

# Кинетика сверхкритической флюидной экстракции: характерные масштабы, оптимизация и полидисперсность

А.А. Саламатин  
arthouse131@rambler.ru



## Описание процесса

- Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) — проточный метод извлечения целевых соединений из (растительного) сырья.
- Для повышения интенсивности процесса сырье измельчается, и образовавшиеся частицы засыпаются в аппарат цилиндрической формы, и формируется полидисперсный зернистый слой.
- В качестве растворителя выступает  $\text{CO}_2$  в сверхкритическом состоянии, который пропитывает сырье, растворяет в себе запасенное масло, которое диффундирует по транспортным системам сырья к поверхности частиц и выносится фильтрующимся потоком к выходному сечению аппарата (Рис. 1).

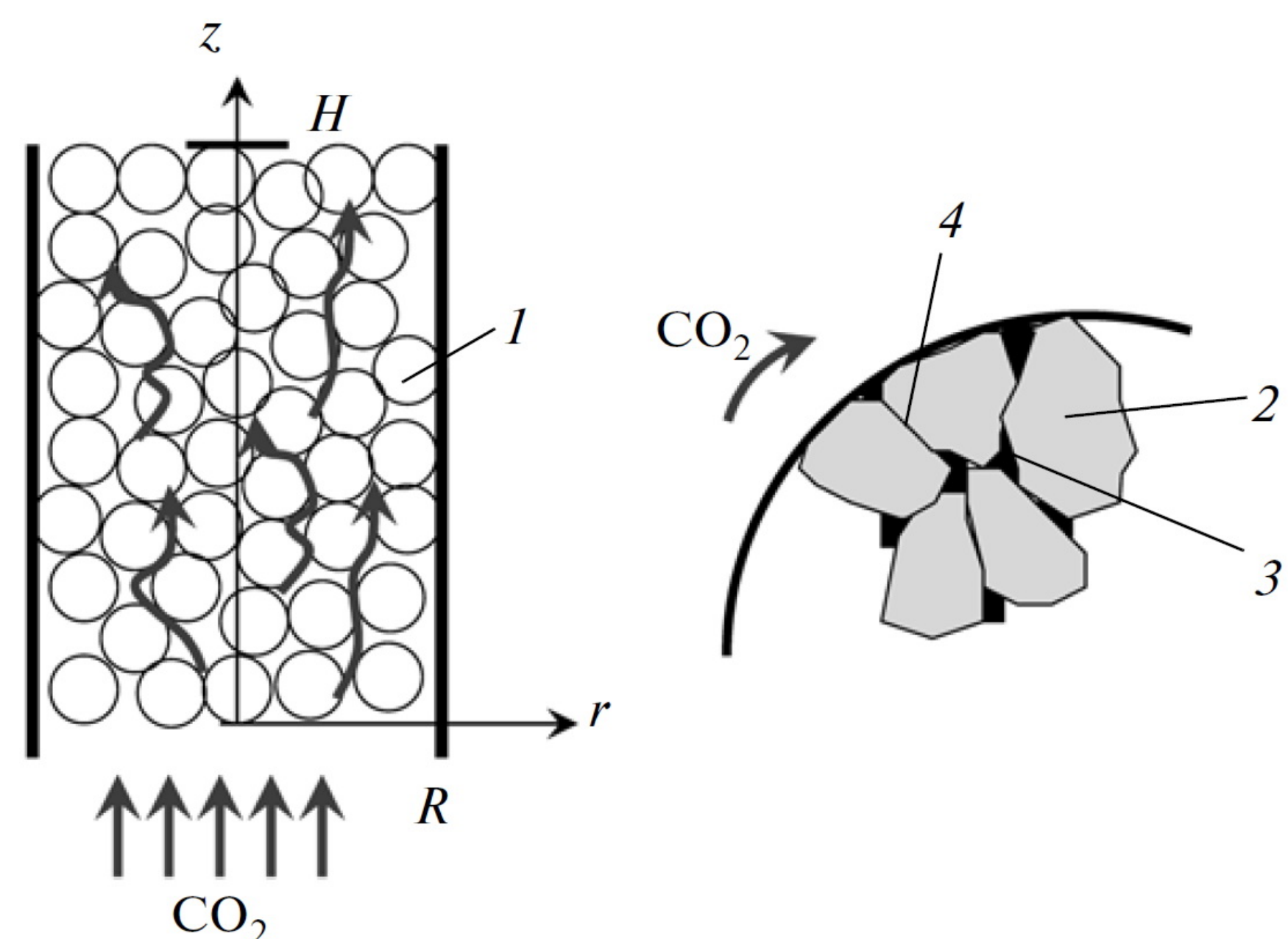


Рис. 1: Схема процесса: 1 — частица растительной засыпки, 2 — клетка, 3 — межклеточный канал, 4 — граница клетки.

