Современные инновационные методы экстракции: ультразвуковая, микроволновая, суперкритическая флюидная

Лектор:
PhD, ассоц. профессор
Оңалбек Дамира Дүйсембекқызы

Почему нужны инновационные методы?

От классической экстракции — к интенсифицированным и более ресурсосберегающим процессам

Ограничения классики

Длительное время
Большой расход растворителя
Высокая тепловая нагрузка
Низкая селективность

Цель интенсификации

Ускорить массоперенос
Повысить выход целевых веществ
Снизить расход растворителя
Сохранить термолабильные БАВ

Зеленая экстракция

Меньше токсичных растворителей
Ниже энергопотребление
Меньше отходов
Регенерация и повторное использование

Три технологии — три физических механизма



Акустическая кавитация

Диэлектрический нагрев

Растворение в сверхкритическом флюиде

Общая цель: повысить движущую силу массопереноса и/или селективность процесса

UAE: ультразвуковая экстракция

Ультразвуковая экстракция — метод интенсификации извлечения веществ из сырья посредством воздействия ультразвуковых волн на систему «сырье — экстрагент».



- Ультразвук > 20 кГц
- Ключевой эффект — акустическая кавитация
- Ускорение проникновения растворителя и диффузии
- Часто работает при мягком температурном режиме

Кавитация: механизм UAE

При достаточно высокой интенсивности в жидкости формируются микроскопические пузырьки. Это явление называется **кавитацией**.



1 Разрежение

2 Рост пузырька

3 Нестабильность

4 Коллапс

Коллапс пузырьков → микроструи + ударные волны + микроперемешивание → повышение проницаемости клеточной структуры и массопереноса

Аппаратура UAE: ванна и зонд

Ультразвуковая ванна

Косвенная передача энергии
Простая лабораторная работа
Можно обрабатывать несколько образцов
Интенсивность ниже и менее однородна

Ультразвуковой зонд

Прямой контакт с системой
Высокая локальная интенсивность
Подходит для быстрой интенсификации
Нужен контроль нагрева и эрозии наконечника

Параметры, определяющие эффективность UAE

Частота	обычно низкочастотный мощный ультразвук
Мощность / амплитуда	интенсивность кавитации
Время	недостаточно — низкий выход; чрезмерно — риск деградации
Температура	диффузия ↑, но кавитация и стабильность БАВ требуют баланса
Размер частиц	поверхность контакта и фильтруемость
Жидкость : твёрдое	движущая сила и расход растворителя

UAE: преимущества и ограничения

Преимущества

сократить продолжительность экстракции;
снизить расход растворителя;
проводить процесс при относительно невысоких температурах;
повысить массоперенос;
улучшить извлечение внутриклеточных компонентов;
использовать воду и водно-спиртовые смеси;
применять относительно простое оборудование;
модернизировать существующие экстракционные процессы.

Ограничения

неоднородность ультразвукового поля;
локальное повышение температуры;
эрозия ультразвукового зонда при интенсивной эксплуатации;
сложность равномерной передачи энергии при увеличении масштаба;
возможность деградации отдельных чувствительных веществ при чрезмерном воздействии.

MAE: микроволновая экстракция

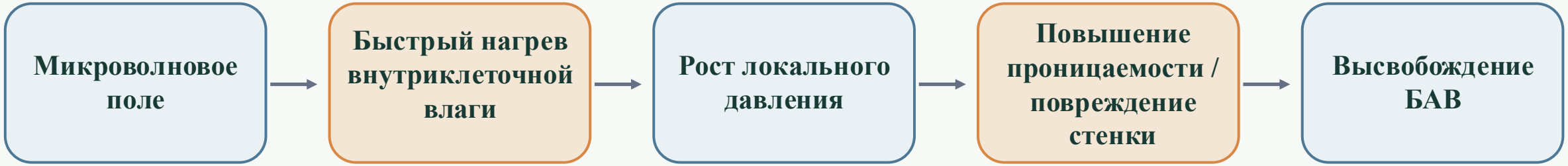
Микроволновая экстракция — метод, в котором электромагнитная энергия микроволнового диапазона используется для нагрева сырья и/или растворителя с целью ускорения высвобождения и массопереноса извлекаемых веществ.



