УДК 664.871.1

СЖИЖЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ КАК ЭКСТРАГЕНТЫ БАВ

♦♦♦♦♦

LIQUEFIED HYDROCARBON GASES AS BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES EXTRACTANTS

Касьянов Геннадий Иванович
доктор технических наук,
профессор,
академик Российской инженерной академии, г. Москва

Ахмад Фанди
магистрант кафедры газонефтетранспортных систем
и оборудования нефтяной и газовой промышленности,
Кубанский государственный технологический университет

Gennady Ivanovich Kasyanov
Doctor of Technical Sciences,
Professor,
Academician of the Russian
Engineering Academy, Moscow

Ahmad Fandi
Master's Student in the Department
of Gas and Oil Transportation Systems
and Equipment for the Oil
and Gas Industry,
Kuban State Technological University

Аннотация. Выполнен аналитический обзор научно-технической и патентной литературы по проблеме использования смеси углеводородных газов и диоксида углерода в качестве растворителей. В данной работе представлена инновационная техника и технология по применению в качестве экстрагентов бинарных смесей углеводородных сжиженных газов (бутан, диметиловый эфир, пропан) и жидкого диоксида углерода. Цель исследования заключалась в разработке экологически чистого метода извлечения БАВ из растительного сырья бинарными экстрагентами, на принципах замкнутого производственного цикла. Изучены термодинамические и физико-химические свойства жидких углеводородных газов. Установлена возможность снижения рабочего давления в экстракционных аппаратах с бинарными экстрагентами, по сравнению со сверхкритической флюидной экстракцией. Представлена схема экспериментальной экстракционной установки для извлечения веществ из сырья бинарными растворителями. Полученные результаты подтвердили значительный потенциал внедрения разработанной технологии в пищевую промышленность, что соответствует современным тенденциям устойчивого развития и ресурсосбережения.

Ключевые слова: газожидкостная экстракция, термодинамические свойства, углеводородные газы, диоксид углерода, схемы установок, режимы экстракции.

Annotation. This paper presents an analytical review of the scientific, technical, and patent literature on the use of hydrocarbon gas and carbon dioxide mixtures as solvents. This paper presents innovative technology and techniques for using binary mixtures of liquefied hydrocarbon gases (butane, dimethyl ether, propane) and liquid carbon dioxide as extractants. The aim of the study was to develop an environmentally friendly method for extracting biologically active substances from plant materials using binary extractants, based on closed-loop production principles. The thermodynamic and physicochemical properties of liquid hydrocarbon gases were studied. The feasibility of reducing the operating pressure in extraction apparatuses with binary extractants, compared to supercritical fluid extraction, was established. A schematic of an experimental extraction system for extracting substances from raw materials using binary solvents is presented. The results confirm the significant potential for implementing the developed technology in the food industry, which is consistent with modern trends in sustainable development and resource conservation.

Keywords: gas-liquid extraction, thermodynamic properties, hydrocarbon gases, carbon dioxide, plant diagrams, extraction modes.

Широкую практику приобрело использование в качестве экстрагентов диоксида углерода в суб и сверхкритическом состоянии [8]. Зарубежные специалисты позиционируют извлечение фитостеролов из семян дыни сверхкритическим диоксидом углерода, как экологически чистую технологию [14]. Установлена возможность извлечения фракции γ-оризанола из фенольных соединений рисовых отрубей сверхкритическим диоксидом углерода [18]. Оптимизирован процесс извлечения масла из семян Селитрянки тангутской субкритической жидкостью с использованием методологии поверхности отклика [19].

В КубГТУ разработана технология извлечения ценных компонентов из растительного сырья с помощью диоксида углерода в субкритическом состоянии на автоматизированной экстракционной установке [2, 3].

Из жидких углеводород содержащих газов хорошо зарекомендовал себя в роли растворителя биологически активных веществ диметиловый эфир [1, 5].

Описан опыт использования сжиженного диметилового эфира для извлечения белков из растительных тканей [15]. Предложено также извлекать каротиноиды и липиды из водорослей с помощью сверхкритического CO_2 и субкритического диметилового эфира [16].

