

改进设计超临界流体萃取装置 的几点看法

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 杨凌 712100) 杨柏崇 李元瑞 刘书成 王丽华

摘要 对超临界流体萃取的工作原理与工艺流程作了简要的介绍, 分析了目前常用超临界萃取装置在加工过程中存在的不足之处, 初步提出了改进设计意见。最后, 对装置使用的注意事项作了简要论述。

关键词 超临界萃取装置 改进设计

Abstract In this paper, the technical principle and processes of supercritical fluid extraction were introduced. The defects of supercritical CO₂ extraction machine in the process of extraction were analyzed. Meanwhile, the preliminary proposal for improvement were made. Finally, operational instructions were described.

Key words supercritical extraction unit; improving design

中图分类号: TS203 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2002)12-0067-03

超临界流体萃取的特征是超临界流体状态既是温度的函数, 又是压力的函数, 不论改变温度或压力都可使超临界流体的密度发生变化, 而溶质的溶解度和所用超临界流体的密度休戚相关, 这就为SFE的过程控制提供了方便, 成为过程控制的变量。

目前常用的萃取溶媒, 如CO₂、烃类等都是非极性流体, 虽然提高其密度溶解能力会快速增长, 但受萃取压力增加的限制, 对于极性较强的物质溶解能力明显不足, 这将限制该分离技术的实际应用。因此在超临界萃取过程中, 向由超临界CO₂流体和溶质组成的二元体系加入第三种组分, 称为夹带剂(carrier), 也称提携剂(entrainer), 从而可以改变原来溶质的溶解度, 降低萃取过程的操作压力, 并增加分离的选择性。常用的夹带剂有水、乙醇、丙酮等。

超临界CO₂萃取设备是超临界萃取技术发展的关键之一, 它需要解决由于过程处于高压下这个特殊性所产生的大量的机械加工、热交换、流体输送和

收稿日期: 2002-06-24

作者简介: 杨柏崇(1974-), 男, 在读硕士, 研究方向: 食品工程新技术。

安全保证等问题, 应该使整个工艺过程在满足生产目的的前提下, 具有安全、易操作、操作弹性大和通用性强等特点。自从二十世纪八十年代末, 我国的一些科研和生产单位开始了超临界流体萃取实验设备的国产化研究, 目前萃取容积为24L以下的小试和中试设备基本可以满足萃取研究工作的开展。但是, 应该说国产的萃取设备还存在一些不足, 需要进一步改进提高。

1 国产通用超临界CO₂萃取装置的工艺流程

超临界流体萃取的工艺流程往往根据萃取对象的不同而进行设计, 但主要是由萃取釜和分离釜两部分组成, 并适当配合压缩装置和热交换设备所构成。国产超临界萃取实验装置的工艺流程见图1。

具体操作步骤如下: 从CO₂气体发生装置(钢瓶)出来的CO₂气体经过净化器过滤, 在制冷机中冷凝为液体存于贮罐中。液体CO₂由高压泵压入混合器中, 经热交换器加热到设定的温度, CO₂进入萃取釜内成为超临界状态, 并与事先装入的经过预处理的原料接触, 可溶性的目标组分随CO₂进入分离器, 通过改变压力和温度, 在分离釜中CO₂将目标组分释放, 分离了目标组分的CO₂再经过净化器、制冷机实现循环使用。

如果在萃取过程中使用夹带剂, 可将其放入夹带剂罐内, 用泵压入萃取釜内。

2 现有超临界萃取装置的不足之处及改进办法

在长期的实验工作中, 发现有装置存在一些不足之处, 在这提出与大家共同探讨。

2.1 存在“冰堵”现象

应用SC-CO₂萃取时, 由于原料中或多或少存在一定的水分, 因此, 萃取后离开分离器的CO₂必然携带着一部分水分, 尤其在萃取高含水量的原料(例如大蒜、茶叶等)时, 循环的CO₂只经过净化器很难完全将水分排除, 从而使含有一定量水分的CO₂经制

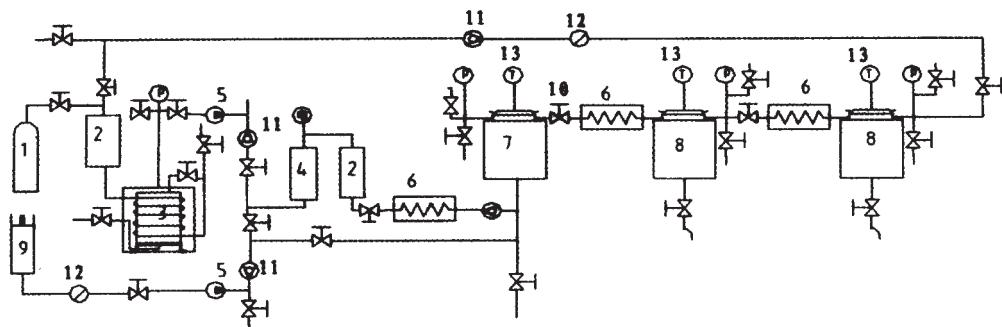


图 1 超临界二氧化碳萃取装置工艺流程

1 钢瓶,2 净化器,3 制冷机,4 混合器,5 高压泵,6 热交换器,7 萃取釜,8 分离釜,9 夹带剂罐,10 截止阀,
11 单向阀,12 流量计,13 温控仪。

