничного значения от количества растворенного масла в первом периоде экстракции

Таблица 1 - Результаты расчетов параметров двухзонной модели

Режим (P, МПа, T, К)	t _{MOD} , сек	E _{MOD} , кг/кг	t · N ^{LIN} _{MOD}	N ^{LIN} _i сек ⁻¹	χ · N ^{LIN}	χ
S1(30;323)	7648	0,642	0,362	4,729E-05	8,121E-05	1,71722569
S2(34;323)	8487	0,459	0,537	6,332E-05	8,960E-05	1,415067852
S3(34;343)	10398	0,423	0,569	5,468E-05	6,612E-05	1,209263298

В таблице t_{MOD} и E_{MOD} граничные значения, отделяющие первый период с постоянной скоростью на кривой экстракции в исходных переменных. Скорость экстракции в период постоянной скорости N^{LIN}. На границе периодов обобщенное время t · N^{LIN}_{MOD}. Приведенный коэффициент экстракции во второй период обобщенной кинетической кривой падающей скорости по экспоненциальной зависимости χ.

Обобщенная кинетическая кривая с уравнениями двухзонной модели представлена на рисунке 5. Точность уравнений высокая.

$$E_1(t \cdot N) = 1 - 1,0115 \cdot (t \cdot N^{\text{LIN}}) \quad R^2 = 0,99872 \quad (5)$$

$$E_2(t \cdot N) = 0,96234 \cdot \exp[-1,38621 (t \cdot N^{\text{LIN}})] \quad R^2 = 0,97484 \quad (6)$$

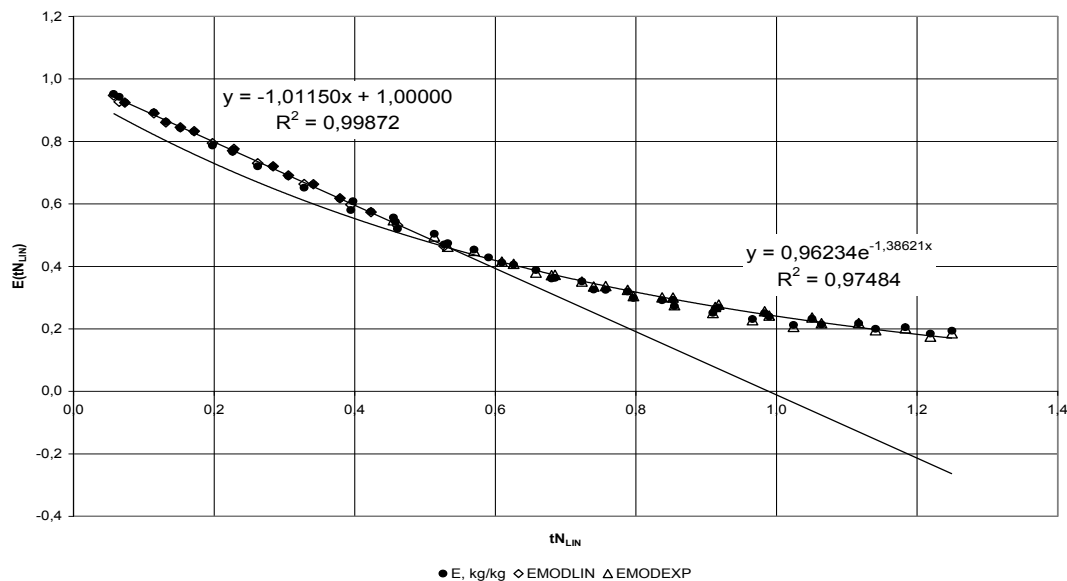


Рис. 5 – Обобщенная кинетическая кривая с уравнениями двухзонной модели по результатам опытов S1, S2 и S3

Уравнение для расчета времени, необходимого для достижения требуемой масличности в конце процесса экстракции, имеет вид:

$$t_k = \frac{1}{N^{LIN}} \left[\frac{1 - E_{MOD}}{1,0115} + \frac{\ln 0,96234 + \ln(E_{MOD} / E_k)}{1,38621} \right] \quad (7)$$

или в упрощенном виде с незначительной потерей точности:

$$t_k = \frac{1}{N^{LIN}} \left[1 - E_{MOD} + \frac{\ln(E_{MOD} / E_k)}{1,38621} \right] \quad (8)$$

