

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Сибирское отделение Российской академии наук  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Алтайский государственный университет  
Институт катализа СО РАН  
Институт общей и неорганической химии РАН  
Институт химии растворов РАН  
ЗАО «АЛТАЙВИТАМИНЫ»  
АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»  
ЗАО «ШАГ»  
Журнал «Сверхкритические флюиды: теория и практика»

## ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

### IX ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ- КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ «СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ»

24–28 сентября 2018 г.



*В рамках II-го Международного  
биотехнологического симпозиума  
«Bio-Asia – 2018»*

г. Барнаул



## ОРГАНИЗАТОРЫ



*Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации*



*Сибирское отделение Российской Академии Наук*



*Московский государственный университет имени  
М.В. Ломоносова*



*Алтайский государственный университет*



*Институт катализа СО РАН*



*Институт общей и неорганической химии РАН*



*Институт химии растворов РАН*

ИХР РАН



*ЗАО «АЛТАЙВИТАМИНЫ»*



*АО «Федеральный научно-производственный центр  
«Алтай»*



*ЗАО «ШАГ»*



*Журнал «Сверхкритические флюиды: теория и  
практика»*

## ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА



*Российский фонд фундаментальных исследований,  
проект мол-г №18-33-10028, проект №18-43-221001*



*ЗАО «ШАГ»*



*ЗАО «АЛТАЙВИТАМИНЫ»*



#### **Программный комитет:**

**Лунин В.В.**, д.х.н., проф., академик РАН, председатель комитета (г. Москва)

**Базарнова Н.Г.**, д.х.н, проф., заместитель председателя (г. Барнаул)

**Бухтияров В.И.**, д.х.н., проф., академик РАН (г. Новосибирск)

**Сакович Г.В.**, д.т.н., проф., академик РАН (г. Бийск)

**Мартьянов О.Н.**, д.х.н. (г. Новосибирск)

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

**Борисенко Н.И.**, д.х.н. профессор (г. Ростов -на-Дону)

**Синев М.Ю.**, д.х.н. (г. Москва)

**Паренаго О.О.**, к.х.н. (г. Москва)

#### **Организационный комитет:**

**Лунин В.В.**, д.х.н., проф., академик РАН, председатель комитета (г. Москва)

**Базарнова Н.Г.**, д.х.н, проф., заместитель председателя (г. Барнаул)

**Мирошниченко А.Г.**, д.м.н., (г.Томск)

**Кошелев Ю.А.**, д.фарм.н., (г. Бийск)

**Певченко Б.В.**, к.т.н., (г. Бийск)

**Голубева Е.Н.**, д.х.н. (г. Москва)

**Паренаго О.О.**, к.х.н. (г. Москва)

**Ездин С.В.** (г. Барнаул)

**Сысоева А.В.** (г. Барнаул)



# МИКРОМАСШТАБНАЯ МОДЕЛЬ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ МОЛОТОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.А. Саламатин

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия*

В работе предлагается микромасштабная модель процесса сверхкритической флюидной экстракции из растительного сырья, обобщающая известные подходы сжимающегося ядра и целых и разрушенных клеток, которые являются предельными для рассматриваемого подхода. Обсуждаются соотношения параметров сырья и степени его измельчения, при которых реализуются различные режимы, подробно исследуется случай высокомасличного материала. Показано, что в процессе экстракции индивидуальной частицы может быть выделено два этапа, постоянной и убывающей интенсивности истощения. Их относительная продолжительность определяет динамику процесса.

Предлагаемая микромасштабная схематизация призвана обобщить модели сжимающегося ядра и целых и разрушенных клеток [1–5], широко обсуждаемые в литературе при описании процесса сверхкритической флюидной экстракции из молотого растительного сырья. Новая модель более подробно учитывает его внутреннюю (клеточную) структуру и диффузионное сопротивление органических мембран наряду с транспортными каналами. Схематичное представление конгломерата клеток сырья представлено на Рис. 1.

Основным механизмом массопереноса является диффузионный транспорт по межклеточным каналам (по апопласту) по закону Фика с соответствующим эффективным коэффициентом диффузии  $D_a$ . Далее принимается следующая схема растворения масла в клетке. Здесь масло сначала переходит в раствор, мгновенно восполняя его концентрацию  $\theta_s$  до концентрации насыщения  $\theta^*$ . После полного истощения масляных капель  $\theta_s < \theta^*$ . Соответствующая связь между  $\theta_s$  и текущей средней плотностью  $x_s$  масла в клетке дается следующим выражением

$$\theta_s = \min \{ \theta^*, x_s \}. \quad (1)$$

Выполнение условия  $\theta^* = x_s$  определяет момент полного истощения масляных капель в клетке, после которого в ней содержатся только неэкстрагируемые включения (занимающие пренебрежимо малый объем клетки) и раствор при концентрации  $\theta_s = x_s < \theta^*$ .

