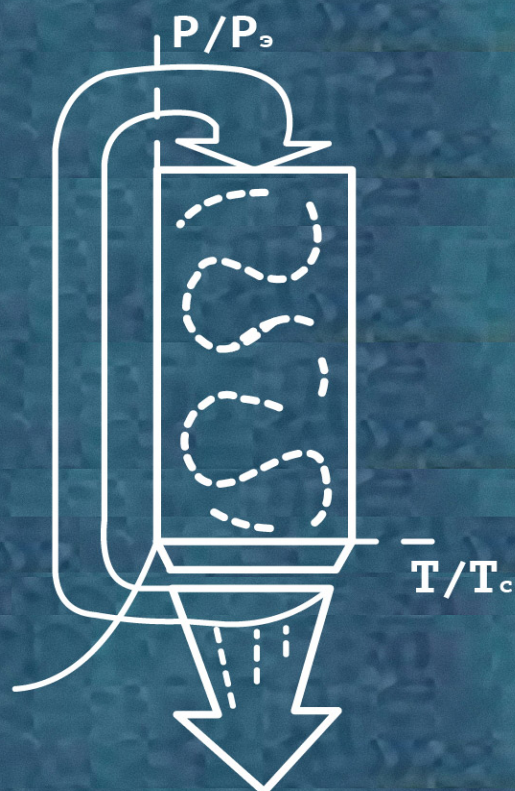


Гумеров Ф.М.  
Сабирзянов А.Н.  
Гумерова Г.И.

СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ  
В ПРОЦЕССАХ  
ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ



"ФЭН"



**Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова**

# **Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров**

Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. ; Академия наук Республики Татарстан. - Казань: ФЭН, 2000. - 325, [1] с. . : ил. ; 22 .

В книге изложены теоретические основы использования суб- и сверхкритических флюидов в экстракционных процессах. Рассмотрена проблема растворимости веществ в растворителях, находящихся в суб- и сверхкритическом состояниях. Указаны требования, предъявляемые к технологическому оборудованию. Рассмотрены последние достижения в части возможных применений суб- и сверхкритических экстракционных процессов в области получения и переработки полимерных материалов. Проведен анализ экономической эффективности процессов суб- и сверхкритической экстракций.

Книга предназначена для научных работников, аспирантов, инженеров и студентов старших курсов, занимающихся разработкой и внедрением перспективных энергосберегающих и экологически безопасных технологий переработки полимерных материалов.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

На фоне существовавшего прогноза об увеличении к концу тысячелетия в 3-4 раза уровня потребления энергии, очевидной ограниченности недр запасами органического топлива, а также принятых многими странами законодательных актов по защите окружающей среды, в семидесятые годы нашего столетия начался особо интенсивный поиск путей создания энергосберегающих и малоотходных технологических процессов. Именно в семидесятые годы в качестве одного из таковых было предложено использование суб- и сверхкритических флюидов в роли экстрагентов и растворителей в процессах выделения, разделения, очистки и фракционирования. В настоящее время это быстроразвивающееся многообещающее научно-технологическое направление достигло высокого уровня развития. Достаточно отметить, что результаты широкомасштабных исследований уже находят применение (в том числе и в крупнотоннажных производствах) в пищевой, фармацевтической, парфюмерной, химической, нефтедобывающей и нефте- и углеперерабатывающей отраслях промышленности; решаются экологические проблемы. Этот подход, как правило, отличают высокое качество получаемой продукции, эффективность и экологическая безопасность осуществляемых процессов.

Совпадение по времени периода реформирования экономики России (с соответствующими последствиями для научных изысканий в области передовых технологий), а также этапа интенсивных исследований в развитых странах, явилось причиной значительного отставания России, как в плане исследований, так приложений и внедрений. Поэтому, существует острая потребность в руководстве, в котором были бы изложены важнейшие положения и которое явилось бы фундаментом для дальнейшего изучения возможностей использова-

ния суб- и сверхкритического состояния вещества в различного рода технологических процессах.

Первоначально предложенный труд был задуман в виде небольшого обзора по приложениям суб- и сверхкритических экстракционных процессов в области переработки полимеров. Однако, в итоге этот материал перерос в книгу, где значительное место отведено проблеме растворимости веществ в суб- и сверхкритических флюидах, без решения которой по существу невозможно квалифицированно исследовать вышеотмеченные процессы. Наличие технико-экономического обоснования является ключом к оценке эффективности процессов и в свою очередь создает благоприятную атмосферу для соответствующих инвестиций и внедрений.

Выпущенная нами книга не смогла вместить и малой части имеющейся информации. Мы далеко не собирались ссылаться в тексте на все подходящие публикации. Приведенные ссылки, которые, как мы надеемся, относятся к наиболее важным работам, служат для того, чтобы помочь читателю ориентироваться в литературе. Отсутствие ссылки на какую-нибудь работу не должно истолковываться как недооценка ее авторами. Предложенный материал в подавляющем большинстве своем содержит информацию, не отраженную в отечественной литературе.

Первая глава книги посвящена вопросу растворимости веществ в суб- и сверхкритических флюидах. Во второй главе дан краткий анализ методов экспериментального исследования растворимости веществ, а также схем реализации суб- и сверхкритических экстракционных процессов в виде наиболее широко используемых вариантов и применительно к системе жидкость - суб- или сверхкритический флюид.

В третьей главе дается анализ возможных направлений использования суб- и сверхкритических флюидов в области переработки полимеров. В четвертой главе представлены экономические аспекты реализации суб- и сверхкритических экстракционных процессов в различных отраслях промышленности.

Думается, что данная книга будет полезна для научных сотрудников и аспирантов соответствующего профиля, а также явится полноценным пособием для студентов старших курсов, специализирую-

щихся в областях химии и технологии высокомолекулярных соединений, энергетики теплотехнологий и других.

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить профессоров Б. Ле Нейндра, А. А. Тарзиманова, А. А. Петухова за возможность обсуждения проблемы и ценные советы; Г. З. Саханова, Ю. И. Рязанова, Г. П. Ашихмина, В. Г. Шамсутдинова, С. Н. Шепель за понимание перспективности исследований в обсуждаемом направлении и их финансирование в рамках соответствующих договоров; доцентов Р. Н. Максудова, Ф. Р. Габитова - за помощь в работе, Ахунова А. Р. - за техническое оформление рукописи. Особую признательность хотелось бы выразить рецензентам д.т.н., проф. С. И. Вольфсону, д.т.н., проф. А. А. Тарзиманову и д.э.н., проф. Р. А. Нугаеву.

Все критические замечания по содержанию книги будут приняты с благодарностью и внимательно рассмотрены.

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что способность сверхкритических флюидов растворять малолетучие твёрдые материалы была впервые установлена более века назад [1], интерес к её промышленному использованию появился лишь в 70<sup>е</sup> годы нашего столетия. Именно в эти годы было высказано предположение о том, что использование сверхкритических флюидов в качестве растворителей и экстрагентов в различного рода экстракционных процессах (рис. 1) можно рассматривать как один из путей решения проблем энергосбережения и удовлетворения всё возрастающим требованиям к экологичности продуктов питания, материалов и технологических процессов в целом.

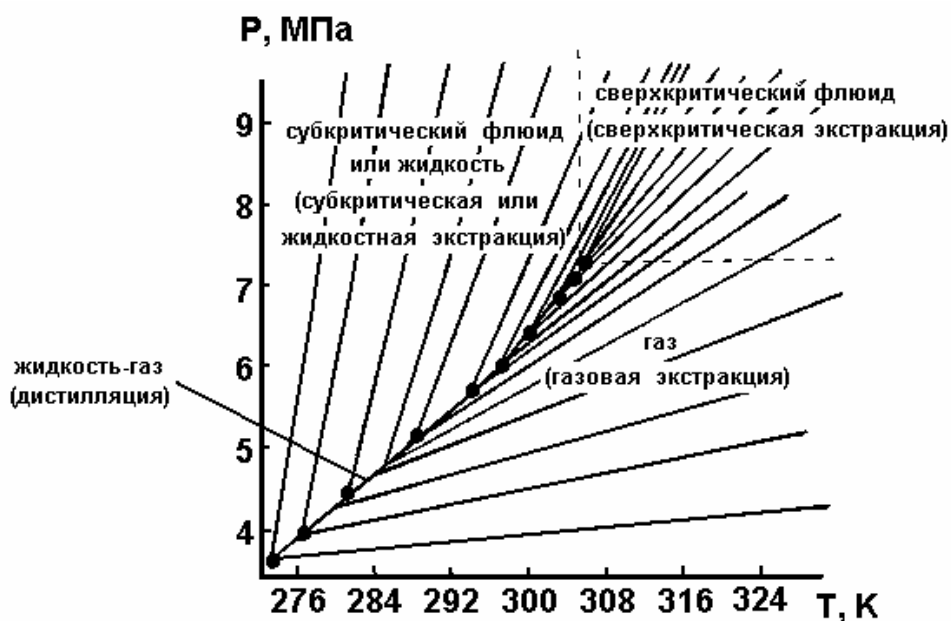
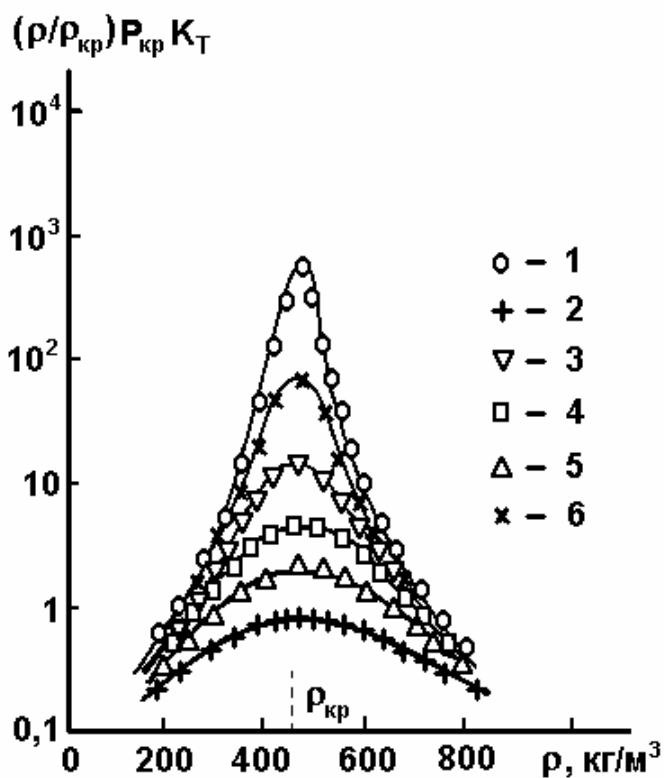


Рис. 1.  $P$  -  $T$  - фазовая диаграмма чистого диоксида углерода для различных изохор. Пунктирными линиями ограничена сверхкритическая область.