## Основные результаты

- Сформулирована и проанализирована общая модель процесса СФЭ на уровне отдельной частицы, учитывающая клеточную структуру сырья. На ее основе определены границы применимости известных в литературе предельных моделей процесса и выявлен новый предельный режим, обусловленный существованием двух транспортных систем.
- В рамках предельной модели сужающегося ядра получено аналитическое представление измеряемой в эксперименте кривой выхода масла (КВМ). В рамках бидисперсного приближения зернистого слоя для типичных времен экстракции получено асимптотическое представление КВМ.
- На основе предельной модели сформулированы и решены оптимизационные задачи. Максимизировалось количество извлеченных из сырья целевых соединений при управляющих параметрах: степень полидисперсности частиц, способ их упаковки и зависимость расхода растворителя от времени. Определен оптимальный способ упаковки, а также класс распределений, доставляющих минимум времени полной экстракции.

## Основные публикации

- [1] А.Г. Егоров, А.А. Саламатин // Chemical Engineering and Technology, 2015, 38, 7, 1203-1211.
- [2] А.А. Саламатин, А.Г. Егоров // The Journal of Supercritical Fluids, 2015, DOI: 10.1016/j.supflu.2015.01.013.
- [3] А.Г. Егоров, А.А. Саламатин // Известия высших учебных заведений. Математика, 2015, 59, 2, 59-69
- [4] А.Г. Егоров, А.А. Саламатин, Р.Н. Максудов // Теоретические основы химической технологии, 2014, 48, 1, 43-51
- [5] А.А. Саламатин, А.Г. Егоров, Р.Н. Максудов, В.А. Аляев // Вестник Казанского технологического университета, 2013, 16, 22, 74-77
- [6] А.А. Саламатин, А.Г. Егоров // Обратные краевые задачи и их приложения (ОКЗ и их приложения): материалы конференции (г. Казань, 20-24 октября, 2014 г.) [Электронный ресурс]: (тексто-графические материалы), 2014.
- [7] А.А. Саламатин // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014612758 от 06.03.2014.

## Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Татарстан в рамках научного проекта номер 15-41-02542 p\_поволжье\_a.

## Аннотация

Представлены результаты моделирования процесса сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) масла из молотого растительного сырья. Определены условия, при которых течение в пористой среде можно рассматривать в квазистационарном конвективном приближении. Основное внимание уделено моделированию процесса на уровне отдельной частицы. На основе общей модели массопереноса для частицы выявлен новый режим экстракции и определены границы применимости (двух) известных предельных вариантов модели. На основе одного из этих подходов, концепции сужающегося ядра, изучено влияние полидисперсности зернистого слоя на темпы экстракции [1,4,5]. При решении оптимизационных задач [2,3] определены аналитические выражения для наилучшего способа упаковки частиц в аппарат и зависимости расхода растворителя от времени.

## Общая модель процесса. Анализ масштабов

- При моделировании процесса учитываются клеточное строение растительного сырья (Рис. 2) и наличие двух транспортных систем — *симпластной* и *апопластной*. Клетки являются источником масла, диффундирующего по закону Фика.
- С учетом малости доли клеточных стенок и клеточных каналов безразмерные уравнения модели, записанные относительно концентраций  $\theta_s$  и  $\theta_a$  растворенного в симпластной и апопластной транспортных системах масла, принимают следующий вид

$$M(\theta_s - \theta_a) + (1 - d_s)\Delta\theta_a = 0, \quad \frac{M}{1+M} \frac{\partial x_s}{\partial t} = d_s\Delta\theta_s + (1 - d_s)\Delta\theta_a, \quad \theta_s = \min \left\{ 1, \frac{x_s}{\Theta} \right\}$$

