

АНАЛІТИЧНА МОДЕЛЬ КІНЕТИКИ ЕКСТРАКЦІЇ ЗРІДЖЕНИМИ ГАЗАМИ

Потапов В.О., професор, д.т.н., Цуркан М.М., доцент, к.т.н.,
Білий Д.В., аспірант
Державний біотехнологічний університет, м. Харків

Анотація. Запропонована модель кінетики екстрагування у вигляді системи двох звичайних, диференціальних рівнянь, яка враховує змінну концентрацію на міжфазній поверхні системи та в об'ємі розчинника, що є особливістю процесу екстрагування зрідженими газами за кінцевого відношення об'ємів екстрагент – сировина.

Отримано аналітичний розв'язок у вигляді рівняння кінетики для середньооб'ємної частки цільового компоненту в твердій та рідинній фазі, яке містить визначальні масообмінні числа подібності Фур'є, Біо, для частинки сировини довільної геометричної форми, співвідношення об'ємів екстрагент – сировина та константу розподілу фазової рівноваги.

Показано, що шляхом регресійного аналізу експериментальних даних кінетики екстрагування, на підставі отриманого кінетичного рівняння можна отримати всі визначальні фізичні характеристики процесу екстракції, що дозволяє в подальшому проводити пошук оптимальних режимів процесу екстракції зрідженими газами.

Ключові слова: екстракція, зріджені гази, моделювання, кінетика процесу, регресійний аналіз.

Вступ. Зростаючий попит на природні та функціональні інгредієнти та необхідність покращення методів переробки рослинної сировини стимулюють дослідження процесу екстракції, як унікального процесу вилучення фітохімічних речовин, які мають високий попит на світовому ринку у харчовій, фармацевтичній та косметологічній галузях. Одним з сучасних методів екстракції є екстракція зрідженими газами, зокрема фреонами (хлорфторвуглеці (ХФВ/CFCs), гідрохлорфторвуглеці (ГХФВ/HCFCs) та гідрофторвуглеці (ГФВ/HFCs). Фреони є ефективними розчинниками для широкого спектру органічних сполук, включаючи олії, жири, ароматичні речовини та фармацевтично активні інгредієнти. Наприклад R-134a відзначається високою селективністю до "ароматичних природних сполук (тобто терпенів та їх похідних) [1]. Ця властивість дозволяє отримувати високоякісні екстракти з бажаними смаковими та ароматичними профілями, зберігаючи повний терпеновий профіль [2]. Крім того, існує можливість підбору розчинника шляхом використання модифікованих фреонів для селективної екстракції певних класів фітохімічних речовин, що підвищує гнучкість процесу [3]. Зріджені гази мають високий потенціал для заміни традиційних розчинників в екстракції фармацевтично активних сполук з рослин, наприклад, артемізиніну, [3] та використовувались у деяких методах очищення вірусів [4].

В'язкість зріджених хладонів значно менша за в'язкість звичайних органічних розчинників, що характеризує їх як екстрагенти з найліпшими дифузними властивостями. Низькі значення теплоти випаровування і температури кипіння дозволяють швидко видаляти газ із екстрактів при малих енерговитратах, що забезпечує збереження термолабільних молекулярних комплексів у кінцевому продукті [5].

Переваги фреонів як екстракційних розчинників – висока селективність, низькі температури екстракції, легкість розділення, мінімальний залишок в екстракті, хімічна інертність, негорючість та низька токсичність, зробили їх надзвичайно привабливими та ефективними. Можливість регулювання властивостей зріджених газів, шляхом регулювання тиску та температури, є фундаментальним принципом проектування процесу екстракції. Ця гнучкість дозволяє розробляти високоточні методи вилучення цільових речовин із сировини. Наприклад можна здійснювати багатостадійну екстракцію, де різні фітохімічні сполуки можуть бути послідовно виділені шляхом зміни режимів та параметрів процесу.

Незважаючи на значні переваги фреонів, як екстракційних розчинників, використання їх супроводжується низкою серйозних недоліків та викликів, особливо у сфері впливу на довкілля. Всі класи фреонів (ХФВ, ГХФВ, ГФВ) є потужними парниковими газами, що мають високий потенціал глобального потепління, тому необхідно використовувати альтернативні холодоагенти дозволени до промислового використання. Всі холодильні агенти є дорогими, їх відновлення після екстрагування є енергоємним процесом і вимагають додаткового обладнання.

Типовий процес екстрагування зрідженими газами полягає в наступному. Попередньо висушену і подрібнену сировину поміщають в екстрактор і вакуумують. В екстрактор під тиском 0.1...2 МПа подають рідкий хладон. Процес екстракції здійснюється методом настоювання при температурі від -20 °C до +40 °C і тиску 1,2...1,5 МПа. Після заданого часу екстракції хладон разом із розчиненими в ньому речовинами, через фільтр зливають у випарник. Випарник підігрівається за допомогою електронагрівачів, що призводить до

випаровування хладону в ньому. Після повного випаровування хладону з розчину, екстрагована фракція зливається в приймальну ємність. Пари хладону надходять у конденсатор, який охолоджується холодильним агрегатом, хладон зріджується і знову надходить у напірну ємність екстрактора [6].

