

МОДЕЛЬ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В ДВУХКОМПОНЕНТНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

А.А. Саламатин — ИММ — обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-1099-4016. Эл. почта: arthur.salamatin2@gmail.com (для переписки)

А.С. Халиуллина — Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-9914-5554. Эл. почта: anela_90@mail.ru

М.В. Калинина — Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия. ORCID: 0009-0006-8005-312X. Эл. почта: esp_mvkalinina@mail.ru

© 2024 г. Поступила в редакцию 03.11.2023 г. Прошла рецензирование 20.11.2023 г. Принята к публикации 20.11.2023 г.

Представлена модель сверхкритической флюидной экстракции растительных триглицеридов из семян высокомасличного сырья. Масло рассматривается в двухкомпонентном приближении. Трехкомпонентный раствор с CO₂ описывается в рамках теории регулярных растворов. Знак энергии взаимодействия молекул компонент масла позволяет различать два термодинамических режима равновесия. Массоперенос по транспортным каналам индивидуальной частицы описывается в рамках подхода сужающегося ядра. Конститутивные соотношения между диффузионными потоками и градиентами химических потенциалов формулируются в рамках подхода Максвелла—Стефана. Каждому компоненту масла соответствует свой фронт и пара сужающегося ядра/транспортная зона. Показано, что профили концентрации компонент масла определяются не только диффузионными процессами, как это принято в рамках однокомпонентного приближения, но и материальным двухфазным равновесием по индивидуальным компонентам.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритическая флюидная экстракция, модель сужающегося ядра, многокомпонентный экстракт, подход Максвелла—Стефана.

ВВЕДЕНИЕ

Технология сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) предлагается как современный экологически чистый метод получения ценных натуральных соединений, масел [1, 2]. Так, источником растительных жиров — триглицеридов (ТГ) — являются семена высокомасличных растений: тыквы [3], рапса [4], подсолнечника [5, 6], абрикоса [7] и других. Триглицериды образуются в результате реакции глицерина (C₃H₅(OH)₃) и комбинации трех высших карбоновых кислот [8–10]. В результате реакции с каждым атомом углерода соединяется одна молекула пальмитиновой (P), стеариновой (St), линолевой (L) или олеиновой (O) кислот. Другие кислоты реже входят в состав ТГ. Именно многообразием сочетаний кислот в ТГ обусловлен многокомпонентный состав экстракта из высокомасличного сырья.

Математические модели СФЭ, как правило, не учитывают разнообразия экстрагируемых соединений. Экстракт рассматривается как единое псевдовещество и характеризуется постоянной предельной плотностью насыщения θ^* .

[11, 12]. Простейший подход, позволяющий учесть многокомпонентность, сводится к модели идеального раствора. Однако в таком подходе не учитывается химическое/термодинамическое взаимодействие отдельных компонент и влияние одних компонент на растворимость других.

При моделировании процессов многокомпонентного растворения и массопереноса в условиях СФЭ в масштабах индивидуальной частицы определенные результаты получены для эфирных масел (экстракция из листьев, лепестков и проч.) [13–18]. Однако их нельзя непосредственно применить к случаю высокомасличного сырья, так как механизмы массопереноса отличаются принципиально [19–21].

В случае экстракции из высокомасличного сырья хорошее согласие с экспериментом обеспечивает схема сужающегося ядра (shrinking core — SC) [22–31]. В данной работе выполнено ее обобщение на случай двухкомпонентного представления масла, что вместе с растворителем (CO_2) отвечает трехкомпонентной системе. В рамках принятой схематизации предполагается, что во время экстракции в частице образуются два фронта истощения. Каждый фронт характеризует пространственное распределение плотности запасов конкретного компонента масла и отделяет содержащее его ядро от соответствующей сопряженной транспортной зоны. Фронты движутся с разной скоростью [25, 26], и объем частицы таким образом делится на три области — внутреннее ядро и два периферийных концентрических слоя, изображенных на рис. 1. Растительные клетки в интервале $z > as_1$ содержат одновременно два компонента масла $S_1 + S_2$ в нерастворенном виде; в интервале $as_1 > z > as_2$ клетки содержат только второй компонент S_2 ; в интервале $as_2 > z > 0$ содержится только раствор и происходит диффузия обоих компонент масла.

Геометрически внутреннее ядро ограничено внутренним фронтом (1), который движется быстрее фронта (2). Это ядро содержит оба компонента масла S_1 и S_2 в нерастворенном виде. Здесь реализуется материальное равновесие между фазой раствора в CO_2 и двухкомпонентной масляной фазой по обоим компонентам. Химические потенциалы каждого компонента в этой области постоянны.

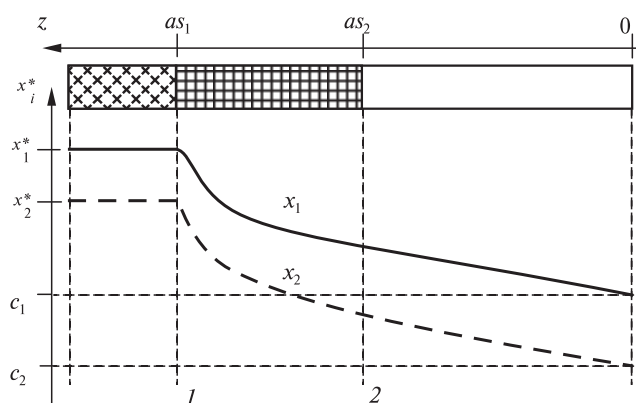


Рис. 1. Взаимное расположение пар ядро/транспортная зона для каждого из компонент масла: 1 — положение фронта $z = as_1$ по первому компоненту, 2 — положение фронта $z = as_2$ по второму компоненту

Промежуточная зона расположена между двумя фронтами (1) и (2). Она образована пересечением ядра компонента S_2 и транспортной зоны компонента S_1 . Здесь первый компонент масла S_1 находится только в растворе с CO_2 и диффундирует по транспортным каналам под действием градиента своего химического потенциала. В то же время концентрация второго компонента S_2 определяется межфазным равновесием с масляной фазой, и соответствующий химический потенциал принимает постоянное значение во всем объеме этой области. Третья область является транспортной для обоих компонент. Локальный состав раствора определяется диффузионным массопереносом под действием градиентов химических потенциалов.

