УДК 664.3:662.767

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ СЖИЖЕННЫМИ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ГАЗАМИ

♦♦♦♦♦

ADVANCES IN THE FIELD OF EXTRACTION OF VALUABLE COMPONENTS FROM PLANT RAW MATERIALS BY LIQUEFIED HYDROCARBON GASES

Золотокопов Андрей Владимирович
соискатель кафедры технологии товаров и товароведения,
Астраханский государственный технический университет

Касьянов Геннадий Иванович
доктор технических наук,
профессор,
Российская инженерная академия

Медведев Александр Михайлович
кандидат технических наук,
Кубанский государственный технологический университет

Аннотация. Выполнен обзор исследований в области экстракции ценных компонентов из растительного сырья сжиженными газами. Определена возможность расширения перечня сжиженных газов, пригодных для использования в качестве экстрагентов ценных компонентов из растительного сырья. Описаны свойства диметилового эфира высокой чистоты, выпускаемого нижегородской фирмой «Аэрозолекс». Цель работы – проанализировать современные достижения в области газожидкостной экстракции и наметить перспективы дальнейших исследований. Представлены графики зависимости давления от температуры бутана, диметилового эфира и пропана. Обсуждена схема извлечения ценных компонентов из сырья диметиловым эфиром.

Ключевые слова: бутан, диметиловый эфир, пропан, экстрагенты, структурные схемы.

Andrey Vladimirovich Zolotokopov
candidate of the Department of Product Technology and Commodity Science, Astrakhan State Technical University

Kasyanov Gennady Ivanovich
Doctor of Engineering Sciences,
Professor,
Russian Academy of Engineering

Medvedev Aleksandr Mikhailovich
Candidate of Engineering Sciences,
Kuban State Technological University

Annotation. This paper reviews research on the extraction of valuable components from plant materials using liquefied gases. The possibility of expanding the range of liquefied gases suitable for use as extractants for valuable components from plant materials is determined. The properties of high-purity dimethyl ether produced by the Nizhny Novgorod company Aerozoleks are described. The aim of this paper is to analyze current advances in gas-liquid extraction and outline prospects for further research. Graphs of pressure versus temperature for butane, dimethyl ether, and propane are presented. A process for extracting valuable components from raw materials using dimethyl ether is discussed.

Keywords: butane, dimethyl ether, propane, extractants, structural diagrams.

Основные научные и практические результаты в области экстракции ценных компонентов из растительного сырья жидким и сверхкритическим диоксидом углерода связаны с деятельностью Кубанской научно-педагогической школой «Теория и практика обработки сельскохозяйственного сырья сжиженными и сжатыми газами» [4, 12]. Такая школа сейчас работает под эгидой Российской инженерной академии. Возможности до и сверхкритической CO_2-экстракции далеко не исчерпаны и все еще продолжаются. Ожидается, что в будущем эту технологию можно будет постоянно совершенствовать и оптимизировать как в лабораторных, так и в промышленных масштабах, а также расширить спектр ее применения на различные природные ресурсы.

В последние годы появилась информация о возможности использования углеводородных газов в качестве экстрагентов эфирных и жирных масел из растительного сырья [2,5]. Установлено, что при переработке нефтегазового сырья можно получать компоненты с высокими экстрагирующими свойствами [1, 6, 21]. Особое внимание исследователей привлекли свойства диметилового эфира, позволяющего извлекать из растительного сырья не только липиды, но и часть водорастворимых веществ [3, 19, 20]. Такие преимущества объясняются тем, что диметилэфир содержит в своей молекуле кислород, легко сжижается при давлении 0,5 МПа и частично растворяется в этиловом спирте и воде.

Выбор растворителя для извлечения ценных компонентов во многом зависит от их состава и содержания в исходном сырье [7, 18]. Например, если для обработки сухого масличного сырья пригоден липофильный экстрагент, то для сухих плодов облепихи нужен комплексный растворитель.

