

Методы экстрагирования ЛРС и оборудование

Статические
Динамические

По режиму работы:

Периодические
Полунепрерывные
Непрерывные

одноступенчатые
Простые
многоступенчатые
Противоточные
многоступенчатые

по направлению потока
экстрагента и сырья

прямоточные
противоточные.

ПО ВОЗМОЖНОСТИ

ДОСТИЖЕНИЯ
РАВНОВЕСИЯ

- равновесные
- неравновесные

Оборудование для экстрагирования - экстракторы

- По режиму работы:
 - Периодического
 - Полунепрерывного
 - Непрерывного действия
- По направлению движения потоков:
 - Противоточные
 - прямоточные
- По виду циркуляции:
 - с однократным прохождением экстрагента
 - С рециркуляцией экстрагента
 - оросительные
- По давлению:
 - Атмосферные
 - Вакуумные
 - Работающие под давлением.
- По конструкции корпуса:
 - Колонные
 - Барабанные
 - Камерные:
- По виду транспортного органа:
 - Шнековые
 - Лопастные
 - Цепные
 - Ковшовые
 - Ротационные
 - ленточные
- По свойствам твердой фазы:
 - Для крупнозернистых материалов
 - Для мелкозернистых
 - Тонкодисперсных
 - Пастообразных
 - Волокнистых и т.п
- По расположению корпуса:
 - Горизонтальные
 - Вертикальные
 - наклонные
- По гидродинамическому характеру процесса:
 - С неподвижным слоем твердой фазы
 - С движущимся слоем
 - С кипящим слоем
- По конструкции:
 - Колонные
 - Ротационные
 - Шнековые
 - Оросительные
 - С кипящим слоем
 - Камерные
 - Батарейные и др.

Мацерация (от лат maceratio — вымачивание)

- статический периодический метод
 - наиболее древний и примитивный (официальный по ГФ VIII)
 - режимы мацерации:
 - ✓ время (3-10 суток)
 - ✓ соотношение экстрагента и сырья (2:7,5— 1:12)
- «-» длительный, в вытяжку переходит большое количество балластных веществ, выход действующих веществ невысок (процесс идет до установления динамического равновесия в системе твердое тело – жидкость)

Современная модификация - период настаивания РМ 4-12 часов

С целью увеличения выхода используют различные модификации метода мацерации:

- ✓ Перемешивание мешалками
- ✓ Вращающиеся баки-тубулы
- ✓ Циркуляция экстрагента

Сущность метода: в мацерационном баке настаивают необходимое количество материала с прописанным объемом экстрагента при комнатной температуре в течение 7 сут (если нет других указаний в НД) и периодически перемешивают мешалкой. Затем сырье отжимают и замеряют объем полученной вытяжки. Поскольку часть экстрагента удерживается в шроте, его промывают чистым экстрагентом в количестве, равном оставшемуся в сырье, повторно отжимают и обе порции извлечения объединяют. Если полученная вытяжка не соответствует заданному объему готового продукта, то добавляют чистый экстрагент

Ремацерация (дробная мацерация)

- прямоточный периодический метод (свежий экстрагент подается на постепенно истощаемый РМ)
- разновидность ремацерации - бисмацерация.
- Аппаратура:

Настойники (мацераторы) — вертикальные цилиндрические аппараты, из нержавеющей стали или чугуно-эмалированные (не вступают во взаимодействие ни с извлекаемыми веществами, ни с экстрагентом).

- Мацераторы имеют ложное дно, установленное на определенном расстоянии от дна. В нижней части аппарата кран для слива извлечения.
- конструкции настойников, отличаются деталями: рубашки, мешалки, откидывающееся дно, люки, гидроудаление истощенного сырья и т. д
- Для ускорения процесса экстрагирования применяют перемешивание

Суть метода: (деление на части экстрагента или сырья и экстрагента)

общее количество экстрагента делят на 3-4 части и последовательно настаивают сырье в первой части экстрагента, затем во второй, третьей и четвертой, каждый раз сливая вытяжки. Время настаивания подбирается индивидуально в зависимости от свойств растительного материала. Периодическая смена экстрагента позволяет, при меньшей затрате времени на извлечение, полнее истощить сырье, уменьшить потери на диффузии, так как постоянно поддерживается высокая разность концентраций и скорость диффузии.

Модификацией метода дробной мацерации является его сочетание с циркуляцией экстрагента через слой сырья. Экстрагент делят на неравные части и после настаивания сырья сначала в первой, а затем во второй его порции, каждый раз

Перколяция (от лат. percolatio — процеживание)

- Динамический периодический метод, с непрерывной переменной экстрагента (представляет собой процесс его фильтрования через слой РМ), осуществляемый в особом аппарате — перколяторе.
- Аппаратура: перколятор - (высота к диаметру около 3:1).
 - по форме:
 - цилиндрические (удобны в работе при загрузке и выгрузке сырья)
 - конические (обеспечивают более равномерное экстрагирование и получение, за тот же период, вытяжки, более обогащенной действующими веществами)
 - с паровой рубашкой или без нее,
 - опрокидывающиеся и саморазгружающиеся ,
 - Материалы: нержавеющая сталь, алюминий, луженая медь и др.