Ниже представлена термодинамическая модель трехкомпонентной системы CO_2 + масло ($S_1 + S_2$). Взаимодействие молекул отдельных компонент масла в растворе с CO_2 учитывается в рамках теории регулярного раствора. Получены аналитические выражения для химических потенциалов компонент раствора в зависимости от его состава. На основе подхода Максвелла—Стефана формулируется связь между диффузионными потоками и градиентами химических потенциалов компонент в растворе. Подход обобщает классический закон Фика и позволяет учесть массу молекул, перекрестные эффекты, конечную концентрацию компонент, а также отклонение раствора от идеального.

На основе уравнений баланса массы отдельных компонент исследуется их динамическое распределение по объему индивидуальной частицы сырья. Диффузионные процессы и геометрия частицы описываются в плоском приближении [32], которое применимо и в случае сферических частиц вплоть до ~30 % их выработки. Показано, что режимы межфазного равновесия и диффузионного массопереноса в значительной степени определяются величиной и знаком энергии взаимодействия компонент масла в растворе.

ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ ЭКСТРАКЦИИ

Модель трехкомпонентного регулярного раствора

Обозначим через n_i , $i = 0, 1, 2$ плотность молекул i -го компонента раствора в единице объема. Индекс 0 отвечает растворителю, индексы 1 и 2 — компонентам масла. Тогда полное содержание молекул в единице объема $n_t = n_0 + n_1 + n_2$. Соответствующие мольные концентрации обозначим через $x_i = n_i/n_t$. Для СФЭ из высокомасличного сырья характерно, что $x_0 > 1$ и $x_1, x_2 > 0$. Описание равновесного состава раствора в условиях СФЭ при фиксированных давлении и температуре удобно вести в терминах термодинамического потенциала Гиббса [33—35].

Запишем выражение для потенциала Гиббса G в рамках модели регулярного раствора. Среди всех возможных парных взаимодействий разных сортов молекул в растворе учтем только взаимодействие двух компонент масла в среде CO_2

$$\frac{G}{RT} = \overbrace{n_1 g_1 + n_2 g_2}^{\text{reference state}} + \overbrace{n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_0 \ln x_0}^{\text{ideal mixing}} + \overbrace{n_t \Omega x_1 x_2}^{\text{excess terms}}. \quad (1)$$

Здесь Ω — параметр взаимодействия компонент масла, R — универсальная газовая постоянная, T — температура системы, g_i — изменение энергии i -го

компонента масла при переходе одной молекулы из фазы масла в раствор при заданных температуре и давлении P процесса, нормированное на RT .

Согласно определению химического потенциала i -го компонента μ_i из соотношения получим

$$\frac{\mu_1}{RT} \equiv \frac{1}{RT} \frac{\partial G}{\partial n_1} = g_1 + \ln x_1 + \Omega(1 - x_1)x_2, \quad (2)$$

$$\frac{\mu_2}{RT} \equiv \frac{1}{RT} \frac{\partial G}{\partial n_2} = g_2 + \ln x_2 + \Omega(1 - x_2)x_1. \quad (3)$$

Модель (1)—(3) включает в себя описание идеального раствора как предельный случай при $\Omega = 0$. И наоборот, отличие Ω от нуля характеризует влияние компонент масла друг на друга в растворе.

Зафиксируем степень свободы, связанную с выбором базового значения химического потенциала, следующим образом. Положим, что значение $\mu_i = 0$, $i = 1, 2$ отвечает нерастворенному маслу в условиях СФЭ, при температуре и давлении процесса. Следовательно, в фазе раствора значения $\mu_i \leq 0$, и равенство отвечает равновесию с фазой масла.

Подход Максвелла—Стефана для диффузионных потоков

Одна из составляющих модели массопереноса в многокомпонентной системе — это конститутивные соотношения между диффузионными потоками и локальными градиентами концентраций/химических потенциалов компонентов в растворе. Математически эти уравнения могут быть сформулированы в рамках подхода Максвелла—Стефана [36—38]. Он обобщает подход Фика для бесконечно разбавленных растворов и выражает баланс сил, действующих на отдельный компонент в многокомпонентной системе. Градиент химического потенциала одного компонента — движущая сила массопереноса — уравновешен взаимодействием (трением) с молекулами других компонент.

Определим u_i — скорость движения i -ого компонента раствора в лабораторной системе координат. Обозначим его полный мольный ($N_i = n_i u_i$) и диффузионный ($X_i = N_i - x_i N_i$, $N_i = N_0 + N_1 + N_2$) потоки. Будем считать, что процесс диффузии осуществляется вдоль оси z декартовой системы координат в отрицательном направлении. Тогда баланс сил для компонента $i = 1$ в трехкомпонентной системе запишется следующим образом:

$$-\frac{x_1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} = \frac{x_0 x_1 u_1 - x_1 x_0 u_0}{P_{01}} + \frac{x_2 x_1 u_1 - x_1 x_2 u_2}{P_{21}}. \quad (4)$$

Отношение RT/P_{ij} интерпретируется как коэффициент трения между компонентами i и j . С учетом симметрии $x_i N_j - x_j N_i = x_i X_j - x_j X_i$ уравнение эквивалентно соотношению

$$d_1 \equiv -\frac{x_1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} = \frac{x_0 X_1 - x_1 X_0}{n_1 P_{01}} + \frac{x_2 X_1 - x_1 X_2}{n_1 P_{21}}. \quad (5)$$

Здесь определена обобщенная движущая сила 1-го компонента d_1 .

