

文章编号:1673-1689(2007)04-0101-04

超临界 CO₂ 萃取枸杞籽油数值模拟及工艺优化

朱子华

(烟台大学 文献信息研究所, 山东 烟台 264005)

摘要: 利用现有的超临界流体萃取实验装置, 以 CO₂ 为萃取剂, 考察了萃取压力、温度、CO₂ 流量及原料颗粒大小等因素对枸杞籽油萃取率的影响, 并由此确定了较佳的萃取工艺条件: 萃取压力 25~30 MPa, 操作温度 318~323 K, 枸杞籽颗粒度 40~50 目, CO₂ 流量 0.3~0.4 m³/h, 此时枸杞籽油萃取率最高, 可达 15.5%。并基于萃取器微分单元和固态原料颗粒微分单元质量守恒原理, 建立了微分方程, 利用直线推动力近似理论拟合总传质推动力及平衡吸收常数, 化简方程, 对实验结果进行了数值模拟, 优化了实验条件。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取; 枸杞籽油; 数值模拟

中图分类号: TQ 023

文献标识码: A

Simulation of Supercritical CO₂ Extraction for *Lycium barbarum* oil and Optimization of Its Technology

ZHU Zi-hua

(Research Institute of Document Information, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: With the experimental equipments for supercritical fluid extraction which had been established, some experiments of separating *Lycium barbarum* were carried out, using Carbon dioxide as extraction reagent. The effects of extraction pressure, extraction temperature, flow rate and feed particle on extraction were investigated, and the optimum process conditions were obtained: the extraction pressure 25~30 MPa, the work temperature 318~323 K, the feed particle of *Lycium barbarum* oil 40~50 meshes, the flow rate 0.3~0.4 m³/h and the cumulation extraction rate of *Lycium barbarum* oil 15.5%. Based on the mass conservation principle for differential units of extraction bed and feed particle, the differential equations were established. The total of mass transfer impetus and the equilibrium absorbing constant were fitted by the linear impetus approximate theory, the equations were simplified, and the experimental results were performed with numeric simulation.

Key words: supercritical CO₂ extraction; *Lycium barbarum* oil; simulation

枸杞(*Lycium barbarum* L.)属茄科(Solanaceae)落叶小灌木的成熟果实, 是我国传统的中药材。枸杞籽中具有大量有效的生物活性物质, 具有降低

血浆胆固醇、防止高血脂及延缓皮肤衰老等功效^[1]。传统提取植物油的方法有: 1) 水蒸馏提取; 2) 直接压榨提取; 3) 有机溶剂萃取。超临界 CO₂ 萃

收稿日期: 2006-10-30.

作者简介: 朱子华(1974-), 女, 河南信阳人, 工学硕士, 讲师, 主要从事生物技术及文献信息方面研究。

Email: zzh707307@163.com

取(Supercritical CO₂ Extraction, SCE)是近年来发展起来的新的萃取和分离技术^[2],利用超临界 CO₂ 作萃取剂,从液体或固体物料中萃取、分离和纯化有效成分,具有无溶剂残留、无异味、无环境污染等优点^[3],且对热敏性物质不会产生破坏作用。作者利用超临界二氧化碳作为溶剂,从枸杞籽中萃取枸杞籽油,并对萃取产率进行了研究。国内对枸杞籽油的萃取研究不多,数值模拟更未见报导。

