

Є.М. Семенишин, В.І. Троцький, Ю.Й. Ятчишин, Ю.В. Ковальська  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра аналітичної хімії

## КІНЕТИКА ЕКСТРАГУВАННЯ ОЛІЇ З НАСІННЯ РІПАКУ ПІД ЧАС КИПІННЯ РОЗЧИННИКА

© Семенишин Є.М., Троцький В.І., Ятчишин Ю.Й., Ковальська Ю.В., 2008

**Виконано дослідження та аналіз кінетичних закономірностей екстракційного вилучення олії з насіння ріпаку в умовах замкнутого процесу під час кипіння розчинника. Здійснено перевірку математичної моделі та визначено коефіцієнти дифузії  $D$ , які необхідні для опису кінетики вилучення олії з насіння ріпаку різними розчинниками.**

**Executed researches and analysis of kinetic conformities to the law of extracting exception of oil from raps in the conditions of the reserved process at boiling of solvent. Verification of mathematical model and certain coefficients of effective diffusion, necessary for description of kinetics of extraction of oil from raps by different solvents, is carried out.**

**Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями.** Потреба України в нафтопродуктах за різними оцінками становить 24–28 млн. тонн за рік, тому одним з напрямків вирішення цієї проблеми є освоєння нових альтернативних джерел енергії. Перспективним джерелом енергії є рослинні олії, які можуть використовуватись для виробництва біодизельного палива [1–3]. Ріпак є найперспективнішою сировиною не тільки для одержання дешевих олій для харчової промисловості, але, особливо, у виробництві біодизельного палива. Це зумовлено високою врожайністю цієї культури та порівняно високим вмістом олії у насінні ріпаку (40 % та більше).

Технологія виробництва біодизелю порівняно проста і полягає у тому, що вилучену олію з насіння ріпаку чи іншої рослинної сировини подають на переетерифікацію в колону, куди для одержання метилового ефіру додають метанол у співвідношенні (9:1) і невелику кількість каталізатора. Внаслідок хімічних реакцій утворюються метилові ефіри органічних кислот, з яких складається біодизель та побічний продукт – гліцерин [1].

Існуючі технологічні схеми вилучення олії з рослинної сировини складні, вибухо- та пожежонебезпечні та енергомісткі. Вони ґрунтуються на попередньому вилученні олії методом пресування та подальшому екстрагуванні залишків олії зі шроту.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Сьогодні у світовій практиці, а також в Україні, широко використовують так звані міні-установки з механічним вилученням олії (80 % від вмісту), що дають можливість отримати високоякісний біодизель, який не поступається паливу, одержаному з нафтопродуктів. Проте глибоке вилучення олії з насіння ріпаку можливе у два етапи: механічне пресування насіння ріпаку і подальше екстрагуванням олії із одержаного шроту. Технологічна схема екстракційного вилучення олії є складною і непридатною для невеликих підприємств, оскільки обладнання, що застосовується, є складним, вимагає високої кваліфікації обслуговуючого персоналу, а традиційні розчинники є вибухо- та пожежонебезпечними. Раціональний вибір розчинника, що поєднує високу селективність, доступність, невисоку вартість, легкість розділення з олією, задовольняє умовам пожежо- та екобезпеки, дає змогу значно спростити вказану технологічну схему та ширше застосовувати екстракційний метод, за якого можна досягнути якнайповнішого вилучення олії.

**Мета роботи** – вивчення кінетичних закономірностей екстрагування олії з насіння ріпаку різними розчинниками (n-гексан, бутилацетат, хлористий метилен) в умовах кипіння розчинника за

ступінчастого зрошення сировини розчинником та вибір найефективнішого розчинника. На основі отриманих результатів розробити математичну модель, визначити кінетичні константи, необхідні для проектних розрахунків процесу екстрагування олії в умовах виробництва.

**Виклад основного матеріалу.** Вибір розчинника для цього дослідження ґрунтувався на здатності розчинника змішуватись з цільовим компонентом (а саме – з ріпаковою олією), який залежить від співвідношення їх полярності. Полярність характеризується діелектричною проникливістю  $\epsilon$ , яка для вибраних розчинників розташована в ряді хлористий метилен –  $\epsilon=9,08$ , бутилацетат –  $\epsilon=5,01$ , н-гексан –  $\epsilon=1,89$  [4]. Особливістю цієї роботи є проведення досліджень в апараті Сокслета в умовах кипіння розчинника та зрошування шару зернистого матеріалу розчинником за температури кипіння. Температури кипіння розчинників: хлористий метилен –  $42\text{ }^\circ\text{C}$ , бутилацетат –  $126\text{ }^\circ\text{C}$ , н-гексан –  $68,7\text{ }^\circ\text{C}$ .