Массовые диффузионные потоки $J_i = M_i X_i$, которые должны фигурировать в уравнениях баланса массы, связаны со своими мольными аналогами X_i через

молярную массу M_i химического соединения. Диффузионные потоки являются линейно зависимыми, так как задают лишь относительное движение компонент в системе:

$$J_0 + J_1 + J_2 = 0.$$

Учитывая, что $J_0 \equiv M_0 X_0 = -J_1 - J_2$, исключим X_0 из соотношения

$$d_1 \equiv -\frac{x_1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} = \frac{\left(x_0 + \frac{M_1}{M_0} x_1\right) X_1 + x_1 X_2}{n_t P_{01}} + \frac{x_2 X_1 - x_1 X_2}{n_t P_{21}}.$$

Аналогично записывается выражение для движущей силы 2-го компонента d_2 .

Связь между потоками и градиентами химических потенциалов удобно представить в матричном виде. Для этого определим векторы-столбцы $d = (d_1; d_2)$ и $X = (X_1; X_2)$. Тогда

$$n_t d = BX, \quad B \equiv \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{M_1}{M_0} \frac{x_1}{P_{01}} + \left(\frac{x_0}{P_{01}} + \frac{x_2}{P_{21}}\right) & -x_1 \left(\frac{1}{P_{21}} - \frac{1}{P_{01}} \frac{M_2}{M_0}\right) \\ -x_2 \left(\frac{1}{P_{12}} - \frac{1}{P_{02}} \frac{M_1}{M_0}\right) & \frac{M_2}{M_0} \frac{x_2}{P_{02}} + \left(\frac{x_0}{P_{02}} + \frac{x_1}{P_{12}}\right) \end{pmatrix}.$$

Окончательно вектор-столбец $J = (J_1; J_2) \equiv MX$ массовых диффузионных потоков запишется следующим образом

$$J = -n_t \frac{MB^{-1}\Gamma}{RT} \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial z} \\ \frac{\partial x_2}{\partial z} \end{pmatrix}, \quad M = \begin{pmatrix} M_1 & 0 \\ 0 & M_2 \end{pmatrix}, \quad \Gamma = \begin{pmatrix} x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} & x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \\ x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} & x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где тензор B отражает влияние локального состава раствора и размера молекул на диффузионный перенос, а тензор Γ описывает термодинамическое взаимодействие компонент — отклонение свойств раствора от идеальных.

Многокомпонентная диффузия по транспортным каналам сырья

Обозначим через a полутолщину плоской частицы. Будем считать, что два других пространственных измерения значительно больше и пренебрежем торцевыми эффектами. В силу симметрии далее рассматривается одна (правая) половина частицы, изображенная на рис. 1. Через z обозначим ось декартовой системы координат, направленную внутрь частицы перпендикулярно ее поверхности. Значение $z = 0$ отвечает поверхности, и $z = a$ — плоскости симметрии частицы.

Обозначим через $z = as_i$, $i = 1, 2$ текущее положение фронта внутри частицы, связанного с i -ым компонентом масла. Объемная доля транспортной зоны i -го компонента $s_i < 1$ зависит от времени t . Соответственно, внешняя транспортная зона расположена в области $as_2 \geq z \geq 0$, промежуточная зона ограничена координатами $as_1 \geq z \geq as_2$ и внутреннее ядро занимает интервал $a \geq z \geq as_1$.

В рамках подхода сужающегося ядра пространственные распределения концентраций растворенных компонент масла по глубине частицы моделируются как квазистационарные [19]. Локальное значение концентрации определяется либо материальным равновесием между фазами по соответствующему компоненту масла, либо диффузионными процессами. Выбор зависит от присутствия масляной фазы. Предполагается, что при наличии нерастворенного масла оно мгновенно восполняет раствор в транспортных каналах до равновесного состояния. Сопротивление клеточных мембран считается незначительным. Таким образом, в транспортной зоне, связанной с компонентом масла S_i , имеем

$$as_i > z > 0 : \frac{\partial J_i}{\partial z} = 0, \quad i = 1, 2. \quad (7)$$

В ядре соответственно

$$a > z > as_i : \mu_i(x_1, x_2) \equiv 0, \quad i = 1, 2. \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) дополняются граничными условиями

$$x_i|_{z \geq as_i} = \bar{x}_i^*, \quad x_i|_{z=0} = c_i, \quad (9)$$

где c_i — концентрация компонента S_i в омывающем частицу потоке, \bar{x}_i^* — концентрация насыщения раствора по компоненту S_i в условиях одновременного материального равновесия по обоим компонентам. Пара характеристик $(\bar{x}_1^*, \bar{x}_2^*)$ является решением системы уравнений

$$\mu_i(\bar{x}_1^*, \bar{x}_2^*) \equiv 0, \quad i = 1, 2. \quad (10)$$

На границах областей $z = as_i$, $i = 1, 2$ задаются стандартные условия непрерывности концентраций x_i и химических потенциалов μ_i .

Отметим, что во внутреннем ядре $a \geq z \geq as_1$, $x_i = \bar{x}_i^*$ и краевая задача (7)–(9) формулируется только в области $as_1 > z > 0$, где уравнения (7) и (8) записываются в явном виде:

$$as_1 > z > as_2 : \frac{\partial J_1}{\partial z} = 0, \quad \mu_2(x_1, x_2) = 0, \quad (11)$$

$$as_2 > z > 0 : \frac{\partial J_1}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial J_2}{\partial z} = 0. \quad (12)$$

Таким образом, необходимо решать два уравнения для определения пары химических потенциалов. В свою очередь, значения химических потенциалов позволяют определить концентрации $(x_1; x_2)$ на основе соотношений (2) и (3). Полная задача содержит четыре уравнения для определения $(x_1; x_2)$ и $(\mu_1; \mu_2)$.

