

Công nghệ chiết tách bằng phương pháp CO₂ ở trạng thái siêu tới hạn (SCO₂)

1. Lịch sử của phương pháp SCO₂ [1]

Những đặc tính của khí nén CO₂ đã được quan tâm cách đây hơn 130 năm. Năm 1861, Gore là người phát hiện ra CO₂ lỏng có thể hoà tan comphor và naphtalen một cách dễ dàng và cho màu rất đẹp nhưng lại khó hoà tan các chất béo. Tuy nhiên, từ năm 1875-1876 Andrew lại là người nghiên cứu về trạng thái siêu tới hạn của CO₂, tức là CO₂ chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái khí nhưng vẫn chưa đạt ở dạng khí hoàn toàn mà ở điểm giữa của hai trạng thái lỏng- khí. Những kết quả của ông đo về áp suất, nhiệt độ CO₂ ở trạng thái này rất gần với các số liệu mà hiện nay đang sử dụng.

Một thời gian sau, Buchner (1906) cũng công bố về một số hợp chất hữu cơ khó bay hơi nhưng lại có khả năng hoà tan trong SCO₂ cao hơn nhiều trong CO₂ lỏng.

Năm 1920 – 1960 hàng loạt các công trình nghiên cứu về dung môi ở trạng thái siêu tới hạn ra đời. Đó là các dung môi như: etanol, metanol, di-ethyl eter.. và các chất tan dùng để nghiên cứu: các chất thơm, tinh dầu, các dẫn xuất halogen, các tri-glyxerit và các hoạt chất hữu cơ khác.

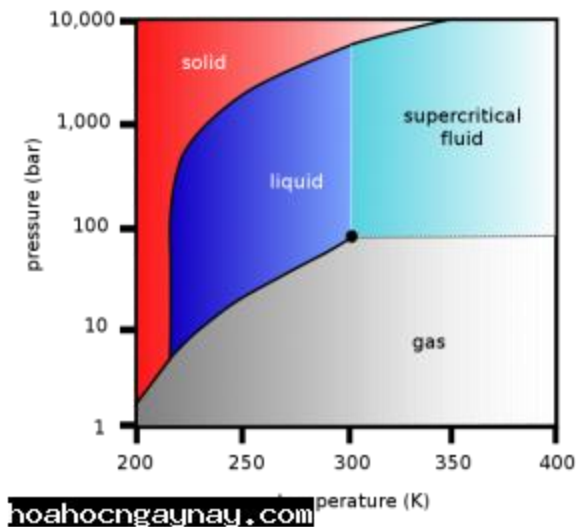
Mặc dù vậy CO₂ vẫn được lựa chọn dùng trong phương pháp này vì nó có các tính chất mà dung môi khác không có.

Cho đến thập kỷ 80, công nghệ SCO₂ mới thật sự phổ biến và được nghiên cứu một cách sâu rộng hơn.

2. Phương pháp SCO₂

2.1. Nguyên lý của phương pháp

Bất kỳ dung môi nào cũng sẽ ở trạng thái siêu tới hạn nếu tồn tại ở nhiệt độ và áp suất trên giá trị tới hạn.



Đối với mỗi chất thông thường, dưới mỗi một điều kiện nhất định chúng sẽ tồn tại ở một trạng thái nào đó trong 3 trạng thái rắn, lỏng và khí. Nếu nén chất khí tới một áp suất đủ cao, chất khí sẽ hóa lỏng. Tuy nhiên, có một giá trị áp suất mà ở đó, nếu nâng dần nhiệt độ lên thì chất lỏng cũng không thể trở về trạng thái khí, mà rơi vào một vùng trạng thái đặc biệt gọi là trạng thái siêu tới hạn (supercritical). Vật chất ở trạng thái này mang nhiều đặc tính của cả chất khí và chất lỏng, nghĩa là dung môi đó mang tính trung gian giữa khí và lỏng [2].

Vì vậy khi CO₂ được đưa lên nhiệt độ, áp suất cao hơn nhiệt độ, áp suất tới hạn của nó (trên T_C = 31⁰C, P_C = 73,8 bar), CO₂ sẽ chuyển sang trạng thái siêu tới hạn.