Все больший интерес исследователей привлекает возможность использования в качестве растворителей бутана и пропана [1,4]. Сжиженные углеводородные газы начали использовать в роли экстрагентов ценных компонентов растительного сырья [13]. Широко распространённые в практике углеводородные газы обладают полным сродством с жирными и эфирными маслами растительного сырья, но имеют высокую пожароопасность [6]. Путем добавления к бутану и пропану жидкого диоксида углерода, можно снизить уровень их пожаро-взрывоопасности [12]. Разработана технология экстракции масла из рисовых отрубей бутаном и пропаном [17]. Результаты показали, что в докритическом масле жидкой экстракции обнаружены более высокие концентрации полезных для здоровья компонентов (таких как витамин Е, оризанол и фитостерин) по сравнению с маслом, экстрагированным гексаном. Экстракционный растворитель оказал важное влияние на распределение линолевой и олеиновой кислот. Было установлено, что стеролы в масле из рисовых отрубей состоят из этилизоаллохолата, кампестерола, стигмастерола, ситостеролов и циклоланостов. Данные ЯМР оказали, что в масле, экстрагированном бутаном, содержится наибольшее количество триацилглицеринов (ТАГ), а в масле, экстрагированном сверхкритическим пропаном, – наибольшее количество воска среди масел, полученных с использованием этих трех растворителей.

Масла, экстрагированные докритическими бутаном и пропаном, показали более высокую окислительную стабильность [13, 17]. Эти результаты указывают на то, что технология субкритической жидкостной экстракции может быть полезным методом получения высококачественных масел из рисовых отрубей и может найти широкое применение в промышленности. Среди трех растворителей субкритический бутан и пропан показали более высокую эффективность экстракции по сравнению с гексаном. В таблице 1 приведена характеристика масла, извлеченного из рисовых отрубей углеводородными экстрагентами.

Таблица 1 – Характеристика качества масла при экстракции рисовых отрубей различными растворителями

Экстрагент	Выход, %	Содержание СЖК (в % по массе)	Кислотное число мг КОН/г	Перекисное число мэкв/кг масла
Бутан	89	30,5	27,6	10,3
Гексан	67	30,8	27,2	36,2
Пропан	91	40,7	36,4	10,1

Как видно из данных таблицы 1, кислотное число масел из рисовых отрубей, полученных с использованием бутана и гексана, составило 27,6 и 27,2 мг КОН/г соответственно, что ниже, чем у масла, полученного с использованием пропана (36,4 мг КОН/г). Содержание свободных жирных кислот (СЖК) – один из важнейших параметров, определяющих качество масла из рисовых отрубей. Масло из рисовых отрубей с общим содержанием свободных жирных кислот менее 10 % экономически выгодно для производства пищевого масла. Высокое содержание свободных жирных кислот в масле может быть связано с активностью фермента липазы в рисовых отрубях после помола. Результаты показали, что в масле из рисовых отрубей, полученном с помощью пропановой экстракции, содержится более высокий процент свободных жирных кислот (40,7 %) по сравнению с маслами, полученными с помощью бутановой и гексановой экстракции.

В роли растворителей жирных масел великолепно зарекомендовали себя такие сжиженные газы как бутан, диметиловый эфир, диоксид углерода, пропан и их смеси [1]. В КубГТУ получен патент на промышленный образец «Установка для извлечения окисленных липидов из сырья жидким пропаном» [4]. В работах [6, 12] проанализированы пути использования углеводородных газов в качестве растворителей и хладагентов.

Экстракты и шроты, полученные из растительного сырья с помощью сжиженных газов, нашли применение в качестве натуральных пищевых добавок [7, 10]. Многие экстрактивные вещества содержат полифенолы и обладают антиоксидантными свойствами [3, 11].

Ранее выполненными исследованиями установлено, что углеводородные газы бутан, диметиловый эфир и пропан способны наиболее полно извлекать из масличного и пряно-ароматического сырья жирные и эфирные масла.