В рассматриваемом случае экстракции из высокомасличного сырья возможно дополнительно упростить конститутивные соотношения, а именно, тензор B . Учитывая малость концентраций x_1 и x_2 , перейдем к пределу разбавленного раствора

$$B^{-1} \approx \begin{pmatrix} P_{01} & 0 \\ 0 & P_{02} \end{pmatrix}.$$

Подчеркнем, что при этом сохраняется общий вид тензора Γ в уравнении и его зависимость от параметра Ω . Положим также $n_i \approx n_0$, и в результате окончательно получим упрощенные выражения для массовых диффузионных потоков в уравнениях (7), (11) и (12)

$$J_i = -P_0 n_0 M_i x_i \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu_i}{RT} \right), \quad i = 1, 2.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы

Представленная модель содержит три величины, характеризующие взаимодействие компонентов раствора. Это энергии g_i , $i = 1, 2$ и параметр взаимодействия Ω . Энергии g_i задают предельную растворимость i -го компонента масла в отсутствие другого ($j \neq i$) и таким образом могут быть определены экспериментально. Рассмотрим, например, предельную ситуацию двухкомпонентной системы $\text{CO}_2 + S_1$. Она получается, если положить $x_2 = 0$. Две фазы (масло и раствор) находятся в равновесии по компоненте S_1 , если соответствующие химические потенциалы масла равны в обеих фазах. Для масляной фазы в условиях СФЭ зафиксировано значение $\mu_1 = 0$. Следовательно, соответствующий химический потенциал в уравнении также должен быть равен нулю. Рассуждая аналогично для системы $\text{CO}_2 + S_2$ при $x_1 = 0$, получим для каждой предельной мольной концентрации компонента S_i в двухкомпонентном растворе с CO_2 в равновесии с масляной фазой

$$\bar{x}_i^0 = \exp(-g_i), \quad i = 1, 2.$$

Как следует из рис. 2, именно соотношение энергий g_i отвечает за симметрию фазовой диаграммы и свойств равновесной системы относительно компонент масла. Так, при разных значениях Ω точки $(\bar{x}_1^*; \bar{x}_2^*)$ на рис. 2а лежат на прямой $x_1 = x_2$, которая является осью симметрии для соответствующих

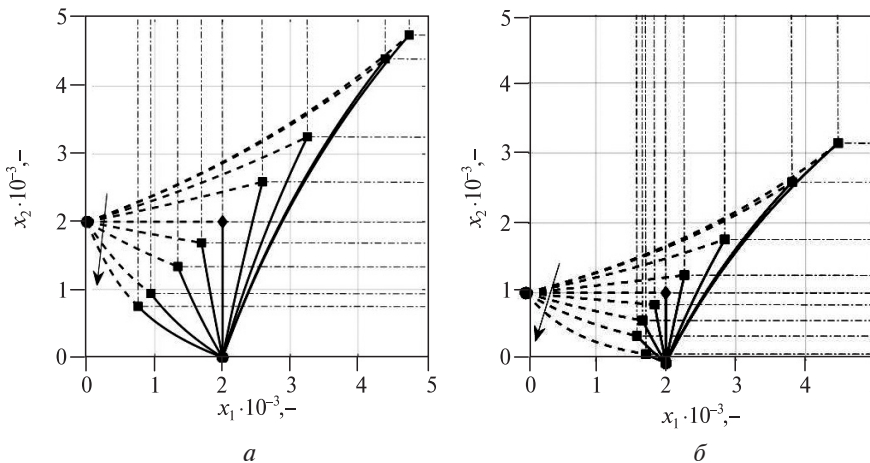


Рис. 2. Влияние параметров Ω и g_i на фазовую диаграмму трехкомпонентной системы в случаях:

a — симметричном, при $\bar{x}_1^0 = \bar{x}_2^0 = 2 \cdot 10^{-3}$ и $\Omega = \{-183, -180, -150, -100, 0, 100, 300, 800, 1300\}$; b — асимметричном при $\bar{x}_1^0 = 2 \cdot 10^{-3} \neq \bar{x}_2^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ и $\Omega = \{-257, -250, -200, -100, 0, 100, 300, 600, 1200\}$

семейств сплошных и пунктирных кривых. Как иллюстрирует рис. 2б, симметрия нарушается при $g_1 \neq g_2$.

Стрелки показывают направление роста Ω . Круглые маркеры — значения концентраций \bar{x}_1^0 и \bar{x}_2^0 . Квадратные маркеры и ромбы отмечают состав раствора $(\bar{x}_1^*; \bar{x}_2^*)$ в равновесии с двухкомпонентным маслом. Тонкие штрихпунктирные линии — граница области сосуществования раствор + двухкомпонентное масло ($S_1 + S_2$). Однофазная область раствора при разных Ω ограничена парой жирных (сплошная и пунктирная) линий. Сплошные линии показывают состав раствора в равновесии с чистым компонентом масла S_1 , пунктирные — в равновесии с компонентом S_2 . Граница, отвечающая идеальному раствору, отмечена ромбом.