Вилучення олії з насіння ріпаку екстрагуванням включає як внутрішньо-молекулярне перенесення компонентів до поверхні фазового контакту, так і зовнішню дифузію від поверхні фазового контакту в основну масу розчинника. Внаслідок клітинної будови насіння мембрана чинить основний опір проникненню цільових компонентів в основну масу розчинника. Як показали експериментальні дослідження, проведені нами та іншими дослідниками [2, 3, 5], вилучення олії з насіння рослинної сировини екстрагуванням проходить доволі повільно і триває упродовж декількох годин і навіть діб (із-за важкопроникливих оболонок, якими є мембрани). Тому з метою інтенсифікації цього процесу виникає необхідність попереднього подрібнення та руйнування бар'єрів на шляху переміщення цільового компонента в зерні.

Аналіз структури, форми та розмірів подрібнених частинок насіння ріпаку дає змогу зробити висновок, що сировина характеризується ізотропною структурою і за формою наближається до сферичної. Математичний опис процесу екстрагування є доволі складним, внаслідок клітинної будови таких тіл. Структура сколу зерна ріпаку, одержана за допомогою стереоскопічного мікроскопа МБС-10 за 32-кратного збільшення, показала наявність чотирьох областей, в яких процес екстрагування є внутрішньо дифузійним [3].

Для математичного опису процесу екстрагування у цьому повідомленні пропонується рівняння, отримане Г.А. Аксельрудом [5], для частинок сферичної форми, яке для рідкої фази з врахуванням матеріального балансу набирає вигляду

$$\frac{C_p - C_1}{C_o - C_n} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot e^{-\mu^2 n \tau}, \quad (1)$$

де  $B_n = \beta \cdot A_n$ ;  $\tau = \frac{D \cdot t}{R^2}$ ,  $C_p$ ,  $C_1$ ,  $C_n$  – рівноважна, поточна і початкова концентрації в розчині;  $C_o$  – початкова концентрація в твердій фазі;  $R$  – характерний розмір (радіус кулі).

В умовах рівноваги  $\beta$  розраховується за рівнянням

$$\beta = \frac{C_p}{C_o - C_p}. \quad (2)$$

Для цих експериментів  $\beta = 0,05$

За  $Bi = \infty$  (внутрішньо дифузійний режим) для частинок сферичної форми система рівнянь набирає такого вигляду:

$$A = \frac{6}{\mu^2 + 9\beta(1 + \beta)}; \quad (3)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \mu^2 \cdot \frac{D}{R^2}; \quad (4)$$

$$\operatorname{ctg}(\mu) = \frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3\beta}, \quad (5)$$

де  $\mu$  – корінь характеристичного рівняння (5).

Для підтвердження можливості застосування рівняння (1) для об'єкта дослідження, визначення вмісту олії у вихідній сировині, встановлення хімічних характеристик отриманої олії, а також для визначення коефіцієнтів дифузії різних розчинників за відповідних температур кипіння були проведені експериментальні дослідження процесу екстрагування в апараті Сокслета (рис. 1).

Методика експериментів була такою. У патрон з фільтрувального паперу засипали наважку (Т) масою 32 г попередньо просушеного та подрібненого до середніх розмірів 1,5 мм насіння ріпаку. У колбу екстрактора Сокслета заливали розчинник (Р) в кількості 320 мл для підтримки співвідношення Т:Р=1:10. Процес екстрагування проводили упродовж 6 годин до повного вилучення олії. Нагрівання колби до температури кипіння розчинника здійснювали в термостаті дистильованою водою або трансформаторною оливою залежно від температури кипіння розчинника. Для конденсації парів та подачі конденсату в зону екстракції до екстрактора був приєднаний зворотний холодильник. Для одержання функції  $C_1 = f(t)$  (зміна концентрації в часі) процес екстрагування в апараті Сокслета проводили упродовж певного часу. Після чого колбу охолоджували, одержану міцелу фільтрували з приєднаним водоструменевим вакуум-насосом, відбирали пробу фільтрату та відганяли розчинник для повторного використання. Вміст олії в пробі визначали після відгонки розчинника ваговим методом. З метою запобігання втратам розчинника в процесі відбирання проб в умовах кипіння та інтенсивного випаровування розчинника кожену точку кінетичної кривої отримували проведенням окремого досліду.

За результатами експериментів вміст олії становив 40–43 %. Хімічним аналізом [6] олії ріпаку визначено йодне число, що становить 95; кислотне число – 5,09; ефірне число – 164,61; число омилення – 169,70; показник кута заломлення –  $n_D^{20} = 1,4730$ .