Зважаючи на описану технологію екстракції зрідженими газами, оптимізація цього процесу та його промислове масштабування неможливо без досконалих теоретичних та експериментальних досліджень цього процесу. Одним з таких важливих напрямків є аналітичне моделювання та експериментальне дослідження кінетики екстрагування.

Існуючі фізико-хімічні моделі, які базуються на законах термодинаміки масоперенесення та хімічної кінетики занадто складні для аналітичного аналізу та оптимізації процесу екстракції. Вони використовують пряме моделювання процесу екстракції в системі тверда фаза - розчинник шляхом розв'язання рівнянь нестационарної дифузії з відповідними граничними та початковими умовами та урахуванням можливих хімічних реакцій цільової речовини з розчинником [7-8]. Однак експериментальна перевірка отриманих даних про поля концентрацій у твердій фазі та розчиннику практична неможлива. Тому, як правило, отримані значення нестационарних полів осереднюються за об'ємом твердої фази та розчинника і після цього ці дані порівнюються з експериментальною кінетикою екстракції [9-10].

Крім моделей, які ґрунтуються на диференціальних рівняннях тепло - масообміну, використовуються більш простіші емпіричні моделі, які складені із залученням експериментальних даних кінетики екстракції. Більш точні феноменологічні моделі вимагають більше даних та обчислювальних ресурсів, тоді як простіші емпіричні моделі можуть бути достатніми для прогнозування та оптимізації в певних діапазонах [11-13].

Більш перспективним є метод моделювання, який базується на основних законах тепло-масоперенесення, хімічної кінетики, балансових співвідношеннях для відповідних потоків, застосованих для середньоб'ємних значень відповідних фізичних величин. Для спрощення моделювання та отримання аналітичних рішень в цьому разі найчастіше роблять наступні припущення: концентрація цільової речовини вважається постійною за координатою і залежить лише від часу; концентрація цільової речовини в екстрагенті вважається досить малою порівняно з концентрацією її в межах твердої фази; частинка твердої фази має форму кулі; коефіцієнт дифузії в твердій і рідинній фазі є постійним; основний опір процесу масопередачі зосереджений всередині твердої фази.

Саме такі припущення використані в класичній кінетичній моделі професора Аксельруда Г.А., яка багаторазово була перевірена експериментально і використовувалась у низці робіт присвячених процесам екстрагування [15-16]. За експериментальними даними кінетики екстракції описана модель дозволяє визначити коефіцієнт ефективного дифузії цільового компоненту в сировині, кінетичний коефіцієнт хімічної реакції (за її наявності)

Подібний підхід до моделювання кінетики наведений в роботі [17]. Модель кінетики екстракції побудована на наближеному розв'язанні рівняння дифузії у плоскому шарі сировини та балансових співвідношеннях для змінювання концентрацій цільової компоненти у сировині та екстрагенті.

Перевагою описаних останніх двох методів моделювання полягає в тому, що за даними регресійного аналізу експериментальних даних кінетики екстрагування можливо отримати всі тепло-масообмінні коефіцієнти і, таким чином, подальше оптимізувати процес екстракції за режимами його проведення.

В той же час при застосуванні зазначених моделей для опису кінетики екстрагування рослинної сировини в зрідженому газі виявилася одна особливість не врахована в цих рівняннях. Як зазначалось вище, екстракція зрідженими газами відбувається в режимі настоювання, використання великого об'єму фреону не доцільно з економічної та екологічної точки зору, тому при невеликих відношеннях екстрагент - тверда фаза концентрація цільової речовини на міжфазній поверхні та в об'ємі екстрагенту не залишається постійною в часі а поступово збільшується. Сама ця особливість не врахована у рівняннях (1) та (2).

В зв'язку з цим метою даної роботи є розробка аналітичної моделі кінетики екстракції, яка враховує рівняння фазової рівноваги в системі цільова компонента – екстрагент за умов нерівноважної концентрації на міжфазній поверхні системи.

Матеріали та методи досліджень. Для отримання аналітичної моделі екстракції з урахуванням відмічених особливостей процесу екстрагування зрідженими газами скористуємось викладеними вище припущеннями, але будемо враховувати зміну концентрації цільового компоненту на міжфазній границі та у розчині з часом, а також будемо вважати, що частинки твердої фази мають довільну форму. Для цього запишемо рівняння масоперенесення у твердій фазі в інтегральній формі

$$\int \frac{d}{dt} c_S dV_S = \int D_{efS} \cdot grad(c_{SF}) dF_S \quad (1)$$

де c_S - концентрація цільового компоненту у твердій фазі; D_{efS} - ефективний коефіцієнт дифузії у твердій фазі; V_S - об'єм твердої фази; τ - біжучий час; $grad(c_{SF})$ – градієнт концентрації цільового компоненту на міжфазній поверхні.