Параметр Ω характеризует отклонение свойств раствора от идеального. Каждому значению Ω соответствует однофазная область раствора на фазовой диаграмме, рис. 2. Она ограничена криволинейным четырехугольником, который задается вершинами $(0; \bar{x}_2^0)$, $(0; 0)$, $(\bar{x}_1^0; 0)$ и $(\bar{x}_1^*; \bar{x}_2^*)$. Полагая $\Omega = 0$ в уравнениях (2) и (3), получим выражение для химического потенциала компонента масла в растворе в идеальном приближении

$$\frac{\mu_i^0}{RT} = g_i + \ln x_i, \quad i = 1, 2.$$

Таким образом, линии уровня $\mu_i^0(x_1, x_2) = \text{const}$ представляют собой семейство горизонтальных и вертикальных линий $x_i = \text{const}$ на плоскости $(x_1; x_2)$ [39]. Соответствующие отрезки линий уровня $\mu_i^0(x_1, x_2) = 0$, которые задают область раствора, отмечены маркером-ромбом на рис. 2. В этом случае выполняется равенство $\bar{x}_i^* = \bar{x}_i^0$. При $\Omega \neq 0$ линии уровня химического потенциала отличаются от прямых, и граница области существования однофазного раствора деформируется.

Будем различать случаи $\Omega < 0$, когда $\bar{x}_i^* > \bar{x}_i^0$, и $\Omega > 0$, когда $\bar{x}_i^* < \bar{x}_i^0$. В первом режиме отдельные компоненты масла будем называть друг для друга соразтворителем, а во втором — антирастворителем [40]. Поясним данные термины на примере изменения части границы области, отмеченной пунктирной линией. В случае идеального раствора это горизонтальный отрезок, и равновесное значение концентрации x_2 второго компонента S_2 не зависит от количества первого компонента S_1 . Кривые, расположенные выше отрезка $(0; \bar{x}_2^0)$, $(\bar{x}_1^0; \bar{x}_2^0)$, отвечают значениям $\Omega < 0$ и характеризуются положительным наклоном к оси абсцисс. С увеличением концентрации x_1 первого компонента в растворе растет равновесная концентрация x_2 , то есть компонент S_1 выступает в роли соразтворителя для второго компонента. Аналогичные рассуждения справедливы и для компонента S_2 в отношении S_1 . Это демонстрируется семейством сплошных жирных линий на рис. 2.

В случае положительных значений Ω , наоборот, пунктирные кривые характеризуются отрицательным наклоном. То есть, с ростом концентрации x_1 в растворе равновесная концентрация компонента S_2 падает, и компоненты масла в среде CO_2 играют роль антирастворителя относительно друг друга. Выводы остаются справедливыми для любых соотношений параметров g_1 и g_2 .

Отметим также, что равновесный состав раствора $(\bar{x}_1^*; \bar{x}_2^*)$ является функцией термодинамических параметров системы и определяется однозначно из решения системы уравнений (10). То же относится и к растворимости \bar{x}_i^0 отдельных компонент.

Профиль концентрации компонент масла в частице

Равновесное состояние трехкомпонентной термодинамической системы $\text{CO}_2 + \text{масло}$ ($S_1 + S_2$) однозначно задается тройкой термодинамических параметров Ω , g_1 и g_2 . В частности, фиксируются значения равновесных концентраций $(\bar{x}_1^0; \bar{x}_2^0)$ и $(\bar{x}_1^*; \bar{x}_2^*)$. Локально-равновесные распределения концентраций компонент масла в растворе в транспортных каналах по толщине частицы дополнительно определяются тремя парами параметров: c_i , s_i и P_{0i} при $i = 1, 2$.

Рассмотрим характерные особенности профилей $x_i(z)$. Зафиксируем значения Ω , g_1 и g_2 , отвечающие рис. 2, и положим $P_{01} = P_{02}$, $s_1 = 2s_2$, $c_i = 1 \cdot 10^{-6} \ll 1$. Конкретные значения коэффициентов диффузии являются предметом отдельных обсуждений.

В условиях регулярного раствора распределения $x_1(z)$ и $x_2(z)$ существенно нелинейны. При этом профиль $x_2(z)$ может быть немонотонным. Рассмотрим внутреннее ядро $a > z > as_1$ и сопряженную транспортную зону $as_1 > z > 0$. Они разделены фронтом выработки $z = as_1$ по первому компоненту S_1 масла. В ядре оба компонента масла присутствуют в нерастворенном состоянии, и устанавливается межфазное равновесие по обоим компонентам масла. Следовательно, здесь концентрация масла в растворе в транспортных каналах принимает постоянное значение $x_i(z > as_1) = \bar{x}_i^*$, определяемое из решения системы (10).

Распределения концентраций компонент раствора в транспортных каналах в зоне $as_1 > z > 0$ представлены на рис. 3. Здесь необходимо различать две подобласти: (1) $as_1 > z > as_2$ и (2) $as_2 > z > 0$. Они разделены поверхностью $z = as_2$ внешнего сужающегося ядра (по компоненту S_2). Таким образом, компонент масла S_2 в нерастворенном виде присутствует в части (1) транспортной области, связанной с компонентом S_1 , и здесь через межфазное равновесие задает постоянное значение химического потенциала $\mu_2(as_1 > z > as_2) = 0$ в растворе. В подобласти (1) нет диффузии компонента S_2 масла в силу равенства нулю градиента соответствующего химического потенциала. В то же время в этой области существует градиент потенциала (и концентрации) компонента S_1 . Следовательно, значение $x_2(as_1 > z > as_2)$ также не будет постоянным. Важно подчеркнуть, что это достигается не за счет диффузии компонента S_2 , а за счет перехода молекул S_2 между сосуществующими фазами при постоянном значении $\mu_2(as_1 > z > as_2) = 0$ в растворе (и в масле в клетках).