Ученые и специалисты Кубанской научно-педагогической школы «Теория и практика обработки сельскохозяйственного сырья сжиженными и сжатыми газами» предложили использовать в качестве экстрагентов бинарные углеводородно-углекислотные смеси с пониженным уровнем пожаро-взрыво опасности.

Цель и задачи исследования

Цель исследования заключалась в разработке экологически чистого метода извлечения БАВ из растительного сырья бинарными углеводород-углекислотными экстрагентами, на принципах замкнутого производственного цикла.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– определение физико-химических свойств сжиженных газов;

– анализ кинетики зависимости давления паров бутана, пропана и их смесей от температуры;

– разработка схемы экспериментальной установки субкритической экстракции веществ из растительного сырья бинарным углеводород-углекислотным растворителем;

– обоснование устройства шнекового экстрактора для работы с бинарными газовыми растворителями;

– показ внешнего вида установки для работы с бинарными газовыми растворителями.

Поставленная цель соответствует задачам технологического суверенитета страны в агропромышленном комплексе, разработке ресурсосберегающих технологий, замещения импортных пищевых ингредиентов и трансформации региональной экономики по циркулярной модели.

Объекты и методы исследований

Состав и свойства углеводородных сжиженных газов определяли по ГОСТ 54484-2-11. В качестве экстрагентов применяли: диметиловый эфир по ТУ 20.14.63-001-02128744-2017 (ООО «Аэрозолекс», г. Дзержинск); бутан и пропан по ГОСТ 20448-2018 (ООО «РН Краснодарнефтегаз», г. Краснодар); смеси углеводородных газов и диоксида углерода в соотношении 80:20 и 50:50 по ГОСТ 20448–90. Исследования выполняли на приборах Центра коллективного пользования ЦКП «Исследовательский центр пищевых и химических технологий» Кубанского государственного технологического университета.

Содержание витаминов – методом капиллярного электрофореза. Содержание общих фенольных соединений определяли методом Фолина – Чокальтеу. Антиоксидантную активность образцов – с помощью теста на нейтрализацию 2,2-дифенил-1-пикрилгидразильного радикала (DPPH).

Полученные данные были обработаны методами математической статистики с использованием программ Statistical 13.3 и Microsoft Ofice Excel 2010.

Результаты и их обсуждение

Предложенные в работе принципы создания бинарных газожидкостных растворителей основаны на замкнутом цикле газов в экстракционной газожидкостной установке и безотходной переработке растительного сырья.

Жидкие бутан и пропан, как энергоносители, состоят из смеси водорода и углерода в разном сочетании, с небольшими примесями метана и этана.

На содержание воды в предельных углеводородах влияет их термодинамическое состояние и температура.

Свойства диметилового эфира значительно отличаются от бутана и пропана, так как в его молекуле кроме водорода и углерода находится кислород. Такое отличие позволяет извлекать из растительного сырья с помощью ДМЭ водорастворимые вещества.

В таблице 2 приведены физико-химические свойства сжиженных газов.

Таблица 2 – Физико-химические свойства сжиженных газов

Показатели	Бутан	ДМЭ	Пропан	CO_2
Молекулярная масса, г/моль	58,12	46,07	44,00	44,01
Химический состав, %	С 82,7; Н17,3	С52,2; Н13,0; О34,8	С81,8; Н18,2	С27,3; О72,7
Диэлектрические свойства, ε_0	1,4	3,5	1,6	1,6
$P_{крит.}$ МПа/$t_{крит.}$ °С	3,79/152	5,37/127	4,25/96,7	7,20/31,1
Плотность при 20 °С, кг/м^3	610	668	501	771
Вязкость, сПз	0,18	0,15	0,10	0,06
Растворимость в воде, г/л	0,39	70,0	0,12	0,10
Самовоспламенение, t °С	365	235	470	–

На рисунке 1 показаны кинетические кривые зависимости давления паров бутана и пропана от температуры.