冷液化时结成冰 ,造成管道堵塞。如果在萃取过程中发现压力下降 ,流量不稳并同时出现高压泵工作不正常 ,一般考虑是由于 “冰堵 ”造成的。因此 ,有必要在循环 CO₂ 气体进入制冷机前 ,在工艺流程中加设一个脱水器 ,脱水器内加入硅胶或无水 CaCl₂ 等脱水剂。为了节省投资 ,也可以在原有净化器基础上加以改造 ,内部由两部分组成 ,下部是密实的不锈钢填料 ;上部是添加有硅胶或无水 CaCl₂ 等干燥剂的区域 ;中间用带有小孔的不锈钢板隔离。这样 ,使 CO₂ 首先经过下部不锈钢填料区 ,气体携带着水分快速撞击在填料上而凝结 ,从底部的截止阀放出 ,剩余的水分由气体携带经过干燥剂区 ,被干燥剂吸附。经过改进的净化器中出来的气体中的水分基本被截除 ,可以有效地避免 “冰堵 ”现象的发生 ,但也要注意定期活化或更换干燥剂。改进后的净化器见图 2。

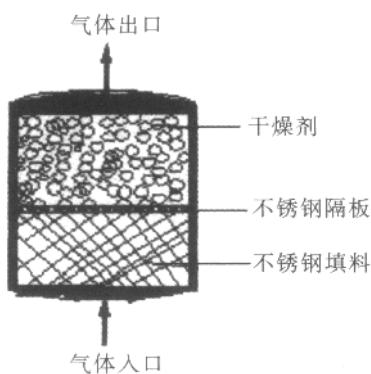


图 2 改进的净化器

2.2 高压泵气体泄露

我们使用的是两柱塞高压调频泵 ,最大的缺点是容易发生 CO₂ 泄露。这主要是由于超临界流体的流动性和渗透性好 ,对于泵头填料的磨损较大 ,如果长时间运转 ,则填料更换频繁 ,增加了工作量。这里使用的填料为石墨垫、金属垫和碳纤维四氟开口垫 ,可以更换为不锈钢填料 ,相信密封性能会更好。如果采用隔膜泵加压 ,则有运转可靠 ,系统不受污染的特

点 ,但目前国产产品不过关 ,无法应用 ,国外产品虽然质量可靠 ,但是价格太高 ,限制了应用。

2.3 温控仪控温达到稳定时间较长 ,且波动幅度较大

由于温控仪上的测温热电偶传感器安装在萃取釜和分离釜的上部 ,受环境温度影响较大 ,造成上述问题。在实际应用中将传感器直接插入循环加热水箱中 ,从而很好地解决了这个问题。

2.4 因物料过细造成的管路堵塞

萃取釜内装填的物料过细 ,CO₂ 容易将物料带出吊篮 ,从而造成管路堵塞 ,并且使传质速率降低。一种办法是去掉过细物料 ,但会造成浪费 ;另外一种办法是在萃取釜内添加松散均匀的不锈钢填料 ,从而减少了料层的扩散阻力 ,显著提高传质速率 ,也有效地避免了 “沟流 ”现象 (即 CO₂ 只沿阻力小的路线穿过料层 ,形成许多针孔 ,产生萃取显著不均匀的现象)。

2.5 超临界精馏

超临界萃取与精馏技术常结合起来使用 ,成为超临界精馏。由于精馏柱高度较大且分段控温 ,循环加热水导入精馏柱的管路较长 ,需要在外部增加保温材料。

3 超临界萃取装置使用注意事项

3.1 冬季 CO₂ 钢瓶压力较低 ,一般在 4~5MPa 之间 ,需配备加热装置 ,以免影响正常工作 ,或者提前放入温暖的室内使其压力升高 (注意安全) ,达到 5~6MPa 后即可使用。酒精厂生产的 CO₂ 气体含水量较高 ,要注意脱水。

3.2 制冷机有时会发生膨胀阀堵塞的故障 ,使制冷达不到要求。判断的方法是看低压表压力是否低于正常值。

3.3 使用夹带剂要注意装置的腐蚀问题。不锈钢设备的腐蚀常常起因于局部腐蚀 ,当处于钝态和活态的临界状态时 ,含有卤素离子的 (下转第 66 页)

表 4 不同工艺条件对罐藏大久保桃制品酸度的影响

组号	酸度排序(秩和)及分组结果			
1	OCK(17)	OA4(26)	OA3(27)	OA2(29)
2	OA8(22)	OA7(22)	OA5(26)	OCK(28)
3	OCK(22)	OA1(26)	OA2(26)	OA5(30)
4	OA3(18)	OA7(26)	OCK(26)	OA4(30)
5	OCK(12)	OB4(28)	OB2(30)	OB3(32)
6	OCK(11)	OC1(24)	OC3(26)	OC2(29)
7	OCK(16)	OC1(19)	OB1(26)	OA1(29)
8	OCK(17)	OA4(20)	OB2(22)	OC4(31)

