

УДК 542.61; 536.44**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.****А.М. Алиев, Г.В. Степанов***Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия*

Поступила в редакцию 12.07.2006 г.

Введение

Взаимное влияние компонентов сложных смесей на их растворимость в сверхкритических флюидах в настоящее время мало изучено. Фазовое поведение в околоскритической области очень сильно зависит от качественного и количественного состава смеси. Известно также, что примеси могут значительно изменять критические параметры по сравнению с чистым веществом.

В процессе экстракции биологически активных веществ из сырья растительного происхождения сверхкритическими флюидами (СКФ) участвуют десятки, а иногда и сотни различных индивидуальных соединений, в связи с чем возникает вопрос о влиянии тех или иных компонентов исходного сырья на процесс экстракции.

Для установления этого влияния проведены экспериментальные исследования для установления связи между изменением давления и выходом экстрактивных веществ из сырья растительного происхождения (шалфей лекарственный, семена винограда, плоды облепихи).

Экспериментальная часть

Исследования проводили на полупромышленной экспериментальной установке [1], а также на установке, схема которой представлена на Рис. 1. Ее основным узлом является сапфировая трубка высокого давления (1), помещенная между двумя фланцами из нержавеющей стали (2) и (8). Уплотнение осуществляется фторопластовыми прокладками (5).

Нижний фланец (8) представляет собой поршень с резиновыми кольцами (9), вставленный в основание установки (11), в котором он может двигаться вверх-вниз за счет подачи в основание фланца масла (10). Подача масла из резервуара (15) осуществляется при помощи ручного пресса (18). Сапфировая трубка нагревается специальным медным нагревателем (3), в котором сделаны окна для наблюдения и освещения сапфировой трубки. В окна герметично вклеены прозрачные стекла (4). Для быстрого

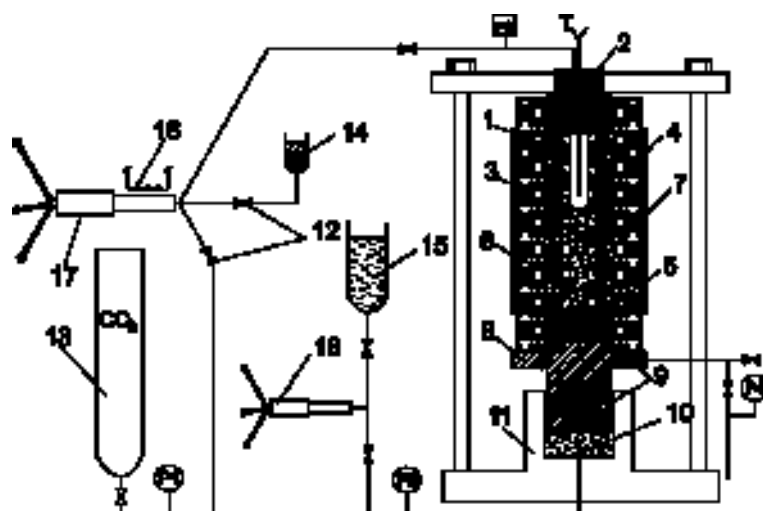


Рис. 1: Принципиальная схема экспериментальной установки. 1 - сапфировая трубка, 2 и 8 - фланцы, 3 - нагреватель, 4 - окна, 5 - фторопластовые кольца, 6 - исследуемое вещество, 7 - дистиллированная вода, 9 - резиновые прокладки, 10 - масло, 11 - корпус установки, 12 - вентили, 13 - баллон с CO_2 , 14 - емкость с модификатором, 15 - емкость с маслом, 16 - нагреватель, 17 и 18 - прессы, P1 и P3 - образцовые манометры, P2 - тензодатчик, P4 - вакуумный манометр, T - термопара.

термостатирования зазор между сапфировой трубкой и нагревателем заполняется дистиллированной водой (7). Температура внутри сапфировой трубки измеряется медь-константановой термопарой (T). Исследуемое вещество в измерительную ячейку подается прессом (17) из резервуара (14). CO_2 в измерительную ячейку также подается при помощи ручного прессы (17). Исследуемое вещество можно при необходимости нагревать до необходимой температуры нагревателем (16). Давление в измерительной ячейке измеряется специальным электронным преобразователем давления P2. P1 и P3 - образцовые манометры, которые показывают давление в баллоне с CO_2 и в системе гидравлического обжима сапфировой трубки соответственно. Система перед началом исследований полностью вакуумируется.

