

超临界 CO₂ 萃取鸦胆子油过程模拟



LEI Hua-ping

雷华平¹, 葛发欢², 胡巧怡³, 卜晓英¹,

(1. 吉首大学 湖南省林产化工工程重点实验室, 湖南 张家界 427000;

2. 中药提取分离过程现代化国家工程研究中心, 广东 广州 510240;

3. 华南农业大学 理学院, 广东 广州 510642)

摘 要: 研究超临界 CO₂ 萃取(SCDE)鸦胆子油的动力学。建立了超临界 CO₂ 萃取鸦胆子油的质量守恒微分方程动力学模型,对萃取过程进行模拟。该模型直观地模拟出了萃取过程中萃取床内 CO₂ 流体中溶质质量分数在萃取时间和萃取床高度上的分布,并且模拟出了萃取釜出口处 CO₂ 流体中溶质质量分数随萃取时间的变化。该模型能较好地模拟实际萃取过程,模拟值与实验值之间的误差在 10% 以内,能较好地反映萃取压力和萃取温度等工艺参数对萃取收率和萃取过程的影响。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取;模拟;鸦胆子油

中图分类号:TQ028;TQ91

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2008)01-0108-05

Modeling of the Extraction Process of *Brucea javanica* (Linn.) Merr. Oil with Supercritical Carbon Dioxide

LEI Hua-ping¹, GE Fa-huan², HU Qiao-yi³, BU Xiao-ying¹

(1. Hunan Province Key Laboratory of Forest Product & Chemical Industry Engineering, Jishou University, Zhangjiajie 427000, China; 2. National Engineering Research Center for Modernization of Extraction and Separation Process of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510240, China; 3. College of Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The kinetics of extraction of *Brucea javanica*(Linn.) Merr. oil with supercritical CO₂ was studied through simulation of the process. A kinetic model of extraction of *B. javanica* oil using supercritical CO₂ was developed on the basis of the differential mass balance to simulate the extraction process. The model could simulate the distribution of the solute concentration in CO₂ inside extraction bed as a function of extraction time and height of extraction bed. The model could also simulate the solute concentration in CO₂ in the outlet of the extractor as a function of time. This model could simulate satisfactorily the process of extraction with the error between simulation data and experimental data less than 10%, and the effects of the parameters such as pressure and temperature on extraction yield were investigated through the model.

Key words: supercritical CO₂ extraction; simulation; *Brucea javanica*(Linn.) Merr. oil

超临界 CO₂ 萃取(SCDE)作为一种新型的“绿色”提取分离技术,具有提取效率高、操作温度低、工艺简单、产品中无有机溶剂残留等许多优点。超临界 CO₂ 萃取现已广泛应用于食品、香料和医药等领域,同时在中草药提取分离方面也表现出非常好的应用前景。国内外已有很多超临界 CO₂ 萃取的应用研究报道,不少甚至实现了工业化生产,但对于萃取过程中溶解传质机理和动力学的研究却落后于实际应用。而萃取动力学的过程模拟能够指导实验条件的选择,优化萃取参数,而且能够为超临界 CO₂ 萃取的工业放大提供依据。通过萃取过程模拟考察各工艺参数对萃取收率和过程经济性的影响,优化工艺参数,从而实现工业放大和生产的最优化操作和控制。超临界 CO₂ 萃取动力学模型分 3 种:经验模型、传热分析模型和微分质量衡算模型。经验模型未考虑萃取过程中的溶解传质机理,一般只适于内插而不宜作外推。传热分析模型将物料颗粒视为球形,对一些颗粒形状与球形差别很大的物料,采用此模

收稿日期:2007-01-18

作者简介:雷华平(1979-),男,湖南郴州人,硕士,主要从事超临界二氧化碳萃取技术与中草药提取分离现代化研究。

型会带来较大误差;其次该模型只考虑了粒子间扩散对传质的影响,若流体相的传质阻力较大,该模型将不再适用^[1]。微分质量衡算模型以传质研究为核心,可以求出流体相溶质质量分数在整个萃取床高度和萃取时间上的分布,因此非常适合萃取过程研究。但一般的微分质量衡算模型都有较多的假设条件,如物料颗粒形状的假设等,有些还需比较计算结果与实验结果来迭代计算有关的传质系数。作者用一种改进的基于质量守恒微分方程的模型来描述超临界 CO₂ 萃取抗癌中药鸦胆子油的动力学^[2],克服了上述不足。

