

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΧΥΜΩΝ ΦΡΟΥΤΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΡΙΤΩΝ**Δ. Πλατνάρης^{1*}, Ε.Σ. Κικκινίδης¹, Ι.Ν. Τσιμπανογιάννης²**¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα²Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θέρμη, Ελλάδα(*d.platnar@cheng.auth.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Οι χυμοί φρούτων, λόγω του εξαιρετικά πολύτιμου διατροφικού τους προφίλ, είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα διακινούμενα προϊόντα διατροφής στον κόσμο. Η μεταφορά, αποθήκευση και συσκευασία φυσικών χυμών γίνεται παγκοσμίως αφού συμπυκνωθεί μέχρι ένα βαθμό ο χυμός για την ελαχιστοποίηση όγκου. Η παρούσα μελέτη εμβαθύνει τόσο στις τεχνικές όσο και στις οικονομικές πτυχές της συμπύκνωσης χυμών φρούτων κάνοντας χρήση τεχνολογίας υδριτών, μέσω υπολογιστικής ανάλυσης, συγκρίνοντας την με τις καθιερωμένες βιομηχανικές μεθόδους συμπύκνωσης. Για τη βασική περίπτωση, το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ως αέριο σχηματισμού υδριτών. Μελετάται η κινητική συμπεριφορά του σχηματισμού των υδριτών και εξάγεται μια κινητική σχέση για την προσομοίωση της διαδικασίας. Στη συνέχεια, η διεργασία σχεδιάζεται σε λογισμικό προσομοίωσης και λαμβάνονται αποτελέσματα συμπύκνωσης χυμού. Μέσω της παραμετρικής ανάλυσης και με βάση τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς, υπολογίζονται οι κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας και γίνεται προκαταρκτικός υπολογισμός των ενεργειακών απαιτήσεων της διεργασίας συμπύκνωσης.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Συμπύκνωση Χυμού, Υδρίτες, Προσομοίωση Διεργασίας, Βιωσιμότητα**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

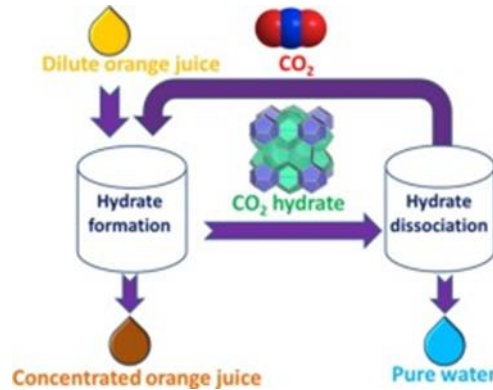
Οι υδρίτες είναι στερεές κρυσταλλικές ουσίες που σχηματίζονται όταν μόρια νερού αυτό-οργανώνονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες υψηλής πίεσης και/ή χαμηλής θερμοκρασίας. Αυτή η φυσική διεργασία αλλαγής φάσης δημιουργεί ένα στερεό πλαίσιο δεσμών υδρογόνου με εσωτερικούς κενούς χώρους (κοιλότητες), οι οποίοι συχνά συμπληρώνονται με μόρια αερίου που έχουν κατάλληλο μέγεθος, όπως μεθάνιο, αιθάνιο ή διοξείδιο του άνθρακα, που υποβοηθούν τη σταθερότητα της κρυσταλλικής δομής^[1].

Οι υδρίτες αποτελούσαν το πρωταρχικό πρόβλημα στον τομέα που ασχολείται με τη διασφάλιση της συνεχούς ροής των ρευστών στους αγωγούς στις εγκαταστάσεις πετρελαίου/φυσικού αερίου και ακόμα δίνεται έμφαση στα μέτρα που λαμβάνονται για την αποφυγή του σχηματισμού τους σε σωληνώσεις^[2].