Таким образом, всю кинетику определяет величина постоянной скорости экстракции в первом начальном периоде N^{LIN} . По таблице 1 видно, что наибольшая $N^{LIN} = 6,332E-05 \text{ сек}^{-1}$. При этом $E_{MOD} = 0,459 \text{ кг/кг}$. Эта величина больше остаточного содержания масла после прессования с введением CO_2 10,5 и 12,9%, это соответствует $E_{PRESS} = 0,1482$ и $E_{PRESS} = 0,1803$. Таким образом, эти значения меньше E_{MOD} и процесс не лимитируется растворимостью и происходит в период падающей скорости. Для расчета времени процесса в этом случае может быть использована формула.

$$t_k = \frac{1}{N^{LIN}} \left[\frac{\ln(E_{PRESS} / E_k)}{1,38621} \right] \quad (9)$$

Для определения эффективности предварительного прессования перед экстракцией сравним длительность процесса экстракции после прессования по формуле (7) с длительностью процесса экстракции от исходной масличности по формуле (6). При этом приняты конечные масличности 1 или 2%, соответствующие экстракции с применением гексана.

Таблица 2 - Результаты расчета обобщенной длительности процесса экстракции t^*N без предварительного прессования и с предварительным прессованием

	Исходная относительная масличность		
	$E_{PRESS} = 0,1482$	$E_{PRESS} = 0,1803$	$E = 1$
$E_k = 0.0101$	$t^*N = 1,93765$	$t^*N = 2,07911$	$t^*N = 3,29422$
$E_k = 0.0204$	$t^*N = 1,43052$	$t^*N = 1,57198$	$t^*N = 2,78709$

Основной полученный результат применения предварительного прессования это возможность примерно в 2 раза сокращение длительности процесса экстракция. При проектировании технологического процесса режимы процесса и величина конечных масличностей как на стадии прессования, так и экстракции должны дополнительно обосновываться.

Литература:

1. Salgin U., Doker O., Calimli A. Extraction of sunflower oil with supercritical CO_2 : Experiments and modeling // Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 38. P. 326-331.
2. Mathematical Modeling of Sunflower Seed Extraction by Supercritical CO_2 / Perrut M. and others // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 430-435.
3. Experimental and modelling of supercritical oil extraction from rapeseeds and sunflower seeds / Boutin O. and others // Chemical engineering research and design. 2011. Vol. 89.
4. Extraction of sunflower (*Heliantus annuus* L.) oil with supercritical CO_2 and subcritical propane: Experimental and modeling / Nimet G. and others // Chemical Engineering Journal. 2011. Vol. 168. P. 262-268.
5. Roy B.C., Sasaki M., Goto M. Effect of Temperature and Pressure on the Extraction Yield of Oil from Sunflower Seed with Supercritical Carbon Dioxide // Journal of Applied Sciences. 2006. Vol. 6, №1. P. 71-75.
6. A mathematical model of supercritical carbon dioxide extraction of sunflower oil / Esmaeili A. and others // 18th International Congress of Chemical and Process Engineering (24-28 August 2008). Prague, 2008.
7. Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO_2 / Bravi M. and others // Chemical Engineering Science. 2002. Vol. 57. P. 2753-2764.
8. Fiori L. Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation // J. of Supercritical Fluids. 2009. Vol. 50. P. 218-224.
9. del Valle J.M., Aguilera J.M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO_2 // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. Vol. 27. P. 1551.

References:

1. Salgin U., Doker O., Calimli A. Extraction of sunflower oil with supercritical CO_2 : Experiments and modeling // Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 38. P. 326-331.

2. *Mathematical Modeling of Sunflower Seed Extraction by Supercritical CO₂* / Perrut M. and others // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. Vol. 36. P. 430-435.

3. *Experimental and modelling of supercritical oil extraction from rapeseeds and sunflower seeds* / Boutin O. and others // *Chemical engineering research and design.* 2011. Vol. 89.

4. *Extraction of sunflower (Heliantus annuus L.) oil with supercritical CO₂ and subcritical propane: Experimental and modeling* / Nimet G. and others // *Chemical Engineering Journal.* 2011. Vol. 168. P. 262-268.

5. Roy B.C., Sasaki M., Goto M. *Effect of Temperature and Pressure on the Extraction Yield of Oil from Sunflower Seed with Supercritical Carbon Dioxide* // *Journal of Applied Sciences.* 2006. Vol.6, №1. P. 71-75.

6. *A mathematical model of supercritical carbon dioxide extraction of sunflower oil* / Esmaeili A. and others // *18th International Congress of Chemical and Process Engineering (24-28 August 2008).* Prague, 2008.

7. *Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO₂* / Bravi M. and others // *Chemical Engineering Science.* 2002. Vol. 57. P. 2753-2764.

8. Fiori L. *Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation* // *J. of Supercritical Fluids.* 2009. Vol. 50. P. 218-224.

9. del Valle J.M., Aguilera J.M. *An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988. Vol. 27. P. 1551.