1 模型的建立

1.1 萃取过程机理分析

鸦胆子(*Brucea javanica*(Linn.) Merr.)经粉碎后,装入萃取釜进行萃取,在萃取过程中,CO₂的流速很小(≤1 mm/s),鸦胆子粉颗粒的位置相对不变,因此可以认为超临界 CO₂ 萃取鸦胆子油是在固定床萃取器中进行的。该萃取动力学过程包括以下几个步骤:1)超临界二氧化碳(SC-CO₂)在鸦胆子颗粒外形成一滞留层(流体膜);2)SC-CO₂在鸦胆子颗粒内渗透扩散;3)SC-CO₂分子与鸦胆子油分子作用,使鸦胆子油分子溶解或脱附;4)被溶解的鸦胆子油通过固体孔道,扩散到外表面;5)鸦胆子油通过SC-CO₂膜扩散到SC-CO₂流体主体。

1.2 模型建立

在实际萃取时,对萃取过程产生影响的因素较多,为方便建立模型作以下假设:1)整个萃取床各处温度和压力相同,溶解、扩散在等温、等压下进行;2)CO₂溶剂密度和流动速率在整个萃取床高度上保持不变;3)萃取釜内鸦胆子颗粒的床层空隙率(ε)不随萃取过程的变化而变化;4)固体颗粒的直径与床层直径相比很小,流体中鸦胆子油质量分数在截面分布均匀,即忽略鸦胆子油质量分数的径向分布,只考虑轴向传质;5)萃取出来的鸦胆子油是混合物,假定它们的传质行为都比较相似,认为是单一物质,统称为“溶质”。

根据上面的假设,萃取床内的溶质质量守恒方程如下(公式注解见2.5节后):

$$\rho \varepsilon \partial y / \partial t + \rho u \partial y / \partial z - \rho \varepsilon D_{ax} \partial^2 y / \partial z^2 = J \quad (1)$$

公式左边第一项为溶质(鸦胆子油)质量分数随时间的变化率;第二项为对流扩散引起的溶质质量分数的变化;第三项则考虑轴向扩散;J为两相间的传质速率,且有如下关系:

$$J = KA(y_1 - y) \quad (2)$$

式(2)的含义为:在萃取过程中,不论固体颗粒中的含油量有多少,与之相平衡的超临界流体相中的油的质量分数就是其平衡质量分数(y_1), $(y_1 - y)$ 表示传质推动力。从而萃取过程的快慢只取决于传质系数(K)的大小,而与物料中的含油量多少无关。这个模型的一个显著特点是K不是一个恒定值,而是随着萃取时间的增加而不断变化。因为有学者指出外部的计算误差不低于20%^[3]。而内部传质阻力会随着萃取过程中物料颗粒传质路径长度的变化而变化,所以假定一个恒定的总传质系数是有争议的。

萃取釜入口处超临界流体中溶质质量分数为零,设 $t = t_i$ 时萃取釜出口处油质量分数为 y_i ,根据萃取微分床的质量守恒关系,可得到下式:

$$y_i = ((dq/dt)g_{t_i}/Q)g_{q_s} \quad (3)$$

(dq/dt) 是萃取床中每千克物料含油量随时间的变化率。而KA值由下面的关系式得到:

$$y_i Q = J_i V \quad (4)$$

$$(KA)_i = (Q/V)/(y_1/y_i - 1) \quad (5)$$

由(2)、(3)和(5)式可求出传质速率(J),这样可用数值积分法求解对流扩散偏微分方程(1),其初始条件和边界条件为:初始条件 $t = 0$ 时, $y = 0$;边界条件 $z = 0$ 时, $uy - \varepsilon D_{ax} g(dy/dz) = 0$; $z = h$ 时, $dy/dz = 0$ 。

2 模型的求解

模型中的相关参数如床层空隙率、超临界 CO₂ 在萃取釜中的流速、萃取釜中溶质质量分数的轴向

扩散系数、鸭胆子油在超临界 CO₂ 流体中的平衡质量分数以及超临界流体 CO₂ 密度的估算如下。

2.1 床层空隙率(ε)

采用浸入法测定空隙率。用量筒测定 141 g 鸭胆子物料的体积为 410 mL。在量筒倒入 25 mL 鸭胆子油,加入 10 g 鸭胆子物料,体积变为 32.8 mL,静置一段时间后总体积仍为 32.8 mL,且鸭胆子沉在油底部。计算可得空隙率为 0.732。