Анализ полученных фракций проводился методом газовой хроматографии с масс-спектральной и УФ-детекцией на приборе Saturn 2000 (Varian) на колонке Stabilwax длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной неподвижной фазы 0,5 микрон.

Результаты

В двух сериях опытов точки на диаграмме зависимости выхода экстрактивных веществ от давления получались при постоянной температуре $31,5^\circ\text{C}$ либо на свежих порциях сырья (см. Рис. 2), либо на одной порции сырья с постепенным повышением давления (Рис. 3).

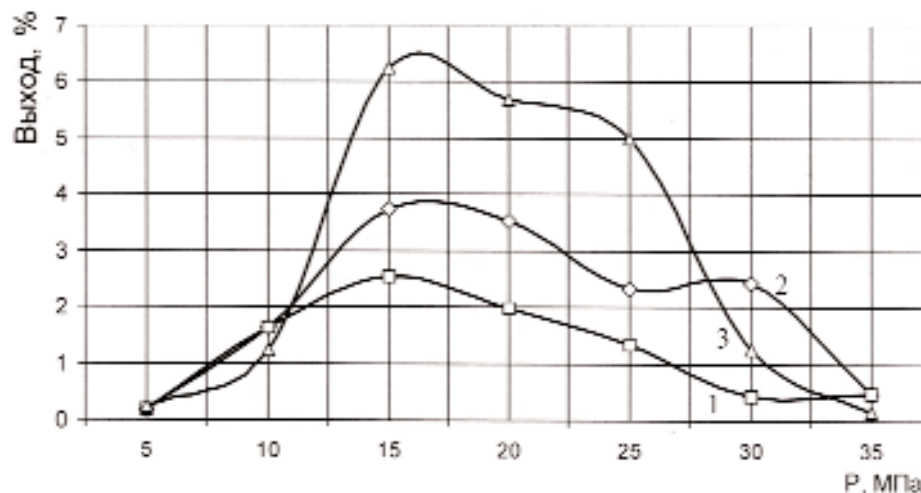


Рис. 2: Зависимости выхода экстрактивных веществ от давления при 31,5°C (в каждой точке загружался новый образец). 1 — шалфей лекарственный, 2 — семена винограда, 3 — плоды облепихи.

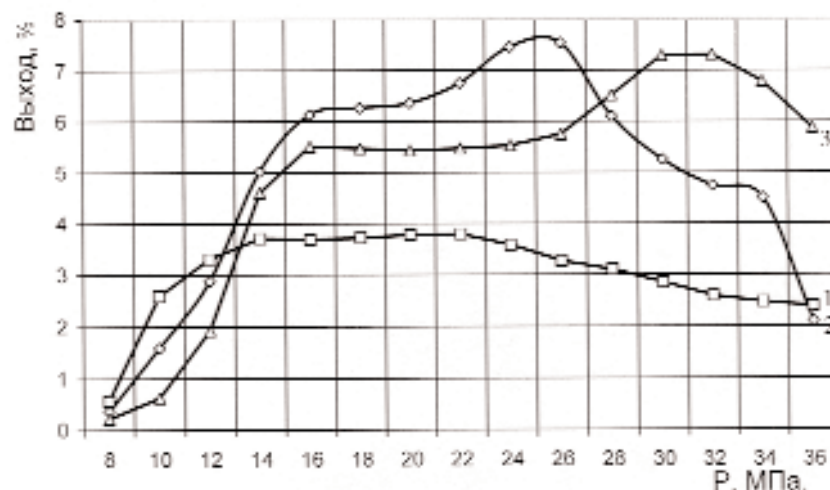


Рис. 3: Зависимости выхода экстрактивных веществ от давления при 31,5°C (давление постепенно повышалось без перезагрузки сырья). 1 — шалфей лекарственный, 2 — семена винограда, 3 — плоды облепихи.

Для исследования зависимости разделения экстракта на фракции от давления, в сапфировую трубку загрузили экстракт шалфея лекарственного, полученного при давлении 30 МПа и температуре 31,5°C, и проводили видеонаблюдение. На рисунке 4 а представлено начало разделения экстракта на фракции при давлении 5,5 МПа (I — экстракт, II — газ CO₂).

