

УДК 66.011

ХАРАКТЕРНЫЕ МАСШТАБЫ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

© 2022 г. А. А. Саламатин^{a, b, *, **}, А. Г. Егоров^a, А. С. Халиуллина^b

^aИнститут механики и машиностроения, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

*e-mail: arthur.salamatin2@gmail.com

**e-mail: salamatin@imm.knc.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 14.04.2022 г.

Принята к публикации 18.05.2022 г.

В работе представлена новая модель сверхкритической флюидной экстракции масла из растительного сырья. Подробно учитывается внутренняя клеточная структура сырья, локализация масла в клетках и его диффузия по транспортным каналам. Сырье характеризуется двумя коэффициентами: диффузии по транспортным каналам и массоотдачи через клеточную мембрану. Получено аналитическое решение задачи для сырья с высокими начальными запасами масла. Исследованы основные режимы экстракции, предсказываемые в рамках модели. Показано, что описанные в литературе схематизации сжимающегося ядра и целых и разрушенных клеток являются предельными для новой модели. Таким образом, предложенный подход к описанию экстракции обобщает классические схематизации и описывает сырье с промежуточными свойствами.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, обобщенная модель, асимптотическое разложение, критерии подобия, модель сжимающегося ядра, диффузия

DOI: 10.31857/S0040357122050207

ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) – современный технологический процесс, предлагаемый для извлечения ценных фракций масла из растительного сырья [1, 2]. В качестве сырья используются измельченные части растений (семена, листья, стебли), которые засыпают в аппарат–экстрактор [3, 4]. Из ансамбля частиц формируется стационарная пористая среда (зернистый слой) [5]. Процесс экстракции реализуется посредством прокачки растворителя (флюида) через пористый слой при заданном расходе [6, 7]. Во время экстракции запасенное масло растворяется во флюиде, диффундирует к поверхности частиц молотого сырья и выносится экстрагентом к выходному сечению аппарата, где флюид отделяют от экстракта [8, 9].

В качестве растворителя выступает, как правило, диоксид углерода (CO₂), находящийся в сверхкритическом состоянии. Оно реализуется за счет соответствующим образом регулируемого давления и температуры в системе, которые поддерживаются выше 7.38 МПа и 304.13 К (для CO₂). В этих условиях наблюдается сильное увеличение растворяющей способности экстрагента. Проникающая способность также остается высокой,

сравнимой с таковой для газов в обычных условиях [10].

Технология СФЭ заметно превосходит традиционные способы экстракции по качеству получаемого продукта, в большей степени соответствует современным экологическим стандартам и оказывается более экономичной [1]. Это вызывает повышенный интерес к математическому моделированию процессов СФЭ из зернистого слоя измельченного растительного сырья.

Одним из основных вопросов при моделировании экстракции остается выбор адекватной схематизации процессов растворения и диффузии в масштабах индивидуальной (пробной) частицы растительного сырья. Соответствующая модель формализует представление о его внутренних свойствах и выражает законы межфазного массообмена между зернистым слоем и фильтрующимся потоком растворителя.

Часто предполагается, что частица имеет сферическую форму, и процесс массопереноса является сферически симметричным. Внутренняя клеточная структура сырья [11] схематично изображена на рис. 1. Известно, что извлекаемое масло (цифра 4 на рис. 1) запасено в клетках [12], которые окружены плазмалеммой (клеточной мем-

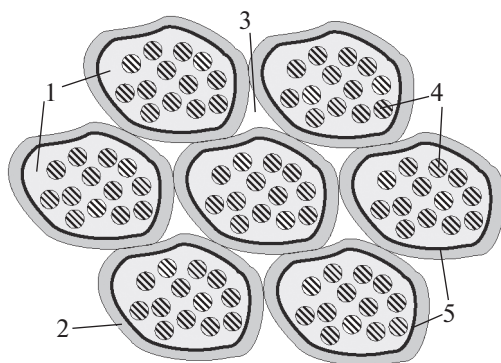


Рис. 1. Схема клеточного строения растительного сырья. 1 – насыщенный раствор масла в сверхкритическом CO_2 , проникшем в клетку; 2 – клеточная стенка; 3 – межклеточное пространство; 4 – масляные капли, окруженные насыщенным раствором; 5 – клеточная мембрана.

браной), (5). Из клеток растворенное масло попадает в окружающие их клеточные стенки (2) и межклеточное пространство (3). Совокупность клеточных стенок и межклеточного пространства называется апопластной транспортной системой (апопласт). Сами клетки объединены в симпластную систему (симпласт), которая занимает ~90% объема сырья. Апопласт является основной транспортной системой в условиях СФЭ. Естественно, что и клеточные мембраны, и клеточные стенки оказывают сопротивление транспорту извлекаемых соединений в масштабах сырья.

В литературе предложено множество различных подходов [13–18] к описанию диффузионных процессов в отдельной частице. Наиболее употребительными являются схематизации сжимающегося ядра (SC) [19–21] и целых и разрушенных клеток (VIC) [22, 23]. Их апробация проводится в работах [8, 24–29] и [29–34] соответственно.

Модель SC основана на том, что проницаемость клеточных мембран значительно превосходит проводимость транспортных каналов. В модели VIC, наоборот, считается, что высока проводимость транспортных каналов при низкой проницаемости плазмалеммы. Таким образом, несмотря на свою высокую практическую значимость, (предельные) модели в значительной степени идеализируют внутренние свойства сырья и не позволяют проанализировать промежуточные режимы массопереноса в отдельной частице.

В данной работе изучаются процессы экстракции из так называемого “высокомасличного” сырья. Для него начальные запасы извлекаемых соединений существенно превосходят растворяющую способность экстрагента. Таким образом, на начальном этапе экстракции в клетках наблюдается двухфазное распределение масла. Одна фаза (цифра 4 на рис. 1) определяется маслом, которое

изначально запасено в клетках. Далее флюид, проникая в клетку, образует отдельную фазу раствора (1) и насыщается до предельной концентрации θ_* . Она определяется термодинамически равновесным сосуществованием двух фаз и существенно зависит от температуры и давления в системе [35]. Движущей силой экстракции является градиент концентрации масла в растворе, по которому с течением времени оно диффундирует из частицы. При этом уровень концентрации раствора восполняется переходом масла из начальной фазы в CO_2 . По такому механизму постепенно истощаются извлекаемые соединения в сырье. Естественно, что и CO_2 растворяется в фазе масла [36]. Однако рассмотрение этих эффектов остается вне предлагаемого исследования.

В настоящей работе представлена новая модель СФЭ в масштабах индивидуальной частицы, обобщающая известные предельные подходы SC и VIC. В первой части статьи представлены балансовые соотношения модели. Далее, на основе методов теории подобия и анализа размерностей определены границы применимости предельных моделей, получено аналитическое решение задачи для представляющего практический интерес класса высокомасличного сырья.

МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА В МАСШТАБАХ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ

Характеристики транспортных систем

Совокупность двух систем (апопласт и симпласт) рассматривается в рамках концепции (двух) “взаимопроникающих и взаимодействующих континуумов” [37–39]. Системы обмениваются целевыми соединениями через разграничивающую их клеточную мембрану – плазмалемму (см. рис. 1). Соответствующий приведенный коэффициент массоотдачи обозначим через β_c . Он выражает количество масла, проникающего через единицу поверхности мембраны клетки в единицу времени при единичной разности концентраций вещества в клетке и в окружающем ее апопласте, и отнесен к радиусу клетки. Будем считать, что массоперенос масла по межклеточным транспортным каналам (по апопласту) осуществляется по закону Фика с соответствующим эффективным коэффициентом диффузии D_a . Эффекты сорбции [16, 19, 40] для масляных культур несущественны и далее не рассматриваются.

Экстрагируемые целевые соединения – масло – рассматриваются в однокомпонентном приближении. Для обозначения характеристик апопластной системы будем использовать индекс a , а для симпластной – индекс s . По предположению, движущей силой массопереноса в апопластной транспортной системе является градиент концен-

трации θ_a . Последняя есть масса целевых веществ в единице объема транспортной системы. В то же время в симпласте масло содержится в двух фазах: в виде раствора в экстрагенте, проникшем в клетку, и нерастворенных “капель”. Концентрацию раствора (плотность растворенных в его объеме целевых веществ) обозначим через θ_s . Полную массу текущих запасов масла в клетке, распределенную по обеим фазам и отнесенную к объему всей клетки, обозначим через x_s с начальным значением x_s^0 .

Объемную долю апопластной системы обозначим через ε . Исходя из толщины растительной стенки, ~ 1 мкм, объемную долю можно оценить как $\varepsilon \sim 0.1$ (при характерном радиусе клетки > 10 мкм).

Термодинамическое равновесие фаз в клетке

Принята следующая схема растворения масла в клетке. Изначально в клетке сосуществуют две фазы, находящиеся в термодинамическом равновесии. Это фаза раствора масла в CO_2 , проникшем в клетку, и фаза нерастворенного масла. Диффузия масла из клетки через клеточную мембрану сопровождается мгновенным восполнением масла в растворе до насыщения посредством непрерывного перехода нерастворенного масла в фазу раствора. В результате на начальном этапе экстракции в клетке значение θ_s равно предельной концентрации насыщения, которую обозначим через θ_* . На этих временах раствор находится в термодинамическом равновесии с нерастворенным маслом в клетке. После полного истощения фазы масла в клетке остается только его раствор в CO_2 при текущей концентрации $\theta_s < \theta_*$.

С учетом предположения о локальном термодинамическом равновесии в клетке выражение для концентрации θ_s в симпластной системе примет следующий вид

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

Выполнение условия $\theta_* = x_s$ определяет момент полного истощения масляных капель в клетке. Позднее в ней содержится только раствор при концентрации $\theta_s = x_s < 1$.

Уравнения баланса массы в частице

В принятых обозначениях общее изменение количества масла в единице объема частицы за счет его диффузии по апопласту запишется следующим образом

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial x_s}{\partial t} = \frac{D_a}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \theta_a}{\partial r} \right), \quad (2)$$

где r – радиальная координата, отсчитываемая от центра сферически симметричной частицы. Здесь также учтена малость ε и слагаемого $\varepsilon \partial \theta_a / \partial t$. То есть неявно предполагается, что $\varepsilon \ll 1$ и $\theta_a \leq \theta_* \ll x_s^0$. Массоперенос по апопласту рассматривается, таким образом, в квазистационарном приближении. Отток масла из клетки в транспортную систему через плазмалемму описывается следующим балансовым соотношением

$$\frac{\partial x_s}{\partial t} = -3\beta_c (\theta_s - \theta_a). \quad (3)$$

Для замыкания уравнений (1)–(3) баланса массы в индивидуальной частице и определения трех искоемых величин, x_s , θ_s и θ_a , необходимо задать начальные и граничные условия.

Вначале экстракции сырье выдерживается при заданных давлении и температуре до наступления термодинамического равновесия. Поэтому к началу экстракции концентрация масла в апопласте равна θ_* . С учетом закона сохранения массы это приводит к некоторому снижению плотности x_s масла к моменту $t = 0$. В то же время емкость апопласта, определяемая величиной $\varepsilon \theta_*$, достаточно мала по сравнению с исходной плотностью масла x_s^0 в клетках, и этим изменением часто пренебрегают [8]. Начальное значение x_s запишется следующим образом

$$x_s|_{t=0} = x_s^0. \quad (4)$$

Тогда совместимые с уравнениями модели начальные значения θ_a и θ_s

$$\theta_a|_{t=0} = \theta_*, \quad \theta_s|_{t=0} = \theta_*. \quad (5)$$

Одно граничное условие для концентрации θ_a в каналах апопласта определим из условия сферической симметрии, при $r = 0$. На поверхности частицы при $r = a$ зададим граничное условие первого рода, пренебрегая диффузионным сопротивлением пограничного слоя вокруг частицы [41]. Окончательно,

$$\left(r \frac{\partial \theta_a}{\partial r} \right) \Big|_{r=0} = 0, \quad \theta_a|_{r=a} = C(t) \theta_*. \quad (6)$$

Здесь $C(t)$ – нормированная на θ_* концентрация омывающего частицу раствора.

Макроскопический поток массы с единицы поверхности частицы за единицу времени при его переходе из частицы в поровое пространство аппарата определяется следующей формулой

$$J = -D_a \left(\frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \Big|_{r=a}. \quad (7)$$

Начально-краевая задача (1)–(7) является обобщенной диффузионной моделью исследуемого процесса в масштабах индивидуальной

пробной частицы. Она учитывает сложную внутреннюю структуру частиц, обусловленную ее клеточным строением и наличием мембран. Таким образом, модель обобщает известные подходы к теоретическому описанию процессов СФЭ на микроуровне. Далее представлен ее качественный анализ на основе методов теории подобия.

ХАРАКТЕРНЫЕ МАСШТАБЫ. БЕЗРАЗМЕРНАЯ ФОРМУЛИРОВКА

Характерные масштабы

Рассмотрим пробную сферическую частицу радиуса a . Характерное время t_{sc}^c ее истощения определяется действующими последовательно диффузионным сопротивлением клеточной мембраны (плазмалеммы) и транспортных каналов (апопласта) и равно

$$t_{sc}^c = \frac{x_s^0}{\theta_*} \left(\frac{1}{3\beta_c} + \frac{a^2}{6D_a} \right). \quad (8)$$

Формула (8) следует из анализа упрощенных моделей SC [24, 42] и VIC [22] и подтверждается представленными далее численными расчетами.

Физические параметры задачи x_s^0 и θ_* являются масштабами для текущих запасов масла x_s и концентраций θ_s и θ_a соответственно, радиус a частицы – характерный масштаб радиальной координаты r .