- Анализ характерных масштабов для индивидуальной частицы размера  $a$  сводится к рассмотрению трех безразмерных комплексов

$$\Theta = \frac{\theta_*}{x_s^0}, \quad d_s = \frac{D_s}{D_s + D_a}, \quad M = \frac{a^2\beta_c}{D_a a c}$$

- Параметр  $\Theta$ , равный отношению концентрации  $\theta_*$  насыщения раствора к начальной запасам масла  $x_s^0$ , характеризует маслянисть сырья. Здесь рассматривается маслянистое приближение,  $\theta_* \ll x_s^0$ .
- Параметр  $d_s$  характеризует относительную интенсивность диффузии целевых веществ по каждой из транспортных систем.
- Параметр  $M$  равен отношению времени переноса масла через мембрану клетки  $a_c/\beta_c$  ко времени диффузионного переноса веществ по каналам апопласта  $a^2/D_a$  и определяет режим экстракции внутри частицы (Рис. 3)

**ВКС**

$d_s \ll M \ll 1$ . Частица рассматривается в приближении сосредоточенной емкости, все клетки вырабатываются с одинаковой интенсивностью. Диффузионное сопротивление связано лишь с проницаемостью мембраны;

**SC**

$d_s \rightarrow 1$  и/или  $M \gg 1$ . В частице образуется узкий диффузионный фронт, разделяющий маслянистое сужающееся ядро ( $x_s = 1$ ) и внешнюю зону истощения, где текущие запасы масла  $x_s < \Theta$ .

**ВКС-SC**

$d_s > 0$  и  $M \ll 1$ . Диффузионный поток в симпластной системе вырождается в точке переключения концентрации  $\theta_s$ . В этой точке появляется скачок в распределении  $x_s(r)$ . Наиболее ярко эта ситуация выражена в случае  $d_s \approx M \ll 1$ , сочетающем особенности уже описанных предельных подходов SC и ВКС. Если же  $M \gg 1$  при  $d_s > 0$ , то одновременно вырождается и диффузионный поток в апопластной системе (предел SC).