В работах сотрудников КубГАУ обоснована целесообразность использования для функциональнх напитков и десертов водо и жирорастворимые компоненты [8, 9]. Сотрудники КубГТУ получили патенты на промышленные образцы линий, узлов и установок для получения ценных компонентов из зернового, масличного и орехового сырья сжиженными газами [10–14]. Ранее, сотрудники ВНИИКОП получили патент на получение экстракта из плодовых выжимок под воздействием микроволновой энергии [15]. Продемонстрирована эффективность использования бинарных растворителей в системе «пропан-н-гексан», «пропан-н-гептан» по уравнению состояния Пенга [16]. Специалисты из Минска (Беларусь) и Краснодара (Россия) предложили ряд технологических приемов для переработки семян дыни с помощью сжиженных газов [17].

Из выполненного обзора научно-технической и патентной литературы можно сделать вывод об уровне достижений разработчиков в области экстракции ценных компонентов из растительного сырья сжиженными углеводородными газами. Цель работы – проанализировать современные достижения в области подбора растворителей для газожидкостной экстракции и наметить перспективы дальнейших исследований.

Как видно из выполненного обзора исследований в области экстракции ценных компонентов из растительного сырья сжиженными газами, наибольшее применение в качестве экстрагента БАВ получил диоксид углерода, в жидком и флюидном состоянии [4]. Экстракционные цеха по выпуску CO_2-экстрактов действуют в Краснодаре, Белгороде, Казани, Ростове-на-Дону, Нижнем Новгороде, Томске, г. Дедовске Московской обл., г. Пушкино Московской обл., г. Березовском Свердловской обл. Наиболее известным предприятием по производству CO_2-экстрактов является экстракционный завод ООО «Компания Караван» в Краснодаре. Организовал предприятие и долгие годы его развивал, и совершенствовал большой энтузиаст и предприниматель Н.Н. Латин. Сейчас это предприятие возглавляет его дочь О.Н. Стасьева.

Однако, в докритическом, жидком состоянии CO_2 под давлением до 7 МПа не полностью извлекает из сырья липидные вещества, а работа в сверхкритическом, флюидном состоянии происходит под очень большим давлением до 60 МПа и требует сложного аппаратурного оформления. Краснодарские ученые и специалисты предложили использовать в качестве экстрагента бинарный растворитель: Углеводородные газы – CO_2 [5].

Использование в экстракционной отрасли промышленности углеводородных газов, относится к категории «зелёных» технологий, направленных на применении в промышленности более безопасных растворителей. Чтобы пропан-бутановая смесь была в жидком состоянии, ей нужно создать давление насыщенных паров 1,6 МПа. Для пропана, с формулой CH_3-O-CH_3, при давлении 0,1 МПа плотность составит 584 кг/м^3, $t_{кип}$ –42,1 °С, $t_{крит}$ +95,7 °С. Рисунок 1 иллюстрирует зависимость давления от температуры углеводородных газов ДМЭ, пропана и бутана.

На графике виден более крутой рост зависимости давления от температуры для диметилового эфира. Для паров бутана отмечен более пологий рост кривой давления от температуры. Давление паров разных углеводородных газов имеет разные значения. Например, при 20 °С более высокое давление паров отмечено у пропана –0,95 МПа, а у диметилового эфира – 0,59 МПа.

Из данных графика видно, что при соответствующем давлении все три газа можно перевести в жидкое состояние.

Важным термодинамическим свойством бутана и пропана, как экстрагентов, является наличие паровой фазы над поверхностью жидкой фазы.