Tại trạng thái này CO₂ mang hai đặc tính: Đặc tính phân tách của quá trình trích ly và đặc tính phân tách của quá trình chưng cất.[3]

Nó có khả năng hoà tan rất tốt các đối tượng cần tách ra khỏi mẫu ở cả 3 dạng rắn, lỏng, khí. Sau quá trình chiết, để thu hồi sản phẩm chỉ cần giảm áp suất thấp hơn áp suất tới hạn thì CO₂ chuyển sang dạng khí ra ngoài còn sản phẩm được tháo ra ở bình hứng.

Ở mỗi điều kiện nhiệt độ, áp suất khác nhau sẽ tương ứng với mỗi một đối tượng cần chiết tách khác nhau.

2.2. Ưu điểm của phương pháp SCO₂ so với các phương pháp truyền thống.

- Sản phẩm có chất lượng cao: đối với tinh dầu thì có màu, mùi tự nhiên, không lẫn nhiều thành phần không mong muốn, với các hợp chất tự nhiên thì tách được các chất có hoạt tính cao.
- Không còn lượng dung môi dư
- Tách các hoạt chất với hàm lượng cao

- Không gây ô nhiễm môi trường.
- Là một phương pháp có công nghệ cao và an toàn với các sản phẩm tự nhiên

2.3. Ưu điểm của dung môi SCO₂ [2]

- *Tính chất hoá lý của SCO₂*

CO₂ ở trạng thái siêu tới hạn có các đặc tính nổi bật như:

- Sức căng bề mặt thấp
- Độ linh động cao
- Độ nhớt thấp
- Tỷ trọng xấp xỉ tỷ trọng của chất lỏng
- Khả năng hòa tan dễ điều chỉnh bằng nhiệt độ và áp suất

- *Ưu điểm so với các dung môi khác*

- CO₂ là một chất dễ kiếm, rẻ tiền vì nó là sản phẩm phụ của nhiều ngành công nghệ hoá chất khác.
- Là một chất trơ, ít có phản ứng kết hợp với các chất cần tách chiết.
- Không bắt lửa, không duy trì sự cháy.
- Không làm ô nhiễm môi trường.
- CO₂ không độc với cơ thể, không ăn mòn thiết bị.
- Có khả năng hoà tan tốt các chất tan hữu cơ ở thể rắn cũng như lỏng, đồng thời cũng hoà tan lẫn cả các chất thơm dễ bay hơi. Có sự chọn lọc khi hoà tan, không hoà tan các kim loại nặng và dễ điều chỉnh các thông số trạng thái để có thể tạo ra các tính chất lựa chọn khác nhau của dung môi.
- Khi CO₂ hoá hơi không để lại cặn độc hại.

- *Các chất có khả năng tan tốt trong SCO₂*

- Các aldehyde, ketone, ester, alcohol, và các halogen-carbon có phân tử lượng nhỏ và trung bình.
- Các hydrocarbon mạch thẳng, không phân cực, phân tử lượng thấp và có mạch cacbon dưới 20, các hydrocarbon thơm có phân tử lượng nhỏ.

3. Ứng dụng của phương pháp SCO₂ trên thế giới [4]

Hiện nay công nghệ chiết bằng SCO₂ đã và đang được áp dụng phổ biến để chiết tách các hoạt chất sử dụng trong các ngành công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm, các hoạt chất thiên nhiên... Một số nước đã ứng dụng công nghệ này ở quy mô công

ngành với một số sản phẩm nhất định, và trong đó Đức là nước đầu tiên có nhà máy công nghiệp tách loại cafein ra khỏi nhân cà phê áp dụng công nghệ SCO₂ do hãng HAG.A.G xây dựng vào năm 1979.

3.1. Ứng dụng trong công nghệ tách cafein trong cà phê và chè [5]

Ngành công nghệ nước giải khát hiện nay đang rất phát triển và thị hiếu của người tiêu dùng cũng ngày một nâng cao. Điều này đòi hỏi các nhà sản xuất phải luôn tìm kiếm các công nghệ mới để có thể đáp ứng được chất lượng và thị hiếu người tiêu dùng. Trong công nghệ nước uống cà phê và chè thì việc loại cafein, một chất kích thích thần kinh không có lợi cho sức khỏe và gây vị chát đang là điểm quan tâm hiện nay của các nhà công nghệ.

