



САБИРОВА ЛЮДМИЛА ЮРЬЕВНА

**Термодинамические свойства систем в процессе сверхкритического
флюидного экстракционного извлечения биологически активных
компонентов**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Диссертационная работа выполнена на кафедре теоретических основ теплотехники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
Хайрутдинов Венер Фаилевич

Официальные оппоненты: **Киселев Михаил Григорьевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, лаборатория 1-2 «ЯМР-спектроскопия и численные методы исследования жидких систем», директор, заведующий лабораторией;

Верещагина Яна Александровна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», кафедра физической химии, профессор

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», г. Архангельск

Защита состоится «13» мая 2025 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=533209>

Автореферат разослан «___»_____ 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.01, кандидат химических наук, доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В традиционных методах экстракции растительного сырья применяются различного рода растворители, однако органические растворители сравнительно узко специфичны и не всегда обеспечивают извлечение из сырья полного комплекса биологически активных соединений. Более того, возникает проблема отделения от экстракта остатков растворителя. Технологические параметры процесса зачастую таковы, что могут привести к частичному или даже полному разрушению некоторых компонентов экстракта, что, в свою очередь, обуславливает изменение не только состава, но свойств выделенного экстракта.

Среди методов, использовавшихся за последнее десятилетие, метод сверхкритической флюидной (СКФ) экстракции зарекомендовал себя как технология, эффективная для извлечения как полярных, так и неполярных соединений из различных растительных матриц. В настоящее время метод, в котором используется растворитель в СКФ состоянии, является энергосберегающим и экологичным способом извлечения ценных компонентов растительного сырья.

Реализация СКФ экстракционных процессов, в том числе применительно к растительному сырью, сдерживается практически полным отсутствием данных по термодинамическим свойствам (фазовое равновесие систем «извлекаемая компонента – экстрагент», растворимость биологически активных компонентов в СКФ среде и т.д.) и кинетическим характеристикам систем, участвующих в данном процессе. Именно эти характеристики определяют реализуемость процесса и его осуществление в оптимальных термодинамических условиях. Поэтому весьма актуальны исследования физико-химического поведения сред при реализации процессов СКФ экстракции различных биокомпонентов.

Степень разработанности темы исследования

Существующие на сегодняшний день традиционные методы экстракции биологически активных соединений, основанные на применении различных растворителей, хорошо изучены Сысоевой М.А., Кузнецовой О.Ю., Шашкиной М.Я., Сергеевым А.В., Park Y.M, Won J.H, Kim Y.H, Choi J.W, Park H.J, Lee K.T, Zheng W.F., Yusoo S., Yutaka T., Minoru T. и др. Несмотря на значительное количество научных работ по экстракции растительного сырья СКФ диоксидом углерода, аналогичных физико-химических исследований по извлечению биологически активных компонентов (БАК) из гриба Чага мало. В основном эти работы посвящены аспектам пищевой безопасности водного и сверхкритического CO₂ экстрактов гриба Чага.

Исследование растворимости веществ в СК CO₂ и характеристик фазовых равновесий бинарных и многокомпонентных систем проводили Гумеров Ф.М., Абдулагатов И.М., Киселев М.Г., Хайрутдинов В.Ф., I.V. Senders, Габитов Ф.Р. и многие др. Данные по растворимости бетулина и трикозана в СК CO₂, в том

числе с сорастворителями, и характеристикам фазового равновесия для систем «CO₂ + трикозан» в литературе отсутствуют.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является установление оптимальных термодинамических характеристик систем и их теплофизических свойств в процессе сверхкритического флюидного экстракционного извлечения некоторых биологически активных компонентов.

Достижение поставленной цели требует решения следующих задач:

- 1) Экспериментальное и теоретическое исследование растворимости бетулина в чистом и модифицированном СКФ диоксиде углерода.
- 2) Экспериментальное и теоретическое исследование растворимости кристаллического н-трикозана в чистом и модифицированном СКФ диоксиде углерода.
- 3) Определение характеристик фазового равновесия для системы «CO₂ - н-трикозан».
- 4) Изучение кинетики процесса СК CO₂ экстракции биологически активных компонентов из гриба Чага.
- 5) Установление оптимальных параметров проведения СКФ экстракционного процесса для извлечения биологически активных компонентов из гриба Чага в широком интервале давлений и температур с использованием СКФ диоксида углерода.

Научная новизна

- 1) Впервые получены данные по растворимости бетулина в чистом и модифицированном СК CO₂ на изотермах 313,15 К, 323,15 К и 315 К и в диапазоне давлений (8 – 30) МПа. Установлены давления, отвечающие первой и второй кроссоверным точкам ~ (7,7-8,3) МПа и ~ (27,1-27,6) МПа, соответственно.
- 2) Получены новые данные по растворимости кристаллического н-трикозана в чистом и модифицированном СКФ диоксиде углерода 308 К и 315 К и в диапазоне давлений (8-20,32) МПа. Установлено, что при использовании полярного сорастворителя, растворимость н-трикозана возрастает тем сильнее, чем выше полярность сорастворителя.
- 3) Проведено математическое описание результатов исследований растворимости бетулина и кристаллического н-трикозана в чистом и модифицированном СК CO₂ с использованием модели, основанной на уравнении состояния Пенга-Робинсона.
- 4) Определены характеристики фазового равновесия для системы «CO₂ - н-трикозан» на изотермах 323,15 К и 343,15 К в диапазоне давлений (1,66 – 34,88) МПа, в том числе, параметры критической точки. Определены критические термодинамические параметры (P_{кр.} и T_{кр.}) для данной системы.
- 5) Проведено математическое описание результатов исследований фазового равновесия системы «CO₂ - н-трикозан» с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона и PC-SAFT.

6) Впервые, с использованием параметра Кричевского, получены расчетные значения парциальной молярной изобарной теплоемкости, молярного объема, энтальпии и критической плотности растворенного н-трикозана в СК CO_2 в зависимости от плотности СКФ растворителя.

7) Реализован СКФ экстракционный процесс извлечения биологически активных компонентов из гриба Чага в интервале давлений (30-48) МПа и в диапазоне температур (313,15 - 333,15) К с использованием чистого и модифицированного СКФ диоксида углерода.

8) Получены новые данные по кинетическим характеристикам процесса СК CO_2 экстракции биологически активных компонентов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам (растворимость, фазовое равновесие) и кинетическим характеристикам систем, участвующих в процессах СКФ экстракции биологически активных компонентов с СК диоксидом углерода формируют профильный сегмент общей базы данных в области физической химии. Вышеотмеченные данные в сочетании с результатами осуществления самих процессов экстракции необходимы на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемых инновационных технологий. Техничко-технологические решения изученного в диссертационной работе процесса СКФ экстракционного извлечения БАК из гриба Чага приняты компанией ОАО «Татхимфармпрепараты» для внедрения в производство.

Методология и методы исследований. Использованы методы экспериментального и теоретического исследования термодинамических свойств веществ и кинетики экстракционного процесса.

Положения, выносимые на защиту:

1) Зависимость растворимости бетулина и н-трикозана в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода от термодинамических параметров.

2) Фазовые диаграммы системы « CO_2 - н-трикозан».

3) Зависимости парциальной молярной изобарной теплоемкости, молярного объема и энтальпии растворенного н-трикозана в СК CO_2 от плотности СКФ растворителя.