Нормируем далее эти функции и координату на соответствующие характерные значения, сохранив за их безразмерными аналогами прежние обозначения. Определим нормированное время $\tau_c = t/t_{sc}^c$ частиц радиуса a . Получим эквивалентную систему уравнений баланса массы в частице в безразмерном виде

$$\Delta\theta_a = 6M(\theta_a - \theta_s), \quad (9)$$

$$\frac{6M}{1+M} \frac{\partial x_s}{\partial \tau_c} = \Delta\theta_a, \quad (10)$$

$$\theta_s = \min(1, x_s/\Theta). \quad (11)$$

Соответственно, условия (4)–(6) примут безразмерный вид

$$\left(r \frac{\partial \theta_a}{\partial r} \right) \Big|_{r=0} = 0, \quad \theta_a|_{r=a} = C(t), \quad x_s|_{t=0} = 1, \quad (12)$$

$$\theta_a|_{t=0} = 1, \quad \theta_s|_{t=0} = 1.$$

Модель (9)–(12) содержит два критерия подобия

$$\Theta = \frac{\theta_*}{x_s^0}, \quad M = \frac{a^2 \beta_c}{2D_a}.$$

На основе комплекса Θ , характеризующего начальные запасы масла, проводится классифика-

ция сырья. Так как обычно $\Theta \leq 1$, то сырье можно разделить на масличное (маслосодержащее) с характерными значениями $\Theta \ll 1$ и немасличное, $\Theta \approx 1$.

Параметр 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, $M \rightarrow 0$, через режим умеренных значений $M \sim 1$ к другому пределу, $M \rightarrow \infty$. Здесь важно отметить, что кроме диффузионных характеристик сырья (β_c и D_a) реализующийся в частице режим массопереноса определяется и ее размером a [5]. Следовательно, уже в лабораторных условиях в полидисперсном зернистом слое при типичном разбросе значений $50 \text{ мкм} < a < 1000 \text{ мкм}$ соответствующие значения $M(a)$ изменяются на два порядка, и в аппарате может одновременно реализовываться целый спектр различных режимов.

Общая микромасштабная картина экстракции

На рис. 2 демонстрируется общая микромасштабная картина экстракции. Здесь представлены текущие распределения $x_s(r)$ запасов масла в частице, соответствующие умеренным значениям критериев $M = 1$, $\Theta = 0.25$, в разные моменты времени $0 \leq \tau_c \leq 1.1$ (с постоянным шагом 0.1) при $C \equiv 0$. Вообще, можно выделить три микромасштабных этапа экстракции. В течение первого, $0 \leq \tau_c \leq \tau_1$, по всему объему частицы масло существует в двух фазах, и, как следует из уравнения (11), $x_s > \Theta$ (пунктирные линии). Приповерхностные клетки 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, $x_s(\tau_1, 1) = \Theta$.

Второй этап, $\tau_1 \leq \tau_c \leq \tau_2$, характеризуется развитием транспортной зоны, ее расширением от поверхности вглубь частицы (сплошные линии). На это указывает горизонтальная стрелка. Маркеры на рис. 2 отмечают положение границы раздела $r = R(\tau_c)$ (фронта истощения) в частице на этом этапе. Фронт разделяет внутреннее маслосодержащее ядро, $0 \leq r \leq R$, где $x_s > \Theta$, и внешнюю транспортную зону, $R \leq r \leq 1$, где $x_s < \Theta$, и существует только растворенное масло. Положение фронта во времени определяется соотношением $x_s(\tau_c, R) = \Theta$, выражающим непрерывность текущих запасов масла при переходе из одной зоны в другую.

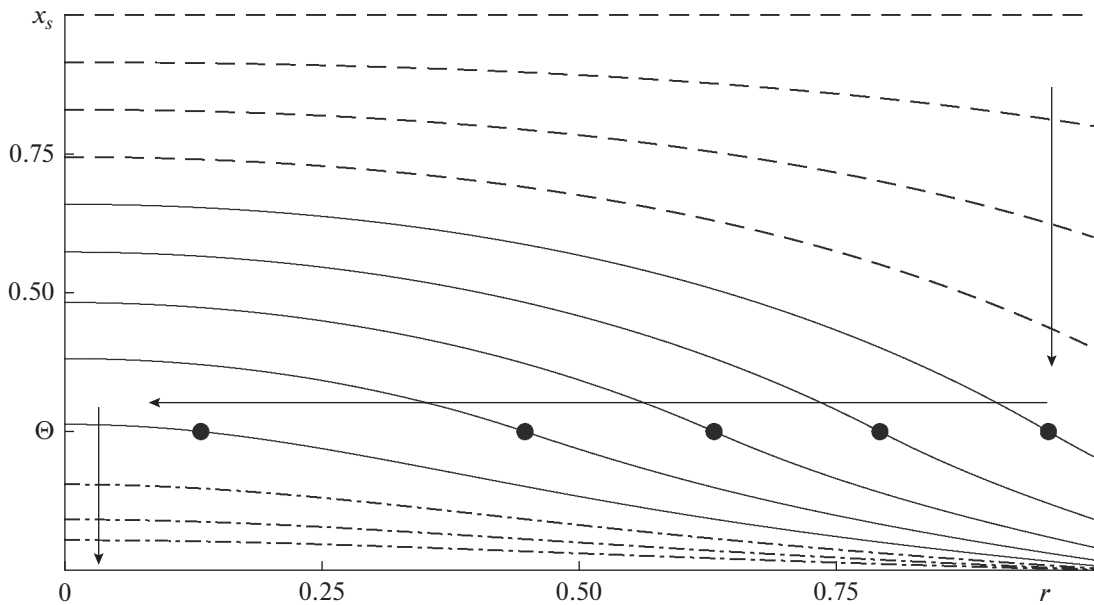


Рис. 2. Зависимость $x_s(r)$ в разные моменты времени при $M = 1$, $\Theta = 0.25$ и $C \equiv 0$. Пунктирные линии – начальный этап экстракции, $\tau < \tau_1$, сплошные линии – второй этап экстракции, $\tau_1 < \tau < \tau_2$, штрих-пунктирные линии – завершающий этап экстракции, $\tau_2 < \tau$. Маркеры указывают положение фронта $R(\tau_c)$ на втором этапе. Стрелки указывают увеличение времени на интервале $0 \leq \tau_c \leq 1.1$ с постоянным шагом 0.1.

В момент τ_2 , когда фронт достигает центра частицы, $x_s(\tau_2, 0) = \Theta$, начинается третий этап. В течение этого времени, $\tau_c > \tau_2$, в частице существует только растворенное масло (штрихпунктирные линии). При малых Θ маслом, оставшимся в частице после второго этапа, традиционно пренебрегают, третий этап не рассматривается, и момент τ_2 является временем полного истощения частицы высокомасличного сырья.

На этапе формирования зоны истощения, $\tau_c \leq \tau_1$, и после достижения фронтом центра частицы, $\tau_c > \tau_2$, зависимость $R(\tau_c)$ естественно дополнить непрерывным образом соответственно единицей и нулем. Получающаяся таким образом зависимость построена численно и при малых Θ изображена на рис. 3. Этот предел интересен тем, что для главного члена асимптотического разложения по $\Theta \rightarrow 0$ все основные микромасштабные характеристики процесса выражаются через функцию $R(\tau_c)$ и разность $1 - C$.