Для окремої частинки після інтегрування для середніх за об'ємом концентрацій і середніх градієнтів на поверхні маємо

$$V \cdot \frac{d}{dt} \overline{c_S} = F \cdot D_{efS} \cdot \overline{grad(c_{SF})} \quad (2)$$

або

$$\frac{d}{dt} \overline{c_S} = \frac{D_{efS}}{R_V} \cdot \overline{grad(c_{SF})}, \quad (3)$$

де $\overline{c_S}$ – середньоб'ємна концентрація цільового компоненту у твердій фазі, $\overline{grad(c_{SF})}$ – середнє значення градієнту концентрації на поверхні частинки, R_V – відношення об'єму твердої частинки до її поверхні.

Будемо вважати, що основний опір процесу масопередачі зосереджений всередині твердої фази, то коефіцієнт масопередачі може бути прийнятий рівним коефіцієнту масовіддачі в рідинній фазі. З урахуванням цього для масоперенесення у рідинній фазі та середніх концентрацій цільового компоненту маємо наступне рівняння

$$V_L \cdot \left(\frac{d}{dt} c_L \right) = -\beta \cdot F_S \cdot (c_{LF} - c_{Lequ}), \quad (4)$$

де c_L – середня концентрація цільового компоненту у розчинник; β – коефіцієнт масовіддачі у рідкій фазі; V_L – об'єм розчинника; c_{LF} – концентрація цільового компоненту на міжфазній поверхні, c_{Lequ} – рівноважна концентрація цільового компоненту у розчиннику.

Перейдемо до безрозмірних концентрацій у записаних рівняннях. Для цього поділимо рівняння (2), (3) на густину суміші тверда фаза – розчинник, яка є величина сталою протягом усього процесу.

$$\rho_{SL} = \frac{m_S + m_L}{V_S + V_L} = \frac{m_0}{(V_S + V_L)} = const, \quad (5)$$

де ρ_{SL} – густина системи тверда фаза – розчинник; m_S – маса цільової речовини в сировині; m_L – маса цільової речовини в розчиннику; m_0 – початкова маса цільової речовини (в процесі екстрагування m_S зменшується, а m_L збільшується але $m_S + m_L = m_0 = const$, як і $V_S + V_L = const$);

Тоді концентрації цільового компоненту будуть пов'язані з відносною часткою цільової речовини наступними формулами

$$c_S = \rho_{SL} \cdot X_S \cdot (1 + \varphi), \quad (6)$$

$$c_L = \rho_{SL} \cdot (1 - X_S) \cdot \left(1 + \frac{1}{\varphi} \right), \quad (7)$$

де $\varphi = V_L/V_S$ – відношення об'ємів розчинник – тверда фаза (обернене відношення V_S/V_L називають гідромодулем); $X_S = m_S/m_0$ – частка цільової речовини в твердій фазі; $X_L = m_L/m_0$; – частка цільової речовини в розчиннику при цьому $X_L = 1 - X_S$.

З урахуванням співвідношень між концентраціями та безрозмірними частками отримуємо наступні диференціальні рівняння у безрозмірних концентраціях. Для твердої фази:

$$\frac{d}{dt} \overline{X_S} = \frac{D_{efS}}{R_V} \cdot \overline{grad(X_{SF})}. \quad (8)$$

Для рідинної фази, з урахуванням (8), (9):

$$-\frac{d}{dt} X_L = \frac{d}{dt} X_S = -\frac{1}{R_V \varphi} \cdot \beta \cdot (X_{SF} - X_{Sequ}), \quad (9)$$

де X_{SF} – частка цільової речовини на міжфазній поверхні; X_{Sequ} – рівноважна частка цільової речовини у твердій фазі.

Середні за об'ємом значення концентрацій залежать від функції розподілу концентрацій за координатами. Будемо розглядати одновимірну задачу із заданим довільним профілем безрозмірних концентрацій $X(r)$ такого вигляду:

$$X_S(r) = \left[1 - \left(\frac{r}{R_V} \right)^n \right] \cdot (X_{Sc} - X_{SF}) + X_{SF}, \quad (10)$$

де X_{Sc} – частка цільової речовини в центрі твердої частинки; X_{SF} – частка цільової речовини на міжфазній поверхні; r – поточна координата, n – показник профілю концентрацій, який залежить від форми твердої частинки.