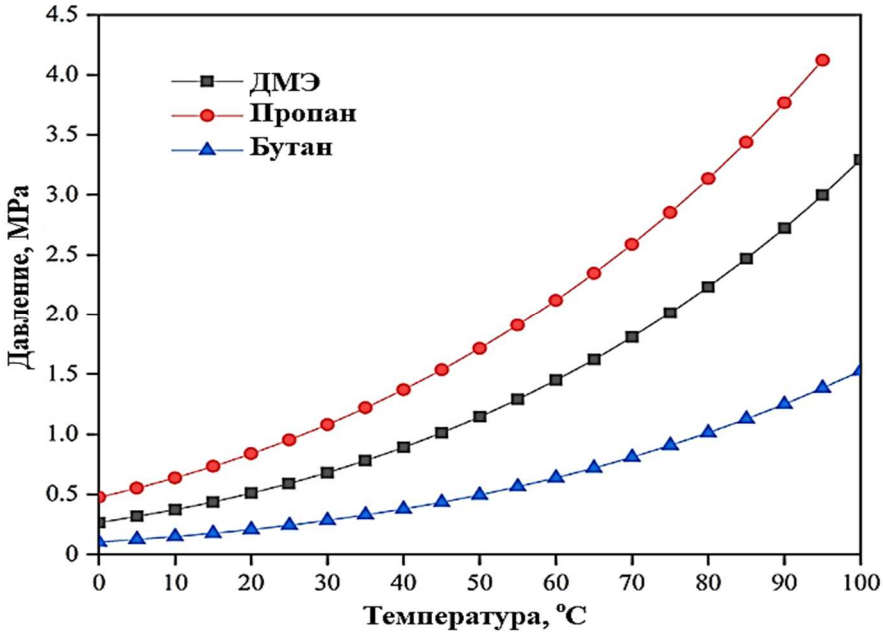

Рисунок 1 – Зависимость давления от температуры ДМЭ, пропана и бутана

В таблице 1 представлена физико-химическая характеристика углеводородных газов.

Таблица 1 – Физико-химическая характеристика углеводородных газов

Свойства углеводородных газов	Бутан	ДМЭ	Пропан
Точка кипения, °С	-0,5	-24,9	-42,1
Упругость паров при 20 °С, атм	2,1	5,1	8,4
Вязкость жидкой фазы, сантипуаз	0,18	0,15	0,10
Плотность жидкости при 20 °С, кг/м^3	610	668	501
Относительная плотность (по воздуху)	2,01	1,59	1,52
Растворимость в воде, г/л	0,39	70	0,12
Теплотворная способность, МДж/кг	45,74	28,43	46,36
Пределы взрываемости, объем, %	1,9-8,47	3,4-17	2,1-9,4
Температура самовоспламенения, °С	365	235	470

Как видно из данных таблицы, диметиловый эфир как экстрагент, имеет ряд преимуществ по сравнению с бутаном и пропаном. Главным преимуществом является наличие в молекуле ДМЭ кислорода, что позволяет извлекать из сырья водорастворимые соединения.

В более узком диапазоне различие в свойствах пропана и бутана проявляются ярче. В качестве примера рассмотрим эту зависимость на рисунке 2.

Если сравнить давление насыщенных паров бутана и пропана, то выяснится, что у бутана при 0 °С давление пара будет равно атмосферному, при 15 °С = 0,17 МПа, а у пропана при 0 °С давление составит 0,59 МПа и 0,9 МПа при 15 °С. Это обстоятельство следует учитывать при составлении бинарных смесей растворителей.

Эти два газа (пропан и бутан) различаются между собой температурой кипения, при которой они переходят из жидкого в газообразное состояние. Пропан перестает переходить в газ и остается в жидком состоянии при температуре –43 °С, а для бутана эта температура равна 0 °С.

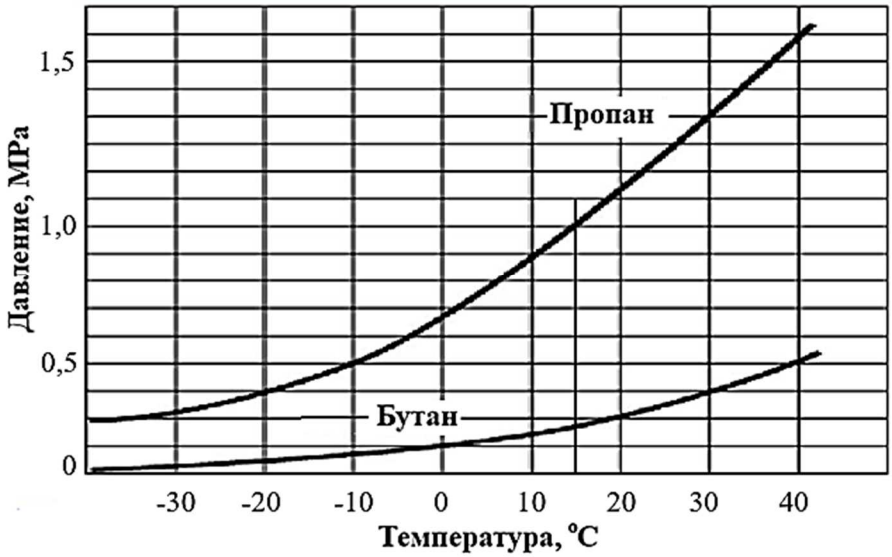

Рисунок 2 – Зависимость давления насыщенных паров пропана и бутана от температуры

Диметиловый эфир как экстрагент.