Сверху – крышка с одним или несколькими патрубками для ввода экстрагента, вывода отработанного пара из паровой рубашки и т. д.

Внизу - спускной кран.

ложное дно, на которое помещается фильтрующий материал (мешковина, полотно, древесная стружка) и загружается сырье.

преимущества перколяции перед мацерацией

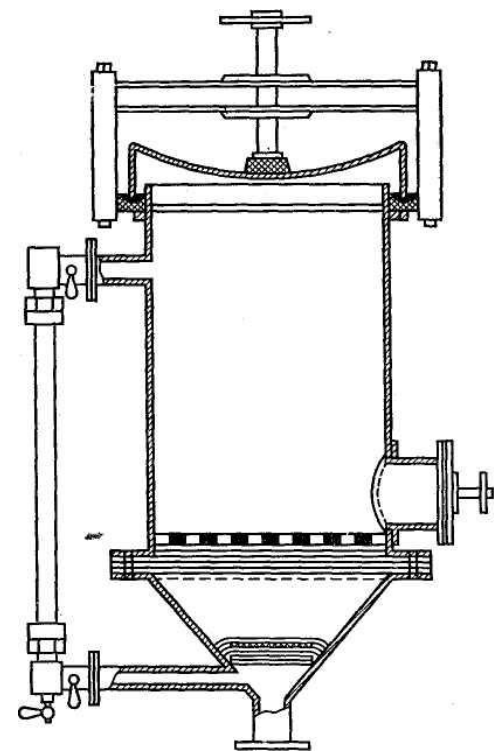
- процесс протекает быстрее и более полно;
- достигается достаточно высокий выход действующих веществ;
- в вытяжку переходит меньшее количество балластных веществ.

Для перколяции используют среднеизмельченное сырье. Очень мелкий порошок брать нельзя, так как в перколяторе может образоваться тестообразная масса, через которую не будет проходить извлекатель.

«методика»

Измельченное сырье послойно укладывают в перколятор и смачивают, заливают экстрагентом до «зеркала»
Настаивают до установления динамического равновесия
БАВ в системе твердое тело — жидкость или близкое к нему.
Скорость перколирования зависит от длительности настаивания для установления равновесия и составляет $1/4 + 1/8$ используемого объема перколятора в час. При анализе общего количества экстрактивных веществ она составляла $1/24 + 1/48$ используемого объема перколятора в час
Процесс ведут до получения вытяжки необходимого объема, после чего заменяют приемник и перколируют до истощения сырья. Полученную вторичную вытяжку используют для получения новой партии препарата.

Устройство
цилиндрического
перколятора



Стадии метода перколяции

Намачивание

- вне перколятора (в мацерационном баке или другой емкости) половинным или равным количеством экстрагента по отношению к массе сырья, в течении 4 часов без перемешивания.
- В производственных условиях намачивание проводится не всегда и может быть объединено с настаиванием (кроме сильнонабухающего сырья)

«+»

- ✓ достигается равномерная загрузка сырья в перколятор
- ✓ исключается возможность образования воздушных полостей, которые препятствуют прохождению экстрагента.
- ✓ предотвращается спрессовывание РМ и непроходимость его для экстрагента.

За счет капиллярных сил экстрагент проникает между кусками растительного материала и внутрь клетки, происходит так называемая капиллярная пропитка. Сырье набухает со скоростью, зависящей от свойств материала и природы экстрагента.

Многие виды ЛРС обладают дифильными свойствами, но имеют большее сродство к гидрофильным экстрагентам, такое сырье лучше набухает при использовании воды или слабого этанола (20—30%), особенно тритерпеновых веществ или низкомолекулярных белков. Наименьшее набухание этих видов сырья вызывает крепкий этанол и различные органические растворители. При намачивании происходит растворение действующих веществ внутри клетки и образование концентрированного первичного сока.

Настаивание

- Набухший или сухой материал загружают в перколятор на сетчатое (ложное) дно достаточно плотно, чтобы в сырье оставалось как можно меньше воздуха. Материал, способный слеживаться, укладывают в перколятор слоями. Для такого сырья перколяторы снабжают специальными ситовидными прокладками
- Сверху растительный материал покрывают полотном и прижимают перфорированным диском.
- Заливают сырье экстрагентом сверху или снизу (при открытом кране для воздуха) непрерывным потоком. (до образования «зеркала» 3-4 см - тем самым предотвращают попадание воздуха в сырье)
- выдерживают 24—48 ч — мацерационная пауза. В результате молекулярной диффузии экстрагируемые вещества переходят в экстрагент.