Действительно, именно в окрестности критической точки "жидкость-пар" наблюдается аномальный рост восприимчивости системы

к внешним воздействиям [2]. В частности изотермическая сжимаемость резко возрастает (рис. 2) в области наиболее интересной с точки зрения применения сверхкритических флюидов ( $1 < T/T_{кр} < 1,1$  и  $1 < P/P_{кр} < 2$ ). Как следствие, незначительные изменения давления вещества приводят к существенным изменениям его плотности и растворяющей способности. Подобные аномалии характерны практически всем термодинамическим и транспортным свойствам в сверхкритическом состоянии и носят универсальный характер, свойственный всем газам (рис. 3÷8) [3÷11]. Последнее является причиной некоторой обезличенности индивидуальности вещества по мере приближения к критическим условиям. Сочетание выше названных особенностей и создает уникальную возможность реализации безреагентных и безотходных путей переработки материалов с использованием сверхкритических флюидов [12].

Рис. 2. Изотермическая сжимаемость сверхкритического диоксида углерода, рассчитанная на основе  $P$ ,  $\rho$ ,  $T$  данных [3]: 1 -  $T = 304,35$  К; 2 -  $305,25$  К; 3 -  $307,95$  К; 4 -  $313,15$  К; 5-  $323,15$  К; 6- $343,15$  К.



При этом нельзя не отметить того факта, что окрестность критической точки, отличающаяся высокой температурной неустойчивостью вещества, наличием гравитационного эффекта и критической



опалесценции продолжает оставаться сложнейшим для изучения объектом. Во многом, именно современные методы исследования предопределили успешность этого изучения. В частности, изучение поведения температуропроводности вещества в околокритической области стало возможным благодаря созданию лазерной техники, появлению в связи с этим возможности измерения ширины линии Релея в спектре рассеянного света [13], а также разработке интерферометрических методов исследования [14÷20].

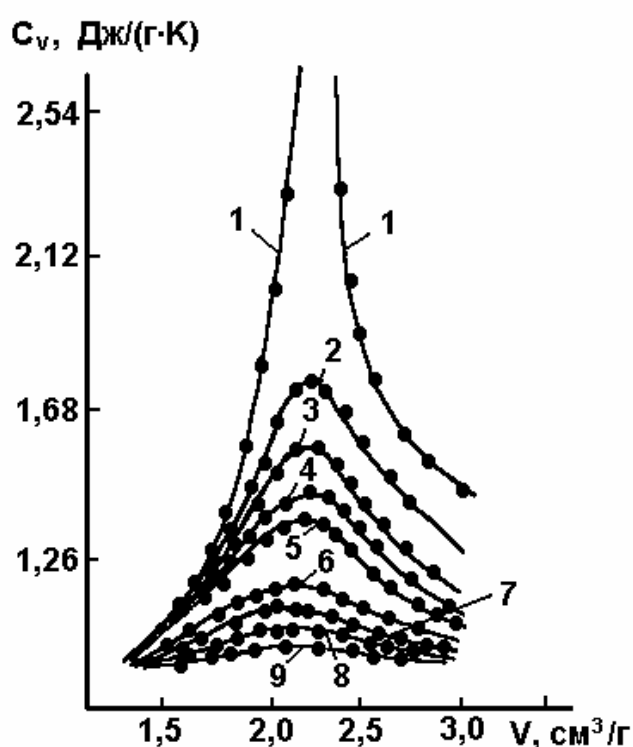


Рис. 3. Изохорная теплоемкость сверхкритического диоксида углерода по данным [4]: 1-  $T = 304,15$  К; 2 -  $305,15$  К; 3 -  $306,15$  К; 4 -  $307,15$  К; 5 -  $308,15$  К; 6 -  $313,15$  К; 7 -  $318,15$  К; 8 -  $333,15$  К; 9 -  $375,15$  К.

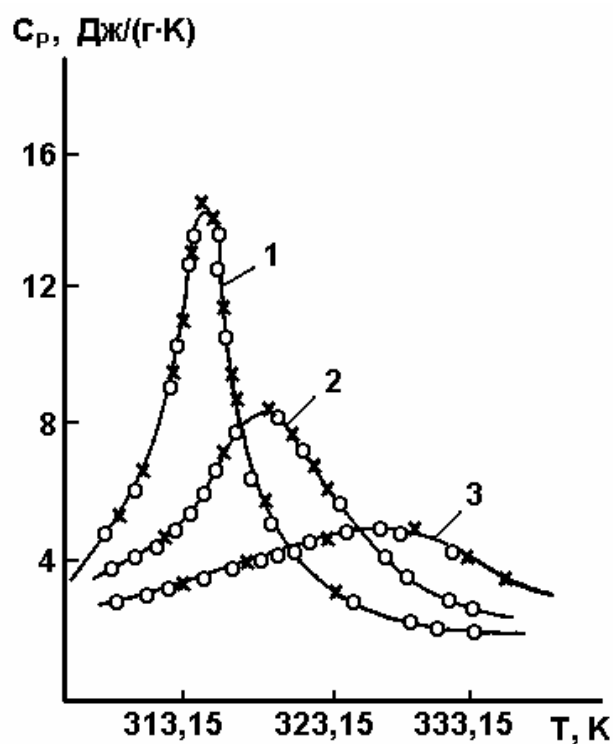


Рис. 4. Изобарная теплоемкость сверхкритического диоксида углерода по данным [5]: 1 -  $P = 8,826$  МПа; 2 -  $9,856$  МПа; 3 -  $10,000$  МПа.

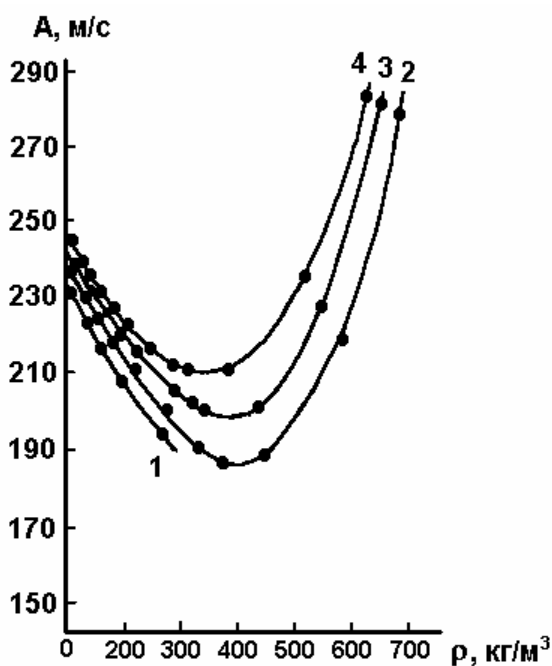


Рис. 5. Скорость звука суб- и сверхкритического диоксида углерода, рассчитанная на основе скейлингового уравнения состояния [6]:- 1 -  $T = 303,15$  К; 2 -  $308,15$  К; 3 -  $313,15$  К; 4 -  $318,15$  К.

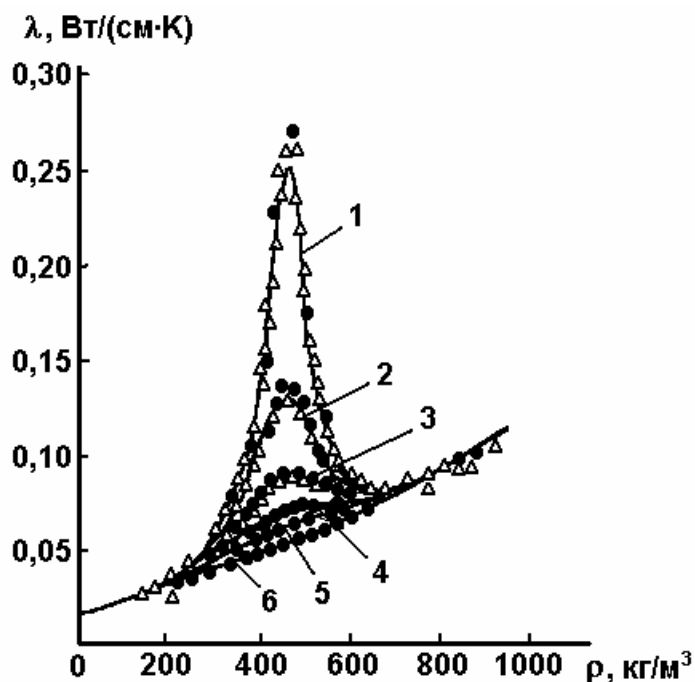
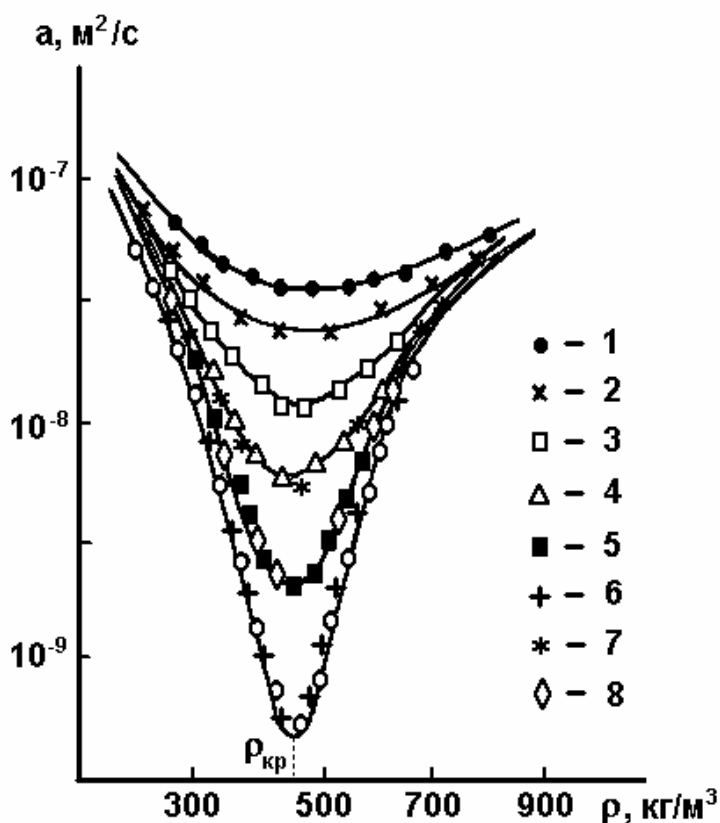


Рис. 6. Теплопроводность сверхкритического диоксида углерода (о- [7];  $\Delta$  - [8]). 1 -  $304,25$  К; 2-  $305,21$  К; 3-  $307,92$  К; 4-  $313,13$  К; 323,15 К; 6-  $348,15$  К.

Рис. 7. Температуропроводность сверхкритического диоксида углерода по данным [9]: 1 -  $T = 348,15$  К; 2 -  $323,15$  К; 3 -  $313,15$  К; 4 -  $307,95$  К; 5 -  $305,25$  К; 6 -  $304,25$  К; 7 -  $307,95$  К; 8 -  $305,25$  К.