Виконуючи осереднення профілю концентрацій за координатою r , отримуємо значення градієнту безрозмірної концентрації на міжфазній поверхні

$$\overline{grad(X_{SF})} = \frac{(X_S - X_{SF}) \cdot (n+1)}{R_V} \quad (11)$$

З урахуванням (11) перепишемо рівняння масоперенесення (8), (9) в системі тверда фаза – розчинник для середньоб'ємних значень концентрацій (позначення осереднення над X надалі не будемо вказувати):

$$\frac{d}{dt} X_S = \frac{\Gamma \cdot D_{efS} \cdot (X_S - X_{SF})}{R_V^2}, \quad (12a)$$

$$-\frac{d}{d\tau}X_L = \frac{d}{d\tau}X_S = -\frac{1}{R_V\varphi} \cdot \beta \cdot (X_{SF} - X_{Sequ}). \quad (12b)$$

де введено позначення для коефіцієнта форми частинки: $\Gamma = n+1$. Порівнюючи праві частини системи рівнянь, знаходимо значення частки цільової речовини на міжфазній поверхні X_{SF} ,

$$X_{SF} = \frac{R_V X_{Sequ} \cdot \beta + D_{efS} \cdot X_S \cdot \varphi \Gamma}{R_V \beta + D_{efS} \cdot \varphi \Gamma} \quad (13)$$

Підставляючи (13) в (12a) отримуємо диференціальне рівняння кінетики екстракції у наступному вигляді:

$$\frac{d}{d\tau}X_S = -k_X \cdot (X_S - X_{Sequ}), \quad (14)$$

$$\text{де } k_X = \frac{D_{efS} \cdot \Gamma \cdot Bi_m}{R_V^2 \cdot (Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}. \quad (15)$$

Тут k_X – кінетичний коефіцієнт екстракції, 1/с; $Bi_m = \beta R_V / D_{efS}$ – масобмінне число Біо

Рішення диференціального рівняння (18) за початкової умови $X_S(0)=1$ має наступний вигляд

$$X_S = (1 - X_{Sequ}) \cdot e^{-Fom \frac{\Gamma \cdot Bi_m}{(Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}} + X_{Sequ}, \quad (16)$$

де $Fom = D_{efS} \tau / R_V^2$ – масообмінне число Фур'є.

Рівняння (16) описує кінетику екстрагування в твердій фазі. Відповідно кінетика цільового компоненту в розчиннику описується наступним рівнянням

$$X_L = \chi \cdot \left[1 - e^{-Fom \frac{\Gamma \cdot Bi_m}{(Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}} \right], \quad (17)$$

де $\chi = (1 - X_{Sequ})$ – рівноважна частка цільової речовини у розчиннику або коефіцієнт вилучення.

Врахуємо залежність рівноважної концентрації цільової речовини у розчиннику від співвідношення об'ємів рідинної та твердої фази. Для цього скористаємося законом розподілу Нерста [14], відповідно до якого, у рівноважному стані цільова речовина розподіляється між твердою і рідинною фазами в постійному відношенні. Це відношення для ідеальних систем залежить тільки від температури і природи речовини.

$$\psi = \frac{c_{Lequ}}{c_{Sequ}} = const. \quad (18)$$

де ψ – константа розподілу.

Розрахуємо зв'язок коефіцієнта вилучення з об'ємним співвідношенням рідинної та твердої фаз, якщо система тверда фаза – розчинник ідеальна. З урахуванням (18) маємо

$$\chi = \frac{m_{Lequ}}{m_0} = \frac{(V_L \cdot c_{Lequ})}{(V_L \cdot c_{Lequ} + V_S \cdot c_{Sequ})} = \frac{(V_L \cdot \psi \cdot c_{Sequ})}{[V_L \cdot (\psi \cdot c_{Sequ}) + V_S \cdot c_{Sequ}]}. \quad (19)$$

Звідки остаточно отримуємо для коефіцієнта вилучення наступну формулу

$$\chi = \frac{\psi \cdot \varphi}{1 + \psi \cdot \varphi}. \quad (20)$$

Врахуємо, що в експерименті вимірюється не коефіцієнт вилучення, а вихід цільового компоненту, тобто відношення маси цільової речовини до маси сировини. Тоді з урахуванням (20) рівняння кінетики екстрагування в розчиннику (17) прийме наступний вигляд

$$\chi_m = \varepsilon_S \cdot \frac{\psi \cdot \varphi}{1 + \psi \cdot \varphi} \cdot \left[1 - e^{-Fom \frac{\Gamma \cdot Bi_m}{(Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}} \right], \quad (21)$$

де χ_m – вихід цільового компоненту відносно маси сировини, ε_S – початкова частка цільової речовини у сировині ($\varepsilon_S = m_0/m$, де m – маса сировини).

Результати досліджень.