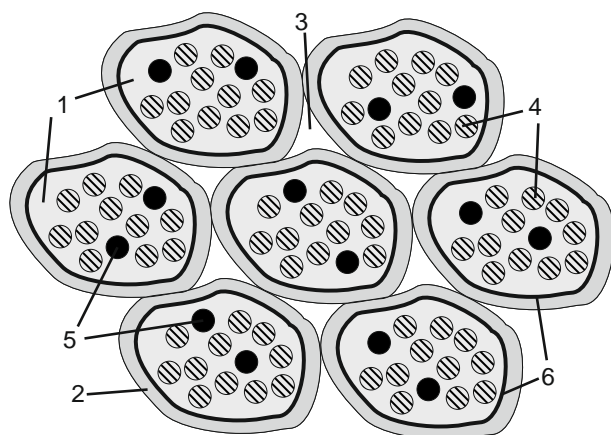


Рис. 1. Схема клеточного строения растительного сырья и микромасштабного распределения масла во время экстракции. 1 – насыщенный раствор масла в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , проникшем в клетку; 2 – клеточная стенка; 3 – межклеточное пространство; 4 – масляные капли, окруженные насыщенным раствором; 5 – белки и другие внутриклеточные образования, не участвующие в экстракции; 6 – клеточная мембрана.

В принятых обозначениях общий баланс масла в единице объема частицы в момент времени  $t$ , определяемый его диффузией по транспортным каналам, а также оттоком масла из клетки в транспортную систему через плазмалемму, характеризуемую проницаемостью  $\beta_c$ , запишется следующим образом [6]

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial x_s}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial \theta_a}{\partial t} = D_a \Delta \theta_a, \quad \frac{\partial x_s}{\partial t} = -3\beta_c (\theta_s - \theta_a). \quad (2)$$

Система уравнений (1)–(2), дополненная соответствующими граничными и начальными условиями, выражает общую микромасштабную модель экстракции. Ее анализ проводился методами теории подобия и анализа размерностей. Слагаемые порядка  $\varepsilon$  считаются малыми и далее не обсуждаются.

В задаче можно выделить два главных критерия подобия,  $\Theta = \theta^*/x_s^0$  и  $M = a^2\beta_c / 2D_a$ . Первый характеризует начальные запасы масла. Сырье можно считать масляным при  $\Theta \ll 1$ , и не масляным при  $\Theta \sim 1$ . Критерий  $M$  определяет интенсивность диффузионного сопротивления переносу через плазмалемму по отношению к сопротивлению клеточных стенок и межклеточного пространства. Непрерывное изменение  $M$  на всем интервале  $(0; \infty)$  допустимых значений соответствует постепенному переходу от одного предельного режима массопереноса по каналам апопласта,  $M \rightarrow 0$  (предел целых и разрушенных клеток), через режим умеренных значений  $M (\sim 1)$  к другому пределу,  $M \rightarrow \infty$



(предел сжимающегося ядра). Здесь важно отметить, что кроме диффузионных характеристик сырья ( $\beta_c$  и  $D_a$ ) реализующийся в частице режим определяется и ее размером  $a$ . Следовательно, уже в лабораторных условиях в полидисперсном зернистом слое при типичном разбросе значений  $a \in [50; 1000]$  мкм соответствующие значения  $M(a)$  изменяются на два порядка, и в аппарате может одновременно реализовываться целый спектр различных режимов [7].

На Рис. 2 демонстрируется общая микромасштабная картина экстракции в безразмерных переменных. Здесь представлены текущие распределения  $x_s(r)$  запасов масла в сферической частице (единичного радиуса), соответствующие умеренным значениям критериев  $M = 1$  и  $\Theta = 0.25$ , в разные моменты безразмерного времени  $0 \leq \tau \leq 1.1$  (с постоянным шагом 0.1) при нулевой концентрации омывающего частицу раствора,  $C = 0$ . Вообще, можно выделить три микромасштабных этапа экстракции. В течение первого (линии, отмеченные  $\circ$ ) по всему объему частицы масло существует в двух фазах, растворенное и нерастворенное – капли. Приповерхностные клетки,  $r = 1$ , истощаются наиболее интенсивно, и на этом этапе формируется транспортная зона истощения. Правая вертикальная стрелка указывает на преимущественное уменьшение уровня масла у поверхности частицы. Первый этап заканчивается, когда нерастворенное масло здесь истощается,  $x_s = \Theta$ .