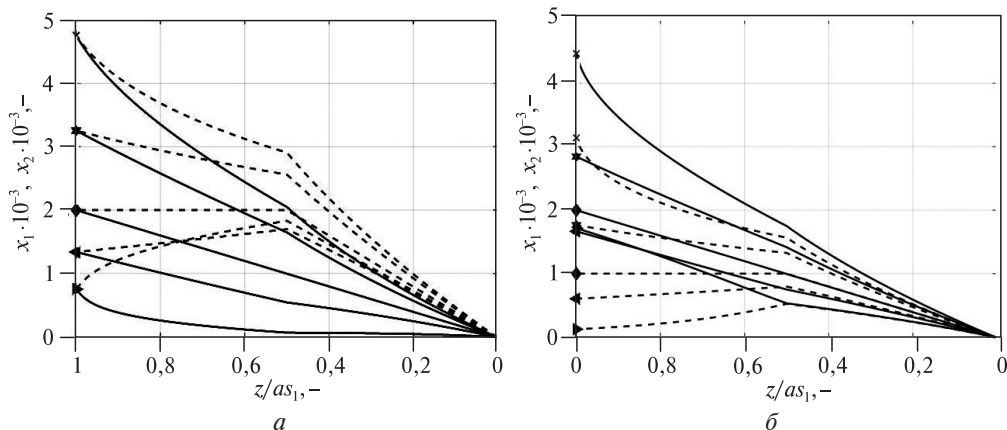


Рис. 3. Распределение концентраций x_i в частице в области $as_1 > z > 0$:
 a и b — отвечают соответственно рис. 2а и рис. 2б

Сплошные линии — концентрация x_1 , пунктирные линии — концентрация x_2 . Маркеры на рисунках отличают кривые, относящиеся к одинаковой тройке параметров Ω , g_1 и g_2 .

Характерные особенности функции $x_2(z)$ в подобласти (1) определяются режимом взаимодействия компонент масла в растворе, соразтворитель или антирастворитель. Как видно из рис. 3, концентрация первого компонента является монотонно убывающей функцией на всем интервале $as_1 > z > 0$. Однако в случае $\Omega > 0$ концентрации x_1 и x_2 отрицательно коррелированы, то есть рост одной сопровождается убыванием другой. Эта ситуация и демонстрируется на рисунке кривыми, отмеченными треугольными маркерами и отвечающими $\Omega > 0$.

Во внешней области (2) межфазное материальное равновесие не имеет места, оба компонента масла полностью растворены, и распределения концентраций x_1 и x_2 определяются только диффузионным переносом. В этой подобласти обе функции монотонно убывают соответственно градиентам химических потенциалов μ_1 и μ_2 .

Описанные особенности распределений концентраций x_1 и x_2 по толщине частицы характерны именно для неидеальных растворов. Они не могут быть смоделированы в рамках подхода идеального раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сверхкритическая флюидная экстракция растительных триглицеридов остается одним из важнейших технологических процессов, позволяющих производить ценные натуральные соединения без использования вредных для человека реактивов. Триглицериды представлены широким спектром соединений. Поэтому важной остается задача контроля и предсказания состава экстракта в ходе СФЭ.

Представленный подход помогает решить обозначенную проблему и позволяет учесть влияние отдельных компонент масла на совместную экстракцию. Рассмотрен частный случай двухкомпонентного приближения масла. На этом примере продемонстрированы основные особенности взаимодействия и диффузии компонент масла в растворе. Показано, что с изменением термодинамических параметров модели существенным образом меняется не только фазовая диаграмма трехкомпонентной системы, но и распределения концентраций по объему частиц. Это в свою очередь не может не влиять на массовые потоки с поверхности частиц. Они замыкают макроскопическую задачу многофазного конвективного транспорта в пористом зернистом слое, что окончательно позволяет рассчитывать динамику накопления масла (и его компонент) в ходе СФЭ.

Необходимо различать два режима взаимодействия компонент масла. В одном случае они выступают соразтворителями друг для друга, а в другом — антирастворителями. Термодинамически это определяется параметром взаимодействия Ω . С практической точки зрения режим и степень его влияния можно оценить по разности концентраций \bar{x}_i^0 и \bar{x}_i^* .

Дальнейшие исследования в этом направлении предполагают изучение макромасштабной динамики процесса, распределение концентраций компонент масла в порах зернистого слоя и анализ динамики накопления масла при различных термодинамических режимах [19, 41].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-71-00080. Реализация численной схемы расчета уравнений модели в виде программы для ЭВМ выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («ПРИОРИТЕТ-2030») [42].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunner G., Baumgartel H., Franck E.U., Grumbein W. Topics in physical chemistry — Gas extraction. Springer, 1994. DOI: 10.1007/978-3-662-07380-3
2. Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H. // Appl. Energy. 2010. Vol. 87. P. 1083. DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.10.006
3. Salgin U., Korkmaz H. // J. Supercrit. Fluids. 2011. Vol. 58. P. 239. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.06.002.
4. Meyer F., Jaeger P., Eggers R., Stamenic M., Milovanovic S., Zizovic I. // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2012. Vol. 56. P. 37. DOI: 10.1016/j.ccep.2012.02.003
5. Fiori L. // J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 50. P. 218. DOI: 10.1016/j.supflu.2009.06.011
6. Salgin U., Döker O., Calimli A. // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38. P. 326. DOI: 10.1016/j.supflu.2005.11.015
7. Özkal S.G., Yener M.E., Bayindirli L. // J. Supercrit. Fluids. 2005. Vol. 35. P. 119. DOI: 10.1016/j.supflu.2004.12.011
8. Bootello M.A., Garcés R., Martínez-Force E., Salas J.J. // JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc. 2011. Vol. 88. P. 1511. DOI: 10.1007/S11746-011-1827-7
9. Sovová H. // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2022. Vol. 124. P. 2000392. DOI: 10.1002/EJLT.202000392
10. Воробей А.М., Зуев Я.И., Гавриков А.В., Паренаго О.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. С. 14. DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.4.002
11. del Valle J.M., de la Fuente J.C., Uquiche E. // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 67. P. 60. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.02.004
12. del Valle J.M., Aguilera J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. Vol. 27. P. 1551. DOI: 10.1021/ie00080a036
13. Sovová H., Sajfírtová M., Stateva R.P. // J. Supercrit. Fluids. 2017. Vol. 120. P. 102. DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2016.10.008
14. Sovová H., Stateva R.P. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54. P. 4861. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00741
15. Goto M., Roy B.C., Kodama A., Hirose T. // J. Chem. Eng. Japan. 1998. Vol. 31. P. 171. DOI: 10.1252/JCEJ.31.171
16. del Valle J.M., Urrego F.A. // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 66. P. 157. DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2011.10.006
17. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Prentice Hall PTR, 1999.
18. Халиуллина А.С., Хазиев Р.Ш., Саламатин А.А. // Журн. Аналит. Химии. 2017. Т. 7. С. 681.
19. Саламатин А.А., Егоров А.Г., Халиуллина А.С. // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. С. 615. DOI: 10.31857/S0040357122050207
20. Алиев А.М., Раджабов Г.К. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. № 2. С. 64. DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.2.005
21. Salamatin A.A., Khaliullina A.S., Khaziev R.S. // Ind. Crops Prod. 2020. Vol. 143. P. 111909. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111909
22. Egorov A.G., Salamatin A.A. // Chem. Eng. Technol. 2015. Vol. 38. P. 1203. DOI: 10.1002/ceat.201400627
23. Salamatin A.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59. P. 18126. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03329.
24. Goto M., Roy B.C., Hirose T. // J. Supercrit. Fluids. 1996. Vol. 9. P. 128. DOI: 10.1016/S0896-8446(96)90009-1