Проаналізуємо умови досягнення рівноважного стану в процесі екстракції. Для цього рівняння кінетики екстракції (21) запишемо у скороченому вигляді

$$x_m = x(1 - e^{-k_X \tau})_{max} \quad (22)$$

$$\text{де введено позначення: } x_{max} = \varepsilon_S \cdot \frac{\psi \cdot \varphi}{1 + \psi \cdot \varphi} \quad (22a)$$

Як випливає з (22), рівноважний стан в процесі екстракції настає коли $\tau \rightarrow \infty$, але практично при $k_X \cdot \tau = 3$, оскільки величина $(1 - e^{-3} = 0.95)$, тобто вихід цільового компоненту складає 95% від максимально можливого. Відповідну тривалість екстракції слід вважати раціональною, оскільки, наприклад для досягнення виходу у 99% значення $k_X \cdot \tau = 4.6$, а це означає збільшення тривалості екстрагування в 1.5 рази.

Відповідно до цього визначимо раціональну тривалість екстрагування з умови $k_X \cdot \tau_{\max} = 3$

$$\tau_{\max} = 3 \cdot \frac{R_V^2}{D_{efS}} \cdot \frac{(Bi_m + \Gamma \cdot \varphi)}{\Gamma \cdot Bi_m}. \quad (23)$$

Отримане аналітичне рівняння дозволяє за експериментальними даними кінетики екстрагування знайти всі фізичні величини, які входять у кінетичне рівняння (21).

Представимо рівняння (22) у лінійаризованому вигляді, логарифм

$$-\ln \left(1 - \frac{\chi_m(\tau)}{\chi_{\max}} \right) = k_X \tau \quad (24)$$

Відношення поточного виходу цільової речовини $\chi_m(\tau)$ до її максимального виходу $\chi_{\max}$ відомо з експериментальних даних. Таким чином кут нахилу прямої (24) є кінетичним коефіцієнтом k_X .

Наступним етапом регресійного аналізу є визначення коефіцієнтів масоперенесення та фазової рівноваги. Запишемо рівняння (15) для кінетичного коефіцієнту у вигляді такого регресійного рівняння

$$\frac{1}{k_X} = \frac{R_V^2}{D_{efS} \cdot \Gamma} + \frac{R_V^2}{D_{efS}} \cdot \frac{\varphi}{Bi_m} \quad (25)$$

За сталих коефіцієнтів масоперенесення і геометрії частинки ця залежність є лінійною відносно відношення об'ємів розчинника та сировини φ .

$$\frac{1}{k_X} = a_1 + a_2 \cdot \varphi, \quad (26)$$

де a_1 та a_2 – регресійні коефіцієнти.

Якщо апроксимувати експериментальну залежність кінетичного коефіцієнта екстракції рівнянням (26) за різного гідромодуля, то можна визначити коефіцієнти масоперенесення за відомої геометрії частинок (R_V , Γ)

$$D_{efS} = \frac{R_V^2}{\Gamma \cdot a_1}, \quad (27)$$

$$Bi_m = \frac{\Gamma \cdot a_1}{a_2}. \quad (28)$$

Крім того якщо отримати експериментальну залежність виходу цільової речовини χ_m від відношення об'ємів розчинника та сировини φ , то, як слідкує з (22а), можна знайти константу розподілу фазової рівноваги ψ та вміст цільової речовини у сировині з наступного регресійного рівняння

$$\frac{1}{x_{\max}} = \frac{1}{\varepsilon_S} + \frac{1}{\psi \cdot \varepsilon_S} \cdot \frac{1}{\varphi}, \quad (29)$$

$$\frac{1}{x_{\max}} = a_3 + a_4 \cdot \frac{1}{\varphi}. \quad (30a)$$

Звідки отримуємо

$$\varepsilon_S = \frac{1}{a_3}, \quad (31)$$

$$\psi = \frac{a_3}{a_4}. \quad (32)$$

Висновки. Переваги екстракції зрідженими газами – висока селективність, низькі температури екстракції, легкість розділення, мінімальний залишок у екстракті, хімічна інертність, негорючість та низька токсичність робить їх надзвичайно привабливими та ефективними.

Оптимізація цього методу екстрагування та його промислове масштабування неможливо без доскона-

льних теоретичних та експериментальних досліджень, зокрема аналітичного моделювання та експериментального дослідження кінетики екстрагування.

Проаналізовано існуючі методи фізико-математичного моделювання кінетики процесу екстракції. Моделювання процесу екстракції шляхом розв'язання рівнянь нестационарної дифузії з відповідними граничними та початковими умовами зазвичай стикається з проблемою експериментальної перевірки отриманих даних про поля концентрацій у твердій фазі та розчиннику, яка практична неможлива. Тому, як правило, отримані значення нестационарних полів осереднюються за об'ємом твердої фази та розчинника і після цього ці дані порівнюються з експериментальною кінетикою екстракції.