4) Оптимальные термодинамические условия, влияющие на СКФ экстракцию биологически активных компонентов из гриба Чага с использованием чистого и модифицированного СКФ CO_2 .

5) Кинетические характеристики процесса СК CO_2 экстракции биологически активных компонентов.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования подтверждаются соблюдением фундаментальных законов термодинамики, тепло- и массообмена, кинетики, использованием общепринятых методов исследования теплофизических свойств веществ и

материалов, согласованностью полученных экспериментальных данных с литературными и расчетом неопределенности и результатов измерений.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (г. Архангельск, 2020, 2022); Международная научно-практическая конференция «Циркулярная экономика в нефтегазохимическом комплексе» (г. Казань, 2020); II научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» (г. Москва, 2020); XVII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Пищевые технологии и биотехнологии» (г. Казань, 2021); 18-ая европейская конференция «Supercritical Fluids (EMSF)» (г. Бордо (Франция), 2021); XI научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Новосибирск, 2021; г. Тверь, 2023).

Личный вклад автора состоит в разработке и создании оригинальной экспериментальной установки, а также в непосредственном проведении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов и подготовке материалов к публикации.

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 8 статьях (из них 1 Q1 и 1 Q2), опубликованных в рецензируемых российских и международных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 9 тезисах докладов на конференциях российского и международного уровня. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 147 наименований и 5 приложений. Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, включая 43 иллюстрации и 14 таблиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (гос. задание №075-01508-23-00 Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)).

Автор диссертационной работы считает своим приятным долгом поблагодарить научного руководителя д.т.н. В.Ф. Хайрутдинова за обсуждение результатов исследований и ценные советы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и задачи, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертационной работы посвящена анализу традиционных и СКФ методов получения лекарственных экстрактов из растительного сырья с точки зрения энергоэффективности процессов и возможности получения

чистых компонентов. Рассмотрена природа критического состояния. Критически проанализированы методы исследования растворимости веществ в сверхкритических флюидных средах. Сделан вывод о том, что разработка новых методик и экспериментальных установок для исследования растворимости веществ в СКФ средах является актуальной задачей.

Во второй главе приведены физико-химические свойства объектов исследования, дано описание экспериментальных установок и методик проведения экспериментов.

В качестве объектов исследования выбраны бетулин и н-трикозан (рисунок 1).

Бетулин ($3\beta,28$ -дигидрокси-20(29)-лупен) является тритерпеноидом лупанового ряда (CAS 473-98-3). Трикозан (CAS 638-67-5) - насыщенный углеводород ($C_{23}H_{48}$), который входит в восковую часть биологически активных соединений.

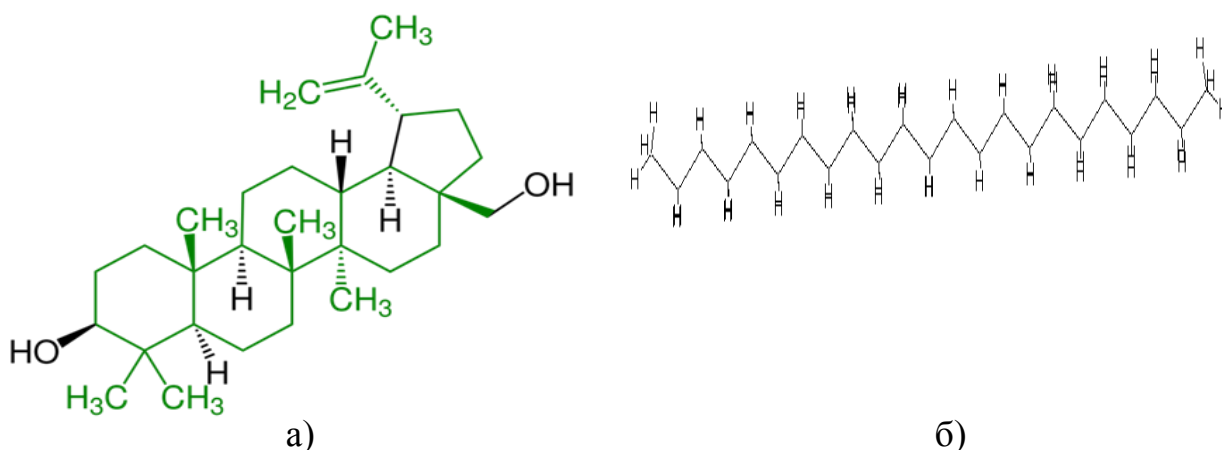


Рисунок 1 – Структурные формулы бетулина (а) и н-трикозана (б)

Принципиальная схема оригинальной экспериментальной установки, предназначенной для исследования растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода (СК- CO_2), позволяющая проводить исследования в диапазоне температур от 303 до 373 К и давлении до 50 МПа, приведена в работе [1].

Для доказательства работоспособности экспериментальной установки, а также методики проведения эксперимента были выполнены исследования растворимости дифенила (с чистотой 98,3 % масс.) в СК- CO_2 при температурах 308 и 328 К и давлениях от 11 до 22 Мпа (рисунок 2). Как видно из рисунка 2 экспериментальные данные хорошо (в пределах не более 5%) согласуются с литературными данными.

Каждая экспериментальная точка является результатом 5 измерений при одинаковых Р и Т. Средняя неопределенность измерения концентрации при доверительной вероятности 95 % с коэффициентом охвата $k = 2$ оценивается в 5 %.

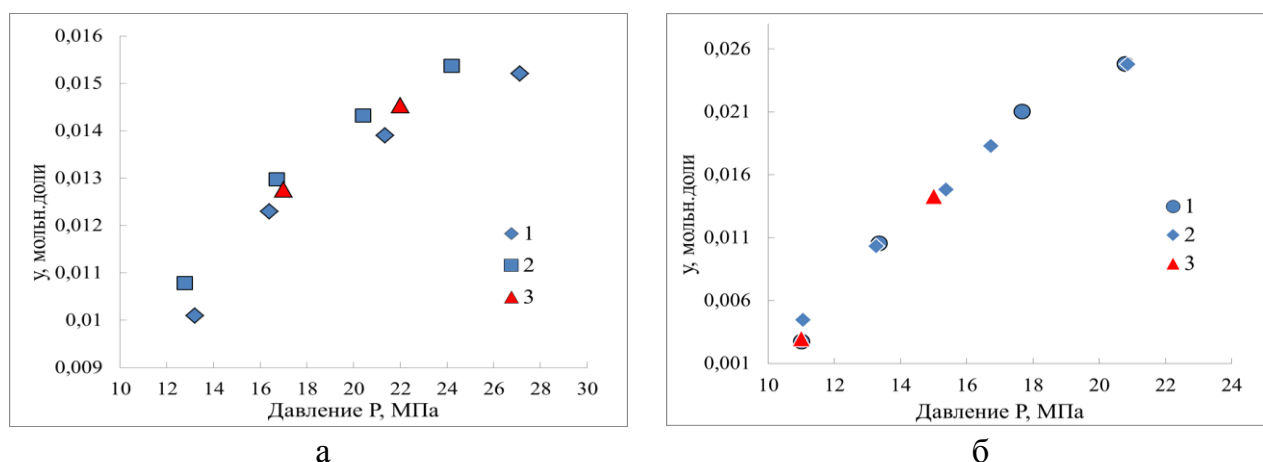


Рисунок 2 – Растворимость дифенила в СК-СО₂: а) T = 308 К; б) T = 328 К: 1 – [Chung S. T. и др.]; 2 – [MCHugh M. и др.]; 3 – результаты настоящей работы

[1] Yarullin, L.Yu. Experimental setup for measuring the solubility of substances in supercritical carbon dioxide by the dynamic method instruments and experimental techniques / L.Yu.Yarullin, V.F. Khairutdinov, F.R. Gabitov, I.Z. Salikhov, L.Yu. Sabirova, I.Sh. Khabriev, I.M. Abdulagatov // Instruments and experimental techniques, 2024. V. 67. № 1. P. 163-169.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования растворимости бетулина и кристаллического н-трикозана в чистом и модифицированном СК диоксиде углерода, а также результаты исследования фазового равновесия бинарной системы «жидкий н-трикозан - СО₂». Представлена математическая модель описания полученных данных с использованием уравнений состояния.