25. Tezel A., Hortaçsu A., Hortaçsu Ö. // J. Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 19. P. 3. DOI: 10.1016/S0896-8446(00)00079-6
26. Teberikler L., Koseoglu S.S., Akgerman A. // J. Food Lipids. 2003. Vol. 10. P. 203. DOI: 10.1111/j.1745-4522.2003.tb00016.x
27. Salamatın A.A. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. Vol. 158. P. 012081. DOI: 10.1088/1757-899X/158/1/012081
28. Salamatın A.A. // Chem. Eng. Technol. 2017. Vol. 40. P. 829. DOI: 10.1002/ceat.201600599.
29. Саламатин А.А., Халиуллина А.С. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 15. № 2. С. 92. DOI: 10.34984/SCFTP.2021.16.2.011
30. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 3. С. 39.
31. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 2. С. 20.
32. Егоров А.Г., Саламатин А.А. // Известия ВУЗов. Математика. 2015. Т. 59. С. 59.
33. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. Пер. с англ. М.: Мир, 1974.
34. Кубо Р. Термодинамика. Пер. с англ., М.: Мир, 1970.
35. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Мазанов С.В., Накипов Р.Р., Хабриев И.Ш., Ахметзянов Т.Р., Хайрутдинов В.Ф., Аетов А.У., Усманов Р.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. № 4. С. 3. DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.4.001
36. Krishna R., Wesselingh J.A. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, 1997. DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00458-7
37. Leonardi E., Angeli C. // J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 114. P. 151. DOI: 10.1021/jp900760c
38. Ma Y., Zhang F., Deckman H.W., Koros W.J., Lively R.P. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59. P. 5412. DOI: 10.1021/ACS.IECR.9B05199
39. Хабриев И.Ш., Гильмутдинов И.М., Яруллин Л.Ю., Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. № 3. С. 78. DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.3.008
40. Гумеров Ф.М., Лунин В.В., Хайрутдинов В.Ф. Метод сверхкритического флюидного антирастворителя. Некоторые приложения: Монография. Изд-во Академии наук РТ, Казань, 2018.
41. Саламатин А.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 4. С. 41.
42. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ // А.с. № 2023660515, 22.05.2023. https://github.com/ArturSalamatın/MC_SC

MODEL OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF VEGETABLE OIL IN TWO-COMPONENT APPROXIMATION

A.A. Salamatın — IME — Subdivision of FIC KazanSC of RAS, Kazan Federal University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-1099-4016. E-mail: arthur.salamatın2@gmail.com (*for correspondence*).

A.S. Khaliullina — Kazan Federal University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-9914-5554. E-mail: anela_90@mail.ru

M.V. Kalinina — Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. ORCID: 0009-0006-8005-312X. E-mail: esp_mvkalinina@mail.ru

The paper presents a model of supercritical fluid extraction of plant triglycerides from seeds of high-oil raw material. Oil is considered in a two-component approximation. A three-component solution with CO₂ is described within the framework of the theory of regular solutions. The sign of the interaction energy of the molecules of the oil components makes it possible to distinguish between two thermodynamic equilibrium modes. Mass

transfer through the transport channels of an individual particle is described within the framework of the shrinking core model. Constitutive relations between diffusion fluxes and gradients of chemical potentials are formulated within the framework of the Maxwell—Stefan approach. Each component of the oil has its own front and a pair of shrinking core/transport zone. It is shown that the concentration profiles of the oil components are determined not only by diffusion processes, as is typical in the framework of the one-component approximation, but also by the material two-phase equilibrium of individual components.

Key words: supercritical fluid extraction; shrinking core model; multicomponent extract; Maxwell—Stefan approach.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Russian Scientific Foundation through the grant No 22-71-00080.