Τις τελευταίες δεκαετίες, δίνεται ιδιαίτερη προσοχή σε πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές που βασίζονται στους υδρίτες. Κάποιες από αυτές που έχουν μελετηθεί εκτενώς είναι η αποθήκευση και μεταφορά αερίων, ο διαχωρισμός/δέσμευση αερίων, η αποθήκευση και δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα, η αφαλάτωση θαλασσινού νερού και εφαρμογές ψύξης^[3]. Μια επίσης ελκυστική τεχνολογία, που μελετάται την τελευταία δεκαετία περισσότερο σε μικρότερη κλίμακα είναι η συμπύκνωση υδατικών διαλυμάτων με χρήση τεχνολογίας υδριτών και συγκεκριμένα η συμπύκνωση χυμών φρούτων^[3] που μελετάται υπολογιστικά στην εργασία αυτή. Προκύπτει ότι η συμπύκνωση του χυμού με βάση τους υδρίτες έχει δύο εξαιρετικά χαρακτηριστικά: 1) διατηρεί περισσότερες βιοδραστικές ενώσεις και 2) καταναλώνει λιγότερη ενέργεια. Κατά συνέπεια, πρόκειται για μια τεχνολογία που είναι πιθανό να συμβάλει στη βιωσιμότητα και να τοποθετηθεί ως εναλλακτική λύση στις τρέχουσες διαδικασίες συμπύκνωσης χυμού^{[4][5]}.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για την προσομοίωση της διεργασίας χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Honeywell's UniSim. Ο σχεδιασμός βασίστηκε σε πειραματικές και θεωρητικές μελέτες^{[3][4]}. Η βασική ιδέα παρουσιάζεται σχηματικά παρακάτω (Σχήμα 1):



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση βασικής ιδέας συμπύκνωσης χυμού με σχηματισμό υδρίτη^[4].

Κατά την προσομοίωση της διεργασίας συμπύκνωσης στο UniSim θεωρείται ότι ο χυμός αποτελεί ένα υδατικό διάλυμα σακχάρων και συγκεκριμένα γλυκόζης και σακχαρόζης στις κατάλληλες συγκεντρώσεις και αναλογίες. Το θερμοδυναμικό μοντέλο που επιλέγεται για τους υπολογισμούς των ιδιοτήτων στην υγρή-στερεή φάση είναι το NRTL και για την αέρια φάση επιλέγεται το μοντέλο Redlich-Kwong-Soave (RKS)^[6]. Ο υδρίτης εισάγεται στο λογισμικό ως θεωρητικό στερεό, ορίζοντας ιδιότητες όπως μοριακό βάρος, πυκνότητα, ενθαλπία σχηματισμού και θερμοχωρητικότητα με βάση την σχετική βιβλιογραφία. Η διεργασία σχηματισμού υδρίτη CO₂ προσομοιάζεται ως μια χημική αντίδραση με τον εξής τρόπο:



Με τον ίδιο τρόπο ορίζεται και η διάσπαση υδρίτη.

Για την κινητική σχέση που περιγράφει τον σχηματισμό/διάσπαση υδρίτη CO₂, λήφθηκαν πειραματικά/κρυσταλλογραφικά δεδομένα^{[7][8]} και σχηματίστηκε, με ικανοποιητική συμφωνία με τη βιβλιογραφία, μέσω Arrhenius plotting μια απλή κινητική σχέση σχηματισμού που παρουσιάζεται παρακάτω και εισάγεται στο UniSim:

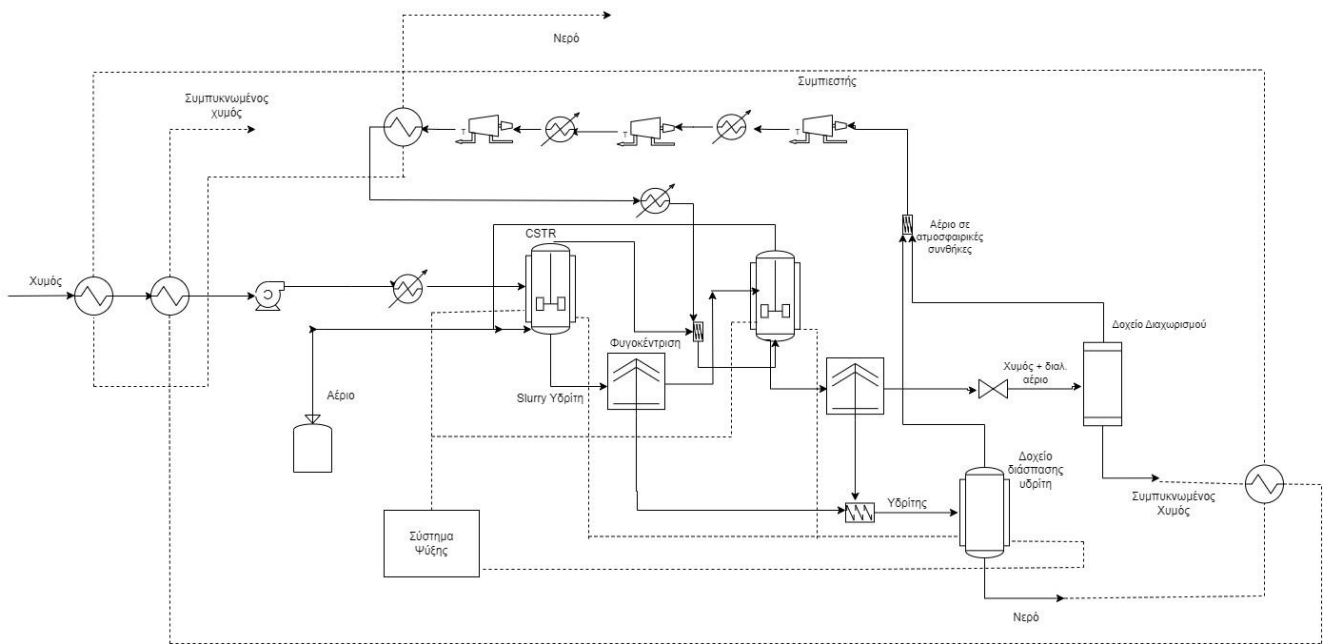
$$R = 2.147 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-48926.2}{R_g T}\right) P_{CO_2} \left(\frac{mol}{m^3 s}\right) \quad (2)$$

όπου R ο ρυθμός σχηματισμού υδρίτη (=ρυθμός κατανάλωσης αερίου), T η θερμοκρασία σε Kelvin, P_{CO₂} η μερική πίεση του CO₂ σε MPa και R_g η παγκόσμια σταθερά αερίων.

Η ίδια ανάλυση γίνεται και για αιθάνιο και προπάνιο, ως εναλλακτικές επιλογές του CO₂ στην διεργασία συμπύκνωσης.

Περιγραφή διεργασίας

Το Σχήμα 2 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής για την διεργασία συμπύκνωσης.



Σχήμα 2. Ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής διεργασίας συμπύκνωσης χυμού με σχηματισμό υδρίτη CO_2 .

Ο σχεδιασμός έγινε με βάση την αξιοποίηση ενέργειας που απελευθερώνεται στο σύστημα από την ψύξη του αερίου, τον εξώθερμο σχηματισμό υδρίτη ($\Delta H_{\text{formation}} = 59 \text{ kJ/kmol}$)^[9] την εκτόνωση αερίου και την εκμετάλλευση της ενέργειας αυτής^[10]. Η διεργασία αποτελείται από 3 βασικά μέρη:

1. Σχηματισμός υδρίτη στον χυμό με χρήση του αερίου/σχηματιστή σε 2 ισόθερμους αντιδραστήρες (CSTR) με συνεχή ανάδευση.
2. Διάσπαση υδρίτη και παραλαβή καθαρού νερού και αερίου/σχηματιστή σε ισόθερμο δοχείο.
3. Συμπύεση και ανακύκλωση του αερίου για επαναχρησιμοποίηση.