2.2 超临界 CO₂ 在萃取釜中的流速(u)

超临界萃取设备配有质量流量计,实验时使 CO₂ 流量稳定在 2 kg/h。萃取釜内超临界 CO₂ 流体的密度约为 900 kg/m³。1 L 超临界萃取设备的萃取釜直径为 6 cm,计算可得超临界 CO₂ 流体在萃取釜中的流速为 2.2×10^{-4} mg/s。

2.3 超临界 CO₂ 流体密度(ρ)

改进型式的 Benedict-Webb-Rubin (BWR) 状态方程能够准确地计算超临界 CO₂ 流体密度。美国 Georgia Tech 大学的 David Bush 博士开发了上述状态方程的计算软件。作者采用该状态方程软件来计算超临界 CO₂ 流体的密度。

2.4 轴向扩散系数(D_{ax})

Keat^[4]在测定棕榈酸和硬脂酸在超临界 CO₂ 中的扩散系数的基础上,提出了一个计算脂肪酸在超临界 CO₂ 中的扩散系数的关联公式。Keat 公式形式如下:

$$D_{ax} = 2.42 \times 10^{-14} M_r^{-0.48} T/\mu$$

流体黏度(μ)按 Lucas 关联式计算得到^[4]。根据鸭胆子油主要成分的相对分子质量(M_r)和百分比^[5],可计算出鸭胆子油的平均 M_r 为 275.8。

2.5 鸭胆子油流体中的平衡质量分数(y_1)

溶解度只表示溶质本身在 CO₂ 中溶解量的极限,由于萃取过程中溶质与非溶解基质之间的相互作用,萃取物料中的溶质在超临界 CO₂ 流体中的 y_1 比纯溶质在超临界 CO₂ 流体中的溶解度要低得多。所以在进行超临界 CO₂ 萃取模拟计算时,应该以流体实际溶质质量分数与 y_1 之间的差值作为传质推动力。Valle^[6]提出了用于预测植物油在超临界 CO₂ 中 y_1 的计算公式,其形式如下:

$$y_1 = \exp(40.361 - 18708/T + 2186840/T^2) \rho^{10.724}$$

上述公式中: A —比传质面积, m⁻¹; D_{ax} —萃取釜中质量分数的轴向分布系数, m²/s; h —萃取床高度, m; J —两相间的传质速率, (kg·m⁻³)/s; K —传质系数, (kg·m⁻²)/s; M_r —溶质相对分子质量, g/mol; P —压强, MPa; Q —超临界 CO₂ 的流速, kg/s; q —每千克物料中所含油的质量, kg/kg; q_s —微分床中物料的质量, kg; T —绝对温度, K; u —超临界 CO₂ 在萃取釜中的流速, mg/s; V —萃取釜体积, m³; y —流体相溶质质量分数, kg/kg; y_1 —溶质在超临界 CO₂ 中的平衡质量分数, kg/kg; z —萃取釜轴向坐标, m; ρ —超临界 CO₂ 密度, kg/m³; ε —床层空隙率; μ —超临界流体黏度, (kg·m⁻¹)/s。

3 模拟结果与讨论

在 35 MPa、313 K 装料量为 200 g 和 CO₂ 流量为 10 L/h 条件下,各参数计算模拟情况见图 1~图 3。由图 1 可见,萃取速率在前 2 h 下降很少,之后迅速下降,这与实验过程中开始每个时间段的出油量几乎相等,萃取一定时间后出油量开始下降,并迅速减少的实验事实吻合。由于 CO₂ 流量较小,使萃取时间接近 5 h。图 2 为模拟的萃取过程中萃取床内 CO₂ 流体中溶质质量分数在萃取时间和萃取床高度上的分布。在萃取床高度方向上,随着高度增加,溶质质量分数逐渐增大,在萃取釜出口处其最大溶质质量分数接近溶质在 CO₂ 流体中的平衡质量分数;而在萃取时间方向上,溶质质量分数变化曲线类似于萃取速率曲线。由图 3 知,萃取釜出口处 CO₂ 流体中溶质质量分数在极短时间内从零增加到最大值并维持一段时间,之后逐渐下降。