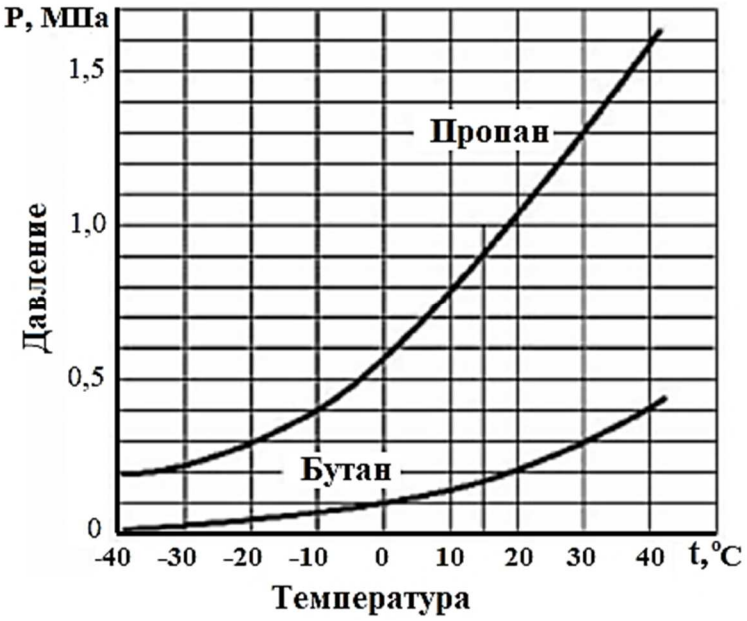


Рисунок 1 – Кинетические кривые зависимости давления паров бутана и пропана от температуры

Как видно из данных рисунка 1, бутан и пропан имеют различную температуру кипения, при которой они переходят из жидкого в газообразное состояние. Пропан может оставаться в жидком состоянии при температуре –43 °С, а бутан при температуре 0 °С.

На рисунке 2 показаны кинетические кривые зависимости давления смеси паров бутана и пропана от температуры.

Судя по данным рисунка 2, можно сделать вывод, что давление насыщенных паров смеси пропан-бутан зависит от их соотношения.

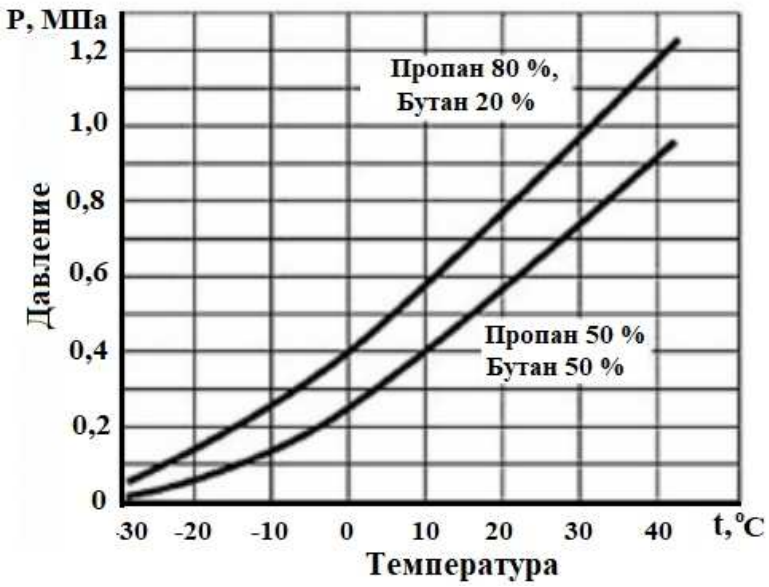


Рисунок 2 – Кинетические кривые зависимости давления смеси паров бутана и пропана от температуры

На рисунке 3 приведена схема промышленного образца установки субкритической экстракции веществ из растительного сырья бинарным углеводород-углекислотным растворителем.