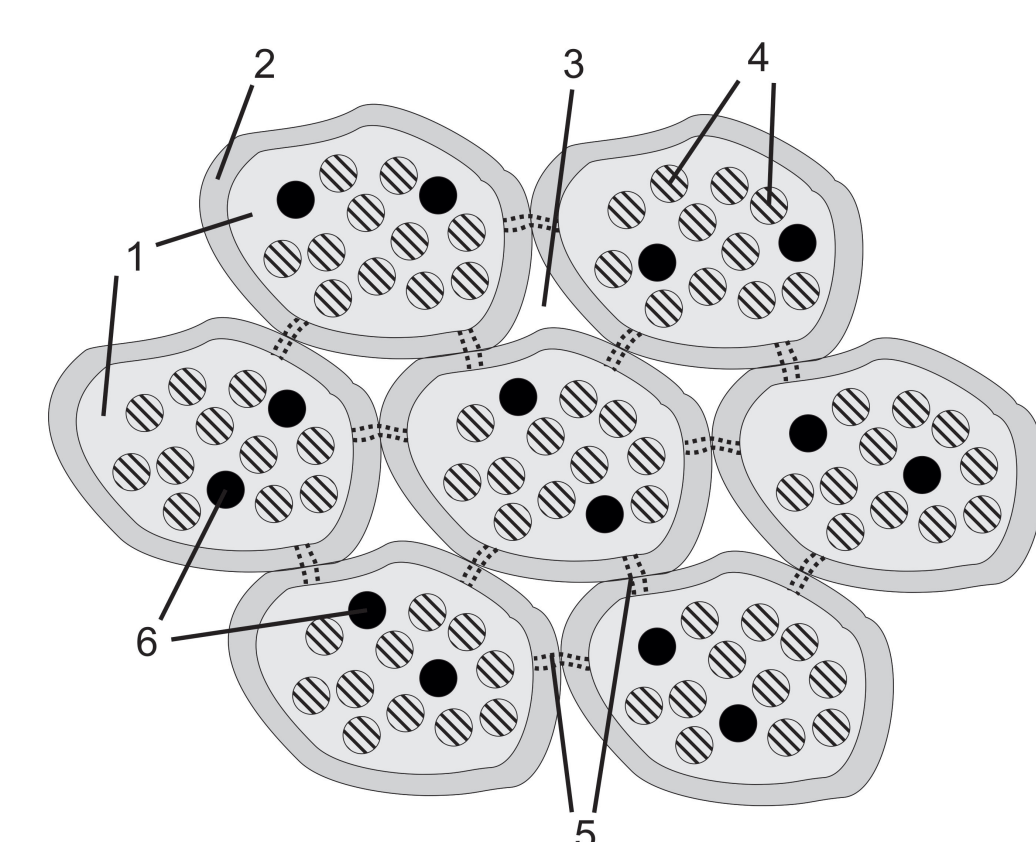


Рис. 2: Схема клеточного строения сырья. 1 — масло, растворенное в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , проникаем в клетку; 2 — клеточная стенка; 3 — межклеточное пространство; 4 — масляные капли, нерастворившиеся в  $\text{CO}_2$ ; 5 — плазмодесмы, пронизывающие клеточные стенки; 6 — внутриклеточные образования, не участвующие в экстракции.

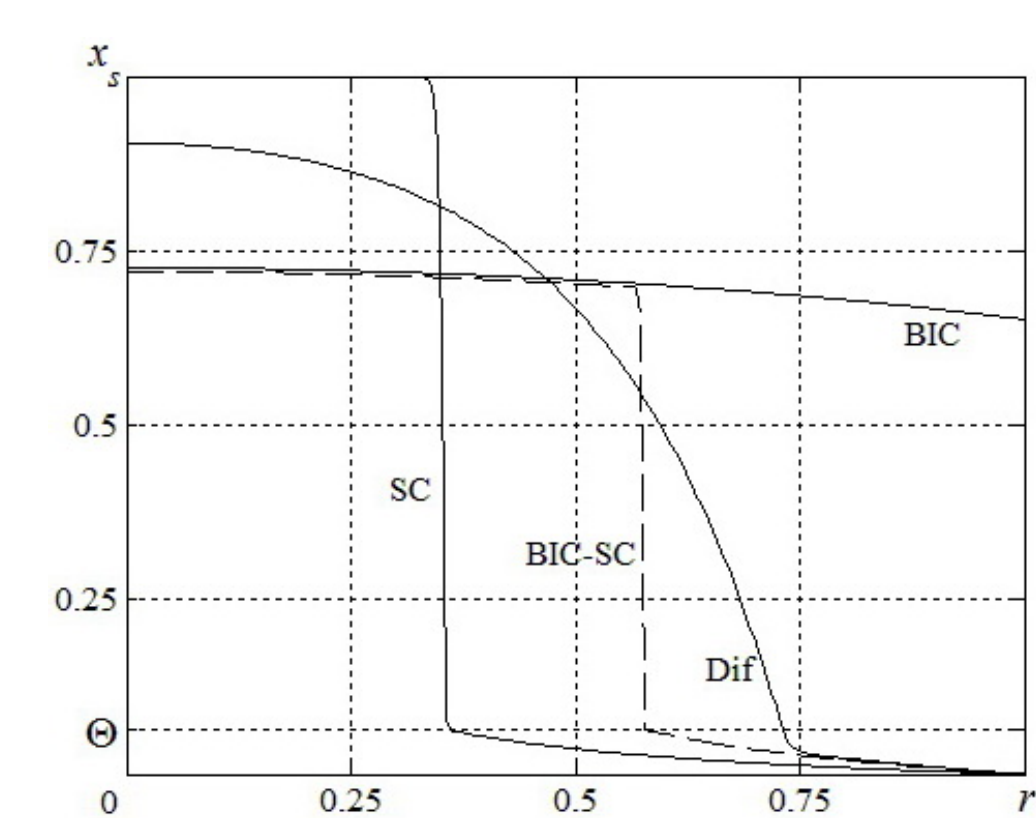


Рис. 3: Текущие запасы масла  $x_s$  в частице при различных режимах экстракции. Кривая Dif соответствует промежуточному режиму,  $M \sim 1$ .