С повышением давления в ячейке начинается взаимное растворение CO₂ и экстракта, появляются новые фракции, которые занимают все больший объем трубки. Различные компоненты экстракта, растворяясь, расслаиваются в зависимости от плотности фракции. Более тяжелые фракции оказываются в нижней части ячейки.

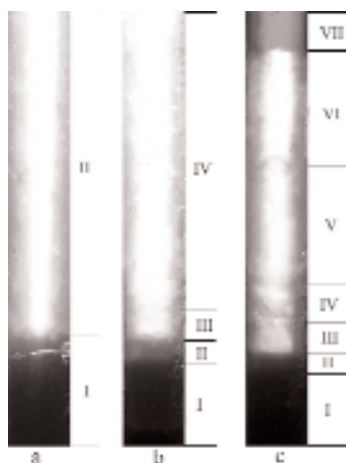


Рис. 4: Расслоение экстракта шалфея лекарственного на фракции при 31,5°C и давлениях 5,5 МПа (а), 6,5 МПа (б), 13 МПа. (с).

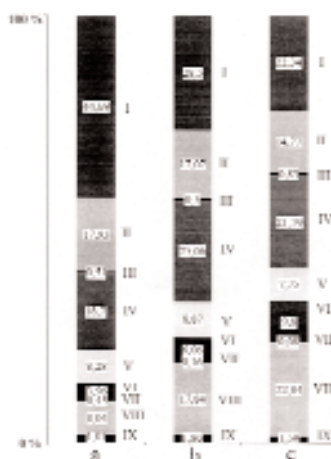


Рис. 5: Состав и соотношение основных классов соединений сверхкритических CO₂-экстрактов шалфея лекарственного, полученных последовательно при давлениях: 10 МПа (а), 20 МПа (б), 30 МПа. (с): I - монотерпены, II - сесквитерпены, III - ароматические соединения, IV - спирты, V - сложные эфиры, VI - высшие органические кислоты, VII - циклические углеводороды.

Каждая фракция отличается одна от другой оттенком цвета от темно-коричневого до желтого. При давлении 6,5 МПа экстракт расслаивается на 3 фракции (см. Рис. 4 б). С последующим повышением продолжается появление новых фракций снизу вверх, но одновременно начинается смешивание фракций, начиная сверху вниз. При давлении 13 МПа в верхних слоях начинается опалесценция, обусловленная интенсивными флуктуациями плотности. Самая верхняя фракция VII сильно мутнеет (см. Рис. 4 в).

С дальнейшим повышением давления опалесцирующая область снижается, различия между фракциями начинают исчезать, этот процесс продолжается до наиболее тяжелых фракций III, II и I.

Состав и соотношение основных классов соединений в сверхкритических CO₂-экстрактах шалфея лекарственного, полученных последовательно при давлениях 10, 20 и 30 МПа показаны на Рис. 5.

Распределение по фракциям в ячейке происходит по молекулярной массе так, что высокомолекулярные соединения (углеводороды, производные высших жирных кислот, смолы и др.) образуют темноокрашенную область в нижней части трубки, а компоненты эфирного масла, доминирующего в составе CO₂-экстракта, распределены в средней части.

Выводы и заключение

Проводимые нами визуальные исследования процесса экстракции

“Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика”, том 1, № 1, 2006

сверхкритическим диоксидом углерода показывают изменение критических параметров CO_2 в процессе экстракции, в связи с чем часто наступает высокий выход экстракта (высокая растворимость флюидов) при параметрах диоксида углерода, намного выше критических. Причем, некоторые компоненты экстрагируемого вещества могут как ухудшить, так и улучшить процесс экстракции. Вода, которая всегда присутствует даже в высушенном сырье в пределах 8-10 %, может также повышать критические параметры CO_2 , увеличивая эффективные параметры экстракции [2].

Список литературы

1. А.М. Алиев, М.Н. Дадашев, И.Н. Зилфикаров, М.С. Сефиханов, Г.В. Степанов, А.М. Магомедмирзаев. Международная конференция «Фазовые переходы и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 6-9 сентября 2000 г.
2. С.Р. Hicks, Young . Chemical Reviews, v. 75, No 2 , p. 172, 1975

STUDY OF PRESSURE EFFECT ON SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPONENTS FROM VEGETAL MATERIALS

A.M. Aliev, G.V. Stepanov

*Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
Makhachkala, Russia*