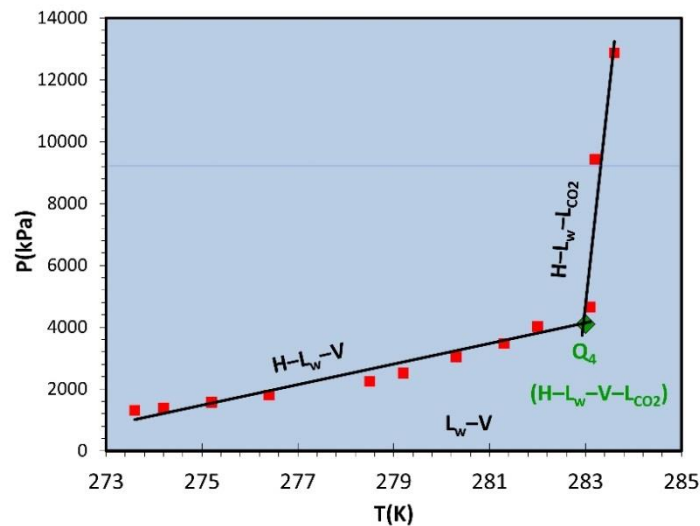
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η κινητήρια δύναμη του σχηματισμού υδρίτη είναι ο υπερκορεσμός του αερίου στην υδατική υγρή φάση. Μεγαλύτερη 'απόσταση' από τις συνθήκες ισορροπίας φάσης υδρίτη/υγρό/αέριο στο εύρος συνθηκών σχηματισμού υδρίτη λειτουργεί ευνοϊκά στον σχηματισμό κρυστάλλων υδρίτη^[11]. Ο βαθμός υπερκορεσμού σε σταθερή θερμοκρασία ορίζεται ως:

$$S = \frac{P_{ini}}{P_{eq}} - 1 \quad (3)$$

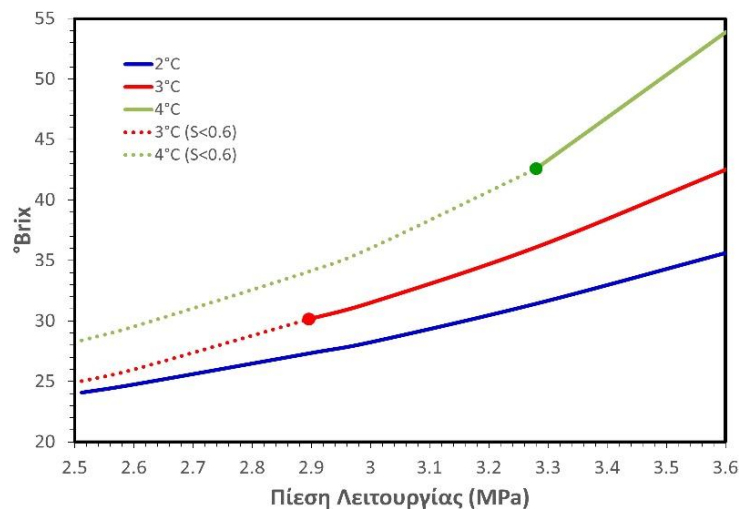
Όπου P_{ini} αρχική πίεση αερίου και P_{eq} πίεση ισορροπίας για δεδομένη θερμοκρασία.

Για βαθμό υπερκορεσμού $S > 0.6$ ο χρόνος επαγωγής (χρόνος μέχρι να σχηματισθεί πυρήνας υδρίτη) μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος έτσι ώστε η διεργασία να λειτουργεί με συνεχή τρόπο^[11]. Τα σημεία πίεση/θερμοκρασία ισορροπίας υδρίτη-νερού-αερίου λαμβάνονται από την βιβλιογραφία ή υπολογίζονται μέσω της εξίσωσης Clausius-Clapeyron^[12]. Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για την περίπτωση CO_2 παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 3):



Σχήμα 3. Ισορροπία φάσεων υδρίτη CO_2 . (Πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από τους Fan & Guo^[13]). H: Υδριτική φάση, L_w : Υδατική φάση, L_{CO_2} : Υγρό CO_2 , V: Αέρια φάση, Q_4 : Τετραπλό σημείο.