Інший підхід до моделювання ґрунтується на застосуванні різних емпіричних рівнянь, які дозволяють із застосуванням регресійного аналізу експериментальної кінетики екстракції визначити певні кінетичні коефіцієнти, які не містять певного фізичного сенсу, а являють собою тільки параметри ідентифікації “чорної скрині”, яка моделює систему тверда фаза - розчинник.

Більш перспективним є метод моделювання, який базується на основних законах тепло-масоперенесення, застосованих для середньооб'ємних значень відповідних фізичних величин за певних припущень, який дозволяє отримати аналітичні розв'язки, що містять основні фізичні параметри процесу екстрагування. Однак існуючі моделі, побудовані за такого підходу, не враховують рівняння фазової рівноваги в системі цільова компонента – сировина за змінної концентрації цільового компоненту у розчиннику.

Нами запропонована модель кінетики екстрагування у вигляді системи двох звичайних, диференціальних рівнянь, яка враховує змінну концентрацію на міжфазній поверхні системи та в об'ємі розчинника, що є особливістю процесу екстрагування зрідженими газами за кінцевого відношення об'ємів екстрагент – сировина.

Отримано аналітичний розв'язок у вигляді рівняння кінетики для середньооб'ємної частки цільового компоненту в твердій та рідинній фазі, яка містить визначальні масообмінні числа подібності Фур'є, Біо, для частинки сировини довільної геометричної форми, співвідношення об'ємів екстрагент – сировина та константу розподілу фазової рівноваги.

Показано, що шляхом регресійного аналізу експериментальних даних кінетики екстрагування, на підставі отриманого кінетичного рівняння можна отримати всі визначальні фізичні характеристики процесу екстракції, що дозволяє в подальшому проводити пошук оптимальних режимів процесу екстракції зрідженими газами.

References

1. Cequier-Sánchez, E., Rodríguez, C., & Ravelo, Á. (2008). Dichloromethane as a solvent for lipid extraction and assessment of lipid classes and fatty acids from samples of different natures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(12), 4297–4303. <https://doi.org/10.1021/jf073471e>
2. *Plant extraction with HFC-134a*. (2025, July 18). Retrieved from <https://pure5extraction.com/plant-extraction-with-hfc-134a/>
3. Lelono, A., Simanungkalit, S., Umarudin, I., & Herdiawan, H. (2018). Screening of active compounds from *Artemisia annua* using HFC-134a subcritical extraction system. *Journal of Tropical Pharmacy and Chemistry*, 4(3), 114–121. Retrieved from <https://pdfs.semanticscholar.org/125e/5f018de9dc62f50266398451e9dcfe0f0d5a.pdf>
4. Mendez, I. I., Hermann, L. L., Hazelton, P. R., & Coombs, K. M. (2000). A comparative analysis of Freon substitutes in the purification of reovirus and calcivirus. *Journal of Virological Methods*, 90(1), 59–67.
5. Molchanov, G. I. (1981). *Intensive processing of medicinal raw materials* [Интенсивная обработка лекарственного сырья]. Moscow: Meditsina.
6. Osetskyi, O., Sevastianov, S., Yevlash, V., & Potapov, V. O. (2023). Low-temperature extraction of lipid fractions from vegetable raw materials using liquefied freons. *Problems of Cryobiology and Cryomedicine*, 33(1), 38–49. <https://doi.org/10.15407/cryo33.01.038>
7. Alara, O. R., & Abdurahman, N. H. (2019). Kinetics studies on effects of extraction techniques on bioactive compounds from *Vernonia cinerea* leaf. *Journal of Food Science and Technology*, 56, 580–588. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3512-4>
8. de Oliveira, L. P., Hudebine, D., Guillaume, D., & Verstraete, J. J. (2016). A review of kinetic modeling methodologies for complex processes. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 71(3), 45. <https://doi.org/10.2516/ogst/2016011>
9. Bbumba, S., Kigozi, M., Karume, I., Arum, C. T., Murungi, M., Babirye, P. M., & Kirabo, S. (2025). Prediction and optimization of process parameters using artificial intelligence and machine learning models. *Asian Journal of Applied Chemistry Research*, 16(1), 11–33. <https://doi.org/10.9734/ajacr/2025/v16i1317>
10. Gallo, M., Formato, A., Ciaravolo, M., Formato, G., & Naviglio, D. (2020). Study of the kinetics of extraction process for the production of hemp inflorescence extracts by means of conventional maceration (CM) and rapid solid-liquid dynamic extraction (RSLDE). *Separations*, 7(2), 20. <https://doi.org/10.3390/separations7020020>
11. Reche, C., Rosselló, C., Umaña, M. M., Eim, V., & Simal, S. (2021). Mathematical modelling of ultrasound-