Giải pháp hữu hiệu là sử dụng công nghệ SCO₂ để chiết tách cafein ra khỏi cà phê và chè, và đã được áp dụng lần đầu tiên ở Châu Âu, sau đó là Bắc Mỹ. Với công nghệ này hàm lượng cafein có thể giảm xuống chỉ còn < 0.1% trong sản phẩm.

3.2. Các ứng dụng khác [6]

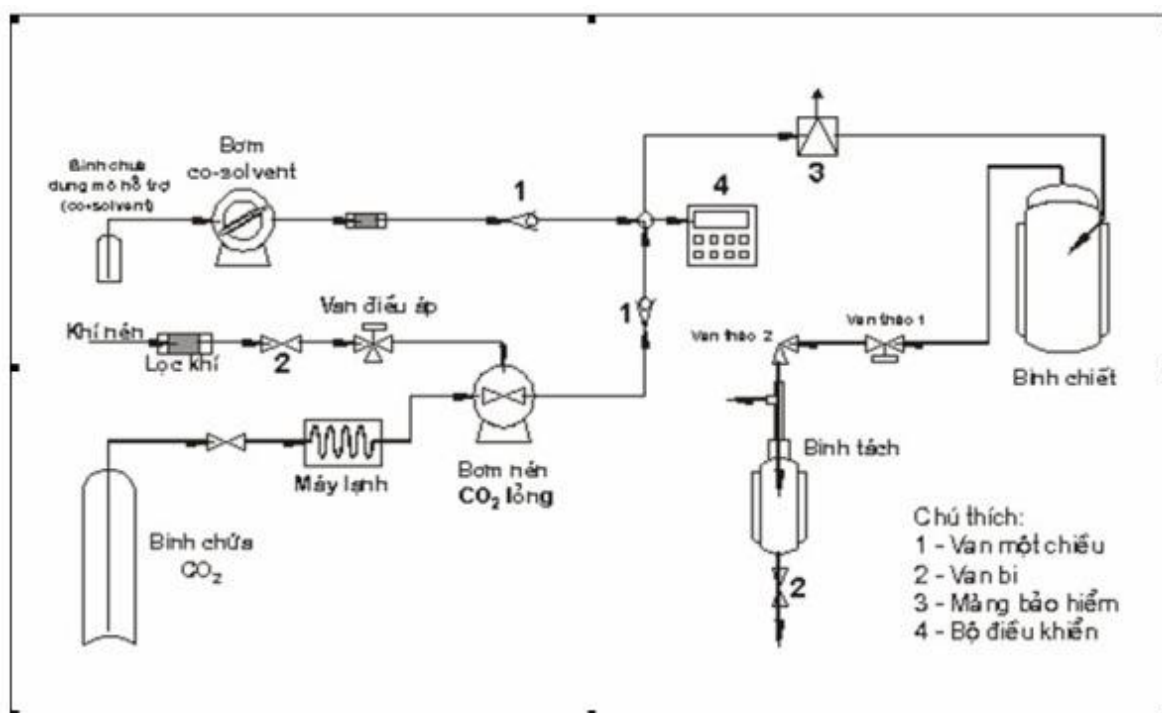
- Phương pháp SCO₂ cũng được áp dụng để chiết các hoạt chất từ hoa huplon để dùng trong công nghệ bia và dược phẩm với sản lượng lớn (ở Đức sản lượng chiết hoa huplon bằng công nghệ SCO₂ là 10.000 tấn/năm), sản xuất sản phẩm thực phẩm có hàm lượng chất béo thấp và sản phẩm không cholesterol hoặc các sản phẩm chức năng khác.

- Đối với ngành mỹ phẩm và công nghệ sinh học, phương pháp SCO₂ dùng để chiết tách các tinh dầu, nhất là các tinh dầu quý hiếm như: tinh dầu lavande, hoàng đàn, hương lau, nhài, bưởi để phục vụ cho công nghiệp sản xuất nước hoa, đặc biệt là các loại nước hoa cao cấp và trong thực phẩm. Tinh dầu được chiết bằng phương pháp này có đặc trưng tự nhiên nhất, độ tinh khiết rất cao. Tách các hoạt chất hữu ích từ nghệ, chè, gừng để làm chất chống oxy hoá, kem dưỡng da, ví dụ như chiết polyphenol từ chè xanh để làm chất chống nhăn da, chống oxy hoá, giữ ẩm cho da và polyphenol có trong kem đánh răng có tác dụng diệt khuẩn, hoặc chiết hoạt chất từ cây lô hội làm kem làm trắng da..