## Полидисперсность и оптимизация

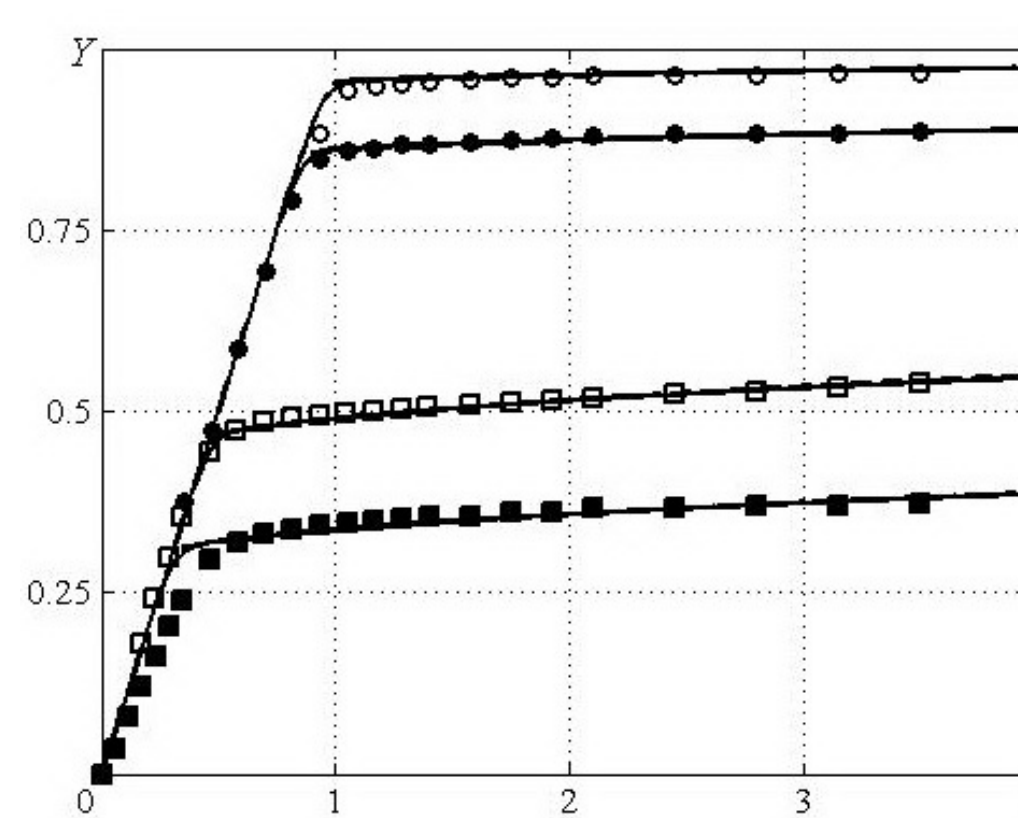
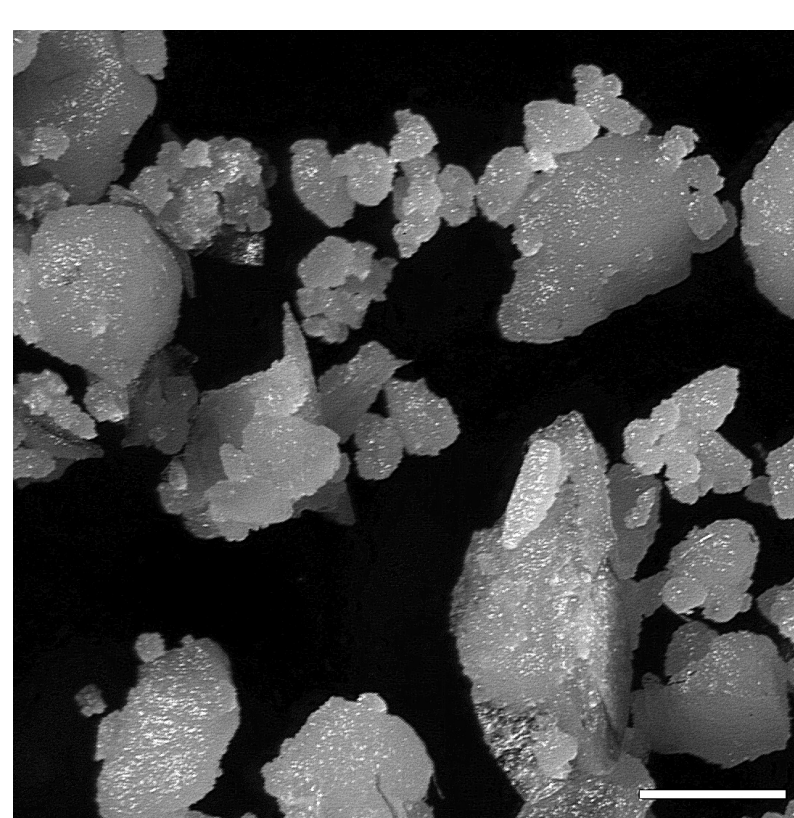