Собственно перколяция

- непрерывное прохождение экстрагента через слой сырья и сбор перколята (открывают кран перколятора, а на сырье непрерывно, с постоянной скоростью подают экстрагент).
- Концентрированный сок вытесняется из РМ током свежего экстрагента. Скорость поступления экстрагента на РМ равна скорости перколирования ($\frac{1}{24}$ и $\frac{1}{48}$ рабочего объема перколятора):
 1. вытекает более концентрированный сок, содержащий экстрактивные вещества, вымываемые из разрушенных клеток - быстroteкущая перколяция,
 2. процесс продолжается за счет внутренней диффузии.
- Перколирование заканчивается получением вытяжки - за один прием — при производстве жидких, густых и сухих экстрактов или в два приема - при производстве жидких экстрактов.

Реперколяция или повторная (многократная) перколяция

- впервые предложена в 1966 г. в США.

особенности:

- сырье делят на части и каждую последующую его порцию экстрагируют (перколируют) вытяжкой, полученной из предыдущей.
- применяется батарея из 3 -5 и более перколяторов
- извлечение из одного перколятора передается для экстрагирования сырья в следующий
- максимально используется растворяющая способность экстрагента, так как слабые вытяжки имеют ее запас и могут извлекать действующие вещества из необработанного материала.

«+»

Получение концентрированных вытяжек без последующего упаривания.

Существует много разновидностей метода (см. учебники)

Противоточное экстрагирование

- Метод заключается в многоступенчатом продвижении экстрагента с более истощенного, на менее истощенное сырье до насыщения экстрактивными веществами.

Промышленные способы противоточного экстрагирования:

Экстрагирование в батарее экстракторов

- в каждом экстракторе сырье настаивается определенное время, в первом — с чистым экстрагентом, в последующих - с вытяжками, полученными из предыдущих экстракторов
- Батарея экстракторов связана между собой с помощью штуцеров и трубопроводов, является коммуницированной. Получается замкнутая система, позволяющая подавать экстрагент и получать вытяжку из любого экстрактора. Число экстракторов в батарее и скорость движения экстрагента обеспечивают возможность его полного насыщения к моменту получения готовой вытяжки из последнего экстрактора и полного истощения сырья в первом.

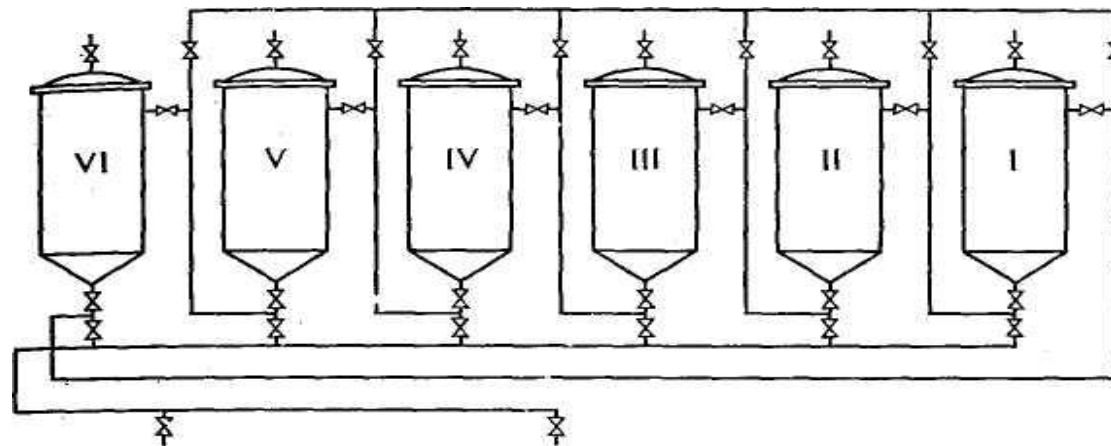
Принцип противоточного экстрагирования в батарее экстракторов

- Чистый экстрагент непрерывно подается на сырье в первый экстрактор.
- В момент получения готового продукта из последнего экстрактора (V) первый отключают и загружают запасной (VI).
- Чистый экстрагент остается во втором экстракторе, который становится первым, а готовый продукт получают из запасного экстрактора, который становится последним
- готовый продукт получают с менее истощенного сырья.