На рис. 2 показано результати експериментів у вигляді функції  $C_1 = f(t)$ , отриманих за відповідних температур кипіння для трьох досліджуваних розчинників.

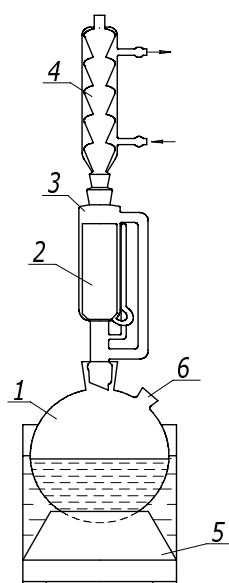


Рис. 1. Схема установки для екстрагування олії з подрібненого насіння ріпаку в апараті Сокслета:

- 1 – круглодонна колба ємністю 500 мл;
- 2 – патрон з подрібненим насінням;
- 3 – екстрактор до апарата Сокслета;
- 4 – зворотний водяний холодильник;
- 5 – термостат; 6 – штуцер для подачі розчинника

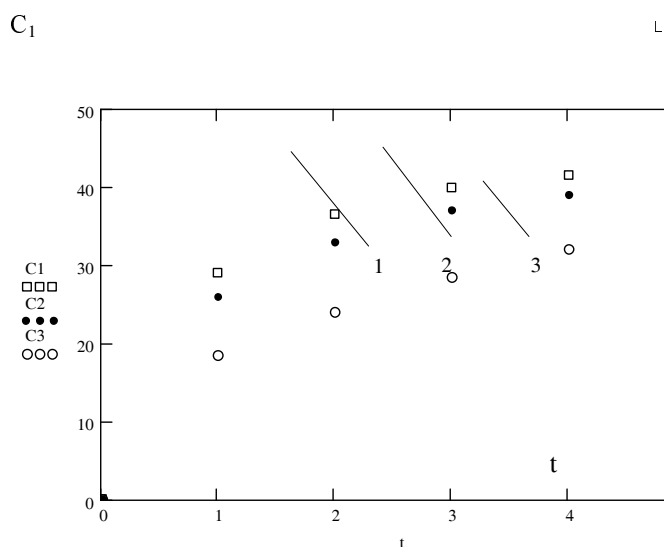


Рис. 2. Кінетичні залежності екстрагування олії з подрібненого насіння ріпаку за температур кипіння в апараті Сокслета:

- 1 – бутилацетат; 2 – хлористий метилен;
- 3 – н-гексан

Оскільки рівняння (1) має вигляд степеневої залежності, то, обмежуючись в правій частині рівняння першим членом ряду, отримаємо після логарифмування

$$\ln\left(\frac{C_p - C_1}{C_0}\right) = \ln B - \mu^2 \cdot \frac{D}{R^2} t \quad \text{або} \quad y = a_0 + a_1 \cdot t. \quad (6)$$

На рис. 3 показано дослідні дані у вигляді функції (6). З рис. 3 зрозуміло, що при  $t \geq t_{кр} = 1$  год, усі криві мають лінійний характер, тобто згідно з теоретичними уявленнями спостерігаємо регулярний режим.

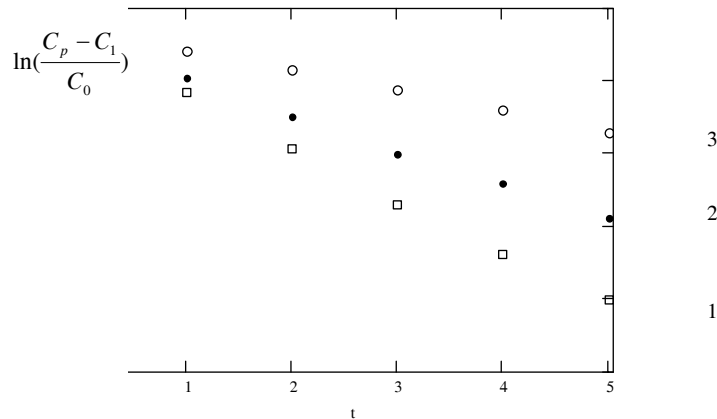


Рис. 3. Залежність  $\ln\left(\frac{C_p - C_1}{C_0}\right) = f(t)$ :

1 – бутилацетат; 2 – хлористий метилен; 3 – н-гексан

Для визначення невідомих коефіцієнтів  $a_0$  і  $a_1$ , що входять в рівняння (6), використовуємо універсальну математичну систему MathCAD. Дослідні дані в області регулярного режиму апроксимуємо лінійною залежністю за допомогою функцій `slope (VX,VY)` та `intercept (VX,VY)`. Отримані числові значення коефіцієнтів  $a_0$  і  $a_1$  для досліджених розчинників зведені в табл. 1.