别且显著低于对照(组6)。不经过后熟处理时,不同贮藏时间的相同处理的酸度没有明显差别(组7),但经过后熟处理后,则酸度显著低于对照,而且随着贮藏时间的延长酸度降低(组8)。

2.4 不同工艺条件对罐藏大久保桃制品糖水浓度及pH的影响

根据国家标准GB/T13516—92的要求,开罐时糖水浓度(按折光计)优级品和一级品为14%~18%,合格品为12%~18%。由图1可以看出,在各种处理中,除了OA1和OC4的糖水浓度分别为18.1%和18.3%,略高于上述范围外,其他处理的糖水浓度均达到了优级品的要求;但总的说来,各处理的糖水浓度偏高于对照,这与感官评价结果基本一致。

从杀菌效果和制品的风味综合来看,糖水pH应控制在3.4~4.0。由图1可以看出,除了个别处理的pH>4.0以外,大多数处理的pH符合要求,但大多数处理的pH高于对照(pH=3.77),这与感官评价表明的大多数处理的酸度偏低基本一致。造成酸度偏低的原因是由于在贮藏期间果实的酸度下降,而加工时糖水的配制没有充分意识到这一点所致,在今后的工作中,这一问题可以通过在配制糖水时适当增加柠檬酸量进行调整。

3 结论

通过保鲜桃原料的罐藏制品的感官评价和理化

(上接第68页)

夹带剂可能会使其产生孔蚀,当使用含有对应力腐蚀敏感离子(如Cl⁻、OH⁻等)的夹带剂时,在应力集中的部位附近则可能产生应力腐蚀。

3.4 如果发生“冰堵”现象,可首先停机,然后用氮气吹扫盘管。如果没有氮气,可采取将冷冻液放出,用加热方法使“冰堵”融化,但比较费时。

3.5 使用后长期停机的设备,要用加有改性剂(常用乙醇)的CO₂清洗设备管路,以防一些粘性物料粘在管路上造成堵塞。萃取不同物料时也要清洗。

4 结束语

以上是根据我们在使用超临界萃取装置进行实践操作过程中所遇到的问题而提出的几点不成熟看

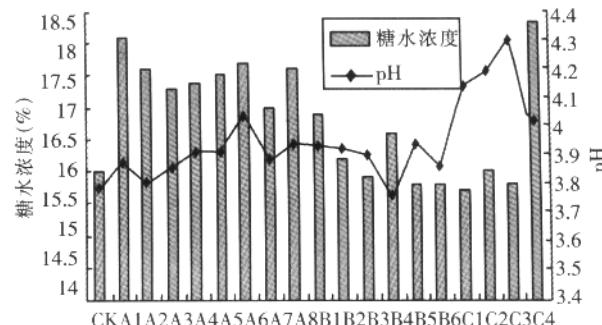


图1 不同工艺条件对罐藏大久保桃制品的糖水浓度和pH的影响

指标的测定结果可以看出:
 a. 就原料的成熟度来说,用于加工的保鲜桃原料以七成熟为宜。
 b. 就罐藏制品的桃香气来说,大久保桃贮藏25d,原料出库后后熟24~30h能够显著增强罐藏制品的桃香气,而贮藏40d时,原料后熟增强罐藏制品桃香气的效果不明显甚至产生异味。加桃仁和桃仁水的增香效果不明显,而且增加了罐藏制品的苦杏仁味。
 c. 就罐藏制品的糖酸比来说,保鲜白桃罐藏制品的甜度偏高,酸度偏低,这是由于在贮藏后原料的酸度下降所致,但制品的糖酸比可通过糖水的糖酸比来调整。

参考文献

- 齐灵,吕昌文,修德仁.桃冷害细胞学表现与品质劣变关系的研究.园艺学报,1994,21(2):134~138
- Luchsinger, L.E. and Walsh, C.S. Chilling injury of peach fruit during storage. Acta Hort (ISHS), 1998, 464:473~480
- Ernesto A Brovelli, Jeffrey K Brecht, Wayne B Sherman, et al. Quality of fresh-market melting- and nonmelting-fresh peach genotypes as affected by postharvest chilling. Food Sci., 1998, 63(4):730~733

法。超临界流体萃取技术是一项不断发展、越来越成熟的应用技术,因此相信随着广大科技工作者的不断努力,不断地完善其理论与技术,超临界流体萃取技术将有更广阔的应用前景。

参考文献

- 江伟强,柯于家.超临界CO₂萃取装置的消化创新与开发.食品与机械,1999(6):37~39
- 杨桢,郑奋勇,李琳.超临界CO₂萃取设备设计方法探讨.食品与机械,1997(5):27~28
- 陈列,刘柏钦.中草药超临界CO₂萃取产业化若干问题.中草药,1999,30(1):62~65