Вероятно, наиболее перспективным экстрагентом БАВ из растительного сырья в ближайшие годы будет диметиловый эфир (ДМЭ). В промышленных масштабах его поставляет фирма «Аэрозолекс» из г. Дзержинска, Нижегородской области. ДМЭ обладает множеством особых свойств, которые делают его подходящим для экстракции. Экстракция с использованием сжиженного ДМЭ имеет множество преимуществ и обладает высоким рыночным потенциалом. С помощью сжиженного ДМЭ можно извлекать воду, липиды/масла и отдельные компоненты из различных природных ресурсов. Технология использования сжиженного ДМЭ постоянно совершенствуется и оптимизируется как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Выполнены исследования по технологиям экстракции с использованием чистого сжиженного ДМЭ [3, 5, 19]. В этих обзорах собраны ценные работы, посвященные технологиям экстракции с использованием чистого сжиженного диметилового эфира (ДМЭ) в качестве органического растворителя. На рисунке 3 представлена структурная схема извлечения компонентов из сырья диметиловым эфиром.

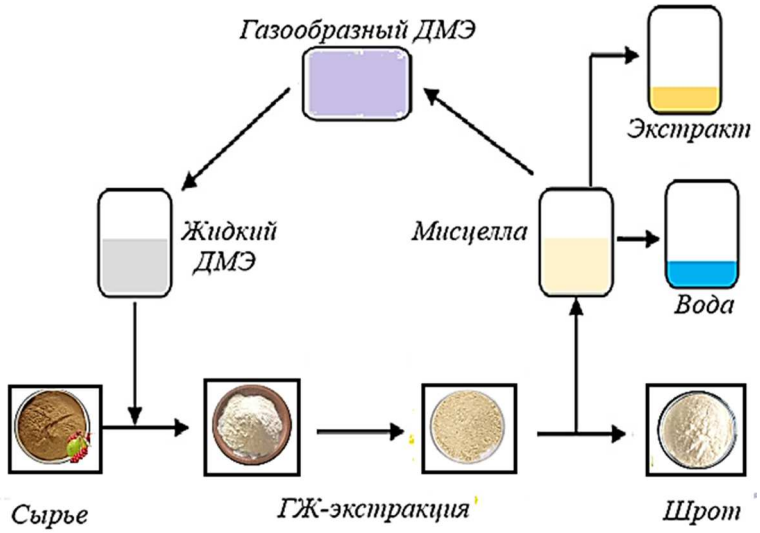

Рисунок 3 – Структурная схема извлечения компонентов из сырья диметиловым эфиром

ДМЭ – это бесцветный газ со слабым запахом, напоминающим запах эфира, при комнатной температуре и давлении [19]. Благодаря особым свойствам, таким как

высокая способность к экстракции органических соединений и воды, высокая скорость экстракции, низкая цена, пониженная температура экстракции. Таким образом, диметиловый эфир как экстрагент, имеет множество преимуществ и может стать конкурентоспособным на рынке. С другой стороны, были выявлены недостатки такой технологии, в основном связанные с пожароопасностью, потерей растворителя и невозможностью масштабного применения.

Сформулируем преимущества использования ДМЭ как экстрагента:

- Высокая экстракционная способность к извлечению высокомолекулярных органических соединений. Из-за наличия в молекуле ДМЭ кислорода, он в отличие от бутана и пропана проявляет полярные свойства;
- Обладая способностью извлекать из растительного сырья липофильные и липофобные соединения ДМЭ позволяет получать комплексные экстракты;
- Имея высокую скорость экстракции и высокое химическое сродство с извлекаемыми веществами, сжиженный ДМЭ позволяет организовывать быстроокупаемые экстракционные предприятия.