«+»

- ✓ во всей батарее поддерживается высокая разность концентраций.
- ✓ в каждом экстракторе сырье максимально истощается

Батарея экстракторов
(схема)



Многофункциональные экстракторы

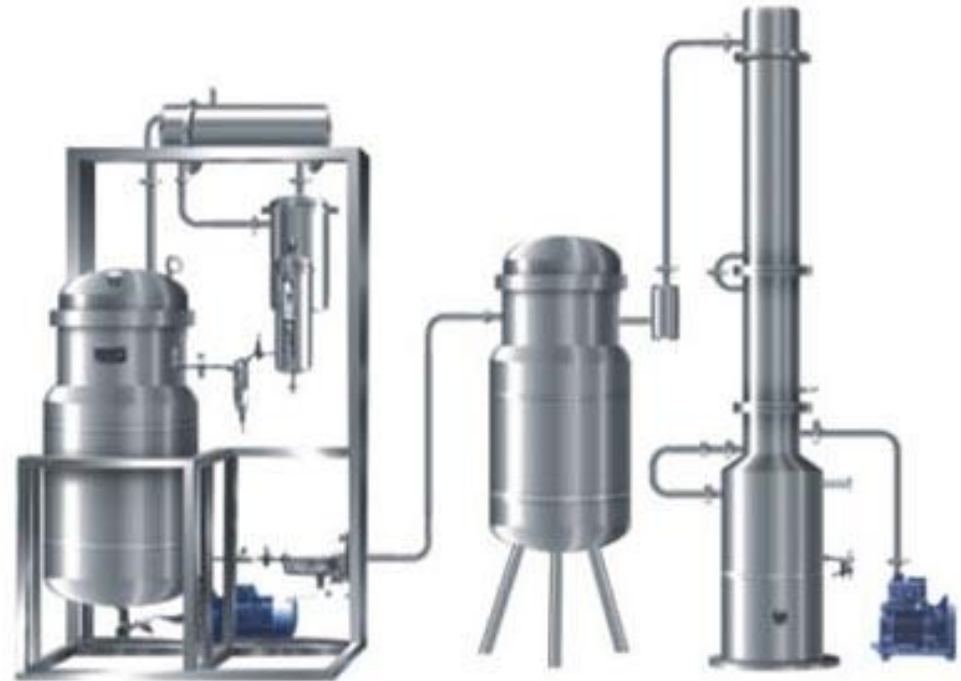
Предназначены для получения очищенных концентрированных вытяжек из растительного сырья путем экстрагирования.

Малые габариты позволяют использовать данное оборудование в научно – исследовательских лабораториях.

Варка в воде, мацерация, принудительная циркуляция, сбор экстракта, сбор растворителя.

Нагрев паровой и электрический.

Все детали установки, соприкасающиеся с сырьем и продуктом - из нержавеющей стали.



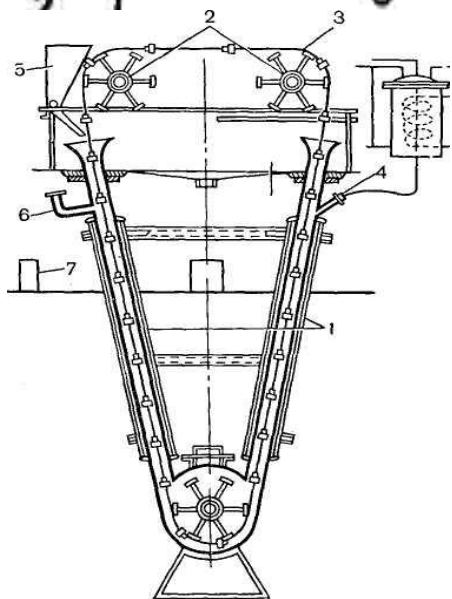
Экстрагирование в экстракторах непрерывного действия (активный противоток)

- РМ при помощи транспортных устройств: шнеков, ковшей, дисков, скребков или пружинно-лопастных механизмов перемещается навстречу движущемуся экстрагенту.
- Сырье, непрерывно поступающее в экстракционный аппарат, встречает на своем пути экстрагент, насыщенный экстрактивными веществами, и по мере продвижения внутри аппарата истощается.
- время получения концентрированной вытяжки от 20 мин до 2 ч.