- assisted extraction kinetics of bioactive compounds from artichoke by-products. *Foods*, 10(5), 931. <https://doi.org/10.3390/foods10050931>
12. Pamungkas, K. D., Karyadi, J. N. W., Setyaningsih, W., & Susanti, D. Y. (2025). Microwave-assisted extraction kinetics of phycobiliprotein from *Spirulina platensis*: Influence of citric acid concentration. *Trends in Sciences*, 22(7), 10042. <https://doi.org/10.48048/tis.2025.10042>
 13. Dyachok, V., Dyachok, R., Gaiduchok, O., & Ilkiv, N. (2015). Mathematical model of mass transfer from lamina of the leaf into extractant. *Chemistry and Chemical Technology*, 9(1), 107–110. <https://doi.org/10.23939/CHCHT09.01.107>
 14. Galgano, F., Tolve, R., Scarpa, T., Caruso, M. C., Lucini, L., Senizza, B., & Condelli, N. (2021). Extraction kinetics of total polyphenols, flavonoids, and condensed tannins of lentil seed coat: Comparison of solvent and extraction methods. *Foods*, 10(8), 1810. <https://doi.org/10.3390/foods10081810>
 15. Semenyshyn, Y., Tsiura, N., Rymar, T., & Krvavych, A. (2017). Equilibrium, mechanism and kinetics of extraction and drying processes [Рівновага, механізм і кінетика процесів екстрагування та сушіння]. *Scientific Works*, 80(1). <https://doi.org/10.15673/swonaft.v80i1.198>
 16. Krvavych, A. S., Konechna, R. T., Mylyanych, A. O., Petrina, R. O., Fedoryshyn, O. M., Mykytiuk, O. M., Semenyshyn, Y. M., Atamanyuk, V. M., & Novikov, V. P. (2018). Kinetics and mechanism of extraction of biologically active substances from the wild species *G. imbricatus* [Кінетика та механізм екстракції біологічно активних речовин з дикорослого виду *G. imbricatus*]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, (5), 111–115. Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem_2018_5_17
 17. Kotov, B., & Bandura, V. (2018). Construction of a mathematical model of extraction process in the system solid body–liquid in a microwave field. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5(6–95), 33–43. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.145232>
 18. Mank, V. V. (2007). *Physical chemistry* [Фізична хімія]. Kyiv: Center of Educational Literature.

ANALYTICAL MODEL OF KINETICS OF EXTRACTION WITH LIQUEFIED GASES

**Potapov V.O., professor, Doctor of Science, Professor, Tsurkan M.M. Associated professor, PhD,
Belyi D.V., PhD student
State Biotechnological University, Kharkiv, Ukraine**

Abstract. The advantages of extraction with liquefied gases are noted - high selectivity, low temperatures, ease of separation, chemical inertness, non-flammability and low toxicity, which made this method extremely attractive and effective.

Existing methods of mathematical modeling of the kinetics of the extraction process are analyzed. It is shown that modeling the extraction process by solving the equations of non-stationary diffusion with appropriate boundary and initial conditions usually faces the problem of experimental verification of the obtained data on the concentration fields. Therefore, as a rule, the obtained values of non-stationary fields are averaged over the volume of the solid phase and solvent and then these data are compared with the experimental extraction kinetics.

Another method, which is based on the use of various empirical equations to describe the kinetics of extraction, allows you to determine certain kinetic coefficients that do not contain a certain physical meaning.

A model of extraction kinetics is proposed in the form of a system of two ordinary, differential equations, which takes into account the variable concentration on the interfacial surface of the system and in the solvent volume, which is a feature of the extraction process with liquefied gases at a finite volume ratio of the extractant - raw material.

An analytical solution is obtained in the form of a kinetic equation for the average volume fraction of the target component in the solid and liquid phases, which contains the determining mass transfer numbers of Fourier, Biot, for a raw material particle of arbitrary geometric shape, the volume ratio of the extractant - raw material and the phase equilibrium distribution constant.

It is shown that by regression analysis of experimental data on extraction kinetics, based on the obtained kinetic equation, it is possible to obtain all the determining physical characteristics of the extraction process, which allows for the further search for optimal modes of the extraction process with liquefied gases.

Keywords: extraction, liquefied gases, modeling, process kinetics, regression analysis.

