

Baltic Supercritical 2015



14–19 сентября 2015 г.

**VIII Научно-практическая конференция
с международным участием**
г. Зеленоградск, Калининградская обл.

SUPERCritical 2015



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ:

**фундаментальные основы,
технологии, инновации**



Российская академия наук
ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий
РАН
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Балтийский федеральный университет имени И. Канта
ФГБУН Институт химии растворов РАН
ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН
Министерство образования и науки РФ
Российский фонд фундаментальных исследований
Российский научный фонд
Редакционная коллегия журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика»
ЗАО «ШАГ»

VIII Научно-практическая конференция с международным участием

**«Сверхкритические флюиды (СКФ):
фундаментальные основы, технологии,
инновации»**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

*14-19 сентября 2015 г.
г. Зеленоградск, Калининградской обл.*

Калининград-2015

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова



Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта

ИОНХ РАН

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН



ИХР РАН

ФГБУН Институт химии растворов РАН



*Редакционная коллегия журнала
«Сверхкритические флюиды: теория и практика»*



ЗАО «ШАГ»

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА



Российский фонд фундаментальных исследований



Президиум Российской Академии Наук



ЗАО «ШАГ»

Waters

Waters GmbH

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Российский научный фонд

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА



Журнал «Наноиндустрия»

ПРЕДСЕДАТЕЛИ ОРГКОМИТЕТА КОНФЕРЕНЦИИ:

В.В. Лунин, академик РАН, МГУ

В.Я. Панченко, академик РАН, ИПЛИТ РАН

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЕЙ ОРГКОМИТЕТА:

В.Н. Баграташвили, д.ф.-м.н., профессор, ИПЛИТ РАН (Троицк)

В.М. Новоторцев, академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)

М.Г. Киселев, д.х.н., профессор, ИХР РАН (Иваново)

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

В.Н. Баграташвили, д.ф.-м.н., профессор, ИПЛИТ РАН (Троицк)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

К.Г. Боголицын, д.х.н., профессор, АГТУ (Архангельск)

В.М. Бузник, академик РАН, ИМЕТ РАН (Москва)

В.М. Валяшко, д.х.н., профессор, ИОНХ РАН (Москва)

А.А. Востриков, д.ф.-м.н., профессор, чл.-корр. РИА, ИТ СО РАН (Новосибирск)

Ф.М. Гумеров, д.т.н., профессор, КНИТУ (Казань)

А.М. Егоров, академик РАН, МГУ (Москва)

Д.А. Леменовский, д.х.н., профессор, МГУ (Москва)

В.И. Минкин, академик РАН, ЮФУ (Ростов-на-Дону)

Н.В. Меньшутина, профессор, РХТУ (Москва)

А.М. Музафаров, академик РАН, ИНЭОС РАН (Москва)

Б.Ф. Мясоедов, академик РАН, ГЕОХИ РАН (Москва)

О.П. Паренаго, профессор, ИНХС, (Москва)

М. Поляков, профессор, Ноттингемский университет (Великобритания)

В.К. Попов, д.ф.-м.н., ИПЛИТ РАН (Троицк)

И.А. Ревельский, д.х.н., профессор, МГУ (Москва)

М.Ю. Синев, д.х.н., ИХФ РАН (Москва)

И. Смирнова, профессор, Технический университет Гамбурга ТУНН (Германия)

А.Р. Хохлов, академик РАН, МГУ (Москва)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

А.А. Грибанькова, д.х.н., БФУ (Калининград)

О.П. Борчевкина БФУ (Калининград)

О.О. Паренаго, к.х.н., ИОНХ РАН (Москва)

В.В. Рябова, ИХР РАН (Иваново)

Н.А. Кожевникова, СКФ-ТП (Москва)

СЕКРЕТАРИАТ

С.З. Вацадзе, д.х.н., профессор, МГУ (Москва)

Е.Н. Голубева, д.х.н., МГУ (Москва)

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

В научную программу VIII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» включены 7 пленарных лекций (40 мин), 9 ключевых лекций (30 мин), 33 устных доклада (20 мин), 19 устных докладов молодых ученых (10 мин), 52 стендовых доклада и 17 заочных докладов, рассматривающих широкий круг фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с разработкой и применением сверхкритических технологий по направлениям:

- *Физические и физико-химические основы процессов в СКФ-средах и СКФ-технологий;*
- *Аналитические приложения, анализ и диагностика СКФ-сред;*
- *Химические процессы в СКФ-средах;*
- *Синтез, сепарация и очистка материалов (в т.ч. природных);*
- *Создание функциональных и композитных материалов. Аэрогели;*
- *Процессы с участием воды в суб- и сверхкритическом состоянии;*
- *Инженерные и технологические аспекты.*

В рамках конференции планируется проведение VI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», а также однодневного Всероссийского (с международным участием) симпозиума «Сверхкритические флюидные технологии для биомедицины и фармации»

Рабочие языки конференции русский и английский.

ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ МОЛОТОГО СЫРЬЯ И КИНЕТИКА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Саламатин А.А.¹, Максудов Р.Н.², Тремасов Е.Н.², Митягина Э.О.¹

¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань*

²*Казанский национальный исследовательский технологический*

университет, Казань

arthouse131@rambler.ru

В настоящей работе представлены результаты измерений объемного распределения молотых растительных частиц на примере семян тыквы для трех типичных фракций с размерами 400-630 μm , 800-1000 μm и 1000-1250 μm . Исследования проводились в анализаторе размеров частиц Mastersizer 2000 фирмы Malvern. Сырье разделялось на лабораторных ситах, при этом все измерения четко демонстрировали наличие в каждой фракции двух ярко выраженных мод: первая соответствует мелким частицам с диаметром $\sim 50-100 \mu\text{m}$ (т.н. «пыли») с большой удельной поверхностью; вторая – крупным частицам обычного размера, соответствующего размеру сит. Полученные результаты, подтвержденные также микроскопическими наблюдениями, позволяют заключить, что ситовый анализ не всегда отражает основные структурные качества навесок сырья.

Кинетика сверхкритической флюидной экстракции в большой степени зависит от распределения частиц зернистого слоя в аппарате по размерам [1] и, в частности, от объемной доли частиц пыли и удельной поверхности фракции крупных частиц. Модель процесса, учитывающая полидисперсный состав зернистого слоя, содержащего значительную объемную долю пылевых частиц, согласуется с продолжительным начальным этапом линейного роста кривой выхода масла (КВМ) и описывает экстракцию на втором этапе медленного, нелинейного роста. Получены простые асимптотические формулы для продолжительности первого этапа и для КВМ на втором этапе в случае типичных условий экстракции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Татарстан в рамках научного проекта номер 15-41-02542 р_поволжье_а.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Egorov A.G., Salamatin A.A., Maksudov R.N. Forward and inverse problems of supercritical extraction of oil from polydisperse packed bed of ground plant material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. V. 48. No 1. P. 39.

FRACTIONAL COMPOSITION OF GROUND RAW MATERIAL AND SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION KINETICS

Salamatin A.A.¹, Maksudov R.N.², Tremasov E.N.², Mityagina E.O.¹

¹*Kazan (Volga region) Federal University, Kazan*

²*Kazan National Research Technological University, Kazan*

arthouse131@rambler.ru

In the present work, the results of ground raw material volume distribution measurements (with respect to particle size), made employing particle size analyzer Mastersizer 2000 (produced by Malvern), for typical batches of sizes 400-630 μm , 800-1000 μm , and 1000-1250 μm are discussed; pumpkin seeds are chosen as an example. Despite that every batch was produced via sieving, all measurements clearly indicate the existence of two characteristic modes for individual samples: the first one corresponds to the fraction of small, "dust", particles ($\sim 50\text{-}100$ μm in diameter) with large specific surface area (SSA), and the second – to the fraction of ordinary particles (with sizes corresponding to the sieve mesh size). These results are also confirmed by microscopic observations of these batches. Therefore, it is demonstrated that sieving analysis cannot be always used as a reliable method for the packed bed structure investigation.

Obviously, supercritical fluid extraction kinetics is highly influenced by the particle size distribution in the batch [1], and in particular, by both the volume fraction of dust particles and the SSA of ordinary particles. Modeling approach based on the consideration of polydisperse packed beds containing a significant volume fraction of dust particles not only describes the prolonged duration of the initial (linear) extraction step, but closely reproduces the overall extraction curve (OEC) during the second (non-linear) extraction period. Simple asymptotic expansions for the duration of the linear extraction step and for the OEC at the second step are also derived for typical extraction conditions.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Republic of Tatarstan, grant No. 15-41-02542 r_povolzhe_a.

REFERENCES

- [1] Egorov A.G., Salamatin A.A., Maksudov R.N. Forward and inverse problems of supercritical extraction of oil from polydisperse packed bed of ground plant material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. V. 48. No 1. P. 39.

**О ПРИМЕНИМОСТИ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО
КОНВЕКТИВНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ФИЛЬТРУЮЩЕГОСЯ
ПОТОКА РАСТВОРИТЕЛЯ
ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

Саламатин А.А.¹, Максудов Р.Н.², Федорова К.Ю.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

²ФГБОУ ВПО Казанский Национальный Исследовательский

Технологический университет, Казань

arthouse131@rambler.ru

Во время сверхкритической флюидной экстракции «жидкий» растворитель фильтруется (с постоянной скоростью фильтрации v) сквозь пористый зернистый слой молотого растительного сырья. Общий вид уравнения, описывающего массоперенос в потоке растворителя в поровом пространстве, получается, как правило, на основе рассмотрения нестационарной конвективной аппроксимации с учетом продольной дисперсии D_{ax} и может быть записан в следующем безразмерном виде

$$\delta_l \frac{\partial x}{\partial \tau} + \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \delta_D \frac{\partial^2 x}{\partial \zeta^2} = q, \quad \delta_l = \frac{e\theta_*}{(1-e)\theta_0}, \quad \delta_D = 6 \frac{DD_{ax}}{v^2 a^2},$$