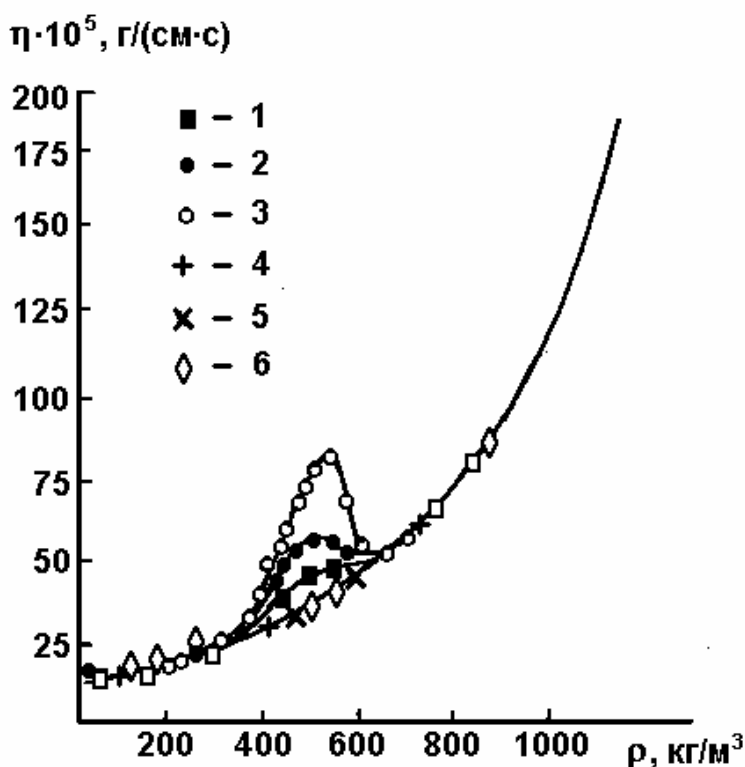


Рис. 8. Динамическая вязкость сверхкритического диоксида углерода по данным [10, 11]: 1-  $T=307,75\text{K}$ ; 2-  $305,35\text{ K}$ ; 3-  $304,25\text{ K}$ ; 4-  $313,15\text{ K}$ ; 5-  $323,15\text{ K}$ ; 6-  $348,15\text{ K}$ .

Сравнение физических характеристик традиционных жидких органических растворителей и широко распространенного сверхкритического диоксида углерода приведено в таблице 1 [21÷23].

Таблица 1

**Физические свойства некоторых растворителей.**

Растворитель	Диоксид углерода	Диоксид углерода	н-Гептан	Хлороформ	Циклогексан	Толуол
$T/T_{кр}$	1,03	1,03	0,58	0,58	0,57	0,53
$P$ , бар	85	160	1	1	1	1
$\rho/\rho_{кр}$	0,96	1,7	2,87	2,90	2,78	2,90
$\eta$ , $\mu\text{П}$	320	700	3000	4600	7000	4700
$D_B \cdot 10^5$ , $\text{м}^2/\text{сек}$	27	15	4,1	3,6	2,4	3,2
$\delta$ , $(\text{кал}/\text{см}^3)^{0,5}$	5,5	6,8	7,4	9,3	8,2	8,9

Примечание:  $\delta$  – параметр растворимости и  $D_B$  – коэффициент диффузии бензола в приведенных растворителях.

Из таблицы 1 следует, что растворители в сверхкритическом состоянии значительно менее вязки, нежели их аналоги в жидком состоянии, и это является бесспорным преимуществом использования сверхкритических флюидов в плане улучшения массообменных характеристик процесса. При этом надо указать, что анализ этого фактора был бы не полным, если бы вязкостные показатели сверхкритических флюидов не были сравнены с таковыми для газов, т.к. именно газоподобные свойства вещества в сверхкритическом состоянии (нулевое поверхностное натяжение и отсутствие капиллярного эффекта) явились основой его использования в разрабатываемых в последние годы процессах пропитки и очистки твердых матриц.

Динамическая вязкость сверхкритических флюидов менее, чем на порядок превосходит аналогичный показатель обычных газов ( $\sim 100$   $\mu\text{П}$ ) и это имеет место в ситуации, когда плотность сверхкритических флюидов ( $\sim 300\div 800$   $\text{кг/м}^3$ ), как минимум на два порядка превышает плотность последних ( $\sim 1$   $\text{кг/м}^3$ ). Следовательно, сверхкритические флюиды обладают самыми низкими значениями кинематической вязкости ( $\nu = \eta/\rho$ ). Напомним, что именно квадрат кинематической вязкости находится в обратно пропорциональной зависимости к количественной характеристике, определяющей интенсивность свободного движения.

В целом коэффициент диффузии в сверхкритических флюидах при условии бесконечного разбавления по величине на  $1\div 2$  порядка превосходит аналогичный показатель для жидкостей [24].

Предположение об энергосберегающем характере процесса сверхкритической экстракции в первую очередь связано с тем, что вследствие сильной зависимости растворяющей способности сверхкритических флюидов от параметров состояния, полную регенерацию экстрагента можно осуществлять путём изменения лишь температуры (или давления), не прибегая к реагентным методам или дистилляции [25].

Выбор соответствующего газа, используемого в качестве растворителя в процессе сверхкритической экстракции легко может обеспечить температурные режимы, удовлетворяющие требованию термической стабильности обрабатываемых материалов. В таблице 2 при-

ведены критические параметры наиболее используемых сверхкритических экстрагентов.

Только в США с 1976 г. по 1997 г. зарегистрировано более 800 патентов на процессы или устройства, предполагающие использование суб- или сверхкритических флюидов в том или ином качестве, включающих в том числе процессы очистки реагирующих мономеров; полимеризации в сверхкритических условиях; управления кинетикой кристаллизации в среде сверхкритического флюида; экстракции остаточных растворителя, катализатора, мономеров и олигомеров; фракционирования; рекристаллизации полимеров по методу сверхкритического антирастворителя; микронизации по принципу RESS (Rapid expansion supercritical solution); пропитки полимеров различными модификаторами и добавками [26] и других.

Многочисленные практические приложения суб- и сверхкритических экстракционных процессов в пищевой, фармацевтической, парфюмерной, химической, нефтехимической и других отраслях промышленности могут быть дополнены примерами успешной реализации многотоннажных производств, таких как декофеинизация кофе сверхкритическим диоксидом углерода и деасфальтизация тяжелых фракций нефти сверхкритическим пентаном [26].

Таблица 2.

**Критические параметры некоторых веществ, используемых в качестве сверхкритических экстрагентов.**

Вещество	Критическая температура, $T_{кр}$ , К	Критическое давление, $P_{кр}$ , МПа	Критическая плотность, $\rho_{кр}$ , кг/м <sup>3</sup>
Метан	190,55	4,595	162,7
Ксенон	289,74	5,84	1110
Этилен	282,35	5,0404	214
Хлортрифторэтан	302	3,87	578
Диоксид углерода	304,14	7,378	467,8
Этан	305,33	4,872	206,5
Шестифтористая сера	318,69	3,761	734
Бромтрифторметан	340	3,98	745
Хлортрифторэтан	353	3,16	613



*Продолжение таблицы 2*

Пропилен	365	4,5	233
Пропан	369,82	4,247	221
Аммиак	405,4	11,1	235
н-Бутан	425,16	3,796	227,85
Диэтиловый спирт	467	3,64	265
н-Пентан	470	3,37	237
н-Гексан	507	2,9	233
Ацетон	509	4,70	278
Метанол	513	8,04	272
Этанол	516	6,3	276
Бензол	562	4,84	302
Толуол	592	4,05	319
Вода	647,1	22,06	322,2

Касаясь экономических аспектов реализации сверхкритических экстракционных процессов, всё же следует признать, что особенно в пищевой промышленности [27] (даже учитывая бесспорно более высокое качество получаемых в итоге продуктов) эти процессы пока являются достаточно дорогими.

Поэтому усилия, направляемые в том числе и на исследование путей их технико-экономической оптимизации, должны дополняться пониманием того, что особенности и возможности сверхкритических флюидов, как растворителей прежде всего должны использоваться в тех случаях, когда традиционные подходы не позволяют удовлетворить предъявляемым требованиям.

## **Глава I**

### **РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ**

Проектирование и оптимизация процессов сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) требует надежные данные по растворимости. Поскольку растворы веществ в сверхкритических флюидах (СКФ) являются разбавленными, то практический интерес представляет зависимость растворимости веществ от температуры, давления и плотности чистого растворителя, находящегося вблизи собственной критической точки.

Результаты многочисленных экспериментальных работ [28,29] указывают на то, что поведение растворимости веществ различной химической природы в сверхкритических флюидах имеет общий характер. В работе [30] было выявлено, что с приближением к критической точке чистого растворителя в пределах погрешности эксперимента можно говорить об универсальном поведении растворимости веществ, как твердых, так и жидких.

Однако, существующие методы описания и обобщения растворимости веществ в сверхкритических флюидах оставляют открытыми вопросы надежной экстраполяции и прогнозирования. Поэтому, авторы полагают необходимым обсуждение данной проблемы в рамках отдельной главы.

Несмотря на то, что все существующие методы описания и обобщения растворимости требуют эмпирические подгоночные параметры для количественного согласования с результатами эксперимента, их можно разделить на теоретические и полностью эмпирические. В свою очередь к теоретическим можно отнести методы, основанные на теории подобия, молекулярно-статистические методы, а также приближенные модели растворов. К полностью эмпирическим,

на наш взгляд, необходимо отнести корреляции от плотности чистого растворителя.

### 1.1. ЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

Для ограниченного количества экспериментальных данных [31] было обнаружено, что логарифм растворимости, выраженный в мольных долях, является линейной функцией плотности чистого растворителя  $\rho$  :

$$\ln(x\rho) = a(T) + b(T)\rho , \quad (1.1)$$

где  $x$  - мольная доля растворяемого вещества во флюидной фазе,  $a(T)$  и  $b(T)$  - подгоночные параметры, зависящие лишь от температуры.

Термодинамическое равновесие между конденсированной фазой и ее насыщенным паром нарушается в случае наложения внешнего давления со стороны сверхкритического флюида. Это приводит к снижению концентрации молекул жидкости в паровой фазе. Для того, чтобы вернуть систему в равновесное состояние, необходимо, чтобы некоторое количество молекул жидкости перешло в паровую фазу. Это означает рост давления насыщенных паров конденсированной фазы при данной температуре, что полностью отвечает правилу фаз Гиббса. Приращение давления насыщенных паров конденсированных сред в условиях наложенного внешнего давления известно как эффект Пойнтинга. Очевидно, что дальнейший рост внешнего давления приведет к переходу очередной порции молекул растворяемого вещества из конденсированной фазы в паровую. Для количественной оценки этого эффекта вводится параметр  $E$ , который определяется как отношение парциального давления паров растворяемого вещества в фазе сверхкритического флюида к собственному давлению насыщения  $P_v$  при данной температуре без наложения внешнего давления  $P$

$$E = xP / P_v . \quad (1.2)$$

В работе [29] по аналогии с уравнением (1.1) параметр  $E$  был описан линейной функцией плотности чистого флюида

$$\ln(E) = c(T) + d(T)\rho, \quad (1.3)$$

где подгоночные параметры  $c(T)$  и  $d(T)$  также зависят лишь от температуры. Поскольку для широкого круга веществ, особенно твердых, отсутствуют надежные данные по давлению насыщенных паров, в работе [29] величину  $P_v$  заменили на давление отнесения  $P_0$ :

$$\ln(xP / P_0) = A + B\rho, \quad (1.4)$$

где

$$A = c(T) + \ln(P_v / P_0), \quad B = d(T). \quad (1.5)$$

Параметры  $A$  и  $B$  опять зависят лишь от температуры. Давление отнесения  $P_0$  для всей серии опытных данных было принято равным 1 бар. Сравнительный анализ результатов описания по уравнениям (1.1) и (1.4) показал предпочтительность последнего уравнения. Однако, авторы [29] отмечают снижение точности уравнения (1.4) при давлениях ниже 100 бар. Поэтому опытные данные, полученные при низких давлениях были исключены при уточнении параметров  $A$  и  $B$ . Такое сильное ограничение по диоксиду углерода, на наш взгляд, делает уравнение (1.4) неприменимым при проектировании и оптимизации процессов сепарации экстрактов и регенерации экстрагента.