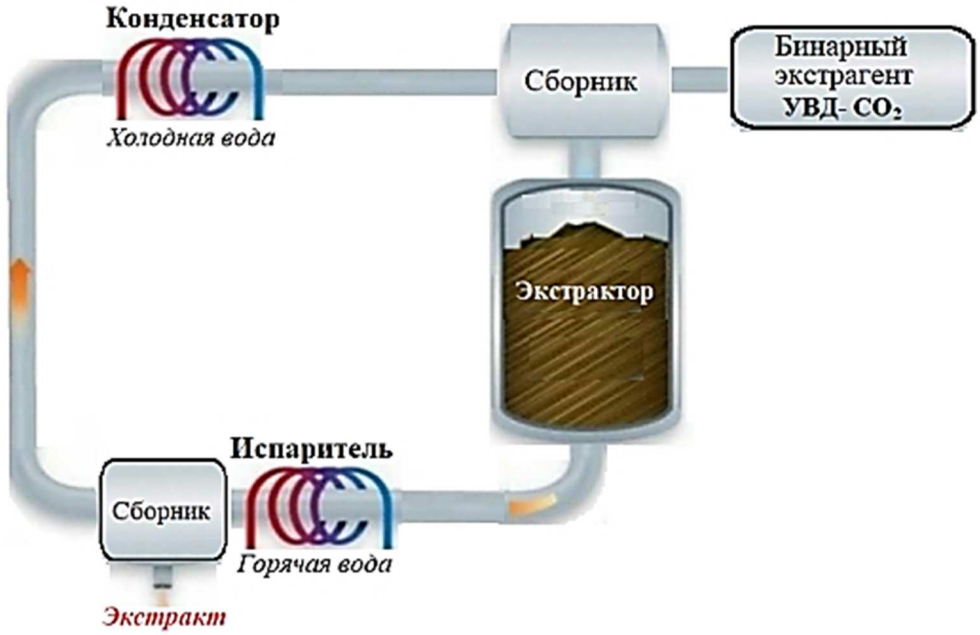


Рисунок 3 – Схема промышленного образца установки субкритической экстракции веществ из растительного сырья бинарным углеводород-углекислотным растворителем

Изображенная на рисунке 3 схема, представляет собой промышленный образец установки для экстракции компонентов из сырья бинарными растворителями.

На рисунке 4 показана схема шнекового экстрактора для работы с бинарными газовыми растворителями.

На рисунке 5 показан внешний установки для работы с бинарными газовыми растворителями.