где θ_* – концентрация насыщения раствора маслом, θ_0 – начальные запасы масла в сырье, e – пористость зернистого слоя, D ($\sim 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$) – коэффициент эффективной диффузии масла в растительном сырье, a ($\sim 10^{[-4;-3]}$ м) – средний размер частиц, H ($\sim 10^{-2}$ м) – высота аппарата, q – поток масла из молотых частиц, а x , τ и ζ

$$x = c/c_{sc}, \quad \tau = t/t_{sc}, \quad \zeta = z/z_{sc}, \quad c_{sc} = \theta_*, \quad t_{sc} = \frac{\theta_0 a^2}{\theta_* 6D}, \quad z_{sc} = \frac{va^2}{6(1-e)D}.$$

безразмерные переменные (концентрация масла в поровом пространстве, время и пространственная координата в аппарате), соответствующие своим размерным аналогам c , t и z и нормированные на характерные масштабы, выведенные на основе анализа размерностей.

В представленной работе на основе модели сужающегося ядра и полидисперсного приближения зернистого слоя (определяющих вид q) исследуются границы применимости квазистационарного конвективного приближения потока без учета продольной дисперсии, при δ_D и $\delta_l \rightarrow 0$. Анализ известных корреляций для D_{ax} позволил, в частности, определить условия работы экстрактора, при которых продольная дисперсия в аппарате пренебрежимо мала по сравнению с конвективным переносом ($\delta_D \rightarrow 0$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Татарстан в рамках научного проекта номер 15-41-02542 р_поволжье_a.

ON THE APPLICABILITY OF THE QUASI-STATIONARY CONVECTIVE APPROXIMATION OF THE SOLVENT FLOW AT THE SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION PROCESS

Salamatin A.A.¹, Maksudov R.N.², Fedorova K.U.¹

¹*Kazan (Volga region) Federal University, Kazan*

²*Kazan National Research Technological University, Kazan*

arthouse131@rambler.ru

At supercritical fluid extraction the “liquid” solvent is pumped (with a constant superficial velocity v) through the porous packed bed of ground plant material. The general master equation, describing solvent flow in the pore phase, is usually derived on the basis of the unsteady-state convective approximation additionally accounting for the axial dispersion D_{ax} which in dimensionless form can be written as

$$\delta_t \frac{\partial x}{\partial \tau} + \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \delta_D \frac{\partial^2 x}{\partial \zeta^2} = q, \quad \delta_t = \frac{e\theta_*}{(1-e)\theta_0}, \quad \delta_D = 6 \frac{DD_{ax}}{v^2 a^2},$$

where θ_* – saturation concentration of oil in the solvent, θ_0 – initial oil content in raw material, e – packed bed porosity, D ($\sim 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) – effective diffusion coefficient of solute in the solid phase, a ($\sim 10^{-4; -3}$ m) – mean particle size, H ($\sim 10^{-2}$ m) – vessel height, q – the source term (solute flux from ground particles), and x , τ , and ζ

$$x = c/c_{sc}, \quad \tau = t/t_{sc}, \quad \zeta = z/z_{sc}, \quad c_{sc} = \theta_*, \quad t_{sc} = \frac{\theta_0 a^2}{\theta_* 6D}, \quad z_{sc} = \frac{va^2}{6(1-e)D}.$$

are dimensionless variables (solute concentration in the fluid phase, time and spatial coordinate in the vessel) corresponding to their dimensional analogues c , t , and z , and normalized according to characteristic scales (subscript “sc”), deduces on the basis of scale analysis.

In this study on the basis of the shrinking core model and polydisperse approximation of packed beds (which specify the expression for q) the applicability of the quasi-stationary ($\delta_t \rightarrow 0$) convective approximation (with

neglected axial dispersion, $\delta_D \rightarrow 0$) of the fluid flow in the vessel is examined. The analysis of available correlations for the D_{ax} allowed, in particular, to determine extraction conditions when axial dispersion is negligible.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Republic of Tatarstan, grant No. 15-41-02542 r_povolzhe_a.

$$\frac{dC}{dz} = -\frac{C - C^*}{H} - \frac{C - C^*}{L} \frac{dL}{dz}$$

where C - solution concentration of oil in the solvent, C^* - initial oil content in raw material, H - packed bed porosity, L - effective diffusion coefficient of solvent in the solid phase, L_0 - mean particle size, $L_0 \ll H$ - vessel height, L - the solvent film (solvent film thickness) and L_0 and L .

$$\frac{dC}{dz} = -\frac{C - C^*}{H} - \frac{C - C^*}{L} \frac{dL}{dz}$$

The dimensionless variables (solvent concentration in the liquid phase, and axial coordinate in the vessel) corresponding to their dimensional analogues C^* and z and normalized according to characteristic values (radius) R and L_0 in the basis of scale analysis.

In this study on the basis of the shrinking core model and polydispersity representation of packed beds (which specify the expression for δ_D) the applicability of the quasi-steady-state ($\delta_D \rightarrow 0$) relative approximation (with