Reverchon^[1]总结了植物种籽油萃取体系建立数值模型的3种方法:一是经验动力学模型,此方法在经验动力学的基础上,提出了萃取速率与各参数之间的关系,Nguyen^[5]在萃取香草荚时,利用动力学理论建立了方程式;二是热质类比模型,此方法将所有的原料颗粒视为浸在均匀介质内的一个热球,并认为扩散过程符合第一菲克定律,在此基础上建立单个颗粒的扩散式,求解过程中运用了傅立叶变换和热质类比方法,然后把对单个颗粒的模拟结果推及到整个萃取釜,Reverchon^[6]对迷迭香、罗勒等草本植物的 SFE 过程进行了数值模拟,忽略流体相的传质阻力,认为固相传质为主要控制因素;三是质量守恒模型,基于质量守恒原理建立微分方程,所需热力学参数较少,在超临界流体的相平衡与热力学资料还不完善的情况下,该模型得到了广泛应用。因此基于萃取釜及固态原料颗粒微分单元质量守恒原理,建立了微分方程,利用直线推动力近似理论拟合了总传质推动力及平衡吸收常数,对部分实验结果进行了数值模拟。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

枸杞籽,使用前烘干、粉碎,过泰勒标准筛筛选;二氧化碳,大连理工大学化工学院提供, $w(\text{CO}_2) \geq 99.5\%$;高压泵,杭州之江仪器厂制造;质量流量计,北京七星华创电子股份有限公司制造;电子天平,德国赛多利斯电子天平有限公司制造;微型植物试样粉碎机,天津泰斯特公司制造。

1.2 实验装置

超临界萃取装置为自制^[7],装置主要包括高压柱塞泵、萃取釜、分离釜、温控仪、流量计、压力表等。萃取釜及分离釜材质为不锈钢,设计压力 50 MPa,温度可调常温至 90 °C,CO₂ 流量为 0~1 m³/h 可调。萃取釜容积为 500 mL。萃取釜内装有盛料筐,可有效防止细小的枸杞籽颗粒不被 CO₂ 带出。萃取器底部即流体入口处放有气体分布器,使流体均匀通过萃取釜。

1.3 研究方法

每次实验将粉碎过筛的枸杞籽粉 100 g 装入萃取器盛料框中,打开加热器,达到温度要求后,开启高压泵,设定萃取压力。在萃取过程中,每隔 0.5 h 从分离釜中取样,称重,记为萃取出的枸杞籽油的质量,提取物由两级分离釜收集,CO₂ 可循环使用。

1.4 分析方法

超临界 CO₂ 萃取枸杞籽油时,影响累积萃取率结果的因素较多,如物料筒结构、物料装填方式、加热方式及压力、温度、颗粒度、流量等。作者根据预备实验的结果,结合现有的实验条件,主要研究了萃取压力、萃取温度、枸杞籽物料颗粒度及 CO₂ 流量对萃取过程的影响。

2 数值模拟

2.1 模型的假设条件

建立模型时用到了几个假设:1) 相同萃取与解析条件下得到的产品有相似的传质行为,同一分离器里收集的产品在数值模拟的过程中视为同一种物质;2) 超临界流体均匀地通过萃取器,不考虑萃取器中的压降与温度梯度;3) 萃取物体积在萃取过程中不发生变化,床层空隙率不变;4) 流体相中的溶质浓度为时间与塔高的函数,萃取器径向无浓度梯度^[7]。

2.2 质量守恒模型

根据假设,可列出盛料筐中待萃取的枸杞籽粉厚度为 Δh 的微分单元的质量守恒模型:

$$A\Delta h\rho_f u \frac{\partial w}{\partial z} - A\Delta h\rho_f D_L \varepsilon \frac{\partial w^2}{\partial z^2} + A\Delta h\rho_s \varepsilon \frac{\partial w}{\partial t} + A\Delta h\rho_s (1-\varepsilon) \frac{\partial w_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

式(1)中: A 为床层截面积, m²; Δh 为微分单元的厚度, mm; ρ_f 为超临界流体密度, kg/m³; u 为超临界流体流速, m/s; w 为流体相中溶质浓度; z 为萃取床高度, mm; D_L 为轴向弥散系数, m²/s; ε 为萃取床的空隙率; ρ_s 为固体相密度, kg/m³; w_i 为固体相中溶质浓度; t 为超临界流体萃取时间, s。