Список використаної літератури

1. Cequier-Sánchez E., Rodríguez C., Ravelo Á. Dichloromethane as a Solvent for Lipid Extraction and Assessment of Lipid Classes and Fatty Acids from Samples of Different Natures. June 2008. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56(12):4297-303 DOI: 10.1021/jf073471e.
2. Plant Extraction with HFC-134a, доступ отримано липня 18, 2025, <https://pure5extraction.com/plant-extraction-with-hfc-134a/>

3. Lelono, A., Simanungkalit, S., Umarudin, I., Herdiawan, H., 2018. Screening of Active Compounds from *Artemisia annua* using HFC-134a Subcritic Extraction System, *J. Trop.Pharm. Chem.* 4(3); 114-121. <https://pdfs.semanticscholar.org/125e/5f018de9dc62f50266398451e9dcfe0f0d5a.pdf>
4. Mendez II, Hermann LL, Hazelton PR, Coombs KM (2000). A comparative analysis of Freon substitutes in the purification of reovirus and calcivirus. *J Virol Methods* 90(1):59- 67.
5. Молчанов Г.И. Интенсивная обработка лекарственного сырья // М.: Медицина. – 1981. – 206 с.
6. Osetskiy O., Sevastianov S, Yevlash V., V.O. Potapov V. Low-Temperature Extraction of Lipid Fractions from Vegetable Raw Materials Using Liquefied Freons. *Probl Cryobiol Cryomed* 2023; 33(1): 038–049. [Doi.org/10.15407/cryo33.01.038](https://doi.org/10.15407/cryo33.01.038).
7. Alara, O.R., Abdurahman, N.H. Kinetics studies on effects of extraction techniques on bioactive compounds from *Vernonia cinerea* leaf. *J Food Sci Technol* 56, 580–588 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3512-4>.
8. de Oliveira, L. P., Hudebine, D., Guillaume, D., & Verstraete, J. J. (2016). A review of kinetic modeling methodologies for complex processes. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles*, 71(3), 45. <https://doi.org/10.2516/ogst/2016011>.
9. Bbumba, Simon, Moses Kigozi, Ibrahim Karume, Chinaecherem Tochukwu Arum, Moses Murungi, Prudence Mary Babirye, and Solome Kirabo. 2025. "Prediction and Optimization of Process Parameters Using Artificial Intelligence and Machine Learning Models". *Asian Journal of Applied Chemistry Research* 16 (1):11-33. <https://doi.org/10.9734/ajacr/2025/v16i1317>.
10. Gallo, M., Formato, A., Ciaravolo, M., Formato, G., & Naviglio, D. (2020). Study of the Kinetics of Extraction Process for The Production of Hemp Inflorescences Extracts by Means of Conventional Maceration (CM) and Rapid Solid-Liquid Dynamic Extraction (RSLDE). *Separations*, 7(2), 20. <https://doi.org/10.3390/separations7020020>.
11. Reche C, Rosselló C, Umaña MM, Eim V, Simal S. Mathematical Modelling of Ultrasound-Assisted Extraction Kinetics of Bioactive Compounds from Artichoke By-Products. *Foods*. 2021; 10(5):931. <https://doi.org/10.3390/foods10050931>.
12. Pamungkas, K. D. ., Karyadi, J. N. W., Setyaningsih, W. ., & Susanti, D. Y. (2025). Microwave-Assisted Extraction's Kinetics of Phycobiliprotein from *Spirulina Platensis*: Influence of Citric Acid Concentration. *Trends in Sciences*, 22(7), 10042. <https://doi.org/10.48048/tis.2025.10042>.
13. Dyachok, V., Dyachok, R., Gaiduchok, O., & Ilkiv, N. (2015). Mathematical model of mass transfer from lamina of the leaf into extractant. *Chemistry and Chemical Technology*, 9(1), 107–110. <https://doi.org/10.23939/CHCHT09.01.107>.
14. Galgano F, Tolve R, Scarpa T, Caruso MC, Lucini L, Senizza B, Condelli N. Extraction Kinetics of Total Polyphenols, Flavonoids, and Condensed Tannins of Lentil Seed Coat: Comparison of Solvent and Extraction Methods. *Foods*. 2021 Aug 5;10(8):1810. doi: 10.3390/foods10081810. PMID: 34441587; PMCID: PMC8393944.
15. Семенишин, Є., Цюра, Н., Римар, Т., & Крвавич, А. (2017). Рівновага, механізм і кінетика процесів екстрагування та сушіння. *Scientific Works*, 80(1). <https://doi.org/10.15673/swonaft.v80i1.198>.
16. Крвавич А. С. Кінетика та механізм екстракції біологічно активних речовин з дикорослого виду *G. Imbricatus* / А. С. Крвавич, Р. Т. Конечна, А. О. Милянйч, Р. О. Петріна, О. М. Федоришин, О. М. Микитюк, Є. М. Семенишин, В. М. Атаманюк, В. П. Новіков // Вопросы химии и химической технологии. - 2018. - № 5. - С. 111-115. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem_2018_5_17.
17. Kotov, B., & Bandura, V. (2018). Construction of a mathematical model of extraction process in the system solid body liquid in a microwave field. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5(6-95), 33-43. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.145232>.
18. Манк В.В. Фізична хімія. – Київ: Центр навчальної літератури, 2007. – 170 с.

Отримано в редакцію 11.06.2025

Прийнято до друку 02.09.2025

Received 11.06.2025

Approved 02.09.2025