Бетулин характеризуется высокой молярной массой (442,728 г/моль) и высокой температурой плавления (256°C). Такие кристаллические вещества обычно плохо растворяются или вовсе не растворяются в СК СО₂. По этой причине в рамках настоящей работы было принято решение провести измерения при более высоком значении давления (P=35 МПа) и T=315 К. Объемный расход сверхкритического диоксида углерода для вышеотмеченного динамического метода измерения составил 1,5 г/мин, длительность процесса растворения – 7,5 часов. Тем не менее, в результате осуществленной процедуры произошло лишь небольшое набухание бетулина (увеличение объема) и, по всей видимости, адсорбция диоксида углерода, выразившаяся в росте массы загруженного в ячейку бетулина.

С целью увеличения растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода были проведены исследования с добавлением полярного соразтворителя (5% этанола).

Динамический метод измерения растворимости не лишен недостатков, к которым в первую очередь следует отнести необходимость строгого контроля массового расхода СК - СО₂ в ячейке с измеряемым веществом.

Полученное плато концентрации бетулина в СК - СО₂ при расходах от 0,5 до 2,5 г/мин при T = 313,15 К и давлении P = 10 МПа (рисунок 3) соответствует

состоянию насыщения растворителя (СК - CO_2 + 5% этанола) и растворяемого вещества, что отвечает понятию растворимости. Однако при дальнейшем увеличении расхода СК - CO_2 концентрация начинает убывать и ее уже нельзя считать равновесной.

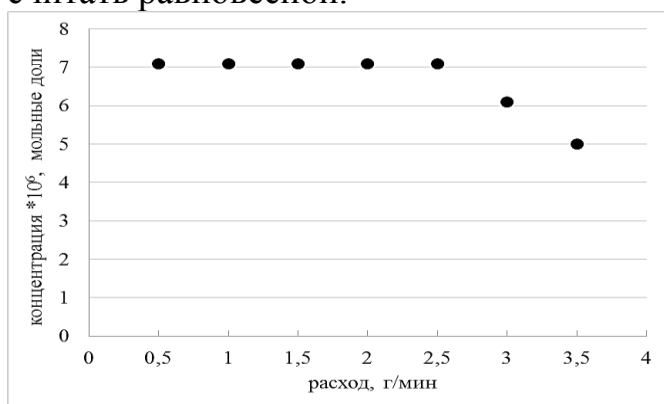


Рисунок 3 – Зависимость концентрации бетулина, растворенного в СК - CO_2 от массового расхода потока CO_2 при $T = 313,15 \text{ K}$ и $P = 10 \text{ МПа}$

Это связано с тем, что при значительно высоких скоростях потока СК - CO_2 , являющийся растворителем, вступая в контакт с растворяемым веществом бетулином, не успевает насытиться им и соответственно слабо растворяет его. Подобная концентрация не отвечает понятию растворимости. Таким образом, в данной работе был определен расход 1,5 г/мин, при котором обеспечивается достижение равновесного состояния и при котором далее были проведены

исследования растворимости бетулина при различных значениях давления и температуры.

На рисунке 4 представлены обобщенные экспериментальные данные растворимости бетулина в модифицированном этанолом (5 % масс) СК- CO_2 при температурах 313,15 K, 323,15 K и 333,15 K, полученные динамическим методом определения растворимости.

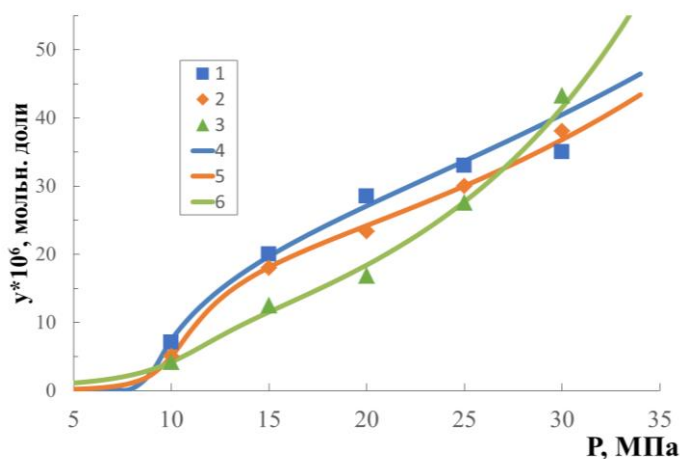


Рисунок 4 – Растворимость бетулина в модифицированном этанолом (5 % масс) СК- CO_2 : 1,4 – 313,15 K; 2,5 – 323,15 K; 3,6 – 333,15 K. Точки – эксперимент, линии – описание

Из результатов рисунка 4 видно, что в диапазоне давлений от 8 до 27 МПа с ростом температуры растворимость бетулина в смеси СК CO_2 и 5 % масс. этанола падает, а при давлениях выше 27,5 МПа, наоборот, при увеличении температуры растворимость увеличивается. Это явление можно объяснить кроссоверными поведением изотерм растворимости.

С учетом погрешностей осуществления процесса определены давления, отвечающие первой и второй кроссоверным точкам $\sim (7,7-8,3) \text{ МПа}$ и $\sim (27,1-27,6) \text{ МПа}$, соответственно.

Неопределенность измерений концентрации при доверительной вероятности 95 % с коэффициентом охвата $k = 2$ оценивается в 3 %.

Растворимость веществ в СК средах и фазовые равновесия бинарных систем по результатам настоящего исследования описаны в рамках модели:

$$\ln(y) = \ln(P_v/P) - \ln(\Phi_2) + PV_m/RT, \quad (1)$$

где, y – растворимость вещества в сверхкритическом флюидном растворителе, мольные доли; P_v – давление насыщенных паров растворяемого вещества при температуре T ; P – давление в системе; Φ_2 – коэффициент летучести растворяемого вещества во флюиде; V_m – приведенный мольный объем чистого растворяемого вещества; R – универсальная газовая постоянная.

Расчет коэффициента летучести растворяемого компонента был выполнен на базе широко используемого для таких задач двухпараметрического уравнения состояния Пенга-Робинсона:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}, \quad (2)$$

где V – удельный объем; a и b – параметры уравнения Пенга-Робинсона для смеси, определяемые следующим образом:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \left(\frac{b}{b_{ij}}\right)^{m_{ij}}; \quad b = \sum y_i b_i; \quad a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2}; \quad b_{ij} = (b_{ii} b_{jj})^{1/2},$$

где y_i и y_j – мольные доли соответственно i - и j -го компонентов смеси в любой из равновесных фаз; m_{ij} – эмпирический коэффициент бинарного взаимодействия, учитывающий особенности парного взаимодействия разнородных молекул (определяется в рамках правила комбинирования Мухопадхьяи и Рао).