忽略轴向扩散,即 $D_L = 0$, 式(1)简化为

$$u \frac{\partial w}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial w}{\partial t} = -(1-\varepsilon)k_f a_p [w - w_i(R)] \quad (2)$$

其中, k_f 萃取溶质在流体相的传质系数, m/s; $a_p = 3/R$, 特征表面积值; $w_i(R)$ 固相与流体接触面的溶质在流体相中的浓度。根据固态原料颗粒微分单元质量守恒原理,得固相颗粒内溶质浓度 w_i 的质量平衡微分表达式为:

$$\beta \frac{\partial w_i}{\partial t} = D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial w_i}{\partial r} \right) + S \quad (3)$$

β 为枸杞籽粉的孔隙率; S 为平衡吸收—解析率; r 为萃取过程中颗粒的动态变化半径, mm; D_e 为溶质的有效扩散系数, m²/s;

$$D_e = D_{AB} \cdot \beta^2 \quad (4)$$

D_{AB} 为溶质在超临界流体中的二元扩散系数, 可由状态方程计算。

2.3 边界条件

$$r = 0 \Rightarrow \frac{\partial w_i}{\partial r} = 0 \quad (5)$$

$$r = R \Rightarrow D_e \left(\frac{\partial w_i}{\partial r} \right)_{r=R} = k_f [w - w_i(R)] \quad (6)$$

2.4 直线推动力近似理论的应用

根据枸杞籽粉颗粒内溶质(枸杞籽油)浓度呈抛物线状分布的假设, $w_i(r, t)$ 可表示为:

$$w_i(r, t) = b_1(t) + b_2(t)r^2 \quad (7)$$

通过直线推动力近似理论将溶质在粒子内的扩散系数 D_e 与在流体滞留底层内的传质 k_f 合并, 将传质过程用总的传质推动力 k_p 表示:

$$k_p = \frac{5k_f}{5 + Bi} \quad (8)$$

$$Bi = \frac{k_f \cdot R}{D_e} \quad (9)$$

式中, k_p 为总传质系数, 1/s; Bi 毕奥特准数; R 枸杞籽粉的半径, mm。将上式代入方程(2)和(3)中, 整理成如下的形式:

$$\begin{cases} \epsilon \frac{dw}{dt} + \frac{w}{\tau} = -(1 - \epsilon)k_p(w - \bar{w}_i) \\ [\beta + (1 - \beta)K] \frac{dw_i}{dt} = k_p(w - \bar{w}_i) \end{cases} \quad (10)$$

其中, K 为平衡吸收常数, 由方程迭代求解; $\bar{w}_i$ 固体相中平均溶质浓度; τ 超临界流体在萃取床停留时间, s。无因次化处理得:

$$w'(\Theta) = A[\exp(a_1 \cdot \Theta) - \exp(a_2 \cdot \Theta)] \quad (11)$$

$$w''(\Theta) = \frac{A}{1 - \epsilon} \left[\frac{\exp(a_1 \cdot \Theta) - 1}{a_1} - \frac{\exp(a_2 \cdot \Theta) - 1}{a_2} \right] \quad (12)$$

$w'(\Theta)$ 溶质在超临界 CO₂ 中质量分数; $w''(\Theta)$ 溶质在超临界 CO₂ 中的累积质量分数; a_1 和 a_2 为量化系数; $\Theta = t/\tau$, t 为超临界 CO₂ 萃取时间。

数值计算的初始参数为: 枸杞籽粉的床层空隙率 $\epsilon = 0.4$, 孔隙率 $\beta = 0.3$, 枸杞籽油初始浓度 $w_0 = 6.2\%$, 枸杞籽油(混合物)的平均相对分子质量 $M = 285.34$, 对萃取压力、萃取温度、枸杞籽颗粒度及 CO₂ 流量等因素对累积萃取率的影响进行了数值模拟, 结果见图 1~4。