Существенное влияние на решение микромасштабной задачи (9)–(12) оказывает критерий подобия M . Так, предел малых M отвечает равномерной выработке клеток по всему объему частицы и малой продолжительности $\tau_2 - \tau_1$ второго этапа экстракции. Иная картина свойственна другой предельной ситуации, $M \rightarrow \infty$. В этом случае зона выработки формируется практически мгновенно, $\tau_1 \rightarrow 0$, и в малой окрестности фронта истощения, $r = R$, функция x_s резко изменяется

от своего максимального значения, единицы, до величины порядка $O(\Theta)$. Соответствующие рассуждения демонстрируются графиками на рис. 4, где изображена зависимость $x_s(r)$ при $\tau_c = 0.5$, $\Theta = 0.02$, $C \equiv 0$ и различных M .

В следующем пункте приводятся аналитические результаты асимптотического анализа сформулированной общей модели диффузионного транспорта в частице. Исследование проводится для маслячного сырья, что соответствует пределу $\Theta \rightarrow 0$.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Концентрация растворенного масла в апопласте

Построим аналитическое решение задачи (9)–(12) на двух основных этапах экстракции масло-содержащей частицы. При $\tau_c < \tau$ текущие запасы $x_s > \Theta$, и $\theta_s \equiv 1$. Интегрируя уравнение (9) в сферических координатах, имеем

$$\theta_a = 1 - (1 - C) \frac{\text{sh}(\sqrt{6Mr})}{\text{sh}(\sqrt{6M})r}, \quad \tau_c < \tau, \quad 0 < r < 1. \quad (13)$$

Подстановкой (13) в уравнение баланса (10) с последующим интегрированием по времени получим аналитическое представление x_s на первом этапе

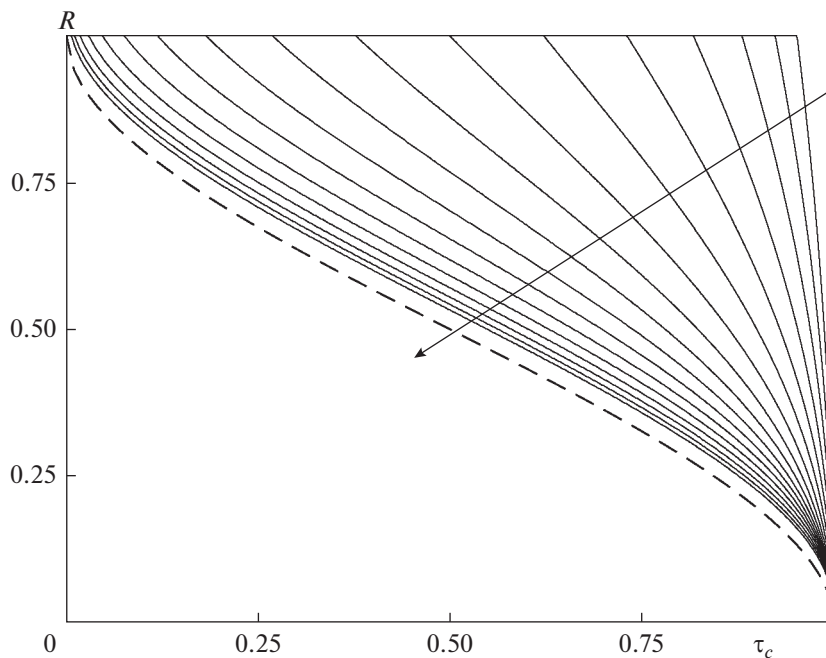


Рис. 3. Зависимость $R(\tau_c)$ при различных M . Сплошные линии – численное решение задачи при $\Theta = 10^{-3}$, пунктирная линия – решение предельного уравнения (26). Стрелка показывает направление роста $\ln M$ с постоянным шагом 0.5 на интервале $[-3; 5]$.

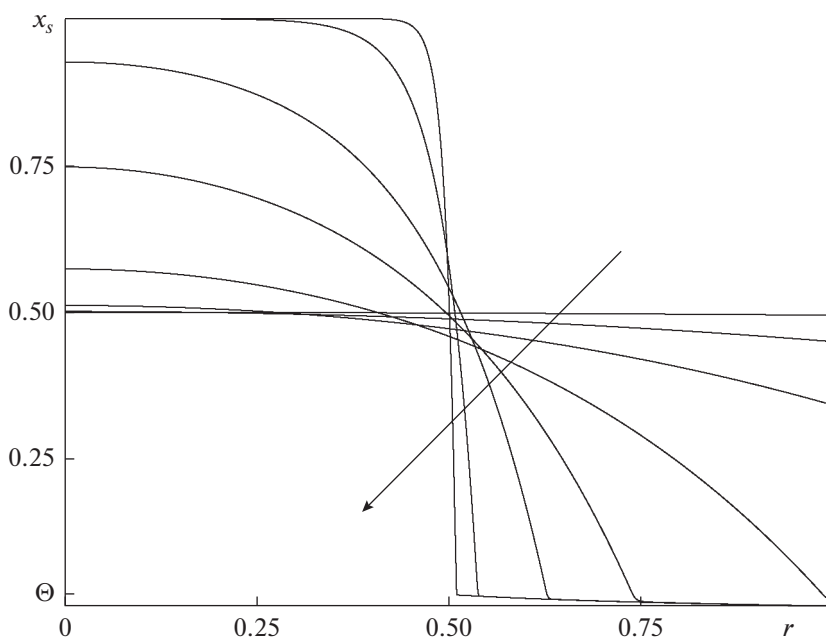


Рис. 4. Запасы масла x_s в клетках частицы при $\tau_c = 0.5$, $\Theta = 0.02$, $C \equiv 0$ и различных M . Стрелка указывает направление роста $\lg M = \{-2, -1, -0.5, 0, 0.5, 1, 2, 3\}$.

$$x_s = 1 - (1 + M)(\tau_c - y) \frac{\text{sh}(\sqrt{6Mr})}{\text{sh}(\sqrt{6M})r}, \quad (14)$$

$\tau_c < \tau_1, \quad 0 < r < 1,$

$$y(\tau_c) = \int_0^{\tau_c} C d\tau_c. \quad (15)$$

где

Физический смысл функции (15) подробно раскрывается в работах [24, 42]. Для индивидуальной

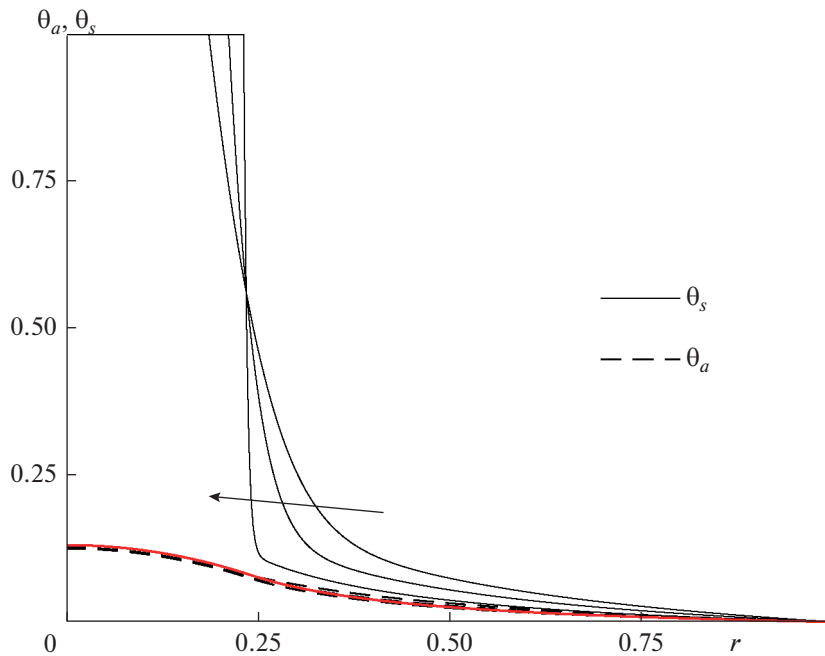


Рис. 5. Концентрации растворов в апопласте θ_a и симпласте θ_s при $\Theta = \{0.001, 0.01, 0.02\}$, $M = 1$, $C \equiv 0$ и $\tau = 0.98$. Соответствующее значение $R = 0.2413$. Стрелка указывает направление убывания Θ . Красная линия – асимптотическое выражение для θ_a , уравнения (17) и (18).