Повертаючись до рівняння (6), одержимо

$$B = e^{a_0}; \quad D = -a_1 \frac{R^2}{\mu^2}. \quad (7)$$

Таблиця 1

**Значення коефіцієнтів В та D**

№	Розчинник	$a_0$	$a_1$	$B_p$	$D \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{Год}$
1	бутилацетат	-3.487	-0.719	0.031	3,12
2	хлористий метилен	-3.531	-0.475	0.029	2,06
3	н-гексан	-3.308	-0.279	0.037	1,21

Числове значення  $\mu$ , визначене з рівняння (5) за допомогою функції `root(f(x),x)` в системі MathCAD і для  $\beta=0,05$ , дорівнює  $\mu=0,36$ . Значення коефіцієнтів В та D розраховані за рівнянням (7) і наведені в табл. 1.

Одержані в такий спосіб коефіцієнти дифузії було використано для встановлення відповідності кінетичних залежностей зіставленням дослідних та розрахункових даних, поданих у табл. 2. Розрахунок поточної концентрації в розчині  $C_1$  проводили за формулою (8), одержаною з (1), деякими перетвореннями:

$$C_1 = C_p - C_0 \cdot B_p \cdot e^{-\frac{\mu^2}{R^2} D \cdot t}. \quad (8)$$

## Експериментальні та розрахункові значення концентрації олії в розчині

Час, год	бутилацетат		хлористий метилен		н-гексан	
	$C_{\text{секс}}$	$C_{\text{розн}}$	$C_{\text{секс}}$	$C_{\text{розн}}$	$C_{\text{секс}}$	$C_{\text{розн}}$
1	29,0	29,583	26,0	26,60	18,5	18,074
2	36,5	36,463	33,0	32,814	24,0	24,133
3	40,0	39,815	37,0	36,665	28,5	28,719
4	41,5	41,448	39,0	39,061	32,0	32,191
5	42,2	42,244	40,5	40,55	35,0	34,818

Як бачимо з порівняння даних, наведених у табл. 2, спостерігається достатнє корегування між кінетичними кривими, одержаними експериментальним та розрахунковим шляхом.

Аналіз кінетичних залежностей екстракційного вилучення олії з насіння ріпаку з використанням різних розчинників показує, що на кінетику процесу впливає не тільки природа розміщення цільових компонентів у сировині, температура процесу і коефіцієнт дифузії, а й природа розчинника. Оскільки вибрані розчинники відрізняються як діелектричною проникливістю  $\epsilon$ , так і температурою кипіння, то для однозначного визначення впливу природи розчинника на цей процес необхідно вивчити екстракцію за однакової температури.

З досліджених розчинників найперспективнішим є хлористий метилен, оскільки, володіючи високими технологічними показниками – високою селективністю та роздільною здатністю, малою температурою кипіння, він одночасно є не токсичним та вибухо- і пожежобезпечним.

**Висновки.** Досліджено кінетику екстракційного вилучення екстрагування олії з насіння ріпаку для різних розчинників за відповідних температур кипіння. Перевірено математичну модель кінетики екстрагування [5] на прикладі насіння ріпаку та визначено коефіцієнти дифузії, які є необхідними для розрахунку кінетики вилучення олії з насіння ріпаку в промислових умовах.

1. Щокін А.Р., Колесник Ю.В., Кудря С.О. Пр. Міжнар. конф. “Енергетична безпека Європи. Енергозбереження та високоефективність” – К.: Українські енциклопедичні знання, 2001. – С. 221–225. 2. Семеншин Е.М., Троцький В.И., Боднар П.Н. Экстракционное извлечение целевых компонентов из растительного и минерального сырья // Журн. приклад. хим. – Л.: Химия, 1993. – Т. 66, вып. 10. – С. 2311–2314. 3. Семеншин Е.М., Троцький В.И., Федорчук-Мороз В.И. Кінетика екстрагування олії з насіння щиряці загнутаї // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2003. – № 488. – С. 200–205. 4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / Пер. с англ. Н.Н. Тихомировой. – М.: Изд-во иностранной лит., 1958. – 520 с. 5. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело – жидкость). – Л.: Химия, 1974. – 256 с. 6. Поллодек-Фабини Р. и др. Органический анализ. – Л.: Химия, 1981. – 624 с.