3 结果与讨论

3.1 萃取压力对枸杞籽油累积萃取率的影响

选取的萃取温度 313 K、CO₂ 流量 0.3 m³/h、颗粒度 40 目的实验条件, 实验及模拟结果见图 1。

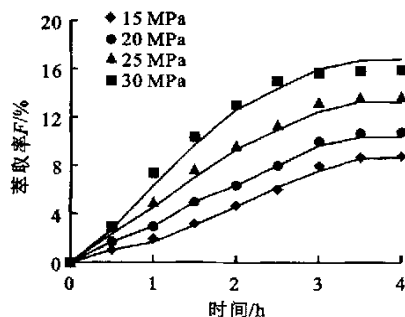


图1 压力对萃取枸杞籽油的影响

Fig. 1 Effect of pressure on extraction of *Lycium barbarum* oil

压力是超临界 CO₂ 萃取分离的重要参数之一, 当温度、流量恒定时, 压力越大, 超临界 CO₂ 密度也越大, 枸杞籽油在 CO₂ 中的溶解度随之增加。当压力增大到一定程度时, 枸杞籽油在 CO₂ 中的溶解度增加缓慢。综合考虑高压设备的投资及操作, 其最佳萃取压力设定为 25~30 MPa。

3.2 萃取温度对枸杞籽油累积萃取率的影响

为考察温度对萃取的影响, 选取的压力为 25 MPa, CO₂ 流量为 0.3 m³/h, 颗粒度 40 目条件下进行实验研究, 分析不同温度下萃取率的变化关系, 实验及模拟结果如图 2。

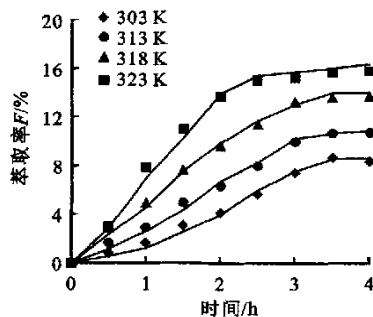


图2 温度对萃取枸杞籽油的影响

Fig. 2 Effect of temperature on extraction of *Lycium barbarum* oil

设定压力在超临界 CO₂ 临界点附近时, 由于超临界 CO₂ 的可压缩性大, 升温使超临界 CO₂ 密度急剧下降, 虽然温度升高可提高枸杞籽油的挥发度和扩散系数, 但难以补偿 CO₂ 密度降低所造成的溶解能力下降。压力较大时, 超临界 CO₂ 密度也大, 升温虽然使超临界 CO₂ 的密度降低, 但却提高了枸杞

籽油的蒸汽压和扩散系数,从而使溶解能力提高,萃取率随之提高。因此萃取温度可选 318~323 K。

3.3 颗粒度对枸杞籽油累积萃取率的影响

此时萃取压力 25 MPa, 温度 318 K, CO_2 流量 0.3 m^3/h , 实验及模拟结果见图 3。

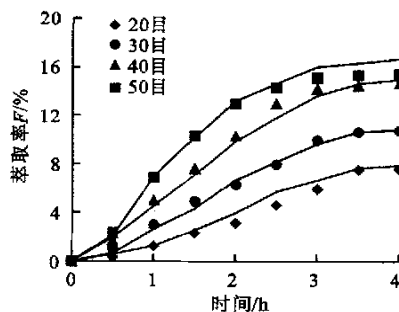


图3 颗粒度对萃取枸杞籽油的影响

Fig. 3 Effect of particle size on extraction of *Lycium barbarum* oil

枸杞籽油存在于种子细胞内,因此枸杞籽破碎得越细,出油率相对就越高。通过实验发现,当枸杞籽达到 40~50 目时,萃取率对颗粒度的变化已经不太敏感,因此,最佳的颗粒度范围可选定在 40~50 目。