Με βάση τον βαθμό υπερκορεσμού και τις συνθήκες ισορροπίας και με δεδομένο ότι η κινητική σχέση που εξάχθηκε ισχύει για το στενό εύρος θερμοκρασιών 2-4 °C, παρουσιάζεται το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 4) με τα αποτελέσματα από τη συμπύκνωση. Το διάγραμμα παρουσιάζει την εξάρτηση της τελικής συγκέντρωσης σακχάρων από την πίεση λειτουργίας των αντιδραστήρων σχηματισμού υδρίτη, σε εύρος θερμοκρασιών 2-4 °C. Η αρχική ποσότητα σακχάρων λήφθηκε ίση με 13 °Brix με αναλογία σακχάρων αυτή του πορτοκαλιού^[14].



Σχήμα 4. Επίδραση της πίεσης λειτουργίας στην τελική συμπύκνωση χυμού για διάφορες θερμοκρασίες.

Ενεργειακή κατανάλωση

Τα στάδια που είναι υπεύθυνα για τις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας είναι τα εξής:

1. Συμπύκνωση αερίου στην κατάλληλη πίεση και ταυτόχρονη ψύξη στη θερμοκρασία λειτουργίας
2. Ψύξη χυμού στις κατάλληλες συνθήκες
3. Διατήρηση θερμοκρασίας στο δοχείο ανάδευσης σχηματισμού υδρίτη
4. Παροχή θερμότητας για διάσπαση υδρίτη και παραλαβή καθαρού νερού

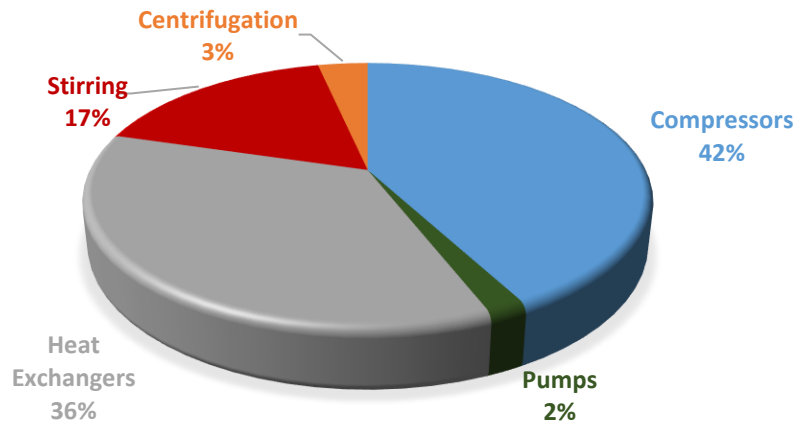
5. Μηχανική ανάδευση χυμού
6. Διαχωρισμός υδρίτη από χυμό

Για τα στάδια 3 και 4 εφόσον η ίδια μάζα υδρίτη που σχηματίζεται, διασπάται στη συνέχεια, η ενέργεια που απελευθερώνεται από το στάδιο 3 χρησιμοποιείται στο στάδιο 4 όπως φαίνεται και Σχήμα 2. Υπολογίζονται οι απαιτήσεις κάθε σταδίου για συνθήκες λειτουργίας 2-4 °C και 2.512-3.6 MPa σε σύγκριση με τις ενεργειακές απαιτήσεις συμβατικών μεθόδων συμπίκνωσης χυμού, όπως την εξάτμιση και την ψύξη^[15].

Πίνακας 1. Ενεργειακές απαιτήσεις μεθόδων συμπίκνωσης χυμών φρούτων

Μέθοδος	Ενεργειακές Απαιτήσεις (kJ/kg νερού που απομακρύνεται)
Εξάτμιση	180-2160
Συμπύκνωση μέσω ψύξης	936-1800
Σχηματισμός υδρίτη	<u>313-406</u>

Σχετικά με την ενεργειακή κατανάλωση σε κάθε στάδιο της διεργασίας δίνεται το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 5). Όπως είναι αναμενόμενο η συμπίεση και η ψύξη καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος των ενεργειακών απαιτήσεων (68%) της διεργασίας, ενώ αξιόλογο μέρος καταλαμβάνει και η ανάδευση.