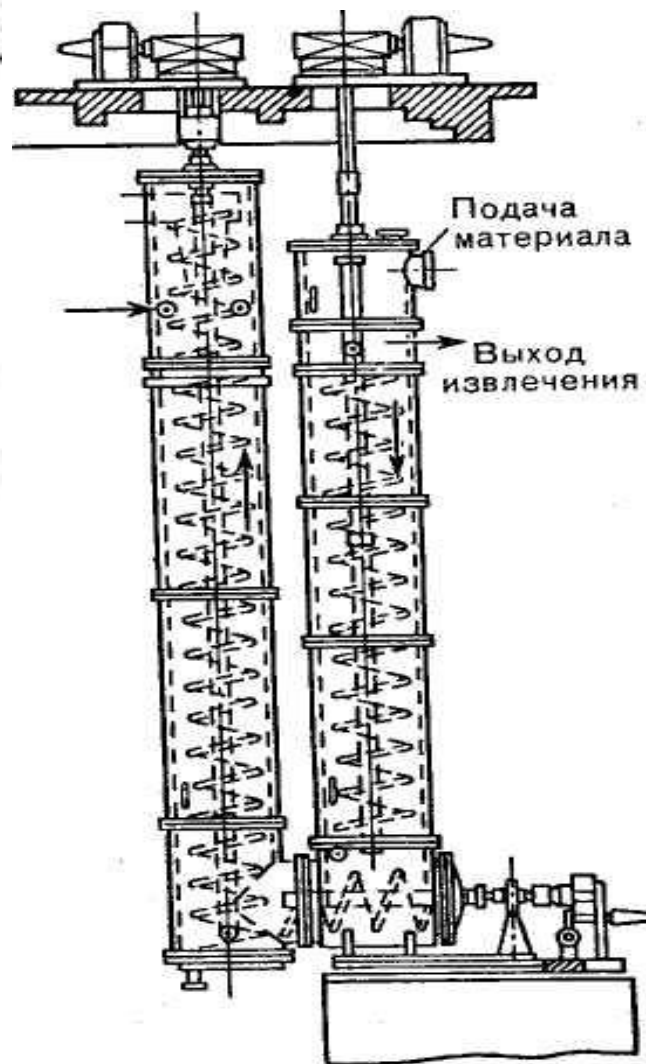
- Экстрагирование проводится в экстракторах различной конструкции:
 - Дисковый (рис. а),
 - пружинно-лопастной (рис. б),
 - шнековый (рис. в)

Экстракционные аппараты

Б пружинно-лопастной.



А дисковый



В. шнековый

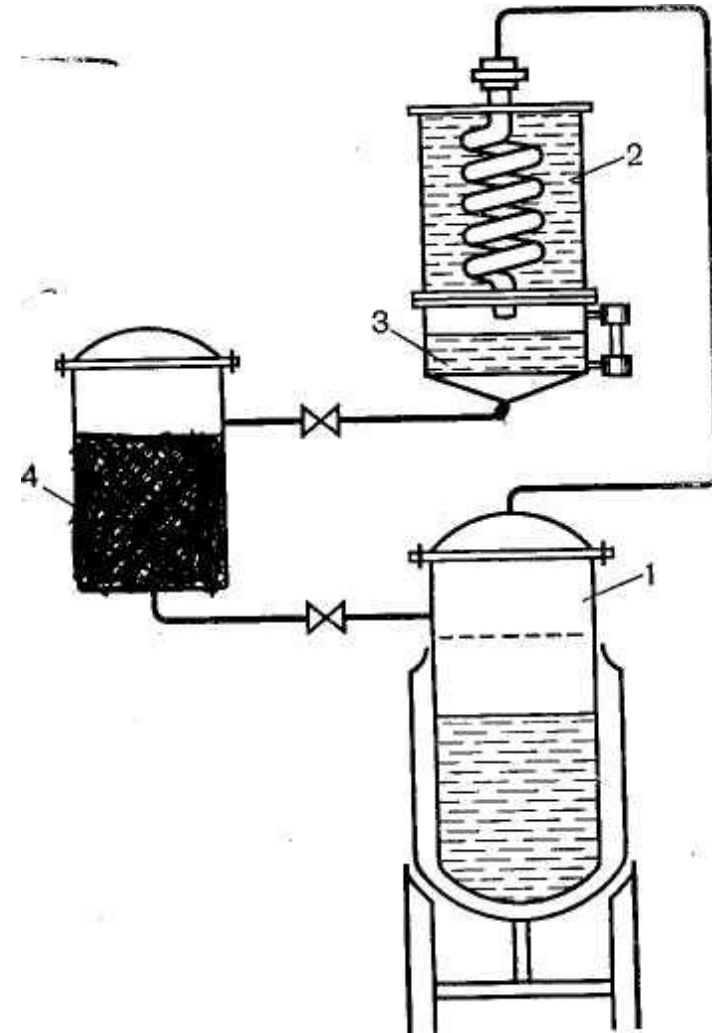
Циркуляционное экстрагирование

- многократное экстрагирование РМ одной и той же порцией летучего экстрагента (эфир, хлороформ, хлористый метилен)

Основные узлы установки: испаритель (1), снабженный паровой рубашкой, экстрактор (4), конденсатор (2) и сборник (3).

этапы циркуляционного экстрагирования:

- РМ загружают в экстрактор (в полотняном мешке), заливают экстрагентом и оставляют для настаивания на несколько часов.
- вытяжку переводят в испаритель (1) и доводят до кипения.
- пары поступают в конденсатор и в виде дистиллята возвращаются на сырье в экстрактор.
- циркуляция экстрагента повторяется 10—15 раз до истощения РМ.
- вытяжку концентрируют отгонкой экстрагента в приемник.
- в испарителе остается концентрированный раствор экстрактивных веществ.