В работе [29] также высказано предположение, что разделение эффектов летучести и сольватации растворяемого вещества при определении параметра  $E$  может привести к уменьшению температурной зависимости параметров  $c(T)$  и  $d(T)$ . Уменьшение одного из этих параметров сопровождается, как правило, увеличением другого. Для области низких давлений в работе [29] вводится плотность отнесения  $\rho_0$ , которая для диоксида углерода принимает значение 700 кг/м<sup>3</sup>. Такое значение для  $\rho_0$  принято потому, что эта плотность имеется практически на всех проанализированных опытных изотермах.

Уравнение (1.3) принимает в этом случае следующий вид

$$\ln(E) = \xi' T + d T (\rho - \rho_0), \quad (1.6)$$

где

$$c'(T) = (c)T + dT\rho_0. \quad (1.7)$$

Если отсутствуют надежные данные по давлению насыщенных паров растворяемого вещества, то можно использовать модифицированное уравнение (1.4), которое в области низких давлений необходимо использовать в следующем виде

$$\ln(xP/P_0) = A' + (B/\rho - \rho_0) \quad , \quad (1.8)$$

где

$$A' = A + B\rho_0 \quad . \quad (1.9)$$

Показано, что параметр  $A'$  имеет намного более строгую температурную зависимость по сравнению с параметром  $A$  (рис.1.1 и 1.2). Это позволяет более надежно прогнозировать растворимость в широком интервале температур. Отклонение экспериментальных значений растворимости от рассчитанных по уравнениям (1.3), (1.4), (1.6) и (1.8) находится в интервале от 10 до 30%.

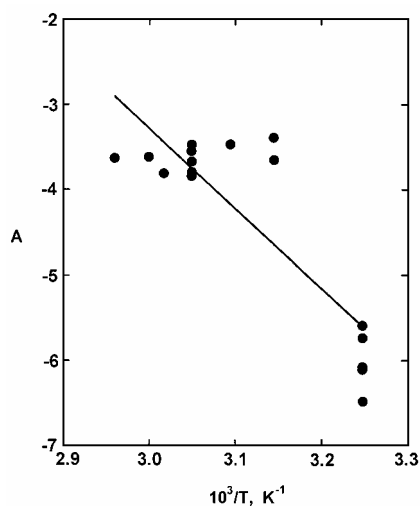


Рис.1.1. Зависимость параметра  $A$  от температуры для нафталина в сверхкритическом  $\text{CO}_2$

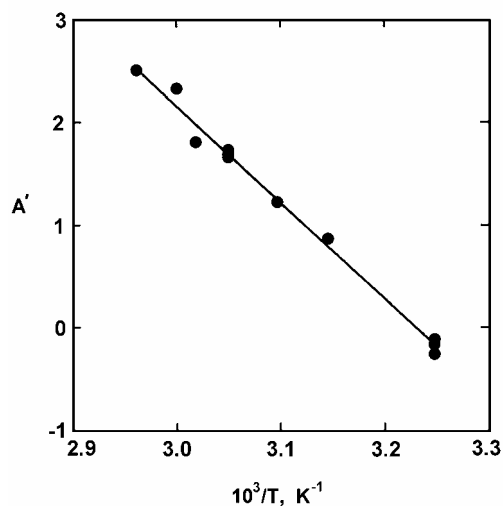


Рис.1.2. Температурная зависимость  $A'$  для нафталина в сверхкритическом  $\text{CO}_2$



## 1.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

К теоретическим следует отнести методы, которые изучают поведение растворимости путем количественной оценки структурных характеристик, а также сил взаимодействия между молекулами компонентов газового раствора. Такой подход позволяет строго обосновать интервалы применимости моделей, а также прогнозировать растворимость для экспериментально неизученных систем.

Первой попыткой дать строгое термодинамическое объяснение росту давления насыщения конденсированной среды в присутствии сжатого газообразного растворителя стало уравнение Пойнтинга

$$\ln \frac{P_v}{P_v} = \frac{\alpha V_{ж}}{RT} (P - p) , \quad (1.10)$$

где  $P_v$  - давление насыщения сжатой извне конденсированной среды,  $V_{ж}$  - удельный объем конденсированной среды,  $\alpha V_{ж}$  - мольный объем конденсированной среды,  $R$  - газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура. Это уравнение учитывает увеличение химического потенциала несжимаемой конденсированной среды, которая не растворяет в себе сжатый газ. Уравнение (1.10) не учитывает природу газообразного растворителя. Сравнение с опытными данными показало [32], что уравнение Пойнтинга дает заниженные значения  $\alpha V_{ж}$ . Это расхождение зависит как от природы постороннего газа, так и от величины наложенного давления  $P$ .

Термодинамическим методом можно также получить уравнение для расчета растворимости конденсированной среды в сжатом газообразном растворителе, выраженной в мольных долях.

Условие фазового равновесия между чистой, несжимаемой конденсированной средой и разбавленным газовым раствором может быть выражено через равенство летучестей [32], либо химических потенциалов [30] растворяемого вещества в сосуществующих фазах. Анализ фазового равновесия с использованием химического потенциала более предпочтителен с точки зрения дальнейшего перехода к сверхкритическим растворителям.

Запишем условие термодинамического равновесия в рассматриваемой системе через равенство химических потенциалов

$$\Delta\alpha(T, P, x) = \alpha_2^{\text{ж}}(T, P) - \alpha_2^{\text{г}}(T, P, x) = 0, \quad (1.11)$$

где индекс 2 относится к растворяемому веществу, индексы «ж» и «г» обозначают, соответственно, конденсированную и газовую фазы,  $x$  - это мольная доля растворяемого вещества в газовой фазе. В конденсированной фазе, как отмечалось выше, мольная доля второго компонента равна 1. Дифференцирование уравнения (1.11) по давлению при постоянной температуре приводит к следующему результату

$$0 = d\Delta\alpha(T, P, x) = \left( \frac{\partial \alpha_2^{\text{ж}}}{\partial P} \right)_T dP - \left( \frac{\partial \alpha_2^{\text{г}}}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \left( \frac{\partial \alpha_2^{\text{г}}}{\partial x} \right)_{T,P} dx, \quad (1.12)$$

где  $\left( \frac{\partial \alpha_2^{\text{ж}}}{\partial P} \right)_T = V_2^{\text{ж}}$  - мольный объем растворяемого вещества в конденсированной фазе,  $\left( \frac{\partial \alpha_2^{\text{г}}}{\partial P} \right)_{T,x} = \overline{V}_2^{\text{г}}$  - это парциальный объем растворяемого вещества в газовой фазе. Таким образом, уравнение (1.12) можно переписать

$$\left( \frac{\partial x}{\partial P} \right)_{T,\sigma} = \frac{V_2^{\text{ж}} - \overline{V}_2^{\text{г}}}{\left( \frac{\partial \alpha_2^{\text{г}}}{\partial x} \right)_{T,P}}, \quad (1.13)$$

где индекс  $\sigma$  означает линию фазового равновесия. Вдали от критической точки чистого газообразного растворителя можно записать

$$\left( \frac{\partial \alpha_2^{\text{г}}}{\partial x} \right)_{T,P} = \frac{RT}{x}. \quad (1.14)$$

После подстановки уравнения (1.14) в уравнение (1.13) получаем

$$\left( \frac{\partial \ln x}{\partial P} \right)_{T, \sigma} = \frac{V_2^{\text{жс}} - \overline{V_2^{\text{с}}}}{RT} . \quad (1.15)$$

Так как при низких давлениях  $\overline{V_2^{\text{с}}} \gg V_2^{\text{жс}}$ , то производная в левой части уравнения (1.15) принимает отрицательное значение. Это соответствует снижению растворимости с ростом давления при постоянной температуре. Однако, повышение давления быстро уменьшает разность  $(V_2^{\text{жс}} - \overline{V_2^{\text{с}}})$ . В точке, где выполняется равенство  $V_2^{\text{жс}} = \overline{V_2^{\text{с}}}$ , растворимость достигнет своего минимума. Дальнейший рост давления уже будет сопровождаться увеличением растворимости вещества в газообразном растворителе. Такое поведение обусловлено сильной чувствительностью величины  $\overline{V_2^{\text{с}}}$  от внешнего давления. При этом величина  $V_2^{\text{жс}}$  остается практически постоянной.

Сравнение с опытными данными показывает лишь качественное согласие при низких давлениях и полное расхождение в области высоких давлений. Это можно объяснить [32] тем, что уравнение (1.15) не учитывает силы взаимодействия между молекулами компонентов в газовой фазе. Кроме этого при получении соотношения (1.15) принято допущение о несжимаемости твердой фазы и нерастворимости сверхкритического флюида в ней. Вместе с тем таблица 1.1 [33] и рисунок 1.3 [33] указывают на то, что многое зависит от близости состояния бинарной системы газ-полимер к критической точке чистого растворителя, состояния полимера и рода газа [33, 34].

Таблица 1.1

**Равновесные составы для системы сверхкритический  
флюид – расплавленный полимер**

Полимер	Газ	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	Массовая доля газа в фазе полимера, %
---------	-----	---------------------	-----------------	--

1.Полиэтилен высокой плотности	CH <sub>4</sub>	140,03 162,78 188,31	5,1  23,8 2,1  31,7 2,4  25,3	0,36  4,1 0,36  4,1 0,36  3,3
2.Полиэтилен низкой плотности	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	124-300 143,2 157,3 200,5 237,0	>0,1 6,94 6,94 6,94 6,94	0 0 0 0 0
3.Полиэтилен низкой плотности	CH <sub>4</sub>	125,4 227,0	6,0  66,1 6,9  66,1	0,8  5,0 1,0  6,4
4.Полиэтилен низкой плотности	N <sub>2</sub>	125,0 155,4 188,4 226,1	0,069 6,2  54,0 6,6  66,9 6,4  54,7	1,0  1,25 0,6  3,9 0,6  3,9 0,9  4,5
5.Полиизобутилен	CH <sub>4</sub>	101,86 126,85 155,41 188,46	2,3  34,1 2,3  34,1 2,3  34,1 2,3  34,1	0,4  2,4 0,3  2,7 0,4  3,0 0,4  3,1
6.Полистирол	CH <sub>4</sub>	100,20 125,42 155,42 188,40	6,7  32,0 5,0  6,68 4,8  24,1 6,7  31,2	0,6  1,6 0,5  2,0 0,4  1,6 0,5  2,2

Таким образом, используя термодинамический метод анализа, можно выявить лишь качественные закономерности в поведении растворимости веществ в сжатых газообразных растворителях. Надежное прогнозирование растворимости, необходимое для технологического применения, очевидно, требует учета сил межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе.