частицы, находящейся в зернистом слое на удалении z от входного сечения, эта функция показывает нормированное количество масла, экстрагированное из части зернистого слоя в интервале $[0; z]$. Функция (15) характеризует связь между текущим состоянием пробной частицы и ходом экстракционного процесса.

Далее учтем, что в главном члене разложения внутренней задачи по $\Theta \rightarrow 0$ положение фронта истощения R , а также начало второго этапа экстракции характеризуются условием $x_s = 0$. Пренебрегая растворенным маслом, будем считать, что экстракция завершается при достижении внешней транспортной зоной центра частицы в момент времени τ_2 .

Приравняв x_s к нулю при $r = 1$ получим следующее аналитическое выражение, определяющее продолжительность первого этапа

$$\tau_1 - y(\tau_1) = (1 + M)^{-1}. \tag{16}$$

На втором этапе экстракции частицы, когда в ней существуют две области (соответственно насыщенная и обедненная маслом), $R(\tau_c)$ меняется строго монотонно, и θ_a определяется в каждой зоне отдельно. В то же время при $\Theta \rightarrow 0$ концентрация в апопласте перестает зависеть от маслячности сырья, как следует из результатов расчетов, приведенных на рис. 5.

В маслосодержащей зоне, $0 \leq r \leq R$, где $\theta_s \equiv 1$, интегрируя уравнение (9) и учитывая граничное

условие (12) при $r = 0$, можно записать с точностью до неопределенной пока функции $A(R)$

$$\theta_a = 1 - A(R)(1 - C) \frac{\text{sh}(\sqrt{6Mr})}{r}, \tag{17}$$

$$\tau_1 < \tau_c < \tau_2, \quad 0 < r < R.$$

В зоне истощения, $R \leq r \leq 1$, где x_s в первом приближении равна нулю, устанавливается квазистационарное распределение концентрации в апопласте, функция θ_a является гармонической, и ее аналитическое представление дается следующей формулой (при неизвестной функции B)

$$\theta_a = C + B(R)(1 - C)(r^{-1} - 1), \tag{18}$$

$$\tau_1 < \tau_c < \tau_2, \quad R < r < 1.$$

Далее естественно потребовать непрерывность θ_a и ее производной (т.е. массового потока) на границе раздела двух зон, в точке $r = R$. Из этих алгебраических условий неизвестные функции A и B выражаются через $R(\tau_c)$

$$A^{-1}(R) = \text{sh}(\sqrt{6MR})(1 + \sqrt{6M}(1 - R)\text{cth}(\sqrt{6MR})),$$

$$B(R) = \frac{\sqrt{6MR}\text{cth}(\sqrt{6MR}) - 1}{\sqrt{6M}(1 - R)\text{cth}(\sqrt{6MR}) + 1}. \tag{19}$$

Выражение (17) при $R = 1$ переходит в полученное ранее уравнение (13) для вычисления θ_a на этапе формирования зоны истощения. Таким образом, формулы (17) и (19) определяют концентрацию θ_a

в области $0 \leq r \leq R$ и на первом этапе, когда $R \equiv 1$, и на втором, когда $0 < R < 1$.

На втором этапе экстракции с учетом сделанных предположений справедливо следующее выражение для θ_s

$$\theta_s = \begin{cases} 1, & 0 \leq r \leq R; \\ \theta_a, & R \leq r \leq 1. \end{cases}$$

Построенное решение допускает уточнение с учетом пограничного слоя по θ_s , рис. 5. Он образуется в области $r \rightarrow R$ со стороны транспортной зоны. Здесь θ_s резко растет от малых значений, $\theta_s \approx \theta_a$ при $r > R$, до насыщения, $\theta_s = 1$ при $r = R$. Тогда условия сопряжения для θ_a в той же области будут содержать дифференцирование по времени. Решение этих задач имеет смысл только при достаточно больших Θ , когда первое приближение оказывается недостаточно точным. В то же время в этом случае необходимо как учитывать третий этап экстракции, так и решать внешнюю задачу фильтрации растворителя в зернистом слое в нестационарном приближении. Таким образом, уточнение решения внутренней задачи не видится целесообразным.

Положение фронта истощения со временем

Для определения зависимости $R(\tau_c)$ в первом приближении служит условие $x_s(\tau_c, R) = 0$. Проинтегрируем уравнение (10) с учетом найденного выражения (17) по времени на отрезке $[0; \tau_c]$ и положим в конечной формуле $r = R$ и $x_s = 0$. После дополнительных преобразований получим

$$\frac{R}{\text{sh}(\sqrt{6MR})} = (1 + M) \int_0^{\tau_c} A(R)(1 - C) d\tau.$$

Дифференцируя далее по времени, найдем

$$\dot{R} \frac{1 - \sqrt{6MR} \text{cth}(\sqrt{6MR})}{\text{sh}(\sqrt{6MR})} = (1 + M)A(R)(1 - C).$$

Выражая разность $1 - C$ и интегрируя по времени, получим алгебраическое соотношение для определения R на втором этапе экстракции частицы

$$\begin{aligned} \varphi(R) \equiv & \frac{R}{1 + M} + \frac{1 - R}{1 + M} \sqrt{6MR} \text{cth}(\sqrt{6MR}) + \\ & + \frac{M}{1 + M} (2R^3 - 3R^2 + 1) = \tau_c - y. \end{aligned}$$

Функция $\varphi(R)$ определена на отрезке $0 \leq R \leq 1$. Здесь она монотонно убывает от единицы при $R = 0$ до $(1 + M)^{-1}$ при $R = 1$. Следовательно, имеем следующее условие для определения времени τ_2 полного истощения частицы высокомасличного сыра

$$\tau_2 - y(\tau_2) = 1, \quad (20)$$

так как $R(\tau_2) = 0$.

Важным следствием формулы (20) является то, что предложенный масштаб времени (8) полной экстракции частицы является на самом деле точным выражением в пределе $\Theta \rightarrow 0$ и при $C \equiv 0$.