- Còn trong ngành dược phẩm, công nghệ dùng SCO₂ đang được nghiên cứu để chiết tách các hoạt chất chữa bệnh hoặc tăng cường sức khỏe từ các nguồn nguyên liệu thảo mộc.

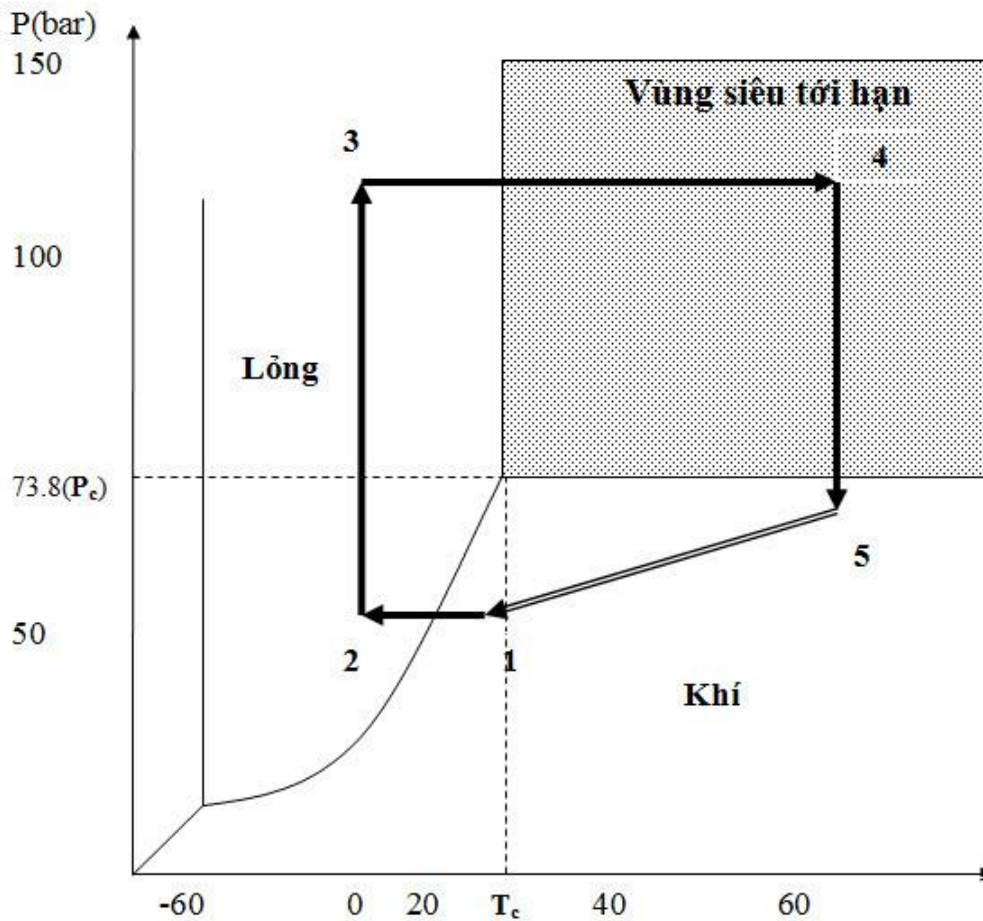
- Không những áp dụng phương pháp này trong các ngành công nghiệp sản xuất các sản phẩm có nguồn gốc tự nhiên, hiện nay trên thế giới còn nghiên cứu phương pháp này đối với các ngành công nghiệp khác. Tại Bỉ, người ta đang nghiên cứu để đưa công nghệ SCO₂ vào việc tách các nguyên tố hiếm và các nguyên tố phóng xạ trong ngành công nghiệp xạ hiếm. Do đó ta có thể thấy việc sử dụng phương pháp dùng SCO₂ sẽ mở ra một phương pháp kỹ thuật mới mà tiềm năng của nó có tác động lớn đến nhiều ngành công nghiệp quan trọng trên thế giới.