Параметры уравнения Пенга-Робинсона для чистых компонентов являются комбинациями критических давлений и температур:

$$a_i = 0,45724 R^2 T_{кр}^2 \alpha_i(T) / P_{кр}; \quad b_i = 0,0778 R T_{кр} / P_{кр};$$

$$\alpha_i(T) = [1 + (0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2) (1 - (T/T_{кр})^{1/2})^2],$$

где $P_{кр}$, $T_{кр}$ и ω – критическое давление, критическая температура и фактор ацентричности i -го компонента.

Коэффициент летучести растворяемого вещества во флюиде определяется по формуле:

$$\ln(\Phi_2) = (z - 1)B_1 - \ln(z - B) - \frac{a}{2\sqrt{2}RTb} (A_1 + A_2 - B_1) \ln\left(\frac{z + 2,414B}{z + 0,414B}\right), \quad (3)$$

где $A_1 = \frac{2}{a} \sum_i y_i a_{i2} (b/b_{i2})^{m_{i2}}; B_1 = b_i/b; A_2 = \frac{1}{a} (B_1 - 1) \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} m_{ij} (b/b_{ij})^{m_{ij}}.$

Для данной модели разработана программа ЭВМ для расчета растворимости вещества в сверхкритических флюидах (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2023680662 от 4.10.2023).

Результаты исследования показывают, что предложенная в работе модель описывает растворимость с неопределенностью в диапазоне от 5,7% до 10,1%, что позволяет нам интерполировать результаты в пределах исследованного диапазона параметров.

Растворимость н-трикозана, как одного из компонентов гриба Чага, исследована в чистом сверхкритическом диоксиде углерода в широком диапазоне изменения температуры (308 – 343) К и давлений (8 – 30) МПа сверхкритического диоксида углерода с применением динамических и статических методов. Исследования растворимости проводились как для кристаллического, так и для жидкого н-трикозана.

На рисунке 5 представлены обобщенные экспериментальные данные растворимости н-трикозана в чистом СК- CO_2 и модифицированном различными соразтворителями при температурах 308,15 К и 315 К, полученные динамическим методом определения растворимости. Из результатов видно, что модификация сверхкритического диоксида углерода различными растворителями (диметилсульфоксид (ДМСО), этанол, ацетон, хлороформ) приводит к росту растворимости н-трикозана более чем в два раза.

Так же следует, что при использовании в качестве экстрагента полярного соразтворителя, растворимость н-трикозана возрастает тем сильнее, чем выше полярность соразтворителя.

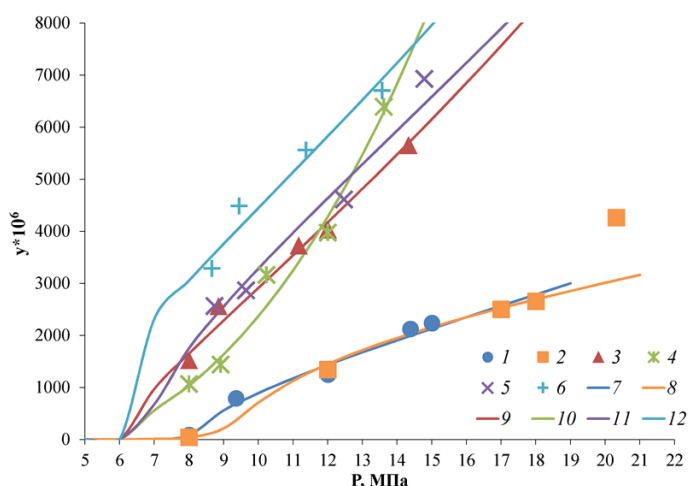


Рисунок 5 – Растворимость н-трикозана (y) в чистом СК- CO_2 и модифицированном различными со-растворителями: СК- CO_2 : 1 – 315,15 К, 2 – 308,15 К; СК- CO_2 + 5 % ацетон: 3 – 308,15 К; СК- CO_2 + 5 % этанол: 4 – 308,15 К; СК- CO_2 + 5 % хлороформ: 5 – 308,15 К; СК- CO_2 + 5 % ДМСО: 6 – 308,15 К

Так, в ряду хлороформ-этанол-ацетон-диметилсульфоксид последний имеет наибольший дипольный момент 4,05 Дебай в сопоставлении с остальными из рассмотренных веществ (хлороформ – 1,14 Дебай, этанол – 2,13 Дебай, ацетон 2,7 Дебай), что и позволяет наиболее полно экстрагировать полярные соединения, к которым относится и н-трикозан, как представитель н-алканов.

Предложенная в работе модель описывает растворимость с погрешностью в диапазоне от 6,2% до 14,4%, что позволяет нам интерполировать результаты в пределах исследованного диапазона параметров.

Определение равновесных свойств (РТху) смеси «н-трикозан+CO₂» проводились при двух выбранных изотермах (323,15 и 343,15) К в интервале давлений от 1,66 до 34,88 МПа, т.е. выше температуры плавления н-трикозана ($T_{пл} = 320,65$ К). Диаграммы фазового равновесия «жидкость – пар» для системы «н-трикозан+CO₂» представлены на рисунке 6.

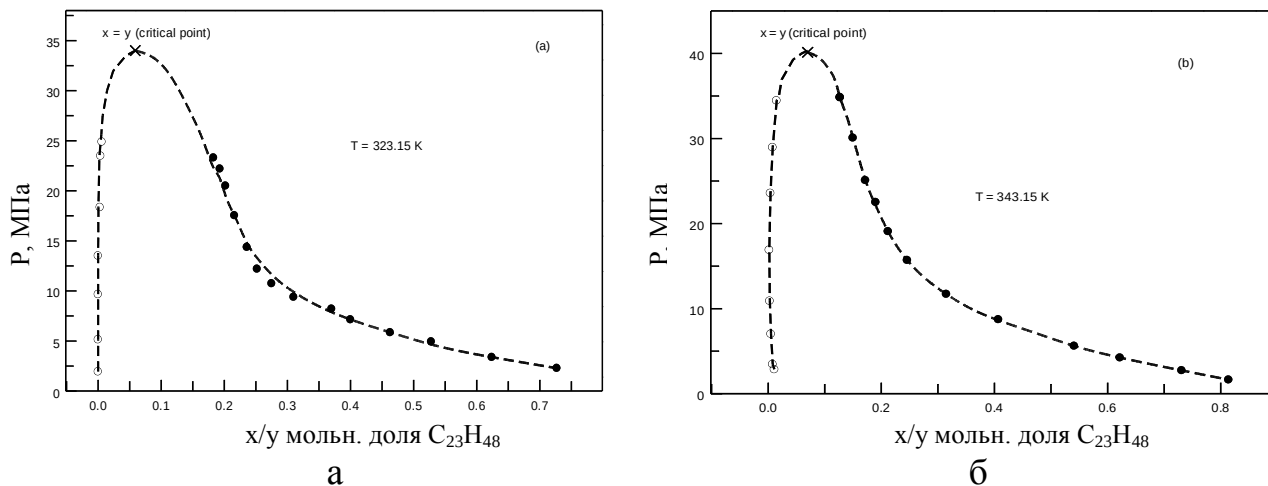


Рисунок 6 – Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «н-трикозан+CO₂»: а) $T = 323,15$ К; б) $T = 343,15$ К. ×- критическая точка, где ($x=y$)

Установлены параметры критической точки для смеси «н-трикозан+CO₂»: ($T_{кр} = 323,15$ К, $P_{кр} = 34,02$ МПа, $x = 0,060$ мольных долей н-трикозана) и ($T_{кр} = 343,15$ К, $P_{кр} = 40,14$ МПа, $x = 0,071$ мольных долей н-трикозана). Полученные данные критической точки были использованы для построения Р-Т диаграммы смеси «н-трикозан+CO₂» (рисунок 7).