Интенсификация процесса экстрагирования

Турбоэкстракция (вихревая)

- основана на интенсивном перемешивании и одновременном измельчении РМ в среде экстрагента с помощью быстроходных мешалок, снабженных острыми лопастями. (скорость вращения 4000 - 15 000 об/мин).
- в таких условиях изменяется способ обтекания частиц сырья экстрагентом, толщина ламинарного слоя становится минимальной (слой почти исчезает), конвективная диффузия протекает мгновенно.
- высокая скорость перемешивания создает условия неравномерного давления на поток обрабатываемой смеси.
- в системе возникает эффект кавитации и пульсации, что увеличивает скорость внутренней диффузии.

«+»

время экстрагирования РМ несколько минут

«-»

- повышение температуры при работе мешалок (влияет на сохранность действующих веществ и приводит к потере экстрагента)
- дополнительное измельчение РМ приводит к загрязнению вытяжки мелкими частицами и осложняет ее очистку.

Экстрагирование сырья на роторно-пульсационном аппарате

основано на циркуляции обрабатываемой среды при различной кратности твердой и жидкой фаз.

Технологические особенности:

- В технологической схеме РПА установлен в циркуляционном контуре, замкнутом на экстрактор с мешалкой
- Экстрактор и трубы циркуляционного контура могут быть снабжены паровой рубашкой для нагревания или охлаждения обрабатываемой среды

Экстрагенты: дихлорэтан, метилен хлористый, масла растительные и минеральные

Применение в производстве:

- масло *облепихи*, настойки *календулы и валерианы*, танин из *листьев скумпии*, комплекс каротиноидов из *плодов шиповника*, оксиметилантрахиноны из *коры крушины ломкой* и других препаратов.

«+»

- повышение производительность процесса
- увеличение выхода действующих веществ.
- исключение предварительного измельчения РМ
- совмещение операций экстрагирования и диспергирования
- сокращение материальных потерь

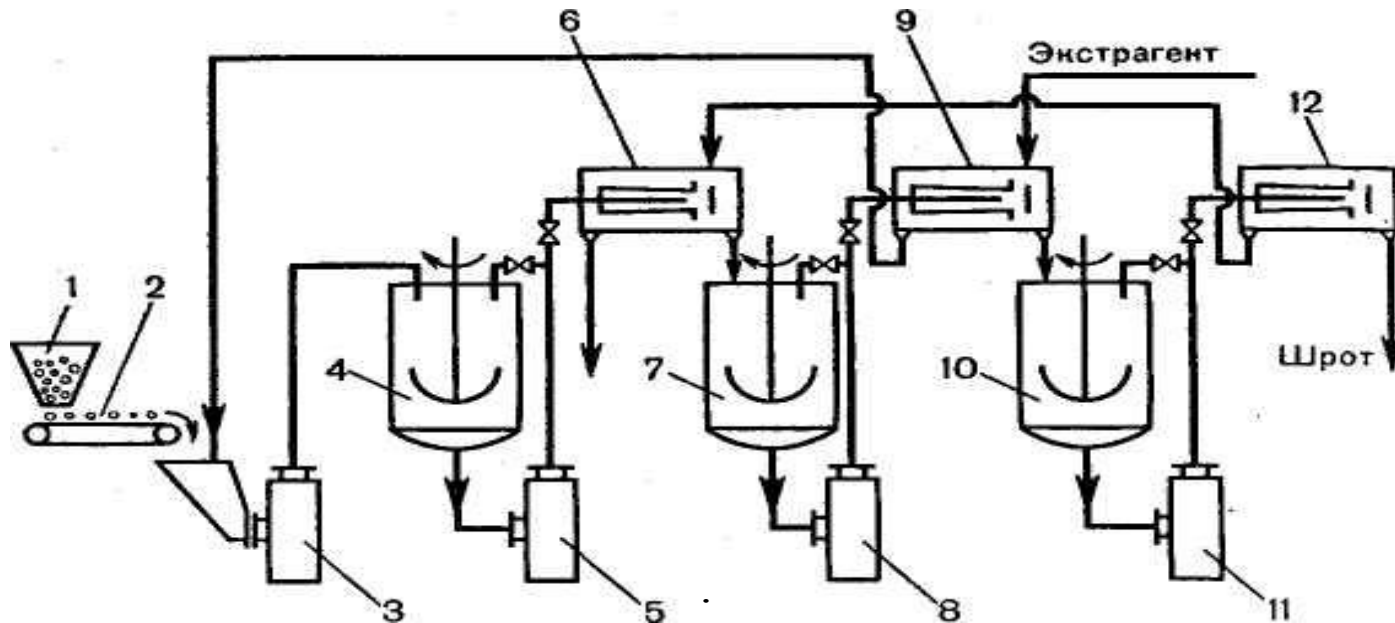
Методика:

- сырье загружают на ложное дно экстрактора и заливают экстрагентом;
- жидкая фаза поступает в РПА из нижней части экстрактора, а сырье подается и дозируется шнеком - питателем, установленным на торце над его днищем
- из РПА пульпа поднимается вверх и через штуцер в крышке экстрактора вновь заполняет его

Принцип работы установки с несколькими РПА

- три ступени, каждая из которых сочетает три элемента: экстрактор с мешалкой, РПА и центрифуга.
- сырье поступает в РПА (3) из бункера (1) с помощью шнека (2), на него подается промежуточный экстракт из центрифуги (9)
- после измельчения в экстрагенте смесь поступает в экстрактор (4) первой ступени установки, соединенной с РПА (5)
- при непрерывной работе установки одновременно с циркуляцией смеси через РПА (5) часть ее поступает в центрифугу (6), из которой получают готовый продукт.
- шрот и одновременно экстракт из третьей ступени, установки и центрифуги (12) направляется в экстрактор (7).
- после циркуляции через РПА (8) обрабатываемый материал подается в центрифугу (9), экстракт — в РПА (3), а шрот вместе со свежим экстрагентом — в экстрактор (10), затем через РПА (11) в центрифугу (12), а оттуда — в экстрактор (7). Отработанное сырье удаляется из установки.

«+» сокращение времени в 1,5—2 раза, повышение качества готового продукта.



Экстрагирование с применением ультразвука

Методика:

- источник УЗ помещают в обрабатываемую среду в экстрактор;

Механизмы интенсификации:

- УЗ волны создают знакопеременное давление, кавитацию и «звуковой ветер»;
- происходит ускорение пропитки материала и растворение содержимого клетки, увеличение скорости обтекания частиц сырья,
- в пограничном диффузионном слое экстрагента образуются турбулентные и вихревые потоки.
- молекулярная диффузия внутри РМ и в диффузионном слое сменяется на конвективную - ускоряется массообмен;
- кавитация вызывает разрушение клеточных структур, что способствует вымыванию экстрактивных веществ из клеток и тканей РМ
- УЗ не индифферентен по отношению к БАВ (ионизация молекул, понижение или усиление терапевтической эффективности)

Параметры процесса:

- перемешивание материала путем подведения частиц к излучающей поверхности,
- число экстракторов и их расположению.
- скорость процесса 0,5—2 мин.
- температура не выше 30—60 °С, во избежании образования пузырьков воздуха, рассеивающих УЗ волны.
- экстрагент - этанольно-водные смеси с высокой концентрацией этанола, (ингибирует окислительно-восстановительные реакции, возникающие в УЗ поле)
- добавление ПАВ для задержки кавитации и связанные с ней деструктивные изменения БАВ
- интенсивность УЗ - 1,5-2,3 Вт/см²

Экстрагирование с помощью электрических разрядов

- Внутри экстрактора с РМ помещают источники импульсивного тока высокой или ультравысокой частоты.
- Под воздействием электрического разряда возникают ударные волны, создающие высокое импульсивное давление.
- происходит интенсивное перемешивание обрабатываемой смеси, истончается или полностью исчезает диффузионный пристенный слой и возрастает коэффициент конвективной диффузии.
- ударные волны способствуют проникновению экстрагента внутрь клетки.
- быстро протекает внутриклеточной диффузия.
- за короткий промежуток времени в малом пространстве выделяется большое количество энергии и происходит микровзрыв, разрывающий клеточные структуры растительного материала.
- из разрушенных клеток вымываются экстрактивные вещества
- за время существования постоянно пульсирующих полостей увеличивается скорость движения жидкости около частиц сырья и возрастает коэффициент конвективной диффузии.

«+»

- электрическая энергия непосредственно преобразуется в энергию колебательного движения жидкости.
- возникающие в жидкости акустические колебания широкого спектра частот и амплитуд сокращают время экстрагирования и повышают выход биологически активных веществ.

Электроплазмолиз

- *Суть метода:*

обработка сырья электрическим током низкой и высокой частоты.

разрушение белково-липидных мембран растительных тканей с сохранением целостности клеточных оболочек.

«+» увеличение выхода сока, обогащенного действующими веществами и содержащего минимум сопутствующих веществ.

- *Применение:*

получение препаратов из свежего растительного и животного сырья

- *Аппаратура:*

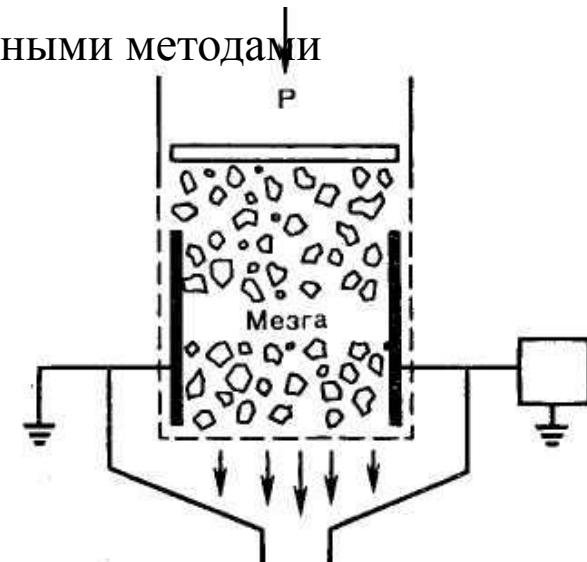
устройства - электроплазмолизаторы, снабженные подвижными и неподвижными электродами.