REFERENCES

1. Brunner G., Baumgartel H., Franck E.U., Grumbein W. Topics in physical chemistry - Gas extraction. Springer, 1994. DOI: 10.1007/978-3-662-07380-3
2. Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H. // Appl. Energy. 2010. Vol. 87. P. 1083. DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.10.006
3. Salgin U., Korkmaz H. // J. Supercrit. Fluids. 2011. Vol. 58. P. 239. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.06.002
4. Meyer F., Jaeger P., Eggers R., Stamenic M., Milovanovic S., Zizovic I. // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2012. Vol. 56. P. 37. DOI: 10.1016/j.cep.2012.02.003
5. Fiori L. // J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 50. P. 218. DOI: 10.1016/j.supflu.2009.06.011.
6. Salgin U., Doker O., Calimli A. // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38. P. 326. DOI: 10.1016/j.supflu.2005.11.015
7. Özkal S.G., Yener M.E., Bayindirli L. // J. Supercrit. Fluids. 2005. Vol. 35. P. 119. DOI: 10.1016/j.supflu.2004.12.011
8. Bootello M.A., Garcés R., Martínez-Force E., Salas J.J. // JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc. 2011. Vol. 88. P. 1511. DOI: 10.1007/S11746-011-1827-7
9. Sovová H. // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2022. Vol. 124. P. 2000392. DOI: 10.1002/EJLT.202000392
10. Vorobei A.M., Zuev Y.I., Gavrikov A.V., Parenago O.O. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 17. P. 14. DOI: 10.1134/S1990793123070126
11. del Valle J.M., de la Fuente J.C., Uquiche E. // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 67. P. 60. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.02.004
12. del Valle J.M., Aguilera J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. Vol. 27. P. 1551. DOI: 10.1021/ie00080a036
13. Sovová H., Sajfrtová M., Stateva R.P. // J. Supercrit. Fluids. 2017. Vol. 120. P. 102. DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2016.10.008. (in Russ.)
14. Sovová H., Stateva R.P. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54. P. 4861. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00741
15. Goto M., Roy B.C., Kodama A., Hirose T. // J. Chem. Eng. Japan. 1998. Vol. 31. P. 171. DOI: 10.1252/JCEJ.31.171
16. del Valle J.M., Urrego F.A. // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 66. P. 157. DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2011.10.006
17. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Prentice Hall PTR, 1999.
18. Khaliullina A.S., Khaziev R.S., Salamatina A.A. // J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. P. 810. DOI: 10.1134/S1061934817070073

19. *Salamatin A.A., Egorov A.G., Haliullina A.S.* // Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii. 2022. T. 56. S. 615. DOI: 10.1134/S0040579522050384
 20. *Aliiev A.M., Radzhabov G.K.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. P. 1402. DOI: 10.1134/S1990793122080036
 21. *Salamatin A.A., Khaliullina A.S., Khaziev R.S.* // Ind. Crops Prod. 2020. V. 143. P. 111909. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111909
 22. *Egorov A.G., Salamatin A.A.* // Chem. Eng. Technol. 2015. V. 38. P. 1203. DOI: 10.1002/ceat.201400627
 23. *Salamatin A.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59. P. 18126. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03329.
 24. *Goto M., Roy B.C., Hirose T.* // J. Supercrit. Fluids. 1996. Vol. 9. P. 128. DOI: 10.1016/S0896-8446(96)90009-1
 25. *Tezel A., Hortaçsu A., Hortaçsu Ö.* // J. Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 19. P. 3. DOI: 10.1016/S0896-8446(00)00079-6
 26. *Teberikler L., Koseoglu S.S., Akgerman A.* // J. Food Lipids. 2003. V. 10. P. 203. DOI: 10.1111/j.1745-4522.2003.tb00016.x
 27. *Salamatin A.A.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. Vol. 158. P. 012081. DOI: 10.1088/1757-899X/158/1/012081
 28. *Salamatin A.A.* // Chem. Eng. Technol. 2017. Vol. 40. P. 829. DOI: 10.1002/ceat.201600599
 29. *Salamatin A.A., Khaliullina A.S.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1320. DOI: 10.1134/S1990793121080170
 30. *Maksudov R.N., Egorov A.G., Mazo A.B.* // Sverhkriticheskie Fluidy: Teoriya i Praktika. 2008. V. 3. P. 39 (in Russ.).
 31. *Maksudov R.N., Egorov A.G., Mazo A.B.* // Sverhkriticheskie Fluidy: Teoriya i Praktika 2008. V. 2. P. 20 (in Russ.).
 32. *Egorov A.G., Salamatin A.A.* // Izvestiya VUZov. Matematika. 2015. T. 59. S. 48. DOI: 10.3103/S1066369X15020073
 33. *Gyarmati I.* Non-Equilibrium Thermodynamics. Field Theory and Variational Principles. Springer Berlin, Heidelberg, 1970. DOI: 10.1007/978-3-642-51067-0
 34. *Kubo R.* Thermodynamics: An Advanced Course with Problems and Solutions. North Holland Publishing Co., 1968.
 35. *Gumerov F.M., Zariipov Z.I., Mazanov S.V., Nakipov R.R., Khabriev I.Sh., Akhmetzyanov T.R., Khairutdinov V.F., Aetov A.U., Usmanov R.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 17. P. 60.
 36. *Krishna R., Wesselingh J.A.* The Maxwell—Stefan approach to mass transfer, 1997. DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00458-7
 37. *Leonardi E., Angeli C.* // J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 114. P. 151. DOI: 10.1021/jp900760c.
 38. *Ma Y., Zhang F., Deckman H.W., Koros W.J., Lively R.P.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. P. 5412. DOI: 10.1021/ACS.IECR.9B05199
 39. *Khabriev I.Sh., Gilmudinov I.M., Yarullin L.Y., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 17. P.1447.
 40. *Gumerov F.M., Lunin V.V., Khairutdinov V.F.* Metod sverhkriticheskogo fluidnogo antirastvoritelya. Nekotorye prilogeniya: Monographiya. Izd-vo Akademii nauk RT, Kazan, 2018.
 41. *Salamatin A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 11. P. 1180. DOI: 10.1134/S1990793117070156.
 42. Svidetelstvo o gosudarstvennoi registracii programmy dlya EVM /A.s. № 2023660515. 22.05.2023. https://github.com/ArturSalamatin/MC_SC
-
-