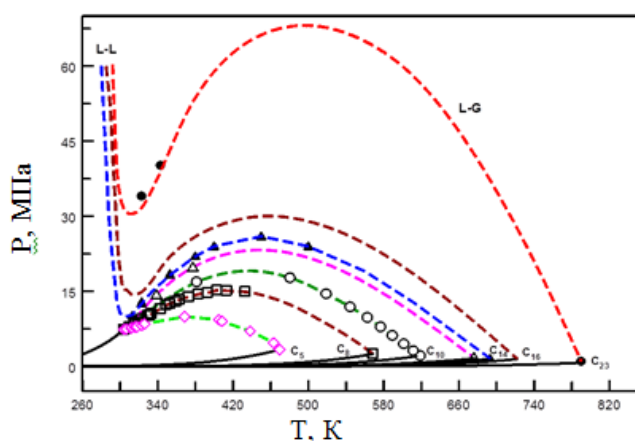


Рисунок 7 – Р-Т проекция критической кривой смеси «н-алкан - CO₂»: ●-н-трикозан (C₂₃H₄₈)+CO₂ (наст. р.); ▲-тетрадекан (C₁₄H₃₀)+CO₂ [Schneider]; △ - тридекан (C₁₃H₂₈)+ CO₂, ○-н-декан (н-C₁₀H₂₂)+ CO₂; □-октан (C₈H₁₈)+CO₂; ◇ - н-пентан (C₅H₁₂)+CO₂ [Абдулагатов]; L – жидкость, G - газ

Бинарные системы н-алкан+CO₂ с $n > 14$ демонстрируют фазовое поведение III типа с наличием верхней критической точки при температурах, близких к критической температуре чистого CO₂. Для этих бинарных систем н-алкан+CO₂ критическая точка чистого CO₂ соединяется с верхней критической точкой, в то время как другая критическая кривая «жидкость-пар» начинается в критической точке чистого н-алкана и простирается до высоких давлений (общая критическая линия не соединяется с критической точкой чистого CO₂).

Два уравнения состояния, PC-SAFT (Perturbed-Chain statistical associating fluid theory – статистическая теория ассоциированных жидкостей с возмущенной цепью) и Пенга-Робинсона, использованы для моделирования фазового равновесия смеси н-трикозан + CO₂ при 323 К и 343 К (рисунок 8).

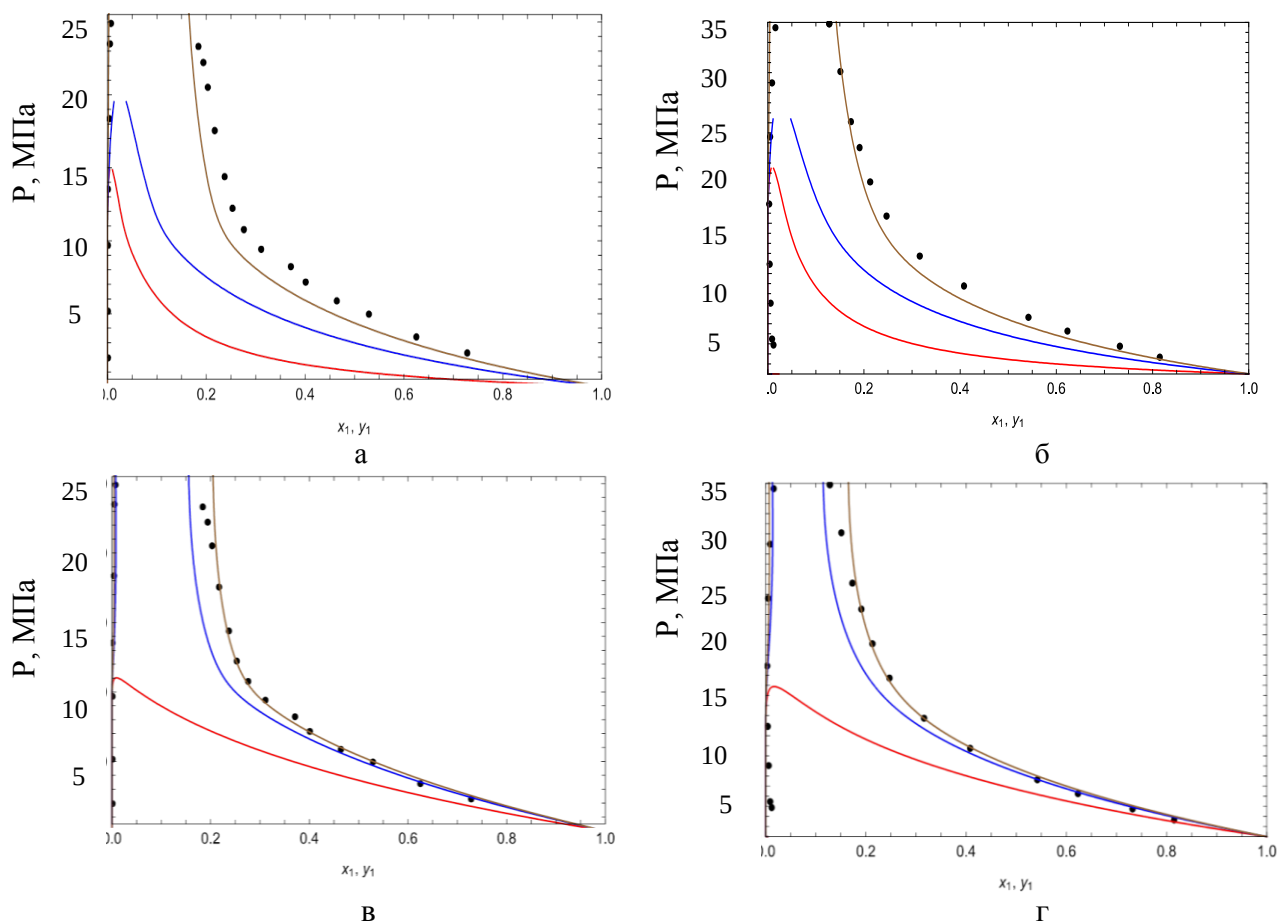


Рисунок 8 – Математическое описание экспериментальных данных по фазовому равновесию системы «н-трикозан + CO₂»: а) - 323 К, модель PC-SAFT; б) - 343 К, модель PC-SAFT; в) - 323 К, модель Пенга-Робинсона; г) - 323 К, модель Пенга-Робинсона; точки – эксперимент, линии – описание

Уравнение состояния PC-SAFT имеет вклад идеального газа (id), вклад жесткой цепи (hc) и взаимодействия дисперсионных сил притяжения (disp), которые могут быть выражены как сумма различных частей энергии Гельмгольца:

$$A = A^{id} + A^{hc} + A^{disp} \quad (4)$$

где

$$A^{id} = RT \left[\ln(\rho RT) + \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} \ln \left(\frac{\rho_i}{\rho} \right) \right]$$

$$A^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right]$$

$$A^{disp} = -RT(\pi N_A \rho) [2I_1 \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} + \overline{m} C_1 I_2 \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}]$$

где n_c – количество компонентов; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; ρ – молярная плотность смеси; ρ_i – молярная плотность компонента i в смеси; $\overline{m}$ – средняя длина цепи; m_i – эффективное число сегментов; A^{hs} – вклад твердой сферы в энергию Гельмгольца; g_{ii}^{hs} – радиальная функция распределения твердой сферы; N_A – постоянная Авогадро; I_1 и I_2 , интегралы теории возмущений.