Как следует из соотношений (16) и (20), определяющих времена τ_1 и τ_2 , неубывающая со временем разность $\tau_c - y$ не превосходит $(1 + M)^{-1} < 1$ на первом этапе экстракции, когда $R \equiv 1$, и больше единицы для истощенной частицы, когда $R \equiv 0$. Следовательно, выражение

$$\varphi(R) = \min \left[\max \left(\frac{1}{1 + M}; \tau_c - y \right); 1 \right] \quad (21)$$

определяет R неявно как функцию $\tau_c - y$ в течение всего времени экстракции, $0 \leq \tau_c \leq \infty$.

Формулы (13)–(21) определяют главное слагаемое асимптотического разложения решения внутренней задачи по малому параметру $\Theta \rightarrow 0$, что соответствует случаю высоких начальных запасов масла.

Массовый поток с поверхности частицы

Перейдем далее к вычислению массового потока J с поверхности пробной частицы. В зоне истощения θ_a – гармоническая функция, и интегрированием по объему этой области в результате применения теоремы Гаусса-Остроградского получим

$$\frac{a}{D_a \theta_*} J|_{r=1} = -R^2 \frac{\partial \theta_a}{\partial r} \Big|_{r=R} = \psi(R)(1 - C), \quad (22)$$

$$\psi(R) = A(R)(R\sqrt{6M} \text{csh}(\sqrt{6MR}) - \text{sh}(\sqrt{6MR})).$$

Следовательно, на первом этапе, $R \equiv 1$, при постоянной концентрации $C = \text{const}$ омывающего частицу раствора поток J также является постоянной величиной. На втором этапе, при продвижении фронта R вглубь частицы, темпы ее истощения постепенно замедляются. Интересно, что выражение для потока факторизовано и представлено двумя множителями. Один, ψ , зависит только от R , второй – только от C .

Граници применимости предельных микро-масштабных режимов удобно определять на основе следующей интегральной характеристики степени истощения пробной сферической частицы

$$s(\tau_c) \equiv 1 - 3 \int_0^1 x_s(\tau_c, r) r^2 dr = \frac{3f_{sc}^c}{ax_s^0} \int_0^{\tau_c} J d\tau_c, \quad (23)$$

равной объемной доле масла, извлеченного из частицы к моменту времени τ_c , или в размерных переменных

$$\frac{3}{a} J = x_s^0 \frac{\partial s}{\partial t}. \quad (24)$$

Последний интеграл в (23) может быть вычислен явно

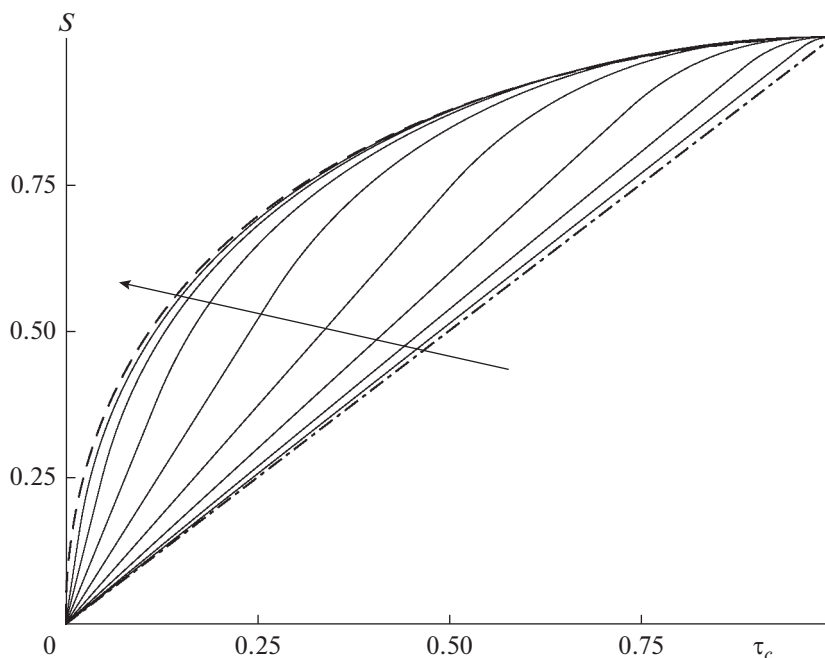


Рис. 6. Зависимость $s(\tau_c)$, построенная по формулам (25) при $y \equiv 0$ и разных M . Стрелка указывает направление роста $\ln M$ с постоянным шагом 1 на отрезке $[-3; 4]$. Пунктирная линия отвечает предельному случаю $M \rightarrow \infty$, штрих-пунктирная – пределу $M \rightarrow 0$.

$$s = \begin{cases} \frac{1+M}{2M}(\sqrt{6M} \operatorname{cth}(\sqrt{6M}) - 1)(\tau_c - y), & \tau_c - y < (1+M)^{-1}; \\ 1 - \frac{R}{2M}(1 + 2MR^2 - \sqrt{6MR} \operatorname{cth}(\sqrt{6MR})), & (1+M)^{-1} < \tau_c - y, \end{cases} \quad (25)$$

где $R(\tau_c - y)$ определяется из соотношения (21). Таким образом, величина s зависит только от разности $\tau_c - y$ в течение всего процесса СФЭ и устанавливает связь между микромасштабным уровнем описания экстракции и процессами, происходящими в масштабах зернистого слоя. Зависимость $s(\tau_c)$, когда $C \equiv 0$, представлена на рис. 6.

АНАЛИЗ ПРЕДЕЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ТРАНСПОРТА

Рассмотрим предельные ситуации, характерные для малых и больших значений M . При малых M продолжительность $\tau_2 - \tau_1$ второго этапа экстракции мала по сравнению с общим временем истощения частицы. Следовательно, x_s определяется формулой (14). Дифференцируя (14) по τ_c и переходя к пределу $M \rightarrow 0$, получим

$$-\frac{\partial x_s}{\partial \tau_c} = 1 - C.$$

В этом случае время истощения частицы определяется только сопротивлением клеточной мем-

браны, $t_{sc}^c \sim \beta_c^{-1}$, степень измельчения не играет никакой роли, и микромасштабная задача формулируется в рамках приближения сосредоточенной емкости. Полученный предел эквивалентен модели ВИС. Количество масла, поступающего из пробной частицы в единицу объема аппарата,

$$\frac{3}{a} J = 3\beta_c \theta_*(1 - C), \quad s = \tau_c - y$$

зависит только от C . Результаты расчетов, представленные на рис. 6, показывают, что микромасштабный режим массопереноса, равно как и функция s , практически совпадают с пределом ВИС при $M < \exp(-3) \approx 0.05$.

В пределе больших M , наоборот, $\tau_1 \rightarrow 0$, и центральной становится формула (21). Выписывая ее главный член разложения при $M \rightarrow \infty$, получим

$$2R^3 - 3R^2 + 1 = \min(\tau_c - y; 1) + O(M^{-1/2}). \quad (26)$$

Если внутренняя задача изначально формулируется в рамках схематизации SC, то, как показано в работах [43–46], в результате интегрирования микромасштабных уравнений получается в точности такое же соотношение (26) для определе-

ния R . Макроскопический поток принимает следующее значение

$$J = \frac{D_a - R}{a(1-R)} \theta_* (1-C), \quad s = 1 - R^3.$$

Отсюда, в частности, следует, что $x_s(\tau_c, r) \equiv 1$ при $0 \leq r \leq R$ и $M \rightarrow \infty$. Согласно результатам расчетов, представленным на рис. 6, интегральная характеристика s перестает существенно зависеть от внутреннего режима уже при $M > \exp(4) \approx 50$.