### 1.2.1. Силы межмолекулярного взаимодействия в разбавленных флюидных растворах

Если флюид-растворитель обозначить индексом 1, а растворяемое вещество индексом 2, то можно сказать, что способность данного флюида растворять конкретное вещество определяется парными взаимодействиями молекул типа 1-1, 1-2 и 2-2. Важным также явля-

ется различие свободных объемов растворителя и растворяемого вещества. Рассмотрим природу возникающих сил межмолекулярного взаимодействия, следуя обзору [35].

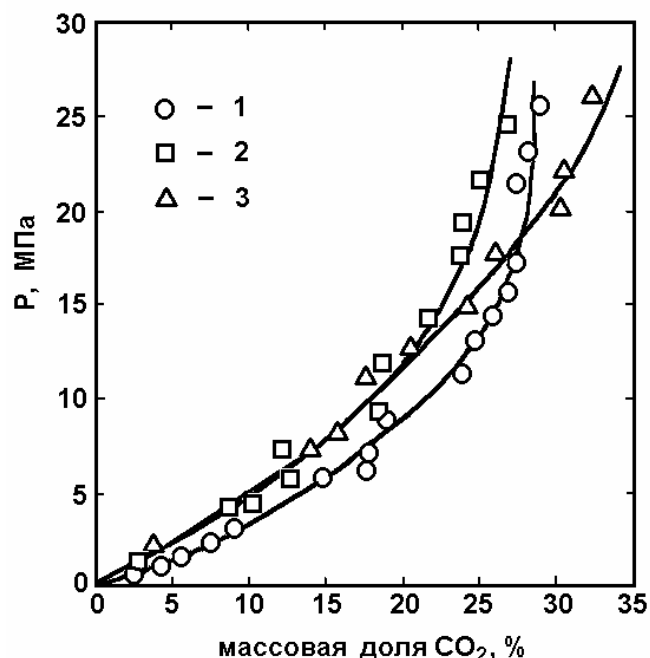


Рис. 1.3. Массовая доля двуокиси углерода, адсорбированной полиметилметакрилатом при температурах: 1 –  $t = 41,8$  °C; 2 –  $t = 58,1$  °C; 3 –  $t = 68,0$  °C.

Каждая молекула обладает мгновенным диполем, возникающим вследствие колебаний электронов. Это, в свою очередь, приводит к индуцированию диполей окружающих молекул, что приводит к возникновению сил взаимного притяжения. Такой характер взаимодействий наблюдается при растворении неполярного вещества в неполярном растворителе. Хаотическое изменение величин и направленности мгновенных диполей приводит к тому, что усреднённый по всем молекулам в такой системе диполь всегда равен нулю. Потенциальная энергия диполь – дипольного

взаимодействия называется дисперсионной энергией и может быть выражена следующим образом

$$\Gamma_{ij} \approx -C_1 \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6}, \quad (1.16)$$

где  $\Gamma_{ij}$  – потенциальная энергия взаимодействия между молекулами  $i$ -го и  $j$ -го сортов,  $\alpha$  – поляризуемость,  $r$  – расстояние между двумя молекулами,  $C_1$  – константа. Так как силы взаимодействия являются производной от дисперсионной энергии, то анализ уравнения (1.16) показывает, что возникающие вследствие дисперсии силы взаимного притяжения молекул являются близкодействующими (быстро убывают с ростом  $r$ ) и не зависят от температуры. В такой ситуации сила



растворителя практически полностью зависит от поляризуемости молекул. Очевидно, что с увеличением размеров молекул также возрастает и их поляризуемость вследствие относительно большей свободы внешних электронов. Например, в ряду инертных газов поляризуемость от  $2 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  для гелия до значения  $40,1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  для ксенона, имеющего молекулы максимальных размеров. Отсюда видно, почему ксенон является таким хорошим флюидом-растворителем.

Молекулы полярных веществ обладают диполями, постоянными по величине и направленности. Это приводит к возникновению дополнительных сил притяжения. Упрощённое выражение для расчёта потенциальной энергии постоянного диполь-дипольного взаимодействия имеет следующий вид

$$\Gamma_{ij} \approx -C_2 \frac{\alpha_i^2 \alpha_j^2}{r^6 kT}, \quad (1.17)$$

где  $\alpha$  - величина дипольного момента в дебаях,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – константа Больцмана,  $C_2$  – константа. Усиление диполь-дипольного взаимодействия с уменьшением температуры обусловлено тем, что уменьшение тепловой энергии на величину порядка  $kT$  достаточно для выравнивания дипольных моментов двух молекул. Дипольный момент начинает сильно влиять на способность молекулы к взаимодействию начиная со значения 1 дебай и выше. Вещества, сильно полярные при нормальных условиях обычно имеют высокие критические температуры (так для ацетона  $t_{кр}=234,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ). В этом случае испарение вещества возможно лишь при условии затраты большого количества тепловой энергии для преодоления сил диполь-дипольного притяжения. Полярные сверхкритические флюиды-растворители (такие как ацетон) независимо от физического состояния и температуры благодаря молекулярной структуре имеют некоторый дипольный момент, что приводит к межмолекулярному взаимодействию которые в случае неполярных сверхкритических флюидов-растворителей наблюдаются при очень высоких температурах. Фактически такая температурная дилемма препятствует выбору полярного сверхкритического флюида-растворителя, который одновременно сохранял бы свою полярность и в жидком состоянии. Размеры молекул и структура вещества позволяют установить некото-

рый эффективный дипольный момент. Кроме того, для более сложных молекул характерно уменьшение дипольного взаимодействия, поскольку диполь в этом случае распределён в значительно большем объёме.

Молекулы могут также обладать полярными моментами высоких порядков, например, квадрупольным моментом. Так наиболее широко применяемый сверхкритический диоксид углерода имеет довольно большой квадрупольный момент. В этом случае потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия может быть выражена следующим образом

$$G_{ij} \approx -C_3 \frac{Q_i^2 Q_j^2}{r^{10} kT}, \quad (1.18)$$

где  $Q$  – квадрупольный момент. Характер температурной зависимости при переходе к квадрупольным силам взаимодействия сохраняется. Однако, видно, что квадрупольные силы являются ещё более близкодействующими по сравнению с полярными силами. Поэтому, влияние квадрупольных сил на термодинамические свойства значительно меньше, чем влияние дипольного момента. Взаимодействие диполей и квадрупольей, в свою очередь, может быть выражено следующим уравнением

$$G_{ij} \approx -C_4 \frac{\alpha_i^2 Q_j^2}{r^8 kT} - \frac{\alpha_j^2 Q_i^2}{r^8 kT}. \quad (1.19)$$

Молекулы, имеющие постоянный дипольный, либо квадрупольный момент генерируют электрическое поле, которое поляризует неполярные молекулы, у которых индуцируется мгновенный диполь. Это приводит к ответному притяжению полярных молекул неполярными. В близкой окрестности полярной молекулы, генерирующей электрическое поле, дополнительный дипольный момент индуцируется не только у неполярных, а также и у полярных молекул. Выражение для потенциальной энергии такого взаимодействия записывается следующим образом

$$\Gamma_{ij} \approx -C_6 \frac{\alpha_j^2 \alpha_i + \alpha_i^2 \alpha_j}{r^6} - C_7 \frac{Q_j^2 a_i + Q_i^2 a_j}{r^8} . \quad (1.20)$$

Как правило, индуцированные межмолекулярные потенциалы слабее потенциалов, обусловленных постоянными дипольными моментами.

Для определения возможности растворения данного вещества в конкретном растворителе необходимо рассмотреть баланс межмолекулярных сил притяжения в парах 1-1, 1-2, 2-2, составляющих раствор. Такой баланс сил даётся как обменная энергия  $E$  смешения пары молекул типа  $i$  и  $j$

$$E = z \left[ \Gamma_{ij} - \frac{1}{2} (\Gamma_{ii} + \Gamma_{jj}) \right] , \quad (1.21)$$

где  $z$  – это количество различных молекулярных пар с участием молекулы растворителя. Совместное рассмотрение уравнений (1.16) – (1.21) позволяет качественно ответить на вопрос о возможности растворения данного вещества в конкретном растворителе. Если силы взаимодействий пар одинаковых молекул  $\Gamma_{ii}$ , либо  $\Gamma_{jj}$  намного больше сил взаимодействия разноимённых молекул  $\Gamma_{ij}$ , то маловероятно, что сверхкритический флюид – растворитель растворит другое вещество. Конечно, при очень высоких давлениях и плотностях значительно возрастают силы межмолекулярного отталкивания, которые намного превосходят силы притяжения. В этом случае уравнения (1.16) – (1.21) не могут быть использованы. Именно возрастание сил отталкивания приводят, например, к некоторому снижению растворимости твёрдых веществ при очень высоких давлениях. Происходит своеобразное выдавливание молекул растворяемого вещества из раствора вследствие генерируемого молекулами сжатого растворителя поля сил отталкивания.

Кроме сил притяжения физической природы в сверхкритических флюидных растворах могут возникать силы притяжения, обусловленные химическим взаимодействием. Это прежде всего водородные связи, а также электронное донорно-акцепторное комплексообразование. Существует два основных отличия между силами взаимодействия физической и химической природы. Химические силы, в отли-

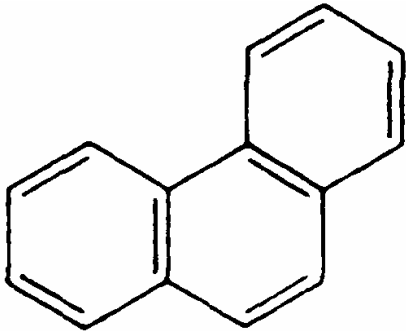
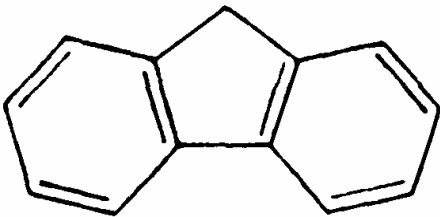
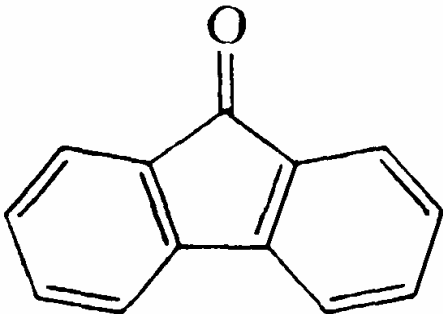
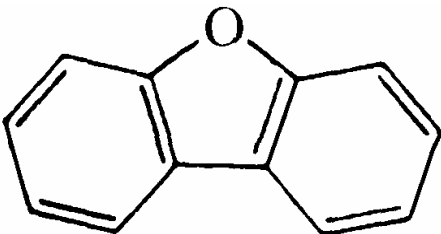
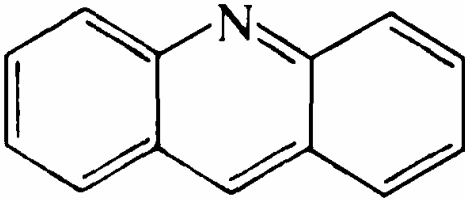
чие от физических, становятся насыщенными. Как правило, химические силы уменьшаются с ростом температуры вследствие зависимости от упорядоченности молекул в растворе. Физические силы намного слабее зависят от температуры. Так каждая молекула имеет фиксированное количество возможностей для образования водородных связей. Образование дополнительных водородных связей данной молекулой просто невозможно. Увеличение температуры интенсифицирует движение молекул. Это затрудняет взаимную ориентацию молекул, необходимую для образования водородной связи. Количество возможностей образовать данной молекуле водородные связи снижается. Количественно оценить химические силы труднее, нежели физические.