Установлено, что наиболее подходящим уравнением состояния является уравнение состояния Пенга-Робинсона. Важно отметить, что ни одно уравнение состояния не могло правильно смоделировать критическую точку смеси при обеих температурах.

С использованием параметра Кричевского $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c V_c}^{\infty}$ рассчитаны некоторые

теплофизические свойства, такие как парциальный молярный объем ($\overline{V}_2^{\infty}$) (рисунок 9 а), энтальпия ($\overline{H}_2^{\infty}$) (рисунок 9 б) и изобарная теплоемкость ($\overline{C}_{p2}^{\infty}$) (рисунок 9 в). Смесь н-трикозан + CO₂ рассмотрена как бесконечно разбавленный раствор.

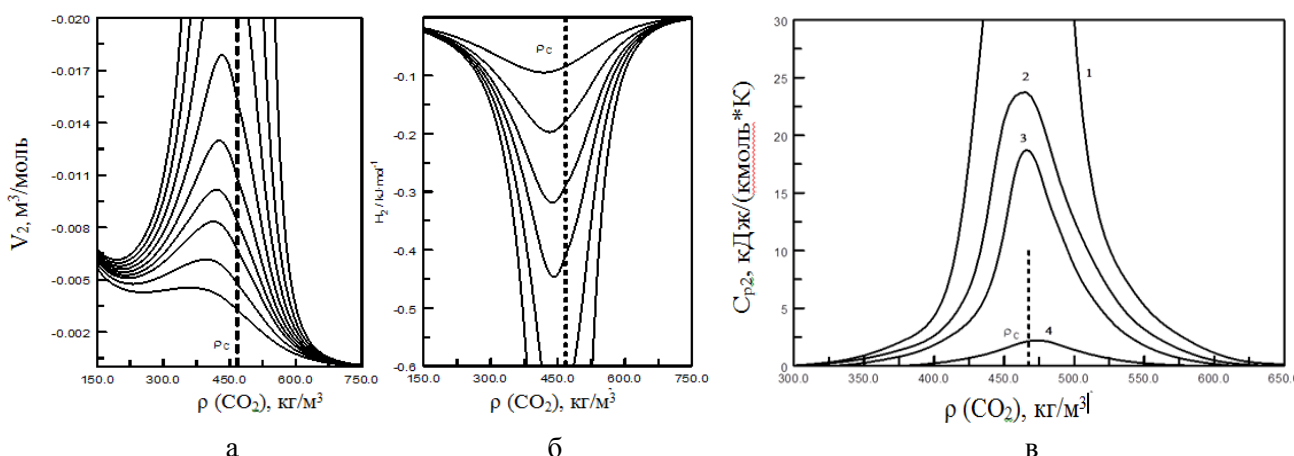


Рисунок 9 – Расчетные значения парциального молярного объема (а); энтальпии (б) и изобарной теплоемкости (в) растворенного вещества (н-трикозана) в зависимости от плотности СК CO₂: 1 - 304,15 К; 2 - 304,35 К; 3 - 304,55 К; и 4 - 305,15 К

Параметр Кричевского напрямую связан с параметрами микроструктуры разбавленных смесей, а именно с размером кластеров,

$$N_{exc}^{\infty} = -K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{T_c V_c}^{\infty} \quad (5)$$

что представляет собой избыточное количество молекул растворителя вокруг бесконечно разбавленной молекулы растворенного вещества по сравнению с

этим числом вокруг любой другой молекулы растворителя в объеме (рисунок 10).

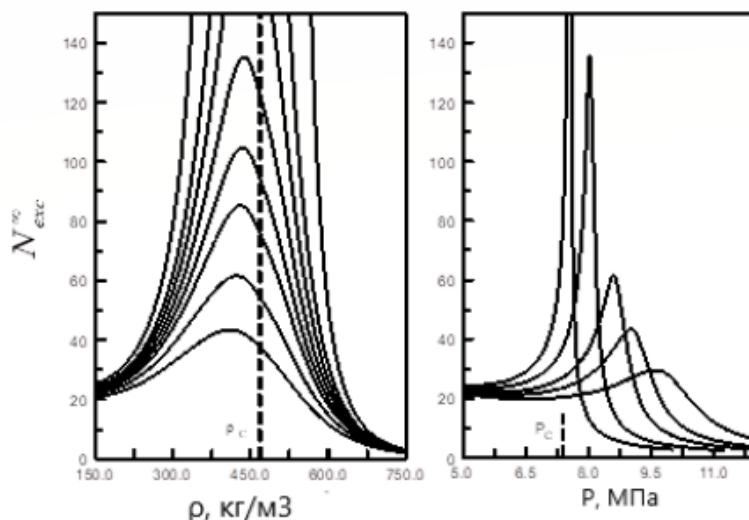


Рисунок 10 – Размер кластера в бесконечно разбавленной смеси н-трикозан+CO₂, рассчитанный с использованием полученных значений параметра Кричевского и изотермической сжимаемости чистого CO₂ в зависимости от плотности чистого растворителя (CO₂) (слева) и давления (справа) на выбранных сверхкритических изотермах

В четвертой главе приведены результаты: экспериментальной реализации процесса экстракции гриба Чага с использованием чистого и модифицированного СК диоксида углерода; экспериментального исследования кинетики процесса СКФ экстракции гриба Чага в широком интервале температур и давлений.

На рисунках 11 и 12 представлены зависимости выхода экстракта от пропущенного сверхкритического CO₂ при давлении 30 МПа и различных температурах. Как видно из диаграммы на рисунке 11, лучший выход экстракта 3,08 % достигается при более высокой температуре экстракции. Этот факт объясняется тем, что эти параметры соответствуют области выше второй кроссоверной точки, а для области выше второй кроссоверной точки растворяющая способность СК CO₂ увеличивается с ростом температуры.

Увеличение давления (рисунок 12) при температуре 333 К ведет к увеличению скорости экстракции, однако процент выхода остается на уровне 30 МПа и лишь при 15 МПа выход экстракта не достигает данного уровня. С ростом давления экстракции увеличивается плотность экстрагента и соответственно происходит ускорение растворения и скорости экстракции. При параметрах 30 МПа и 333 К выход экстракта является одинаковым с данными при более высоких параметрах, поэтому эти режимные параметры были выбраны для проведения экстракции предложенным методом на пилотной установке с объемом экстрактора 25 литров. Полученный результат в пределах неопределенности результатов измерения согласуется с экспериментальным значением.