Σχήμα 5. Ποσοστιαία κατανάλωση ενέργειας στην διεργασία συμπίκνωσης με CO₂

Συνοψίζοντας, παρότι πρόκειται για μια προκαταρκτική εκτίμηση των ενεργειακών αναγκών, τα αποτελέσματα φαίνεται να υποδεικνύουν ότι η διαδικασία αυτή ανταγωνίζεται με επιτυχία τις κλασικές μεθόδους συμπίκνωσης χυμών. Επιπλέον, αναγνωρίζεται η ανάγκη για οικονομική ανάλυση και τη μελέτη διαφορετικών ενώσεων πέραν του CO₂. Ωστόσο, η έλλειψη πειραματικών δεδομένων μπορεί να αποτελέσει αρχικό εμπόδιο για την ευρεία χρήση αυτής της τεχνολογίας, ενώ έμφαση πρέπει να δοθεί και σε άλλα ζητήματα όπως η ποιότητα του τελικού προϊόντος και οι προκλήσεις στη λειτουργία της διεργασίας σε μεγαλύτερη κλίμακα. Τέλος, προβλέπεται ότι με την πρόοδο στην έρευνα σε αυτόν τον τομέα, η συμπίκνωση χυμών με αυτή την τεχνολογία μπορεί να αντικαταστήσει τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους συμπίκνωσης ή να αποτελέσει μέρος αυτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Sloan Jr., E. D., & Koh, C. A. (2007). *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420008494>
- [2] Koh, C. A., et al. (2011). Fundamentals and applications of gas hydrates. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2(1), 237–257. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-061010-114152>.
- [3] Xia, Z., et al. (2022). Review of methods and applications for promoting gas hydrate formation process. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 101, 104528. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104528>
- [4] Nkosi, N., Nkazi, D. and Tumba, K. (2023) 'A review of thermodynamic and kinetic studies relevant to gas hydrate-based Fruit Juice Concentration', *Journal of Food Engineering*, 341, p. 111323. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111323>
- [5] Li, S., et al. (2015). Concentrating orange juice through CO₂ clathrate hydrate technology. *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 773–778. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.020>
- [6] Elliott, J. R., & Lira, C. T. (2012). *Introductory chemical engineering thermodynamics*. Prentice Hall.
- [7] Roosta, H., Varaminian, F., & Khosharay, S. (2013). Experimental study of CO₂ hydrate formation kinetics with and without kinetic and thermodynamic promoters. *Scientia Iranica C* (2014) 21(3), 753-762
- [8] Bergeron, S., & Servio, P. (2008). Reaction rate constant of CO₂ hydrate formation and verification of old premises pertaining to hydrate growth kinetics. *AIChE Journal*, 54(11), 2964–2970. <https://doi.org/10.1002/aic.11601>
- [9] Sun, Q., & Yong, T. K. (2016). Review on CO₂ hydrate formation/dissociation and its cold energy application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 478–494. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.062>
- [10] Doubra, P., & Naidoo, P. (2021). Sugar cane juice concentration via CO₂ gas hydrate formation. In *AIChE Journal* (Vol. 67, Issue 6). Wiley. <https://doi.org/10.1002/aic.17237>
- [11] He, Y., et al. (2011). Kinetics of CO₂ and methane hydrate formation: An experimental analysis in the bulk phase. *Fuel*, 90(1), 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.032>
- [12] Tsimpanogiannis, I. N., Michalis, V., & Economou, I. (2019). Enthalpy of dissociation of methane hydrates at a wide pressure and temperature range. *Fluid Phase Equilibria*, 489, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.01.024>
- [13] Fan, S.S., & Guo, T.-M. (1999). Hydrate Formation of CO₂-Rich Binary and Quaternary Gas Mixtures in Aqueous Sodium Chloride Solutions. 44(4), pp.829–832. <https://doi.org/10.1021/je990011b>
- [14] Sanz, M. L., Villamiel, M., & Martínez-Castro, I. (2004). Inositols and carbohydrates in different fresh fruit juices. *Food Chemistry*, 87(3), 325–328. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.12.000>
- [15] Classen, T., et al. (2019). Review on the food technological potentials of gas hydrate technology. *Current Opinion in Food Science*, 29, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.08.005>