4. Sơ đồ công nghệ chiết SCO₂ hiện nay



CO₂ ở trạng thái lỏng từ trong bình chứa khí với áp suất (50-55 bar) được dẫn qua thiết bị truyền nhiệt làm lạnh xuống khoảng nhiệt độ 0-1⁰C để tăng tỷ trọng dòng dung môi CO₂ lỏng trước khi vào bơm cao áp. Bơm cao áp nén CO₂ vào bình chiết ở áp suất làm việc đã đặt trước. Nhiệt độ của CO₂ trong bình chiết được điều chỉnh tự động bằng hệ thống điều khiển Fuzzy logic (4) nhằm duy trì trạng thái ổn định ở nhiệt độ chiết. Concrete cùng với dòng SCO₂ ra khỏi bình chiết qua van tháo số 1 tiếp đó được giảm áp bằng van tháo số 2, dịch chiết đi vào bình tách đã đặt trước nhiệt độ ổn định 35⁰C và tại đây CO₂ hóa khí tách ra khỏi sản phẩm.

Nguyên lý hoạt động và sự biến đổi trạng thái của CO₂ trong quá trình chiết



Khí CO₂ lúc ban đầu trong bình chứa ở trạng thái **1** (Xem hình 3), thường là áp suất trong khoảng 45 – 55 bar, nhiệt độ ở điều kiện đẳng áp từ trạng thái **1** sang trạng thái **2**, CO₂ lỏng tới nhiệt độ 0-1⁰C và tỷ trọng tăng dần lên, ở điều kiện này CO₂ lỏng có thể pha trộn với các co-solvent dễ dàng. Quan trọng hơn, khi CO₂ ở thể lỏng và có tỷ trọng cao, thì dễ sử dụng bơm cao áp để nén lên áp suất cao và điều chỉnh lưu lượng vào bình chiết thuận lợi.

Qua bộ phận làm lạnh, CO₂ lỏng được bơm cao áp nén qua van điều chỉnh lưu lượng vào bộ phận trao đổi nhiệt để điều chỉnh tỷ trọng và độ nhớt phù hợp với yêu cầu công nghệ, CO₂ đạt tới trạng thái **3** bên trong bình chiết. CO₂ lỏng từ trạng thái **3** được giữ ở điều kiện đẳng áp và tăng nhiệt độ dần dần để chuyển CO₂ lỏng sang trạng thái siêu tới hạn **4** trong bình chiết.

Quá trình chiết nguyên liệu thực vật bằng CO₂ siêu tới hạn có thể thực hiện liên tục hoặc gián đoạn tùy theo yêu cầu công nghệ. Van bảo hiểm an toàn áp suất cho hệ thống chiết (màng **3** – Rupture disk – Hình 2.2) được lắp trên đường dẫn CO₂ vào bình chiết.

Kết thúc quá trình chiết, dịch chiết được dẫn vào bình phân tách. Tại đây quá trình tách concrete ra khỏi CO₂. Trạng thái từ 4 trở về trạng thái 5 là quá trình giảm áp. Khi dịch chiết vào bình phân tách (5 ® 1) để tạo các phân đoạn khác nhau thì có thể chọn các giá trị áp suất P và nhiệt độ thích hợp.

Với hệ thiết bị được sử dụng trong đề tài, do lưu lượng nhỏ nên hệ thiết bị không thu hồi CO₂. Trong sản xuất công nghiệp, khí CO₂ tách ra được sử dụng tuần hoàn trở lại.

Tài liệu tham khảo

1. S.S.H.Rizvi, Al Benado.(1986). *Supercritical fluid extraction: Fundamental principle and Modeling Methods*. Food Technology. 40(6) 55-65.
2. S.S.H. Rizvi. *Supercritical fluid Processing of food and biomaterials*.
3. M. Mukhopadhyay. *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*. CRC Press. 2000.
4. R. J.P. Cannel. *Natural producter isolation*. Humana Press. Inc. 1998.
5. Hubert, P.; Vitzthum, O.F. 1978. *Extaction of hop, spices, and tabaco with supecritical gases*. J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 710.
6. S.S.H.Rizvi, Al Benado.(1986) *Supercritical fluid extraction: Operating principle and food applications*. Food Technology. 40(7) 57-64

Nguồn: hoahocngaynay.com