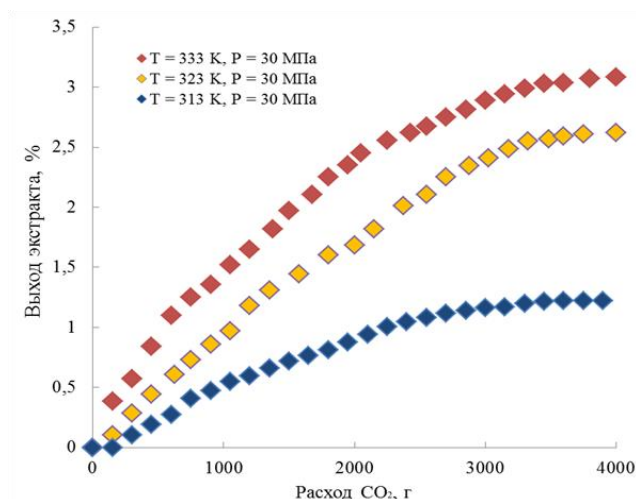


Рисунок 11 – Кинетика выхода экстракта (%) от пропущенного СК CO_2 при давлении 30 МПа и различных температурах

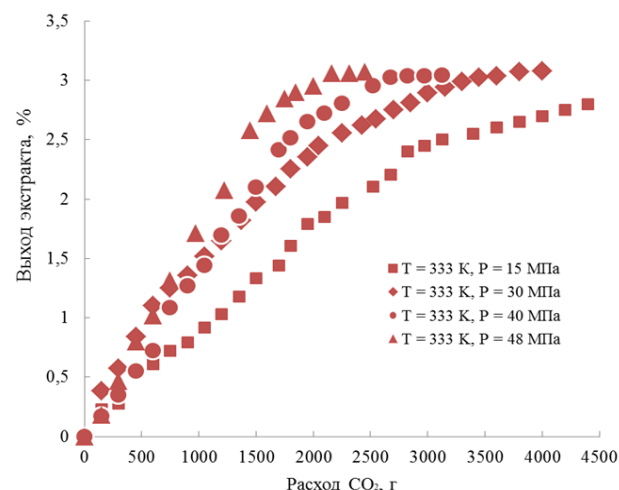


Рисунок 12 – Кинетика выхода экстракта (%) от пропущенного СК CO_2 при температуре 333 К и различных давлениях

Данные о содержании фенольных соединений, флавоноидов и тритерпенов в полученных экстрактах представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Анализ состава экстракта, полученного при различных параметрах

Параметры экстракции	Содержание, % от массы экстракта		
	Фенольные соединения	Флавоноиды	Тритерпены
T=313K, P=15 МПа	$0,80 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
T=313K, P=30 МПа	$1,10 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$
T=323K, P=15 МПа	$1,50 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,02$
T=323K, P=30 МПа	$0,60 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,01$
T=333K, P=15 МПа	$1,30 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,03$
T=333K, P=30 МПа	$0,80 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,02$
T=343K, P=30 МПа	$2,50 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,02$
T=313K, P=15 МПа + этанол 5%	$3,90 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$
T=313K, P=30 МПа + этанол 5%	$4,20 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,01$
T=333K, P=15 МПа + этанол 5%	$4,00 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,03$
T=333K, P=30 МПа + этанол 5%	$5,50 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,02$	$1,30 \pm 0,01$

Установлено, что на выход фенольных соединений оказывает влияние как температура получения экстракта, так и давление. Однако четкой закономерности при этом не наблюдается. Добавление при экстракции этанола в качестве сорастворителя приводит к пятикратному повышению содержания фенольных соединений в экстрактах. Однако доля содержания флавоноидов

при этом остается неизменным, на их выход изменение параметров экстракции существенного влияния не оказывает.

Содержание тритерпенов в экстрактах при увеличении температуры экстракции с 313 до 333 К возрастает в 5 раз. При этом при температурах 313 и 333 К давление существенной роли не играет. При температуре 333 К и повышении давления с 15 до 30 МПа содержание тритерпенов в экстракте увеличивается в 1,5 раза – с 0,37 до 0,56 %. Небольшое снижение содержания тритерпенов при росте температуры до 70 °С, вероятно, связано с экстракцией при высокой температуре других классов липидов, в частности углеводов.

Добавление при экстракции этанола в качестве соразтворителя приводит к резкому повышению содержания тритерпенов в экстракте даже при низких температурах – до 10 раз.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что метод СКФ-экстракции является перспективным для получения экстрактов, обогащенных ценными компонентами, в частности фенольными соединениями, флавоноидами и тритерпеноидами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Получены новые экспериментальные данные по растворимости бетулина в чистом и модифицированном СК CO_2 в диапазоне изменения температуры (313,15 – 333,15) К и давлений (8,00 – 30,00) МПа с применением динамического метода. Установлено, что чистом СК CO_2 бетулин не растворяется, а лишь набухает. При добавлении 5 % этанола в качестве соразтворителя повышается растворимость. В работе установлены давления, отвечающие первой и второй кроссоверным точкам $\sim (7,7-8,3)$ МПа и $\sim (27,1-27,6)$ МПа, соответственно. Проведено математическое описание результатов исследований растворимости бетулина в сверхкритическом CO_2 и CO_2 + соразтворителях с использованием модели, основанной на уравнении состояния Пенга-Робинсона с погрешностью в диапазоне от 5,7% до 10,1%.

2) Получены данные по растворимости кристаллического н-трикозана в СК CO_2 и CO_2 + соразтворителях 308 К и 315 К и в диапазоне давлений (8-20,32) МПа. Установлено, что модификация СК CO_2 различными растворителями приводит к росту растворимости н-трикозана более чем в два раза. При использовании в качестве экстрагента полярного соразтворителя, растворимость н-трикозана возрастает тем сильнее, чем выше полярность соразтворителя. Результаты математического описания с использованием модели, основанной на уравнении состояния Пенга-Робинсона, показали хорошую сходимость с результатами экспериментальных исследований.

3) Экспериментально определены характеристики фазового равновесия для системы « CO_2 + н-трикозан» на изотермах 323,15 К и 343,15 К в диапазоне давлений (1,66 – 34,88) МПа. Полученное значение параметра Кричевского для н-трикозан+ CO_2 находится в приемлемом соответствии с литературными данными, что является подтверждением надежности и точности

современных измерений растворимости н-трикозана в СК CO_2 . Установлено, что данная система относится к 3 типу фазового поведения. Проведено математическое описание результатов исследований фазового равновесия системы « CO_2 + н-трикозан» с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона и PC-SAFT. Установлено, что оба уравнения хорошо описывают парожидкостное равновесие, но плохо определяют параметры критической точки.

4) Найдены оптимальные параметры проведения и реализован СКФ экстракционный процесс для извлечения биологически активных компонентов из гриба Чага в интервале давлений (15-48) МПа и диапазоне температур (313,15 - 333,15) К с использованием чистого и модифицированного СК CO_2 . Установлено, что максимальный выход экстракта исследуемой Чаги получен при 30 МПа, 333 К и составляет 3,08 %.