Итак, обобщенная диффузионная модель (9)–(12) баланса массы целевого продукта в отдельной частице в пределе масличных культур, $\Theta \rightarrow 0$, содержит известные модели ВИС и SC в качестве предельных. В результате прямого моделирования определены границы применимости предельных схематизаций. Исследование полного описания процесса СФЭ предполагает переход к анализу масштабов внешней задачи, что, однако, выходит за рамки данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено обобщение математической модели сверхкритической флюидной экстракции масла в масштабах индивидуальной частицы растительного сырья. В обобщенной модели более детально учитывается внутреннее клеточное строение сырья, а также обусловленные им транспортные характеристики. Так, в модели определены коэффициент массоотдачи масла с поверхности клетки и коэффициент диффузии масла по транспортным каналам.

Модель исследована на основе подходов теории подобия и анализа размерностей. Определены характерные масштабы процесса экстракции и идентифицированы два критерия подобия. Один, Θ , характеризует начальные запасы масла в сырье по отношению к растворяющей способности экстрагента, второй, M – диффузионное сопротивление транспортных каналов по отношению к клеточной мембране.

Построен главный член асимптотического разложения задачи при $\Theta \rightarrow 0$, что отвечает сырью с высоким начальным содержанием масла. Получены пространственные распределения всех основных характеристик процесса. Для масличного сырья исследованы характерные режимы экстракции. В частности, проанализированы два предельных случая. Один отвечает высокой проводимости клеточных мембран, $M \rightarrow \infty$, и известен в литературе как модель сжимающегося ядра (shrinking core – SC) [19]. Обратная ситуация наблюдается при высокой проводимости каналов апопласта, $M \rightarrow 0$, и описана в литературе на основе схематизации целых и разрушенных клеток (broken-and-intact cells – ВИС) [47]. Определены границы применимости предельных схем SC и ВИС.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	радиус сферической частицы сырья, м
C	нормированная на θ_* массовая концентрация масла в сверхкритическом флюиде, омывающем частицу
D_a	эффективный коэффициент диффузии масла в апопласте, $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$
P	давление в аппарате, МПа
J	диффузионный поток масла с единицы поверхности зерна размера a в единицу времени, $\text{кг м}^{-2} \text{с}^{-1}$
M	безразмерный комплекс, характеризующий транспортные свойства апопласта по отношению к проницаемости плазмалеммы, $= (a^2 \beta_c) / (2D_a)$
r	радиальная координата в сферической частице, нормирована на a , м
R	радиус маслосодержащего ядра в частице, м
s	объемная доля масла, извлеченного из частицы
t	время, с
t_{sc}^c	характерное время экстракции индивидуальной частицы, определенное уравнением (8), с
T	температура в системе, К
x_s	текущее отношение массы масла в клетке к ее объему, нормировано на x_s^0 , кг м^{-3}
x_s^0	отношение массы начальных запасов масла в частице зернистого слоя к ее объему, кг м^{-3}
y	нормированное количество масла, экстрагированное из части зернистого слоя, расположенного в аппарате выше по течению, $= \int_0^{\tau_c} C d\tau_c$
β_c	проницаемость клеточной мембраны (плазмалеммы), отнесенная к радиусу клетки, с^{-1}
ε	объемная доля частицы, занятая апопластом
θ_a	концентрация растворенного масла в апопласте, нормирована на θ_*
θ_s	концентрация растворенного масла в симпласте, нормирована на θ_*
θ_*	равновесная (при заданных давлении и температуре) концентрация масла в сверхкритическом растворителе, кг м^{-3}
Θ	безразмерный комплекс, характеризующий начальные запасы масла в сырье, $= \theta_* / x_s^0$

τ_1	безразмерная продолжительность первого этапа экстракции частицы
τ_2	безразмерная продолжительность второго этапа экстракции частицы
τ_c	безразмерное время в частице, $= t/t_{sc}^c$

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ № 19-31-60013. Создание и апробация численной схемы для решения уравнений модели выполнены при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров Ф.М.: Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Издательство Академии наук РТ, Казань (2019).
2. Гумеров, Ф.М., Хайрутдинов, В.Ф., Зарипов З.И. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса. Теоретические основы химической технологии. 55, 273–285 (2021).
3. Касьянов Г.И. Итоги научных исследований обработки растительного и животного сырья диоксидом углерода. Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 298. 79–82 (2007).
4. Касьянов Г.И. Технологические основы CO₂-обработки растительного сырья. Россельхозакадемия, Москва (1994).
5. Ахмадиев Ф.Г., Гиззятов Р.Ф. Стохастическое моделирование процесса разделения зернистых материалов по крупности на ситовых классификаторах. Теоретические основы химической технологии. 54. 554–564 (2020). <https://doi.org/10.31857/s0040357120050024>
6. Кольцов Н.И. Квазиинварианты химических реакций в реакторе идеального вытеснения. Теоретические основы химической технологии. 54. 643–648 (2020). <https://doi.org/10.31857/s0040357120040089>
7. Ганин, П.Г., Маркова, А.В., Мошинский, А.И., Рубцова, Л.Н., Сорокин, В.В.: Расчет выхода вещества из пористой системы при переменном коэффициенте диффузии. Теоретические основы химической технологии. 54. 565–571 (2020). <https://doi.org/10.31857/s0040357120050073>
8. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода. Сверхкритические флюиды Теория и практика. 3. 20–32 (2008).
9. Максудов Р.Н., Егоров А.Г., Мазо А.Б., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. Определение технологических параметров процесса сверхкритической экстракции семян масличных культур. Сверхкритические флюиды Теория и практика. 3. 39–48 (2008).
10. Рютин С.Б., Скрипов П.В. Теплоперенос в сверхкритических флюидах: согласование результатов импульсных и стационарных опытов. Теплофизика высоких температур. 59. 203–211 (2021). <https://doi.org/10.31857/S0040364421010129>
11. Анисимов А.В., Егоров А.Г. Плазмодесмы как модулятор осмотических потоков воды в растениях. Физиология растений. 49, 758–766 (2002).
12. Moura E.F., Ventrella M.C., Motoike S.Y. Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of *Acrocomia aculeata* (Arecaceae). Sci. Agric. 67. 399–407 (2010). <https://doi.org/10.1590/S0103-90162010000400004>
13. Oliveira E.L.G., Silvestre A.J.D., Silva C.M. Review of kinetic models for supercritical fluid extraction. Chem. Eng. Res. Des. 89. 1104–1117 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.025>
14. Perrut M., Clavier J.Y., Poletto M., Reverchon E. Mathematical Modeling of Sunflower Seed Extraction by Supercritical CO₂. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 430–435 (1997). <https://doi.org/10.1021/IE960354S>
15. Patel R.N., Bandyopadhyay S., Ganesh A. A simple model for super critical fluid extraction of bio oils from biomass. Energy Convers. Manag. 52. 652–657 (2011). <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2010.07.043>
16. del Valle J.M., Rivera O., Mattea M., Ruetsch L., Daghero J., Flores A. Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics. J. Supercrit. Fluids. 31. 159–174 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.11.005>
17. De Melo M.M.R., Silvestre A.J.D., Silva C.M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.007>
18. Видулов А.Г., Ненарокомов А.В. Уточненное решение вариационной задачи идентификации математических моделей теплообмена с сосредоточенными параметрами. Теплофизика высоких температур. 57, 234–245 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0040364419010356>
19. Goto M., Roy B.C., Hirose T. Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction. J. Supercrit. Fluids. 9. 128–133 (1996). [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(96\)90009-1](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(96)90009-1)
20. Roy B.C., Goto M., Hirose T., Navaro O., Hortacsu O. Extraction Rates of Oil from Tomato Seeds with Supercritical Carbon Dioxide. J. Chem. Eng. JAPAN. 27. 768–772 (1994). <https://doi.org/10.1252/JCEJ.27.768>
21. Саламатин А.А., Халиуллина А.С. Оценка параметров модели процесса сверхкритической флюидной экстракции методом Монте-Карло. Теоретические основы химической технологии. 56. 72–87 (2022). <https://doi.org/10.31857/S0040357121060117>
22. Sovová H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂-I. Modelling of extraction curves. Chem. Eng. Sci. 49. 409–414 (1994). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87012-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87012-8)