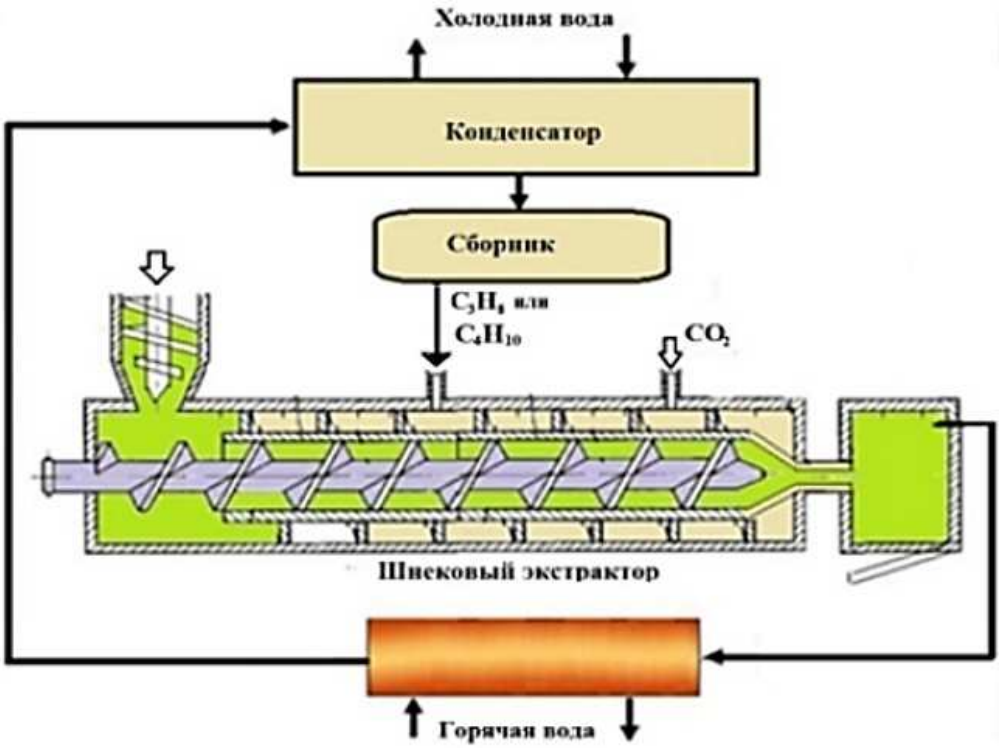


Рисунок 4 – Схема шнекового экстрактора для работы с бинарными газовыми растворителями



Рисунок 5 – Внешний вид установки для работы с бинарными газовыми растворителями

В отличие от ранее известных схем, представленные установки позволяют использовать в составе экстрагентов сжиженные газы с различным давлением насыщенных паров.

Выполненное исследование подтвердило возможность и целесообразность использования углеводородных газов в качестве растворителей БАВ.

Заключение. При выполнении аналитического обзора литературы выявлен пробел знаний в обосновании принципов конструирования и использования бинарных углеводородно-углекислотных экстрагентов с пониженным уровнем пожаровзрывоопасности. Цель работы заключалась в разработке экологически чистого метода извлечения БАВ из растительного сырья бинарными экстрагентами, на принципах замкнутого производственного цикла. Изучены термодинамические и физико-

химические свойства жидких углеводородных газов. Установлена возможность снижения рабочего давления в экстракционных аппаратах с бинарными экстрагентами, по сравнению со сверхкритической флюидной экстракцией. Для достижения поставленной цели решались задачи по определению физико-химических свойств сжиженных газов; анализу кинетики зависимости давления паров бутана, пропана и их смесей от температуры; разработки схемы экспериментальной установки субкритической экстракции веществ из растительного сырья бинарным углеводород-углекислотным растворителем; обоснованию устройства шнекового экстрактора для работы с бинарными газовыми растворителями.

Поставленная цель соответствовала задачам технологического суверенитета страны в агропромышленном комплексе и разработке ресурсосберегающих технологий.