5) Получены новые данные по управлению кинетикой процесса СК CO_2 экстракции биологически активных компонентов из гриба Чага. Установлено, что, при одних и тех же значениях массы пропущенного сверхкритического CO_2 , с увеличением температуры выход экстракта увеличивается, но повышение давления не увеличивает выход экстракта после 30 МПа.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы

В рамках диссертационной работы были получены важные результаты, которые открывают новые перспективы для научных исследований. В дальнейшем планируется:

- исследовать равновесные свойства систем с участием других биологически активных компонентов;
- изучить растворимость биологически активных компонентов в иных сверхкритических флюидных растворителях;
- разработать базу данных по фазовым равновесиям систем «извлекаемая компонента растительного сырья – СКФ среда», необходимую для использования искусственного интеллекта при разработке технологий СКФ в процессах экстракции биоактивных компонентов.

Данные, полученные в работе, рекомендуется использовать в научно-исследовательских целях для дальнейшего изучения процессов экстракции и разработки новых методов. Они могут быть полезны при реализации сверхкритических флюидных экстракционных процессов применительно к растительному сырью. Это позволит более эффективно извлекать ценные компоненты из растений, таких как лекарственные вещества, красители, ароматизаторы и другие полезные соединения.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Khairutdinov, V.F. Isothermal vapor-liquid equilibrium measurements and PC-SAFT, PR78, and CPA phase behavior modeling of n-tricosane + SC CO₂ mixtures / V.F. Khairutdinov, I.Sh. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu. Yarullin, **L. Yu. Sabirova**, A. Hernándezb, I. M. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – V. 390. – Part B.15. 123172. – P. 1-18 (Scopus, WoS, Q1).
2. Khairutdinov, V.F. Measurements of Isothermal Vapor–Liquid Equilibrium and Critical Point-Based Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory Phase Behavior Modeling of the Propane + Phenol and Tetracosane + Propane/n-Butane Mixtures / V.F. Khairutdinov, I.Sh. Khabriev, F.M. Gumerov, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu. Yarullin, **L. Yu. Sabirova**, I. Polishuk, IM. Abdulagatov // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2023. – V. 68. – № 1. – P. 138-150 (Scopus, WoS, Q2).
3. Yarullin, L.Yu. Experimental setup for measuring the solubility of substances in supercritical carbon dioxide by the dynamic method instruments and experimental techniques / L.Yu. Yarullin, V.F. Khairutdinov, F.R. Gabitov, I.Z. Salikhov, **L. Yu. Sabirova**, I.Sh. Khabriev, I.M. Abdulagatov // Instruments and experimental techniques. – 2024. – V. 67. – № 1. – P. 163-169 (Scopus, WoS, Q3).
4. Khabriev, I.Sh. Solubility of crystalline tricosane in supercritical CO₂ and CO₂ + cosolvents / I.Sh. Khabriev, **L. Yu. Sabirova**, I.Z. Salikhov, L.Yu. Yarullin, V.F. Khairutdinov, T.R. Bilalov, I.M. Abdulagatov // Thermophysics and Aeromechanics. – 2023. – V. 30. – № 5. – P. 955- 960 (Scopus, WoS, Q3).
5. **Сабирова, Л.Ю.** Растворимость бетулина в сверхкритическом CO₂ и в смеси CO₂ + этанол / Л.Ю. Сабирова, Л.Ю. Яруллин, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Билалов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2024. – Т. 19. – № 2. – С. 6-15.
6. Хайрутдинов, В.Ф. Извлечение фенольных соединений и тритерпенов из *iponotus obliquus* с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса / В.Ф. Хайрутдинов, **Л.Ю. Сабирова**, Л.Ю. Яруллин, С.А. Коваленко, Ф.Р. Габитов, Т.Р. Ахметзянов // Химия растительного сырья. – 2024. – №2. – С. 394-400 (Scopus).
7. Яруллин, Л.Ю. Определение равновесности концентрации измеряемого вещества в сверхкритическом растворителе при динамическом методе исследования / Л.Ю. Яруллин, Ф.Р. Габитов, П.В. Антонова, **Л.Ю. Сабирова** // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 64. – №10. – С. 68-73.
8. Яруллин, Л.Ю. Число Рейнольдса как универсальная функция определения равновесной концентрации системы растворитель – твердое вещество для проточного метода измерения / Л.Ю. Яруллин, Ф.Р. Габитов, **Л.Ю. Сабирова**, В.Ф. Хайрутдинов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2022. – Т. 78. – № 4. – С. 62-67.
9. Хабриев, И.Ш. Расчет растворимости вещества в сверхкритических флюидах на основе уравнения состояния Пенга-Робинсона / И.Ш. Хабриев, Т.Р. Билалов, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, М.П. Шлеймович, А.Д. Сабирова,

Р.Р. Антипов, Д.А. Лаврухина, **Л.Ю. Сабирова**, И.З. Салихов // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023680662 от 4.10.2023.

10. **Сабирова, Л.Ю.** СКФ экстракционное извлечение полифенольных соединений из гриба чаги. / Л.Ю. Сабирова, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, Ф.М. Гумеров // Материалы XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». 2020. г. Архангельск. С. 96-97.

11. **Сабирова, Л.Ю.** Технология экстракции гриба чаги с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса / Л.Ю. Сабирова, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, Ф.М. Гумеров // Тезисы Международной научно-практической конференции «Циркулярная экономика в нефтегазохимическом комплексе». 2020. Казань. С. 38.

12. Солодилова, П.В. Скрининг липофильных веществ CO₂ экстракта brassica napus / П.В. Солодилова, С.А. Коваленко, М.А. Сысоева, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, **Л.Ю. Сабирова** // Материалы XVII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Пищевые технологии и биотехнологии». 2021. Казань. С. 361-363.

13. **Сабирова, Л.Ю.** Выделение целевой терапевтической компоненты из гриба чаги (INONOTUS OBLIQUUS) в рамках СКФ экстракционного процесса / Л.Ю. Сабирова, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов // Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». 2022. г. Архангельск. С. 140-141.

14. Khairutdinov, V.F. SCF extraction process in oil refining and oil production. / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, I. Z. Salikhov, I. M. Abdulagatov, **L.Y. Sabirova** // 18th European Meeting on Supercritical Fluids (EMSF). г. Бордо (Франция). 2021 г. С. 1.

15. Яруллин, Л.Ю. Извлечение биоактивных соединений из гриба Inonotus Obliquus с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса / Л.Ю. Яруллин, Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, **Л.Ю. Сабирова**, Ф.Р. Габитов, С.А. Коваленко // Тезисы докладов XII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». 2023. г. Тверь. С. 82-83.

16. Хабриев, И.Ш. Фазовые равновесие бифенила в сверхкритической бинарной смеси пропан/бутан / И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, Т.Р. Ахметзянов, И.З. Салихов, **Л.Ю. Сабирова** // Сборник тезисов Всероссийской конференции «XXXVIII Сибирский теплофизический семинар». 2022. Новосибирск. С. 252.

17. Яруллин, Л.Ю. Определение растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода динамическим методом / Л.Ю. Яруллин,

В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Т.Р. Ахметзянов, **Л.Ю. Сабирова** // Материалы XVI Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16). 2023г. г. Махачкала. С. 83.

18. **Сабирова, Л.Ю.** Исследование растворимости бетулина в чистом имодифицированном этанолом сверхкритическом диоксиде углерода / Л.Ю. Сабирова, Я.Ю. Корепанова, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Билалов // Материалы докладов XV Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». 2024. Иваново. С. 79-80.