23. *Sovová H.* Modeling the supercritical fluid extraction of essential oils from plant materials. *J. Chromatogr. A.* 1250. 27–33 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.014>
24. *Егоров А.Г., Саламатин А.А., Максудов Р.Н.* Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала. Теоретические основы химической технологии. 48. 43–51 (2014).
<https://doi.org/10.7868/S0040357114010011>
25. *Ajchariyapagorn A., Kumhom T., Pongamphai S., Douglas S., Douglas P.L., Teppaitoon W.* Predicting the extraction yield of nimbin from neem seeds in supercritical CO₂ using group contribution methods, equations of state and a shrinking core extraction model. *J. Supercrit. Fluids.* 51. 36–42 (2009).
<https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2009.06.022>
26. *Del Valle J.M., Germain J.C., Uquiche E., Zetzl C., Brunner G.* Microstructural effects on internal mass transfer of lipids in prepressed and flaked vegetable substrates. *J. Supercrit. Fluids.* 37. 178–190 (2006).
<https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2005.09.002>
27. *Döker O., Salgin U., Yildiz N., Aydoğmuş M., Çalimli A.* Extraction of sesame seed oil using supercritical CO₂ and mathematical modeling. *J. Food Eng.* 97. 360–366 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.10.030>
28. *Salgin U., Döker O., Çalimli A.* Extraction of sunflower oil with supercritical CO₂: Experiments and modeling. *J. Supercrit. Fluids.* 38. 326–331 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.11.015>
29. *Duba K.S., Fiori L.* Supercritical fluid extraction of vegetable oils: Different approaches to modeling the mass transfer kinetics. *Chem. Eng. Trans.* 43. 1051–1056 (2015).
<https://doi.org/10.3303/CET1543176>
30. *Sovová H.* Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. *J. Supercrit. Fluids.* 33. 35–52 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.03.005>
31. *Mezzomo N., Mileo B.R., Friedrich M.T., Martínez J., Ferreira S.R.S.* Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Process yield and extract composition. *Bioresour. Technol.* 101. 5622–5632 (2010).
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.02.020>
32. *Passos C.P., Silva R.M., Da Silva F.A., Coimbra M.A., Silva C.M.* Supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitis vinifera* L.) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity. *Chem. Eng. J.* 160. 634–640 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.087>
33. *Rochová K., Sovová H., Sobolík V., Allaf K.* Impact of seed structure modification on the rate of supercritical CO₂ extraction. *J. Supercrit. Fluids.* 44. 211–218 (2008).
<https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2007.10.007>
34. *Sovová H.* Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times. *J. Supercrit. Fluids.* 66. 73–79 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.11.004>
35. *Деревич И.В., Шиндякин А.А.* Расчет равновесных концентраций органических веществ в сверхкритических флюидах. Теплофизика высоких температур. 42. 38–47 (2004).
36. *Calvignac B., Rodier E., Letourneau J.J., Dos Santos P.M.A., Fages J.* Cocoa butter saturated with supercritical carbon dioxide: Measurements and modelling of solubility, volumetric expansion, density and viscosity. *Int. J. Chem. React. Eng.* 8. (2010).
<https://doi.org/10.2202/1542-6580.2191>
37. *Нигматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. Наука, Москва (1978).
38. *Кольцов Н.И.* Метод решения обратной задачи химической кинетики для неизотермического безградиентного реактора по стационарным данным. Теоретические основы химической технологии. 54. 592–599 (2020).
<https://doi.org/10.31857/s0040357120050115>
39. *Оразбаев Б.Б., Шангитова Ж.Е., Оразбаева К.Н., Серимбетов Б.А., Шагаева А.Б.* Исследование зависимости эффективности работы реактора клауса от значений технологических факторов и оценка качества серы на основе нечеткой информации. Теоретические основы химической технологии. 54. 726–732 (2020).
<https://doi.org/10.31857/s0040357120060093>
40. *Marrone C., Poletto M., Reverchon E., Stassi A.* Almond oil extraction by supercritical CO₂: Experiments and modelling. *Chem. Eng. Sci.* 53. 3711–3718 (1998).
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00150-X)
41. *Salamatin A.A.* Supercritical Fluid Extraction of the Seed Fatty Oil: Sensitivity to the Solute Axial Dispersion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 18126–18138 (2020).
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03329>
42. *Egorov A.G., Salamatin A.A.* Optimization problems in a theory of supercritical fluid extraction of oil. *Russ. Math.* 59. 48–56 (2015).
<https://doi.org/10.3103/S1066369X15020073>
43. *Egorov A.G., Salamatin A.A.* Bidisperse Shrinking Core Model for Supercritical Fluid Extraction. *Chem. Eng. Technol.* 38. 1203–1211 (2015).
<https://doi.org/10.1002/ceat.201400627>
44. *Salamatin A.A., Egorov A.G.* Optimization of supercritical fluid extraction: Polydisperse packed beds and variable flow rates. *J. Supercrit. Fluids.* 105, 35–43 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.01.013>
45. *Salamatin A.A.* Detection of Microscale Mass-Transport Regimes in Supercritical Fluid Extraction. *Chem. Eng. Technol.* 40. 829–837 (2017).
<https://doi.org/10.1002/ceat.201600599>
46. *Egorov A.G., Mazo A.B., Maksudov R.N.* Extraction from a polydisperse granular layer of milled oilseeds with supercritical carbon dioxide. *Theor. Found. Chem. Eng.* 44. 642–650 (2010).
<https://doi.org/10.1134/S0040579510050027>
47. *Sovová H., Kučera J., Jež J.* Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂-II. Extraction of grape oil. *Chem. Eng. Sci.* 49, 415–420 (1994).
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87013-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87013-6)