Экстракция другими сжиженными нефтяными газами представляет собой новую экологичную технологию, которая обладает значительными преимуществами при извлечении природных липофильных соединений, в том числе высокой эффективностью экстракции, возможностью работы при низких температурах, минимальным остатком растворителя, простотой регенерации растворителя, низким энергопотреблением, экологичностью и экономической целесообразностью. В перспективе предстоит проанализировать безопасность, экологичность и промышленный потенциал новой технологии.

Сжиженный нефтяной газ (состоящий в основном из пропана и бутана) обеспечивает эффективную экстракцию при низком давлении (0,5–3,5 МПа) и низкой температуре (20–40 °С) благодаря низкой полярности, низкой температуре кипения и высокой диффузионной способности. По сравнению с экстракцией сверхкритическим CO_2, использование сжиженного нефтяного газа снижает затраты на оборудование на 30–50 % и энергопотребление на 40 %. По сравнению с н-гексаном сжиженный нефтяной газ обладает меньшей токсичностью и оставляет минимальное количество остатков растворителя. Несмотря на то, что сжиженный нефтяной газ ограничен в применении при экстракции полярных соединений, его можно использовать в других случаях, добавив модификаторы полярности (например, этанол) или оптимизировав параметры процесса (например, температуру и давление). Будущие исследования должны быть направлены на разработку методов снижения пожаро и взрывоопасности нефтяных газов, например, за счет создания бинарных экстрагентов: Углеводородные газы/Диоксид углерода.

Выводы. Выполненный обзор научно-технической литературы позволил выявить основные преимущества экстракции ценных компонентов из растительного сырья сжиженными углеводородными газами. Проанализированы термодинамические и экстракционные свойства сжиженных бутана, диметилового эфира и пропана. Представлена структурная схема извлечения компонентов из сырья диметиловым эфиром.

Литература

1. Гумеров Ф.М. Технология утилизации нефтяных шламов с использованием жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции с пропан-бутановым экстрагентом / Ф.М. Гумеров, М.И. Фарахов, В.Ф. Хайрутдинов // Теоретические основы химической технологии. – 2017. – Т. 51. – № 6. – С. 629–636.
2. Пути использования углеводородных газов в качестве растворителей / Г.И. Касьянов [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2023. – № 12(138). – 10 с. – URL : https://research-journal.org/archive/12-138-2023-december/10.23670/IRJ.2023.138.179. DOI: 10.23670/IRJ.2023.138.179
3. 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.
4. Касьянов Г.И. Феноменальные свойства жидкого и флюидного диоксида углерода как растворителя / Г.И. Касьянов, И.Е. Сязин, А.В. Гукасян // В сборнике: Оптимизация технологи-