Влияние химических сил на величину растворимости можно рассмотреть на примере взаимодействия молекул соразтворителя, добавляемого в основной растворитель, с молекулами растворяемого вещества. В таблице 1.1 показаны различные твёрдые вещества, которые растворялись в модифицированном сверхкритическом растворителе (95% масс. сверхкритический CO<sub>2</sub> и 5% масс. метанола).

*Таблица 1.2*

**Химические структуры веществ растворяемых  
в модифицированном сверхкритическом CO<sub>2</sub>.**

Вещество	Структурная формула
Фенантрен	

	
Флюорен	
Флюоренон	
Дибензофуран	
Акридин	

Лишь растворимость акридина в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  увеличилась значительно после добавления метанола. Также была исследована растворимость фенантрена и бензойной кислоты в сверхкритических  $\text{CO}_2$  и этане с добавлением в качестве сорастворителей бензола, циклогексана, ацетона и метиленхлорида. Наблюдался сильный рост растворимости бензойной кислоты в сверхкритическом этане, модифицированном ацетоном в качестве сорастворителя. Для всех остальных



ных сочетаний растворяемого вещества, флюида–растворителя и соразтворителя увеличение растворимости не наблюдалось. Наблюдаемое в рассмотренных двух случаях увеличение растворимости может быть объяснено либо образованием водородной связи между молекулами соразтворителя и растворяемого вещества, либо образованием этими же парами молекул кислотно-основных комплексов. Для проверки такого объяснения роста растворимости проведены спектроскопические исследования взаимодействия различных растворяемых веществ и соразтворителей в жидких ацетоне и гексане. В данном случае жидкий ацетон заменял сверхкритический  $\text{CO}_2$ , а гексан – сверхкритический этан. Спектры, полученные для растворённых в ацетоне фенантрена, флуорена, флуоренона и дибензофурана с добавлением 1% мольн. метанола, ясно указывают на отсутствие образования комплексов. Однако, для акридина спектральные данные ясно указывают на комплексообразование с метанолом. В случае с гексаном отмечается отсутствие комплексов в системах бензойная кислота – гексан – бензол, - циклогексан, - метиленхлорид. Однако в системе бензойная кислота – гексан – ацетон обнаружены комплексы, что согласуется с ростом растворимости бензойной кислоты в сверхкритическом этане с добавлением ацетона.

Необходимо также учитывать определяющую роль самого сверхкритического растворителя в поведении растворимости. Так, например, диоксид углерода, имеющий две связи  $\text{C—O}$ , конкурирует с растворяемым веществом за образование водородных связей с соразтворителем. Этан не конкурирует за образование водородных связей. Поскольку растворы веществ в сверхкритических флюидах являются разбавленными, то во флюидной фазе мы имеем избыток молекул основного растворителя. Поэтому, если флюид-растворитель способен конкурировать с растворяемым веществом за образование водородных связей с соразтворителем, то нет оснований ожидать увеличения растворимости при добавлении соразтворителя. Обычно так и происходит в случае со сверхкритическим  $\text{CO}_2$ .

Способность растворять данное вещество конкретным сверхкритическим флюидом-растворителем во многом определяется разностью так называемых свободных объёмов компонентов смеси. Свободный объём определяет способность компонента к расширению, а в обратном случае к его сжимаемости. В данном случае важным яв-

ляется то, достаточно ли сближены молекулы для того, чтобы между ними возникло взаимодействие. Так использование методов статистической термодинамики позволяет записать выражение для внутренней энергии межмолекулярного притяжения  $U$  для однородной изотропной жидкости

$$\frac{U}{kT} = A_0 + A_1 \rho \int U(r) g(r) r^2 dr, \quad (1.22)$$

где  $U(r)$  – потенциальная энергия парных взаимодействий  $ii$ ,  $jj$  и  $ij$ ;  $g(r)$  – радиальная функция распределения;  $A_0$  и  $A_1$  – это константы, которые зависят от свойств компонентов в растворе;  $\rho$  – плотность раствора. Уравнение (1.22) в первом приближении даёт эвристическое объяснение того, что растворимость вещества в сверхкритическом флюиде прямо пропорциональна плотности растворителя. То есть, изменяя плотность растворителя, можно управлять его растворяющей способностью. Все особенности физического взаимодействия молекул в явном и неявном видах входят в члены  $U(r)$  и  $g(r)$ .

### 1.2.2. Молекулярно-статистические исследования разбавленных растворов.

Исследование разбавленных растворов молекулярно-статистическими методами сводится к определению макроскопических свойств исходя из молекулярных свойств раствора [36]. Энергия взаимодействия между молекулами компонентов раствора определяется пространственным расположением молекул. Для простых систем, состоящих из неполярных, либо слабополярных частиц сферической формы силы межмолекулярного взаимодействия полностью определяются расстояниями между частицами (центральное взаимодействие). В более сложных системах, содержащих полярные и несферические частицы, на силы межмолекулярного взаимодействия влияет взаимная ориентация молекул.

Вклад межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции учитывается через конфигурационный интеграл

$$Z_{\text{конф}} = \int \dots \int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (1.23)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $\vec{r}_i$  - радиус-вектор  $i$ -ой частицы ( $i = 1, \dots, N$ ). Для простых систем можно принять, что потенциальная энергия  $U$  аддитивно складывается из энергий парных взаимодействий

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{\substack{i,j \\ (i < j)}} u_{ij}(r_{ij}), \quad (1.24)$$

где  $u_{ij}$  - энергия взаимодействия частиц  $i$  и  $j$ , удаленных друг от друга на расстояние  $r_{ij}$ .

Определив конфигурационный интеграл, можно записать уравнение состояния раствора

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_{T, N_1, N_2}, \quad (1.25)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  - это количество молекул растворителя и растворяемого вещества соответственно.

Далее можно рассчитать свободную энергию Гельмгольца

$$F(T, V, N_1, N_2) - F^{уд.г} (T, V, N_1, N_2) = N \int_0^P (\rho - \rho kT) \frac{1}{\rho^2} d\rho. \quad (1.26)$$

Химические потенциалы компонентов определяются следующим выражением

$$\overline{\varphi}_i(T, \rho_1, \rho_2) - \overline{\varphi}_i^{уд.г}(T, \rho_i) = \left\{ \frac{\partial [F(T, V, N_1, N_2) - F^{уд.г}(T, V, N_1, N_2)]}{\partial N_i} \right\}_{T, V, N_{i \neq j}}, \quad (1.27)$$

где  $\overline{\varphi}_i$  - химический потенциал, отнесенный к одной частице;  $\overline{\varphi}_i = \varphi_i / N_A$ ;  $\varphi_i$  - химический потенциал, отнесенный к одному молю компонента;  $N_A$  - число Авагадро.

Строгие методы расчета термодинамических свойств раствора, учитывающие межмолекулярные взаимодействия, реализуются с использованием молекулярных функций распределения (корреляционных функций). Для систем с парно-аддитивными взаимодействиями знание двухчастичных корреляционных функций позволяет рассчитать все термодинамические свойства:

$$\langle U \rangle = 2\pi N\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^{\infty} u_{ij}(r) g_{ij}(r) r^2 dr, \quad (1.28)$$

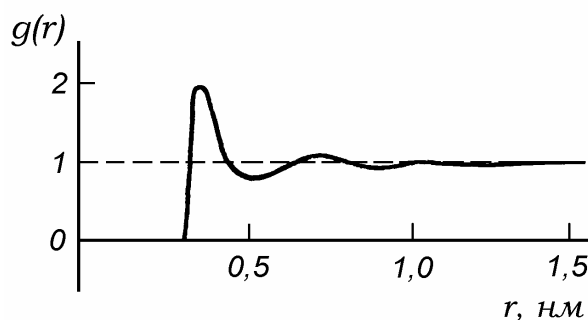
$$\frac{P}{\rho kT} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3kT} \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^{\infty} g_{ij}(r) \frac{du_{ij}(r)}{dr} r^3 dr, \quad (1.29)$$

где двухчастичная (радиальная) функция распределения  $g_{12}$  определяет среднее число частиц 2 в сферическом слое  $dr$  на расстоянии  $r$  от частицы сорта 1:

$$dN_{2(l)}(r) = \rho_2 g_{12}(r) 4\pi r^2 dr. \quad (1.30)$$

Радиальная функция распределения жидкого аргона при температуре  $T = 148$  К [37] приведена на рис.1.4.

Рис.1.4. Радиальная функция распределения при  $T = 148$  К [37].



Наиболее распространенными интегральными уравнениями, которые связывают между собой радиальные корреляционные функции  $g_{12}(r)$  с потенциалами парного взаимодействия  $u_{12}(r)$  являются уравнения Перкуса-Йевики и гиперцепное [37]. Для моделирования парных взаимодействий чаще всего используется потенциал Леннард-Джонса:

$$u_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] = \varepsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^*}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_{ij}^*}{r} \right)^6 \right], \quad (1.31)$$

где  $\varepsilon_{ij}$  - глубина потенциальной ямы;  $\sigma_{ij}$  - расстояние, на котором  $u_{ij} = 0$ ;  $r_{ij}^*$  - определяет положение минимума на кривой  $u_{ij}(r)$ .

Потенциал парного взаимодействия типа Леннард-Джонса показан на рис.1.5.