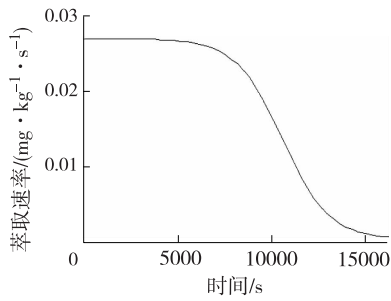


图 1 35 MPa、313 K 条件下的萃取速率曲线
Fig.1 Curve for extraction rate at 35 MPa and 313 K

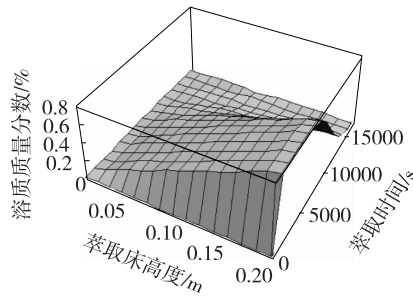


图 2 模拟萃取床内 CO₂ 流体中溶质质量分数在萃取时间和萃取床高度上的分布
Fig.2 Simulation of distribution of the solute mass fraction in CO₂ inside extraction bed

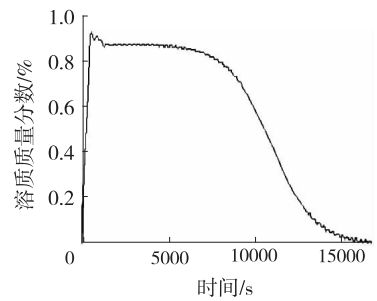


图 3 模拟萃取釜出口处 CO₂ 流体中溶质质量分数随萃取时间的变化
Fig.3 Simulation of the solute mass fraction in CO₂ in outlet of extractor

在各萃取压力和温度下,装料量为 200 g 时,实验结果与模型计算的结果比较见图 4 和图 5。从比较结果看,模拟结果与实验结果比较接近,计算显示模拟值与实验值之间的误差在 10% 以内。该模型能较好地反映萃取压力和萃取温度对萃取过程和萃取收率的影响。

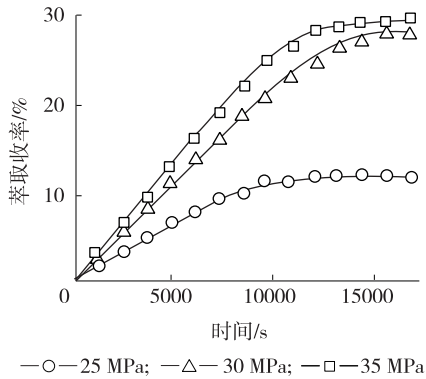


图 4 萃取压力对萃取收率的影响
Fig.4 Effects of pressure on extraction

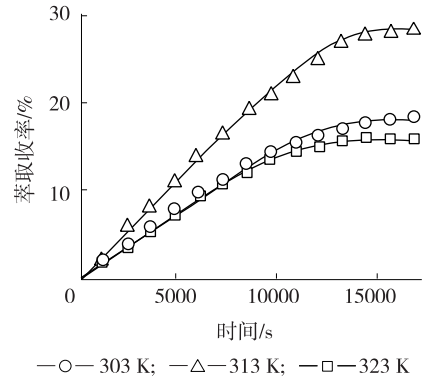


图 5 萃取温度对萃取收率的影响
Fig.5 Effects of temperature on extraction

在上述实验条件下,随着萃取压力增大,超临界 CO₂ 流体的密度增大,超临界 CO₂ 流体的萃取能力增强,萃取速率增大,萃取收率增加。而萃取温度对萃取过程的影响较复杂,一方面萃取温度升高使 CO₂ 流体的密度下降,超临界 CO₂ 的溶解能力下降,不利于萃取;另一方面,温度升高,被萃取溶质的挥发性提高和扩散系数增大,有利于萃取。如图 5 所示,在萃取压力为 30 MPa 时,萃取温度从 303 K 提高到 313 K,提高了被萃取溶质的挥发性,增大了扩散系数,而 CO₂ 流体密度下降不多,使得萃取速率增大;但当萃取温度进一步提高到 323 K 时,CO₂ 流体密度下降较多导致其对溶质的溶解能力大幅下降,其引起萃取速率下降的影响超过了温度升高导致的传质速率增大引起萃取速率增大的影响,这两方面的综合作用下,萃取速率下降。所以在中等萃取温度 313 K 时,萃取速率最大,萃取收率最高。