ческих процессов и разработка новых, прорывных способов переработки агропищевого сырья и водных биологических ресурсов. Сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной 106-годовщине Кубанского государственного технологического университета. – Краснодар, 2024. – С. 84–88.
5. Касьянов Г.И. Сжиженные углеводородные газы как экстрагенты БАВ / Г.И. Касьянов, Фанди Ахмад // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2026. – № 1. – С. 37–44.
6. Косарева М.А. Основные технологии переработки нефтегазового сырья : учебное пособие / М.А. Косарева, С.Г. Стахеев, Н.А.; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2022. – 110 с.
7. Лукашов Р.И. Влияние природы и концентрации экстрагентов на извлечение флавоноидов из травы Золотарника канадского // Химия растительного сырья. – 2018. – № 4. – С. 113–123.
8. Инновационные решения в производстве функциональных пищевых продуктов / И.В. Соболь [и др.] // Новые технологии. – 2025. – № 21(4). – С. 111–119.
9. Соболь И.В. Научное обоснование и разработка технологий функциональных продуктов питания с применением биодобавок / И.В. Соболь, Н.В. Кенийз, А.А. Варивода. – Вологда : Инфра-Инженерия, 2025. – 100 с.
10. Схема «Линия производства сухих завтраков из комбинированного мясорастительного сырья» / Г.И. Касьянов, А.М. Медведев. Патент на промышленный образец RU 141983, 17.05.2024. Заявка № 2023506208 от 12.12.2023.
11. Схема «Последовательность технологических операций изготовления продуктов с антиоксидантными свойствами» / С.В. Фомин, Г.И. Касьянов. Патент на промышленный образец RU 141179, 26.03.2024. Заявка № 2023506233 от 13.12.2023.
12. Схема «Технологические узлы подготовки и переработки орехового и зернового сырья на CO_2-экстракты и CO_2-шроты» / Г.И. Касьянов, В.Н. Савин, К.К. Филиппов, Е.В. Шейкина. Патент на промышленный образец RU 149947, 06.11.2025. Заявка № 2025502008 от 09.04.2025.
13. Схема «Установка для извлечения жирных масел из сырья бутан-углекислотной смесью» / Г.И. Касьянов, Е.А. Мазуренко, У.Н. Малофеева. Патент на промышленный образец RU 142276, 04.06.2024. Заявка № 2023506765 от 29.12.2023.
14. Схема «Экспериментальная линия производства сухих завтраков» / Г.И. Касьянов, А.М. Медведев. Патент на промышленный образец RU 141180, 26.03.2024. Заявка № 2023506016 от 30.11.2023.
15. Установка для микроволновой экстракции плодово-ягодных выжимок неполярными экстрагентами / В.А. Ломачинский, О.И. Квасенков, Г.И. Касьянов, В.Б. Пенто. Патент на изобретение RU 2083653, 10.07.1997. Заявка № 94036025/13 от 27.09.1994.
16. Фаритов М.А. Определение зависимости от температуры коэффициента парного взаимодействия компонентов систем пропан-нормальный гексан, пропан-нормальный гептан для уравнения состояния Пенга-Робинсона // Форум молодых ученых. – 2019. – № 12(40). – С. 936–944.
17. Франко Е.П. Новые технологические приемы переработки дынного сырья / Е.П. Франко, Г.И. Касьянов // В сборнике: Современные достижения биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты. Инновационные биотехнологии природных и синтетических биологически активных веществ. Нарочанские чтения-16. Материалы IX Международной научно-практической конференции. – Ставрополь, 2024. – С. 390–392.
18. Sub- and Supercritical Extraction of Slovenian Hops (Humulus lupulus L.) Aurora Variety Using Different Solvents / Katja Bizaj [et al.] // Plants. – Vol. 10. – Edition 6. – 1137 p. DOI: 10.3390/plants10061137
19. Qingxin Zheng. Advances in Low-temperature Extraction of Natural Resources Using Liquefied Dimethyl Ether. January 2022 / Qingxin Zheng, Masaru Watanabe // Resources Chemicals and Materials 1(1). DOI: 10.1016/j.recm.2022.01.001
20. Yuntao Wu. Liquefied Petroleum Gas Extraction: An Innovative, Green, and Sustainable Approach for Extracting Natural Lipophilic Compounds / Yuntao Wu, Shuang Wei, Jun Xi // Full-text available Aug 2025. Compr Rev Food Sci Food Saf 2025 Sep; 24(5):e70258. DOI: 10.1111/1541-4337.70258

References

1. Gumerov F.M. Technology of oil sludge utilization using liquid and supercritical fluid extraction with propane-butane extractant / F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, V.F. Khairutdinov // Theoretical Foundations of Chemical Technology. – 2017. – Vol. 51. – № 6. – P. 629–636.