Электроплазмолизатор с подвижными электродами системы Флауменбаума — Яблочкина имеет два горизонтальных вальца — электрода, вращающихся навстречу друг другу, на которые подается ток от сети, напряжением 220 В. Свежее сырье поступает на вальцы из бункера, сок собирается в приемник.

выход увеличивается на 20—25 % по сравнению с традиционными методами

электроплазмолизатор импульсный

- камера с перфорированным дном и подвижной крышкой, которая опускаясь отжимает сырье. Электроды в камере у боковых стенок,
- подача тока высокого напряжения осуществляется импульсами через несколько минут после прессования сырья опусканием подвижной крышки.
- Время обработки доли секунды



Электродиализ

- разность концентраций экстрагируемых веществ по обе стороны полупроницаемой перегородки (оболочки клеток)
- под действием электрического тока изменяются электрические потенциалы поверхности материала, улучшается его смачиваемость, ускоряется движение ионов БАВ в полости клеток и в капиллярах клеточных оболочек.
- увеличивается коэффициент внутренней диффузии.

- Пример: получения алкалоидов из семян и плодов дурмана индейского.

- *Аппаратура:*

Емкость из электронепроводящего материала (дерева, пластика) с коническим днищем из нержавеющей стали, над которым помещается стальная перфорированная пластина, служащая катодом

На пластину, покрытую фильтрующим материалом, загружается предварительно замоченное сырье, на которое опускается крышка или рама, обтянутая полотном, с графитными анодами.

Электроды присоединяются к источнику постоянного тока (15 А, плотность на катоде $0,6 \text{ А/м}^2$, напряжение $0,8 \text{ В/см}$)

«+»

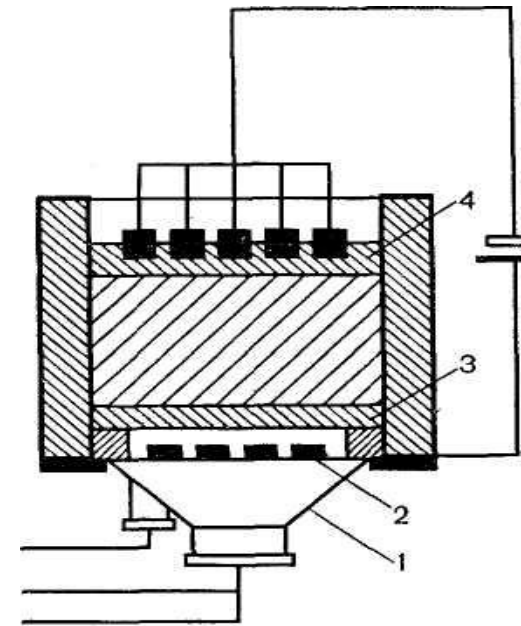
- При непрерывном режиме экстракции время затрачивается в два раза меньше по сравнению с другими методами

1 - экстрактор;

2 - перфорированное ложное дно (катод).

3 - фильтровальный материал,

4 - стальная пластина с анодами



Экстрагирование сжиженным CO₂

- *Аппаратура:*

Установка: экстрактор, испаритель и камеры для предварительной обработки сырья и удаления остатков растворителя из шрота, конвейер передающий контейнеры с сырьем из одной камеры в другую, снизу вверх.

- *Методика:*

Замачивание РМ (в контейнер-сетка), в камере со сжиженным CO₂ (давление 5,8—6,0 Н/м², температура 18—25 °С, время 3-10 минут)

Измельчение в камере с пониженным давлением - за счет разности давления на поверхности и внутри РМ и за счет кристаллов льда в порах и трещинах РМ

Экстракция в экстракторе - на РМ сверху подается сжиженный CO₂ по принципу противотока

Фильтрация на фильтрах и сбор очищенной вытяжки и удаление паров CO₂ в теплообменнике

из шрота удаление паров CO₂ в конденсатор для сжижения.

Сжиженный CO₂ поступает в производство.

По выходе из камеры контейнеры с отработанным сырьем разгружаются.

«+» метода

- более высокое содержание БАВ в экстракте
- устойчивость при хранении,
- устойчивость к микробной контаминации
- предпочтительно для сырья, содержащего полифенольные соединения, алкалоиды и гликозиды