Рис. 4: Слева: увеличенное изображение частиц молотых неэкстрагированных семян тывквы. Шкала: 800 мкм; справа: результаты апробации модели в бидисперсном приближении. На участке нелинейного роста КВМ  $Y$  асимптотическое решение неотличимо от аналитического.

Апробация модели показала, что для эксперимента, характеризуемого относительно небольшими временами экстракции (порядка единицы безразмерного времени) достаточно рассматривать предельную модель с одной транспортной системой (SC или ВКС).

Наблюдаемая в эксперименте (Рис. 4) полидисперсность зернистого слоя хорошо описывается в рамках модели SC, которая, в отличие от ВКС, учитывает различие времен экстракции частиц разного размера. Показано, что достаточно рассматривать бидисперсное (двухфракционное) приближение зернистого слоя.

В рамках подхода SC сформулирована и решена задача оптимизации, в которой максимизируется количество извлеченных из сырья целевых соединений при управляющих параметрах: степень полидисперсности частиц, способ их упаковки и зависимость расхода растворителя от времени и ограничения на полные запасы растворителя. Еще одним ограничением является согласование способа упаковки частиц с функцией их распределения по размерам. Определены оптимальная зависимость расхода растворителя от времени и способ упаковки частиц в аппарат, а также класс распределений, доставляющих минимум времени полной экстракции (Рис. 5).

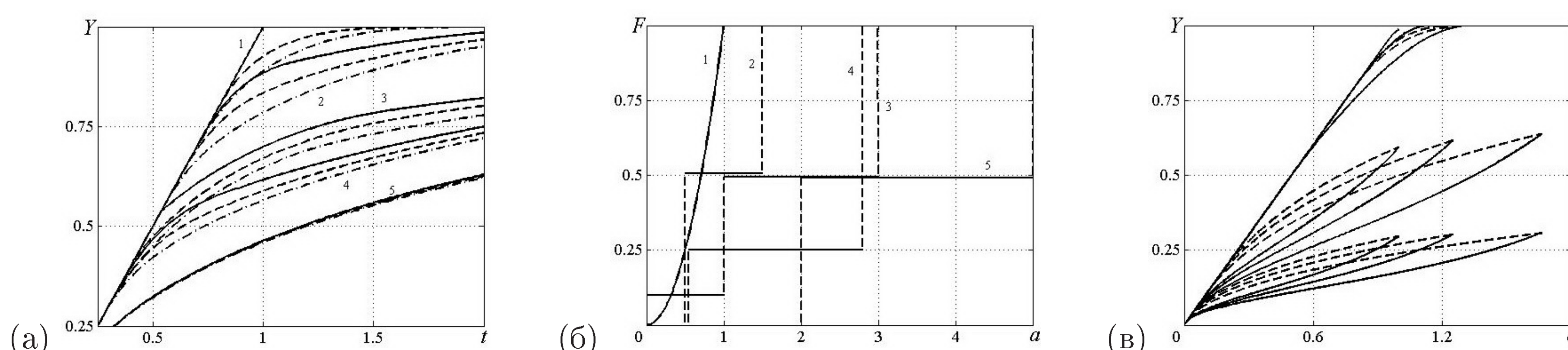


Рис. 5: (а) Сравнение трех предельных способов упаковки по кривой выхода масла (справа) при (б) различных распределениях частиц по размерам; (в) КВМ при различных расходах растворителя.