- Электромагнитная энергия преобразуется в тепло внутри системы
- Основные механизмы: дипольное вращение и ионная проводимость
- Быстрый нагрев ускоряет разрушение структуры и массоперенос
- Особенно важны диэлектрические свойства растворителя

Как МАЕ ускоряет выход БАВ из клетки

Растительное сырье обычно содержит остаточную влагу.
При микроволновом воздействии вода внутри клеточных структур быстро нагревается.



Результат: короткое время контакта при высокой скорости переноса вещества

Аппаратура MAE: открытые и закрытые системы

Открытая MAE

Работа около атмосферного давления
Проще контроль и обслуживание
Температура ограничена кипением растворителя
Подходит для ряда лабораторных задач

Закрытая MAE

Герметичный сосуд
Повышенное давление
Возможна температура выше обычной точки кипения
Нужны надежные датчики и системы безопасности

Ключевые параметры МАЕ



Растворитель и MAE

Способность растворителя взаимодействовать с микроволновым полем имеет большое значение.
Полярные среды, как правило, эффективно поглощают микроволновую энергию.
Однако выбор растворителя должен определяться не только эффективностью нагрева.

Необходимо учитывать:

- ✓ растворимость целевых соединений;
- ✓ селективность;
- ✓ токсичность;
- ✓ безопасность;
- ✓ экологичность;
- ✓ возможность удаления растворителя;
- ✓ требования к конечному фармацевтическому продукту.

MAE: преимущества и ограничения

Преимущества

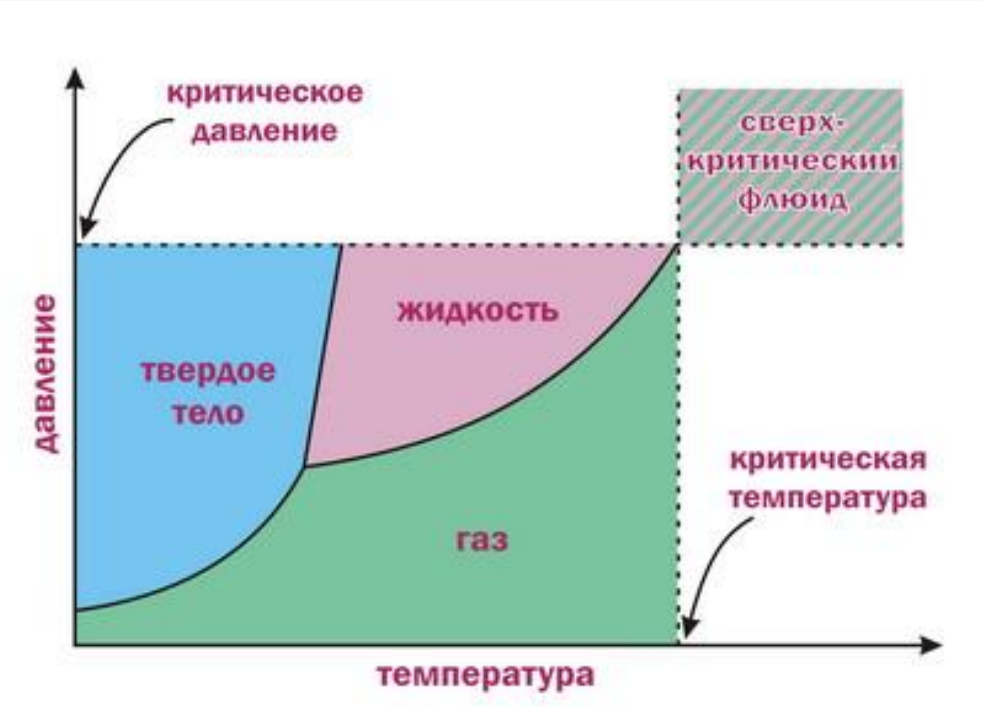
очень быстрое нагревание;
сокращение времени экстракции;
уменьшение расхода растворителя;
эффективное разрушение растительных структур;
высокий массоперенос;
возможность автоматизации;
возможность работы в закрытых системах;
потенциальное снижение энергозатрат при правильно оптимизированном процессе.