3.4 CO_2 流量对枸杞籽油累积萃取率的影响

选取的操作压力 25 MPa, 温度 318 K, 枸杞籽的颗粒度 40 目, 实验及模拟结果见图 4。

由图 4 可知, CO_2 流量小, 溶剂量就少, 枸杞籽油的萃取率就要下降。这是因为溶剂 CO_2 用量小, 溶剂中溶解的溶质(枸杞籽油)组分少, 系统容易达

到溶解平衡, 使过程的推动力下降, 所以累积萃取率随之下降。但流量也不能过大, 过大的流量不利于分离釜中枸杞籽油和 CO_2 的分离, 又不能有效增加萃取率, 因此 CO_2 的流量可选 0.3~0.4 m^3/h 。

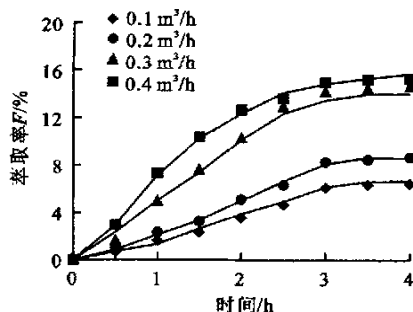


图4 CO_2 流量对萃取枸杞籽油的影响

Fig. 4 Effect of flow rate on extraction of *Lycium barbarum* oil

4 结 语

利用超临界流体萃取实验装置, 分别考察了萃取压力、温度、颗粒度及 CO_2 流量等条件对枸杞籽油萃取率的影响。基于萃取器微分单元及固态原料颗粒微分单元质量守恒原理建立的微分方程在一定条件下能够较好地对实验数据进行模拟。作者确定了萃取压力、萃取温度、枸杞籽颗粒度及 CO_2 流量分别为 25~30 MPa, 318~323 K, 40~50 目, 0.3~0.4 m^3/h 时枸杞籽油的萃取率最高, 可达 15.5%。

参考文献(References):

- [1] 陈其秀, 吴宁远, 高建平. 枸杞籽油脂的提取及其成分测定[J]. 中国油脂, 2000, 25(2): 53-54.
CHEN Qi-xiu, WU Ning-yuan, GAO Jian-ping. Extraction of *Lycium* seed oil and analysis of its composition[J]. *China Oils and Fats*, 2000, 25(2): 53-54. (in Chinese)
- [2] 李烈, 马振元, 丛晓东. 超临界 CO_2 从烟叶中萃取茄尼醇的工艺研究[J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(4): 351-353.
LI Lie, MA Zhen-yuan, CONG Xiao-dong. Processing research of supercritical CO_2 extraction of solanesol from tobacco leaves[J]. *Journal of China Pharmaceutical University*, 2002, 33(4): 351-353. (in Chinese)
- [3] 魏勇, 刘学武, 张晓冬, 等. 超临界萃取的研究及在医药工业中的应用[J]. 化学工业与工程, 2002, 19(5): 401-404.
WEI Yong, LIU Xue-wu, ZHANG Xiao-dong, et al. Supercritical fluid extraction and its application in medicine industry [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2002, 19(5): 401-404. (in Chinese)
- [4] Reverchon E Polette M. Mathematical modeling of supercritical CO_2 fraction of flower concretes[J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51 (15): 3741-3753.
- [5] Nguyen K, Barton P, Spencer J S. Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1991, 4: 40-40.
- [6] Reverchon E, Donsi G, Osseo L S. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 2721-2726.
- [7] 战希臣, 孟庭宇, 刘学武, 等. 超临界 CO_2 萃取胡椒油实验研究与数值模拟[J]. 化学工程, 2006, 34(6): 8-11.
ZHAN Xi-chen, MENG Ting-yu, LIU Xue-wu, et al. Experimental study and simulation of supercritical CO_2 extraction for pepper oils[J]. *Chemical Engineering*, 2006, 34(6): 8-11. (in Chinese)

(责任编辑: 李春丽)