由图 1、图 4 和图 5 可知,超临界 CO₂ 萃取鸦胆子油可分为 3 个阶段。萃取初期,萃取收率随时间增加很快,在图 4 和图 5 上表现为收率-时间曲线几乎成直线,这一阶段位于颗粒外表面的游离的油很容易被超临界 CO₂ 萃取,在这一阶段萃取过程仅受油在流体相中扩散阻力的影响,相际传质阻力较小;萃取中期(约 2 h 后),传质过程逐步由表层向颗粒内部过渡,传质阻力增大,萃取速率开始下降;而萃取后期,萃取过程十分缓慢,传质阻力主要来自于固体颗粒内部,传质阻力大。鸦胆子种子中含油较多,将近 30%,鸦胆子种子经粉碎处理后,大部分的油因为植物细胞壁的破裂而暴露于颗粒外表面,剩下小部

分油则包裹在固体颗粒内部。实验表明,绝大部分油是在第一阶段被萃取的,这与 Reverchon^[7]等的观点类似。

4 结论

4.1 采用改进的基于质量守恒微分方程的动力学模型模拟超临界 CO₂ 萃取鸦胆子油过程。直观地模拟出了萃取过程中萃取床内 CO₂ 流体中溶质质量分数在萃取时间和萃取床高度上的分布,并且模拟出了萃取釜出口处 CO₂ 流体中溶质质量分数随萃取时间的变化。

4.2 所建立的模型能较好地模拟各萃取压力、温度下的萃取过程,模拟值与实验值之间的误差在 10% 以内。

4.3 相对于一般的质量守恒模型,采用动力学模型无需考虑物料的颗粒形状,也不用考虑固相传质,使得其计算方便、通用性好。

参考文献:

- [1] 魏勇, 刘学武, 张晓东, 等. 超临界流体萃取固体物料数值模拟的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2003, 24(1):19-22.
- [2] FULLANA M, TRABELSI F, RECASENS F. Use of neural net computing for statistical and kinetic modeling and simulation of supercritical fluid extractors[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54:5845-5862.
- [3] 银建中, 原华山, 李志义, 等. 超临界流体萃取固体物料的动力学模型[J]. 化学工业与工程技术, 2001, 22(5): 14-19.
- [4] KEAT L K. Diffusion of fatty acid esters in supercritical carbon dioxide[J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31: 390-399.
- [5] 葛发欢, 雷华平. 注射用鸦胆子油的超临界 CO₂ 萃取工艺研究与质量评价[J]. 中药材, 2006, 29(4): 384-387.
- [6] DEL V, AGUILERA J M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂ [J]. Industry and Engineering Chemistry Research, 1988, 27: 1551-1553.
- [7] REVERCHON E, MARRONE C. Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction for vegetable oils[J]. J Supercritical Fluids, 2001, 19(2): 161-175.

欢迎订阅《生物质化学工程》

《生物质化学工程》主办单位为中国林科院林产化学工业研究所,主管部门国家林业局。双月刊(单月底出版),大16开本,定价6.00元(全年36元),刊号:CN 32-1768/S,主编蒋剑春研究员,名誉主编宋湛谦院士,编辑出版单位《生物质化学工程》编辑部,出版地江苏南京。《生物质化学工程》报道范围:可再生的木质和非木质生物质资源的化学加工与利用,包括生物质能源、生物质化学品和生物质材料等,主要包括生物质资源的热转化、热化学转化、生物质生物转化和活性炭,木材化学和制浆造纸,生物质原料水解,松脂及松香、松节油,植物多酚,林产香料、油脂、药物和生物活性物质,木工胶黏剂,树木寄生产物以及其他森林天然产物等方面的最新研究成果。主要栏目:研究报告、综述评论、专题讲座、国内简讯、科技天地、市场行情等。读者对象:从事生物质化学工业、林产化学工业、林业、农业、森工、能源、轻工、化工、环保、医药、食品、土产、商检、外贸等行业从事科研、教学、生产、经营、设计工作等相关人士阅读。编辑部地址:210042 南京市锁金五村16号林化所内;电话:025-85482492;传真:025-85482493; E-mail: lchg@ chinajournal. net. cn; <http://www.bce.ac.cn>。

另:为满足读者补缺之需,特将1982年以来库存期刊及邮购价格介绍如下(含邮费):

年份	1988 ~ 1991	1992 ~ 1993	1994 ~ 2005	2006 ~ 2007
价格	10元/年	16元/年	33元/年	42元/年

注:1988年第1期、1991年第1、2期、1994年第1、2、4期已售完,其他请以最近出版的期刊公布的为准。

凡需购买者可直接汇款至该刊编辑部,汇款人须在汇款单中写清详细地址,汇款单附言栏内注明所购期刊的年份、期号及数量。