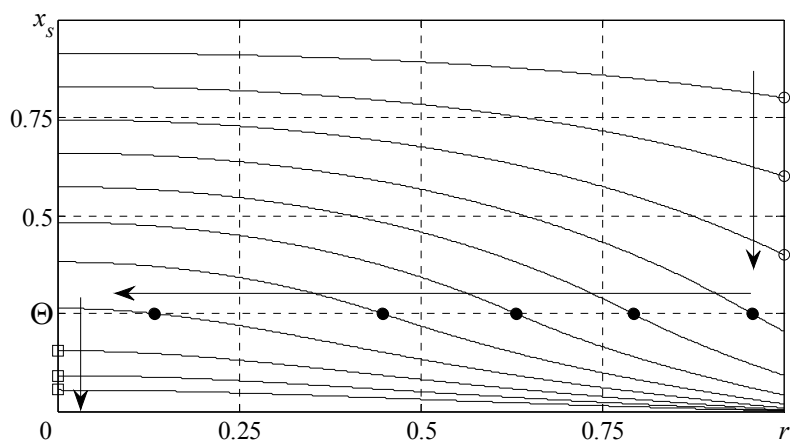


Рис. 2. Зависимость  $x_s(r)$  в разные моменты времени при  $M = 1$ ,  $\Theta = 0.25$ . Маркеры  $\bullet$  указывают положение фронта истощения на втором этапе экстракции частицы.

Второй этап характеризуется развитием транспортной зоны, ее расширением от поверхности вглубь частицы. На это указывает горизонтальная стрелка. Маркеры  $\bullet$  на Рис. 2 отмечают положение границы раздела  $r = R(\tau)$

(фронта истощения) в частице на этом этапе. Фронт разделяет внутреннее маслосодержащее ядро,  $0 < r < R$ , где  $x_s > \Theta$ , и внешнюю транспортную зону,  $R < r < 1$ , где  $x_s < \Theta$ , и существует только растворенное масло.

В момент, когда фронт достигает центра частицы, начинается третий этап. В течение этого времени, в частице существует только растворенное масло. Соответствующие кривые отмечены маркерами  $\square$ . При малых  $\Theta$  маслом, оставшимся в частице после второго этапа, традиционно пренебрегают, третий этап не рассматривается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Республики Татарстан, проект 18-41-160001 p\_a.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- [1] Oliveira, E.L.G. Review of kinetic models for supercritical fluid extraction / E.L.G. Oliveira, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva // *Chemical Engineering Research and Design*.– 2011. – V. 89. – P. 1104–1117.
- [2] Egorov, A.G. Bidisperse shrinking core model for supercritical fluid extraction / A.G. Egorov, A.A. Salamatin // *Chemical Engineering and Technology*.– 2015.– V.38.– P. 1203–1211.
- [3] Sovova, H. Supercritical fluid extraction from vegetable materials / H. Sovova, R.P. Stateva // *Reviews in Chemical Engineering*.– 2011.– V. 27.– P. 79–156.
- [4] Егоров, А.Г. Экстракция полидисперсного зернистого слоя молотых семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода / А.Г. Егоров, А.Б. Мазо, Р.Н. Максудов // *Теоретические основы химической технологии*.– 2010.– Т. 44, № 5.– С. 498–506
- [5] Саламатин, А.А. Оценка влияния конвективной диффузии на кинетику сверхкритической флюидной экстракции из бидисперсных зернистых слоев / А.А. Саламатин // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*.– 2016.– Т. 11, № 4.– С. 41–53.
- [6] Salamatin, A.A. Detection of micro-scale mass-transport regimes in supercritical fluid extraction / A.A. Salamatin // *Chemical Engineering & Technology*.– 2017.– V. 40.– P. 829–837.
- [7] Саламатин, А.А. Кинетика сверхкритической флюидной экстракции: Характерные масштабы, оптимизация и полидисперсность // *Материалы XI Всероссийского съезда по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики: сборник трудов (Казань, 20 – 24 августа 2015 г.)*.– Казань: Изд-во Казанского (Приволжского) федерального университета, 2015.– С. 3326–3329.