Ограничения

необходимость специализированного оборудования;
сложность контроля локального перегрева;
возможность разрушения термочувствительных компонентов;
зависимость эффективности от диэлектрических свойств системы;
повышенные требования безопасности для закрытых сосудов;
технические сложности масштабирования некоторых лабораторных процессов.

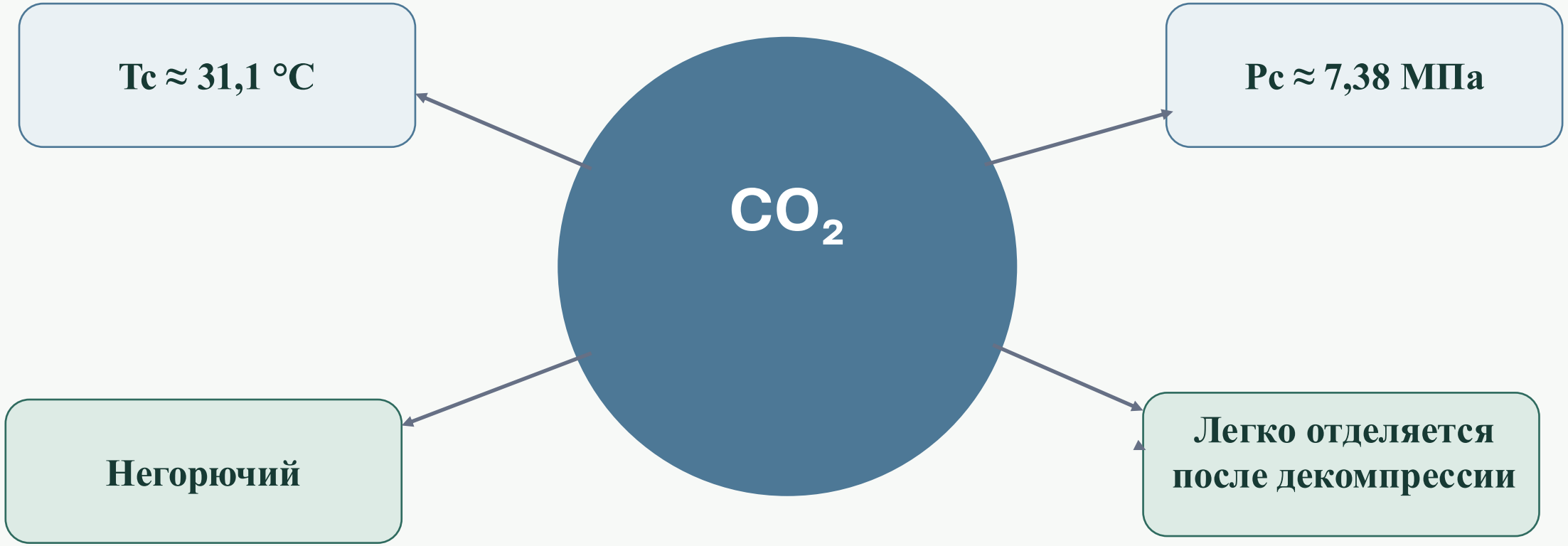
SFE: суперкритическая флюидная экстракция

Суперкритическая флюидная экстракция — метод извлечения веществ с использованием вещества, находящегося выше его критической температуры и критического давления.



- Сверхкритическое состояние: T > Tc и P > Pc
- Флюид сочетает высокую подвижность с заметной растворяющей способностью
- Для природных продуктов чаще всего применяют CO_2

Почему сверхкритический CO_2 так популярен?



Селективность SFE можно настраивать

Чистый сверхкритический CO_2 наиболее эффективен для извлечения относительно неполярных и липофильных компонентов

Давление ↑

плотность и растворяющая способность часто ↑

Температура

влияет одновременно на плотность и летучесть растворённого вещества

Сорастворитель

например, этанол расширяет извлечение более полярных соединений

Типичная установка SFE-CO_2



После снижения давления растворяющая способность CO_2 падает — целевые вещества отделяются в сепараторе

SFE: преимущества и ограничения

Преимущества

высокая селективность;
относительно мягкий температурный режим при использовании CO_2;
минимизация остатков органических растворителей;
возможность регулирования растворяющей способности;
возможность получения высококачественных концентрированных фракций;
хорошая пригодность для липофильных соединений;
возможность фракционирования;
возможность регенерации CO_2;
перспективность для экологически ориентированного производства

Ограничения

высокая стоимость оборудования;
работа при высоком давлении;
необходимость специальных насосов, клапанов и сосудов;
высокие требования к безопасности;
сложность масштабирования и оптимизации;
недостаточная растворяющая способность чистого CO_2 для многих полярных веществ;
необходимость модификаторов для расширения диапазона извлекаемых соединений

Какие вещества особенно подходят?