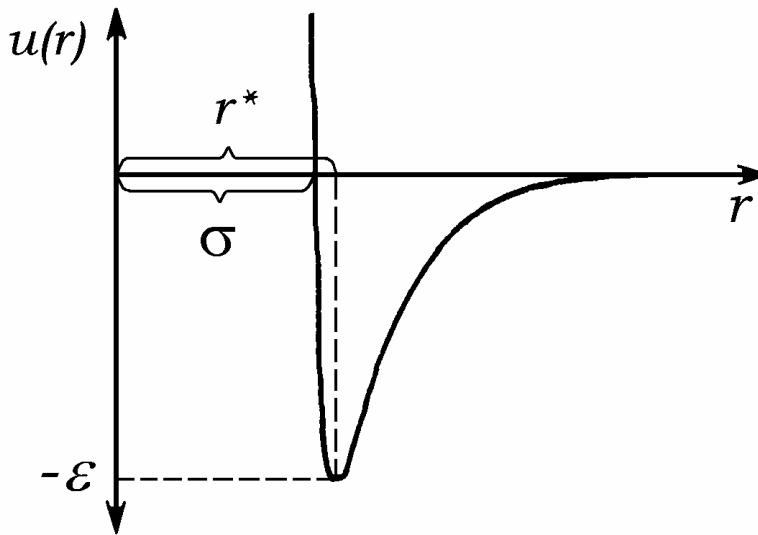


Рис.1.5. Потенциал парного взаимодействия в зависимости от расстояния между молекулами.

Для перекрестных параметров потенциала парного взаимодействия используют различные правила комбинирования:

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}}, \quad \sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} \quad \text{и т.д.} \quad (1.32)$$

Для лучшего согласия с опытными данными вводится эмпирическая поправка  $k_{ij}$ , которая, как правило, принимает положительное значение, намного меньше единицы

$$\varepsilon_{12} = (1 - k_{12}) \sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}}. \quad (1.33)$$

В случае нецентральных взаимодействий необходимо учитывать зависимость энергии межмолекулярных взаимодействий и молеку-

лярных функций распределения не только от координат центров масс молекул, но и от угловых переменных. Однако после усреднения по угловым переменным функций распределения оказывается, что все приведенные выше итоговые выражения сохраняют свою силу.

Следует заметить, что строгие методы исследования позволяют в общем случае установить концентрационную зависимость термодинамических функций раствора и получить разложения для этих функций по степеням концентраций растворенного вещества. С помощью аппарата молекулярных функций в работах [38 |40] выявлена связь между коэффициентами разложения и молекулярными характеристиками системы. Результаты получены для открытой системы с переменным числом частиц. При этом фиксируются температура, объем и химические потенциалы компонентов раствора. Радиальная функция распределения открытой бинарной системы определяется следующим образом

$$\frac{1}{V} \int_0^{\infty} [g_{12}(r) - 1] 4\pi r^2 dr = \frac{\overline{N_1 N_2} - \overline{N_1} \overline{N_2}}{\overline{N_1} \cdot \overline{N_2}}, \quad (1.34)$$

где  $\overline{N_1 N_2}$  и  $\overline{N_1} \overline{N_2}$  - это характеристики флуктуаций чисел частиц в открытой системе объемом  $V$ . Для закрытой системы правая часть уравнения (1.34) равна 0. В работе [38] условия осмотического равновесия, т.е. при постоянных  $T$  и химическом потенциале растворителя  $\propto_1$  было получено важное разложение

$$\tilde{a}_2 / \tilde{\gamma}_2^{\infty} = \rho_2 - 2b_2^* \rho_2^2 - \left[ 8(b_2^*)^2 - 3b_3^* \right] \rho_2^3 + \dots, \quad (1.35)$$

где  $\tilde{a}_2$  - активность растворяемого вещества,  $\tilde{\gamma}_2^{\infty}$  - коэффициент летучести растворяемого вещества при бесконечном разбавлении. Виральные коэффициенты  $b_i^*$ , полученные для конечной концентрации раствора оказываются связанными с корреляционными функциями для бесконечно разбавленного раствора  $g_{22}(r), g_{222}(r)$  и т.д.:

$$b_2^* = 2\pi \int_0^{\infty} [g_{22}^*(r) - 1] r^2 dr, \quad (1.36)$$

величина  $b_3^*$  содержит под интегралом двухчастичную  $g_{22}^*$  и трехчастичную  $g_{222}^*$  корреляционную функции и т.д. Таким образом, в бесконечно разбавленном растворе вириальные коэффициенты учитывают лишь взаимодействия между молекулами растворенного вещества.

Взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя учитывается лишь косвенным образом. Для раствора произвольной концентрации можно рассчитать химический потенциал растворяемого вещества

$$\tilde{\alpha}_2(T, \rho_1, \rho_2) = \tilde{\alpha}_{2(\rho)}^{ид.г} + kT \ln(\tilde{a}_2), \quad (1.37)$$

где  $\tilde{\alpha}_{2(\rho)}^{ид.г}$  - стандартный химический потенциал растворяемого вещества, равный химическому потенциалу гипотетического идеального газа, составленного из соответствующих молекул при единичном давлении.

В работе [39] получены концентрационные зависимости химических потенциалов компонентов раствора во всем диапазоне составов

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \tilde{\alpha}_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \frac{1}{x_2} + \frac{\rho_1 (2G_{12} - G_{11} - G_{22})}{1 + \rho_1 x_2 (G_{11} + G_{22} - 2G_{12})}, \quad (1.38)$$

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \tilde{\alpha}_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \frac{1}{x_1} + \frac{\rho_2 (2G_{12} - G_{11} - G_{22})}{1 + \rho_2 x_1 (G_{11} + G_{22} - 2G_{12})}, \quad (1.39)$$

где интегралы  $G_{ij}$  корреляционной функции  $g_{ij}(r)$  определяются следующим образом

$$G_{ij} = \int_0^\infty [g_{ij}(r) - 1] 4\pi r^2 dr. \quad (1.40)$$

Изотермическая сжимаемость  $\beta_i$  раствора может быть рассчитана следующим образом

$$\beta_i kT = \frac{1 + G_{11}\rho_1 + G_{22}\rho_2 + \rho_1\rho_2(G_{11}G_{22} - G_{12})^2}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_1\rho_2(G_{11} + G_{22} - 2G_{12})} . \quad (1.41)$$

Разложение химического потенциала растворяемого вещества  $\tilde{\alpha}_i$  по степеням его мольной доли  $x_2$  в растворе при постоянных давлении и температуре записывается как

$$\frac{1}{kT} [\tilde{\alpha}_2 - \tilde{\alpha}_{2(x)}^*] = \ln x_2 + \frac{2G_{12}^* - G_{11} - G_{22}^*}{V_1^0} x_2 + \dots , \quad (1.42)$$

где  $V_1^0$  - объем, приходящийся на одну молекулу чистого растворителя. Величины, помеченные звездочкой, относятся к случаю бесконечного разбавления.

Одним из ключевых параметров, определяющим поведение разбавленного раствора в окрестности критической точки чистого рас-

творителя является параметр Кричевского  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V,T}^{кр}$  [41]. В работе [42] по аналогии с рассмотренными выше работами предложено разложение растворимости в ряд по степеням плотности чистого растворителя  $\rho_{кр}$

$$RT \ln x = C_1 - (\rho - \rho_{кр}) \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V,T}^{кр}}{\rho_{кр}^2} + \dots , \quad (1.43)$$

где  $C_1$  - константа,  $\rho_{кр}$  - критическая плотность чистого растворителя. Здесь  $x$  - это мольная доля растворяемого вещества в фазе сверхкритического растворителя, находящейся в равновесии с чистой конденсированной фазой растворяемого вещества. По аналогии с эмпирическими методами предполагается линейная зависимость логарифма растворимости от плотности флюида-растворителя. Отличие от эмпирического метода заключается в том, что коэффициент раз-



ложения  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V,T}^{kp}$  не является подгоночным параметром, а вычисляется через интегралы  $G_{ij}$  прямой корреляционной функции  $C_{ij}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V,T} = RT\rho\{(1-x)(G_{11} - G_{12}) - x(G_{12} - G_{22})\}, \quad (1.44)$$

где

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} C_{ij}(r)dr. \quad (1.45)$$

Прямая корреляционная функция  $C_{ij}$  остается сравнительно короткодействующей даже при критической температуре  $T_{кр}$  чистого растворителя. Радиус ее действия сравним с радиусом действия потенциала межмолекулярного взаимодействия  $U(r)$ . Общие свойства и асимптотическое поведение функции  $C_{ij}(r)$  исследованы в работе [43].

Однако возможности строгих методов расчета ограничены требованием приближительной сферичности молекул [36]. Наличие специфических межмолекулярных взаимодействий, возникновение слабых химических связей также препятствует успешному применению строгих методов расчета. При исследовании растворов, включающих линейные молекулы разного размера и ассоциированных растворов более эффективными оказываются приближенные модели.

### 1.2.3. Теория регулярных растворов Скетчарда-Гильдебранда.

Приближенные модели не используют потенциалы межмолекулярного взаимодействия для вывода структурных характеристик, а принимают заранее упрощенную модель строения раствора.

Регулярные растворы определяются как растворы, для которых при смешении компонентов равны нулю избыточные энтропия и объем смешения [44]. Нулевая энтропия смешения означает полностью

беспорядочное распределение молекул в растворе. Теория применима к системам с неполярными компонентами. Допускается различие мольных объемов компонентов в несколько раз. Для таких растворов можно записать уравнение Скотчарда-Гильдебранда [45]

$$RT \ln \gamma_2 = V_2^{\text{жс}} \varphi_1^2 (\delta_2 - \delta_1)^2, \quad (1.46)$$

где  $\varphi_1$  - объемная доля растворителя,  $\delta_{1,2}$  - эмпирические параметры растворимости, определяемые как [36]

$$\delta_i^2 = \frac{E_{\text{иког}}}{V_i} = C_{ii}, \quad (1.47)$$

где  $E_{\text{иког}}$  - энергия когезии, равная разности мольных энергий предельно разреженного газа и жидкости;  $V_i$  - мольный объем компонента в жидком состоянии;  $C_{ii}$  - плотность энергии когезии.

Если левую часть уравнения (1.46) выразить через летучести растворяемого вещества в жидком и твердом равновесных состояниях

$$\gamma_2 = \frac{f_2^{\text{мс}}}{x_2 f_2^{\text{жс}}}, \quad (1.48)$$

то уравнение (1.46) можно переписать

$$\ln \left( \frac{f_2^{\text{мс}}}{f_2^{\text{жс}}} \right) - \ln x_2 = \frac{V_2^{\text{жс}} \varphi_1^2}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2. \quad (1.49)$$

Согласно Прауснитцу [44]

$$\ln \left( \frac{f_2^{\text{с}}}{f_2^{\text{жс}}} \right) = - \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}} \left( \frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left( \frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_{\text{пл}}}{T}, \quad (1.50)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  - теплота плавления,  $T_{\text{пл}}$  - температура плавления.

В работе [44] установлено, что членами в правой части уравнения (1.50), содержащими теплоемкость, можно пренебречь. Комбинируя уравнения (1.49) и (1.50), получаем выражение для растворимости

$$x_2 = \exp \left[ -\frac{\Delta H_{пл}}{RT_{пл}} \left( \frac{T_{пл}}{T} - 1 \right) - \frac{V_2^{жс} \phi_1^2}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \right]. \quad (1.51)$$

Применение модели (1.51) требует надежные данные по теплоте плавления  $\Delta H_{пл}$ , температуре плавления  $T_{пл}$ , молярному объему жидкости  $V_2^{жс}$ . Модель (1.51) становится полуэмпирической благодаря использованию параметров  $\delta_1$  и  $\delta_2$ .