2. Ways of using hydrocarbon gases as solvents / G.I. Kasyanov [et al.] // International Research Journal. – 2023. – № 12(138). – 10 p. – URL : https://research-journal.org/archive/12-138-2023-december/10.23670/IRJ.2023.138.179. DOI: 10. 23670/IRJ.2023.138.179
3. 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.
4. Kasyanov G.I. Phenomenal properties of liquid and fluid carbon dioxide as a solvent / G.I. Kasyanov, I.E. Syazin, A.V. Gukasyan // In the collection: Optimization of technological processes and development of new, breakthrough methods for processing agro-food raw materials and aquatic biological resources. Collection of materials of the International scientific and practical conference dedicated to the 106th anniversary of the Kuban State Technological University. – Krasnodar, 2024. – P. 84–88.
5. Kasyanov G.I. Liquefied hydrocarbon gases as extractants for biologically active substances / G.I. Kasyanov, Fandi Akhmad // Science. Technology. Technologies (Polytechnic Bulletin). – 2026. – № 1. – P. 37–44.
6. Kosareva M.A. Basic technologies for processing oil and gas raw materials : textbook / M.A. Kosareva, S.G. Stakheev, N.A.; Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Ural Federal University. – Ekaterinburg : Ural University Publishing House, 2022. – 110 p.
7. Lukashov R.I. Influence of the nature and concentration of extractants on the extraction of flavonoids from Canadian goldenrod herb // Chemistry of plant raw materials. – 2018. – № 4. – P. 113–123.
8. Innovative solutions in the production of functional food products / I.V. Sobol [et al.] // New technologies. – 2025. – № 21(4). – P. 111–119.
9. Sobol I.V. Scientific substantiation and development of technologies for functional food products using bioadditives / I.V. Sobol, N.V. Kenijz, A.A. Varivoda. – Vologda : Infra-Engineering, 2025. – 100 p.
10. Scheme «Production line for dry breakfasts from combined meat and vegetable raw materials» / G.I. Kasyanov, A.M. Medvedev. Industrial design patent RU 141983, May 17, 2024. Application № 2023506208 dated December 12, 2023.
11. Scheme of «Sequence of technological operations for the manufacture of products with antioxidant properties» / S.V. Fomin, G.I. Kasyanov. Industrial design patent RU 141179, March 26, 2024. Application № 2023506233 dated December 13, 2023.
12. Scheme of «Technological units for the preparation and processing of nut and grain raw materials for CO_2 extracts and CO_2 meals» / G.I. Kasyanov, V.N. Savin, K.K. Filippov, E.V. Sheykina. Industrial design patent RU 149947, November 6, 2025. Application No. 2025502008 dated April 9, 2025.
13. Flow chart of the unit for extracting fatty oils from raw materials using a butane-carbon dioxide mixture / G.I. Kasyanov, E.A. Mazurenko, U.N. Malofeeva. Industrial design patent RU 142276, 04.06.2024. Application № 2023506765 dated 29.12.2023.
14. Flow chart of the experimental line for the production of breakfast cereals / G.I. Kasyanov, A.M. Medvedev. Industrial design patent RU 141180, 26.03.2024. Application № 2023506016 dated 30.11.2023.
15. Unit for microwave extraction of fruit and berry pomace with non-polar extractants / V.A. Lomachinsky, O.I. Kvasenkov, G.I. Kasyanov, V.B. Pento. Patent for invention RU 2083653, 10.07.1997. Application № 94036025/13 dated 27.09.1994.
16. Faritov M.A. Determination of the temperature dependence of the coefficient of pair interaction of components of propane-normal hexane, propane-normal heptane systems for the Peng-Robinson equation of state // Forum of young scientists. – 2019. – № 12(40). – P. 936–944.
17. Franko E.P. New technological methods for processing melon raw materials / E.P. Franko, G.I. Kasyanov // In the collection: Modern achievements of biotechnology: fundamental and applied aspects. Innovative biotechnologies of natural and synthetic biologically active substances. Naroch readings-16. Proceedings of the IX International scientific and practical conference. – Stavropol, 2024. – P. 390–392.
18. Sub- and Supercritical Extraction of Slovenian Hops (Humulus lupulus L.) Aurora Variety Using Different Solvents / Katja Bizaj [et al.] // Plants. – Vol. 10. – Edition 6. – 1137 p. DOI: 10.3390/plants10061137
19. Qingxin Zheng. Advances in Low-temperature Extraction of Natural Resources Using Liquefied Dimethyl Ether. January 2022 / Qingxin Zheng, Masaru Watanabe // Resources Chemicals and Materials 1(1). DOI: 10.1016/j.recm.2022.01.001
20. Yuntao Wu. Liquefied Petroleum Gas Extraction: An Innovative, Green, and Sustainable Approach for Extracting Natural Lipophilic Compounds / Yuntao Wu, Shuang Wei, Jun Xi // Full-text available Aug 2025. Compr Rev Food Sci Food Saf 2025 Sep; 24(5):e70258. DOI: 10.1111/1541-4337.70258