UAE

Полифенолы
Флавоноиды
Антоцианы
Сапонины

MAE

Полифенолы
Алкалоиды
Флавоноиды
Другие вторичные метаболиты

SFE-CO_2

Эфирные масла
Терпены
Липиды
Липофильные фракции

Сравнение UAE, MAE и SFE

Критерий	UAE	MAE	SFE
Механизм	Кавитация	Диэлектрический нагрев	Сверхкритический флюид
Температурная нагрузка	Низкая–умеренная	Умеренная–высокая	Часто мягкая для CO_2
Давление	Обычно атмосферное	Атм. или повышенное	Высокое
Оборудование	Простое–среднее	Среднее	Сложное
Сильная сторона	Простая интенсификация	Очень быстро	Селективность
Масштабирование	Требует распределения энергии	Требует контроля поля	Промышленно реализуем, но дорог

Как выбрать метод?

Начинаем не с аппарата, а со свойств целевого продукта

Целевое вещество полярное? UAE / MAE с подходящим растворителем

Липофильное и летучее? SFE-CO_2

Термолабильное? UAE с охлаждением или SFE-CO_2

Главная цель — скорость? MAE

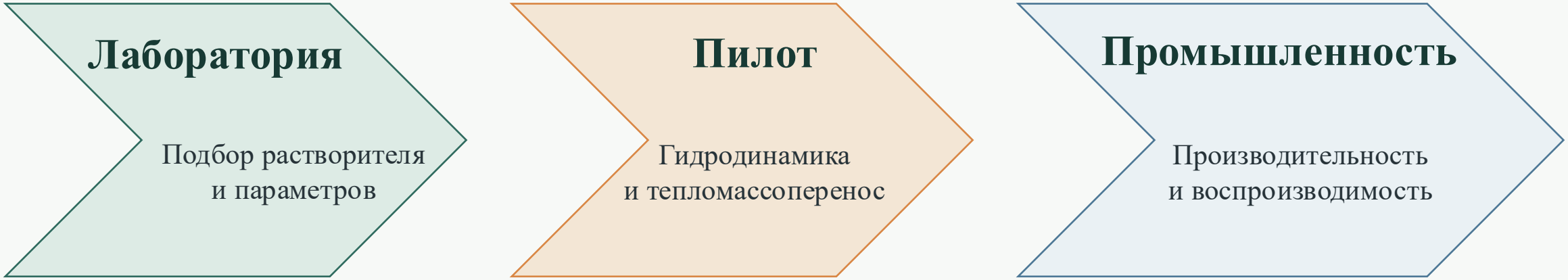
Главная цель — простота? UAE

Главная цель — селективность? SFE

Зеленая экстракция: что оценивать кроме выхода?



Масштабирование: лаборатория → производство



Ключевая проблема: при увеличении масштаба меняются распределение энергии, теплообмен, давление и характер движения фаз

Заключение

UAE Кавитация делает экстракцию быстрее и доступнее при мягких условиях.

MAE Микроволновый нагрев резко сокращает время, но требует точного контроля температуры и давления.

SFE $scCO_2$ обеспечивает высокую селективность и чистые липофильные фракции, но требует дорогой техники высокого давления.

Выбор метода = свойства БАВ + сырьё + растворитель + качество + экономика + экологичность

Контрольные вопросы

- Что такое акустическая кавитация и как она ускоряет UAE?
- Какие механизмы лежат в основе микроволнового нагрева?
- Чем открытая MAE отличается от закрытой?
- Что такое критическая точка и сверхкритический флюид?
- Почему CO_2 удобен для SFE и для каких соединений он наиболее эффективен?
- Как давление и сорастворитель меняют селективность SFE?
- Какие факторы необходимо учитывать при выборе UAE, MAE или SFE?
- Почему максимальный выход не всегда означает оптимальную «зелёную» технологию?