Литература

1. Использование сжиженных газов – бутана, диметилового эфира, диоксида углерода, пропана и их смесей, в качестве растворителей жирных масел / А.В. Гукасян [и др.] // В сб. материалов IX Международной научно-практической конференции: «Хлебобулочные, кондитерские и макаронные изделия XXI века». – Краснодар : КубГТУ, 2025. – С. 104–110.
2. Занин Д.Е. Проблемы автоматизации CO_2-экстракционной установки полупериодического действия / Д.Е. Занин, Фанди Ахмад // Векторы развития технологии переработки животного и растительного сырья: Сборник материалов международной научно-практической конференции, 20 мая 2022 г. – Краснодар : ФГБОУ ВО «КубГТУ», 2022. – С. 164–168.
3. Занин Д.Е. Разработка технологии извлечения антиоксидантов из растительного сырья методом газожидкостной CO_2-экстракции / Д.Е. Занин, Д.Г. Касьянов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2022. – № 2–3. – С. 39–45. DOI: https://doi.org/10.26297/0579-3009.2022.2-3.8
4. Касьянов Г.И. Схема «Установка для извлечения окисленных липидов из сырья жидким пропаном» / Г.И. Касьянов, С.П. Запорожская // Патент на промышленный образец RU 137167. Заявка № 2022505825, заявлена 28.12.2022, опубликована 14.06.2023.
5. Касьянов Г.И. Перспективы использования жидкого диметилового эфира как экстрагента / Г.И. Касьянов, И.В. Кисурин, И.Л. Евсеева // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2023. – № 1. – С. 79–89.
6. Пути использования углеводородных газов в качестве растворителей / Г.И. Касьянов [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2023. – № 12(138). – 10 с. DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.179
7. Натуральные пищевые добавки в форме CO_2-экстрактов / Г.И. Касьянов [и др.] // Пищевая индустрия. – 2020. – № 3. – С. 64–66. DOI: https://doi.org/10.24411/9999-008A-2020-10006
8. Коробицын В.С. Сжиженные газы как растворители / В.С. Коробицын, В.А. Бирбасов, А.В. Грачев // В сборнике: «Суб- и сверхкритические флюидные технологии в пищевой промышленности». Сборник материалов Международной научно-технической Интернет-конференции. – 2012. – С. 136–139.
9. Схема «Гидроочистка и повышение октанового числа бензина» / Г.И. Касьянов [и др.] // Патент на промышленный образец RU №147430. Заявка № 2025501096 от 27.02.2025, опубл. 14.05.2025.
10. Схема «Экспериментальная линия производства сухих завтраков» / Г.И. Касьянов, А.М. Медведев // Патент на промышленный образец RU 141180. Заявка от 30.11.2023, опубл. 26.03.2024.
11. Схема «Последовательность технологических операций изготовления продуктов с антиоксидантными свойствами» / С.В. Фомин, Г.И. Касьянов // Патент на промышленный образец RU 141179. Заявка от 13.12.2023, опубл. 26.03.2024.
12. Сязин И.Е. Прогнозирование свойств бинарной смеси ДМЭ. CO_2 для использования в холодильных машинах / И.Е. Сязин [и др.] // Вестник Международной академии холода. – 2023. – № 3. – С. 20–28.
13. Фомичев В.Д. Сжиженные углеводородные газы, как экстрагенты ценных компонентов растительного сырья / В.Д. Фомичев, А. Фанди // Рефлексия. – 2024. – № 1. – С. 78–83.
14. Ekinci M.S. Extraction of phytosterols from melon (Cucumis melo) seeds by supercritical CO_2 as a clean technology / M.S. Ekinci, M. Gürü // Green Process. Synth. – 2019. – № 8. – P. 677–682
15. Use of liquefed dimethyl ether for the extraction of proteins from vegetable tissues / H. Furukawa [et al.] // Solvent Extr. Res. – 2016. – № 23. – P. 127–135.
16. Extraction of carotenoids and lipids from algae by supercritical CO_2 and subcritical dimethyl ether. J. Supercrit / M. Goto [et al.] // Fluids. – 2015. – № 96. – P. 245–251.

17. Subcritical Butane and Propane Extraction of Oil from Rice Bran. «Subcrit. extract. of rice bran oil» / Hua-Min Liu [et al.] // BioResources. – 2015. – № 10(3). – P. 4652–4662.
18. Optimal selectivity of γ-oryzanol and total phenolic compounds from rice bran using supercritical carbon dioxide fractionation technique / C.C. Hung // Int. Food Res. J. – 2019. – № 26. – P. 639–647
19. Optimization of subcritical fluid extraction of seed oil Nitraria tangutorum using response surface methodology / Z.G. Liu [et al.] // LWT-Food Sci. Technol. – 2014. – № 56(1). –P. 168–174. DOI: 10.1016/j.lwt.2013.10.048

References

1. Use of liquefied gases – butane, dimethyl ether, carbon dioxide, propane and their mixtures, as solvents for fatty oils / A.V. Gukasyan [et al.] // In the collection of materials of the IX International scientific and practical conference: «Bakery, confectionery and pasta products of the XXI century». – Krasnodar : KubSTU, 2025. – P. 104–110.
2. Zanin D.E. Problems of automation of a semi-batch CO_2 extraction plant / D.E. Zanin, Fandi Akhmad // Vectors of development of technology for processing animal and plant raw materials: Collection of materials of the International scientific and practical conference, May 20, 2022 – Krasnodar : FGBOU VO «KubSTU», 2022. – P. 164–168.
3. Zanin D.E. Development of a technology for extracting antioxidants from plant materials by gas-liquid CO_2 extraction / D.E. Zanin, D.G. Kasyanov // News of higher educational institutions. Food technology. – 2022. – № 2–3. – P. 39–45. DOI: https://doi.org/ 10.26297/0579-3009.2022.2-3.8
4. Kasyanov G.I. Scheme of a «Unit for extracting oxidized lipids from raw materials with liquid propane» / G.I. Kasyanov, S.P. Zaporozhskaya // Patent for industrial design RU 137167. Application № 2022505825, filed on 12/28/2022, published on 06/14/2023.
5. Kasyanov G.I. Prospects for Using Liquid Dimethyl Ether as an Extractant / G.I. Kasyanov, I.V. Kisurin, I.L. Evseeva // Science. Engineering. Technologies (Polytechnic Bulletin). – 2023. – № 1. – P. 79–89.
6. Ways of using hydrocarbon gases as solvents / G.I. Kasyanov [et al.] // International Research Journal. – 2023. – № 12(138). – 10 p. DOI: https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.179
7. Natural food additives in the form of CO_2 extracts / G.I. Kasyanov [et al.] // Food industry. – 2020. – № 3. – P. 64–66. DOI: https://doi.org/10.24411/9999-008A-2020-10006
8. Korobitsyn V.S. Liquefied gases as solvents / V.S. Korobitsyn, V.A. Birbasov, A.V. Grachev // In the collection: «Sub- and supercritical fluid technologies in the food industry». Collection of materials of the International scientific and technical Internet conference. – 2012. – P. 136–139.
9. Scheme «Hydrotreating and increasing the octane number of gasoline» / G.I. Kasyanov [et al.] // Patent for industrial design RU № 147430. Application № 2025501096 dated 02/27/2025, published 05/14/2025.
10. Scheme of «Experimental line for the production of breakfast cereals» / G.I. Kasyanov, A.M. Medvedev // Patent for industrial design RU 141180. Application dated 30.11.2023, published 26.03.2024.
11. Scheme of «Sequence of technological operations for the manufacture of products with antioxidant properties» / S.V. Fomin, G.I. Kasyanov // Patent for industrial design RU 141179. Application dated 13.12.2023, published 26.03.2024.
12. Syazin I.E. Prediction of the properties of a binary mixture of DME. CO_2 for use in refrigeration machines / I.E. Syazin [et al.] // Bulletin of the International Academy of Refrigeration. – 2023. – № 3. – P. 20–28.
13. Fomichev V.D. Liquefied hydrocarbon gases as extractants of valuable components of plant raw materials / V.D. Fomichev, A. Fandi // Reflection. – 2024. – № 1. – P. 78–83.
14. Ekinci M.S. Extraction of phytosterols from melon (Cucumis melo) seeds by supercritical CO_2 as a clean technology / M.S. Ekinci, M. Gürü // Green Process. Synth. – 2019. – № 8. – P. 677–682
15. Use of liquefed dimethyl ether for the extraction of proteins from vegetable tissues / H. Furukawa [et al.] // Solvent Extr. Res. – 2016. – № 23. – P. 127–135.
16. Extraction of carotenoids and lipids from algae by supercritical CO_2 and subcritical dimethyl ether. J. Supercrit / M. Goto [et al.] // Fluids. – 2015. – № 96. – P. 245–251.
17. Subcritical Butane and Propane Extraction of Oil from Rice Bran. «Subcrit. extract. of rice bran oil» / Hua-Min Liu [et al.] // BioResources. – 2015. – № 10(3). – P. 4652–4662.
18. Optimal selectivity of γ-oryzanol and total phenolic compounds from rice bran using supercritical carbon dioxide fractionation technique / C.C. Hung // Int. Food Res. J. – 2019. – № 26. – P. 639–647
19. Optimization of subcritical fluid extraction of seed oil Nitraria tangutorum using response surface methodology / Z.G. Liu [et al.] // LWT-Food Sci. Technol. – 2014. – № 56(1). –P. 168–174. DOI: 10.1016/j.lwt.2013.10.048