Уравнение (1.47) не единственное для расчета параметра растворимости  $\delta$ . В работе [45] через комбинирование уравнения состояния Ван-дер-Ваальса и имеющихся экспериментальных данных по растворимости предложено расчетное соотношение для  $\delta$

$$\delta = 1,25 \sqrt{P_{кр}}, \quad (1.52)$$

где  $P_{кр}$  - критическое давление в атмосферах. В работе [46] на основе предположения об эквивалентности газов и жидкостей при одинаковой плотности также предложено выражение для расчета параметра  $\delta$  растворителя

$$\delta_1 = 1,25 \sqrt{P_{кр}} \left( \frac{\rho_2}{\rho_2^{жс}} \right), \quad (1.53)$$

где  $\rho_2^{жс}$  - приведенная плотность растворителя при нормальной температуре кипения, которая обычно берется равной 2,66. Множители  $1,25 \cdot P_{кр}^{1/2}$  и  $\rho_2 / \rho_2^{жс}$  отражают соответственно эффекты химической природы и термодинамического состояния. Обращает на себя внимание прямая пропорциональная зависимость параметра растворимости от соотношения приведенных плотностей. Действительно, параметр растворимости сверхкритической двуокиси углерода при плотности близкой к плотностям органических растворителей, при-

веденных в таблице 1, принимает более высокое значение порядка 10,7 [32].

Установлено, что для растворения полимеров в сжатых газах последние должны иметь параметр растворимости  $\delta$ , изменяющийся в интервале от 6,0 до 10,0 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. Уравнение (1.53) применимо для расчета параметра  $\delta$  растворителей в сверхкритическом состоянии.

На рисунке 1.6 [23] представлен характер изменения параметра растворимости, свойственный различным агрегатным состояниям двуокиси углерода (жидкому, сверхкритическому и газообразному).

В работе [47] отмечается, что сорбция двуокиси углерода усиливается с увеличением числа карбонильных и нитрильных групп в полимере.

В таблицах 1.3 и 1.4 [47] приведен перечень некоторых соответственно растворимых и нерастворимых в двуокиси углерода полимеров. Аналогично технологическим приложениям, которые будут обсуждены позже, таблицы охватывают суб- и сверхкритическое состояние CO<sub>2</sub>.

Делая некоторые выводы по содержанию таблиц 1.3 и 1.4 можно отметить следующее [47]:

- к растворимым в двуокиси углерода полимерам можно отнести полидиметилсилоксаны, атактические углеводородные полимеры и полиметакрилаты с широкими углеводородными ветвями;
- полимеры с алифатическими цепями более растворимы в CO<sub>2</sub> нежели полимеры с ароматическими цепями;

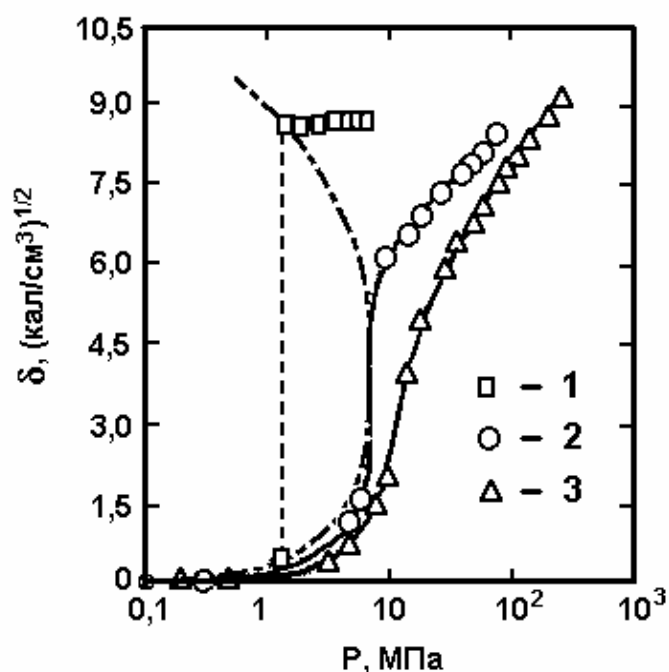


Рис. 1.6. Параметр растворимости двуокиси углерода (1 –  $t = -30$  °C; 2 –  $t = 31$  °C; 3 –  $t = 70$  °C)

Таблица 1.3.

**Полимеры, растворимые в двуокиси углерода.**

Полимер	Молекулярная масса	$t$ , °C	$P$ , МПа	Плотность $\text{CO}_2$ , кг/м <sup>3</sup>	$y_2$ , г/л
1. Атактический полипропилен	5916	25,0	13,0	865	2,2
	5916	32,0	13,0	820	1,2
2. Атактический полибутилен	434	33,0	17,5	855	8,0
	1300	30,0	23,0	910	5,6
3. Полидецен		25,0	19,5	912	10,3
4. Полиизобутилен	501	25,0	19,5	913	4,0
5. Полибутадиен	5095	25,0	19,0	910	2,5
6. Поли(1-винил нафталин)		25,0	21,5	925	2,2
7. Полиаценафталин	216000	20,0	10,0	860	0,2
8. Поли(бензилметакрилат)	1993000	25,0	13,5	870	1,2
	1993000	58,0	17,0	690	<1,2
9. Атактический полиэтилтиран		25,0	21,5	925	1,4
10. Поли(винилэтилэфир)		25,0	17,0	898	5,5
11. Полидиметилсилоксан	135000	25,0	18,5	907	0,3
	135000	52,0	19,0	710	1,0
12. Полиметилоксиран атактический	408	25,0	14,5	878	2,7
13. Поли(2-метилоксациклобутан)	4200	25,0	14,0	872	1,7
14. Терпеновая смола (каучук)		25,0	11,5	835	4,0
15. Поли (н-децилакрилат)		25,0	16,0	890	2,4

Продолжение таблицы 1.3

16. Поли(н-бутилметакрилат)-изобутилметакрилат)50:50		20,0	15,0	805	0,6
17. Поли(н-лаурилметакрилат)		25,0	15,0	880	2,4

■ наличие эфирных групп в боковых цепях алифатического полимера увеличивает его растворимость в двуокиси углерода. Вместе с тем присутствие эфирных групп в основной цепи полимера снижает растворимость последнего в  $\text{CO}_2$ ;

■ высокая полярность и эффект водородных связей соединений с многочисленными карбоксильными и гидроксильными группами ведет к их плохой или практической нерастворимости в двуокиси углерода;

■ воднорастворимые полимеры по существу нерастворимы в  $\text{CO}_2$ , за исключением их низкомолекулярной фракции (в пределах 0,5 | 1,0 % при давлениях порядка 20 МПа).

Таблица 1.4

**Полимеры нерастворимые в двуокиси углерода.**

Полимер	Молекулярная масса	$t$ , °C	$P$ , МПа
1.Изотактический полибутилен		25,0	20,0
2.Поли (цисизопрен)		25,0	15,0
3.Полинорборнен	2 000 000	25,0	19,0
4.Поли (2-винилпиридин)		25,0	11,5
5.Поли(октадеценсомалеиновый ангидрид)	50 000	30,0	17,0
	50 000	40,0	17,0
6.Поли(стирол-сомалеиновый ангидрид)	10 000	25,0	19,0
	10 000	50,0	19,0
7.Поликапролактам	10 000	25,0	19,5
	10 000	40,0	19,5
8.Поли(винилформалид)	10 000	25,0	19,0
9.Поли(винилхлорид)	80 000	25,0	19,0
10.Поли(винилпирролидин)	10 000	35,0	17,0
11.Поли(этиленоксид)	600 000	25,0	22,5
12.Изотактический поли (пропиленоксид)	66 162	25,0	24,0

Продолжение таблицы 1.4

13.Полиакриллонитрил	158 900	25,0	17,5
14.Полиметилтиран	500 000	25,0	17,5
15.Нейлон-11		25,0	12,0
16.Полистирол	10940	25,0	15,0
17.Поликарбонат	36 000	25,0	19,0
18.Поликарбонат	36 000	40,0	19,0
19.Поливинилтолуол		25,0	17,0
20.Политетрафторэтилен		25,0	17,0

Методика расчета параметра  $\delta_2$  растворяемого вещества должна отвечать требованию независимости от природы растворителя для обеспечения постоянного значения. Так в работе [48] предложен метод групповых вкладов для расчета  $\delta_2$ . Новейшие данные по параметру растворимости широкого круга веществ табулированы в работе [49]. В работе [50] сделана попытка отойти от концепции постоянства параметра растворимости растворяемого вещества. Параметр  $\delta_2$  выражен в виде функции от плотности растворителя, который находится в сверхкритическом состоянии

$$\delta_2 = A + B\rho_{скф} , \quad (1.54)$$

либо

$$\delta_2 = A + B\rho_{скф}^c . \quad (1.55)$$

Сравнение с опытными данными показало, что трехпараметрическая степенная корреляция (1.55) дает лучшее согласие. Так среднеквадратическое отклонение опытных данных от рассчитанных по уравнению (1.54) составило 20%, а по уравнению (1.55) - 12%. Такой подход является попыткой эмпирически учесть взаимодействия молекул растворителя и растворяемого вещества. Другой способ количественной оценки парных взаимодействий в системе растворимое вещество - растворитель является введение перекрестного параметра растворимости

$$C_{12} = (1 - k_{12})\sqrt{C_{11}C_{22}} , \quad (1.56)$$

после чего уравнение (1.39) примет следующий вид

$$RT \ln \gamma_2 = V_2^{жс} \varphi_1^2 \left[ (\delta_1 - \delta_2)^2 - 2k\delta_1\delta_2 \right] , \quad (1.57)$$

где  $k_{12}$  - малая эмпирическая поправка, аналогичная той, которая используется в уравнении (1.33) для количественного уточнения потенциала парного взаимодействия.

#### **1.2.4. Гипотеза подобия растворимости веществ в сверхкритических флюидах.**

Большие успехи, достигнутые в описании термических, калорических и кинетических свойств однокомпонентных и бинарных систем в околоскритической области в рамках статической и динамической гипотез подобия [2] ставят вопрос о применимости этого подхода к описанию поведения растворимости веществ в сверхкритических растворителях.

Такой подход был развит в работе [30]. Перепишем уравнение (1.13) в следующем виде

$$\left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_{T,\sigma} = \frac{V_2^{\text{жс}} - \left[ V - (1-x) \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,x}} \right]}{\left(\frac{\partial \alpha_2^e}{\partial x}\right)_{T,P}}. \quad (1.58)$$

Парциальный мольный объем растворяемого вещества  $\bar{V}$  связан с мольным объемом раствора  $V$

$$\bar{V} = V + (1-x) \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{T,P}, \quad (1.59)$$

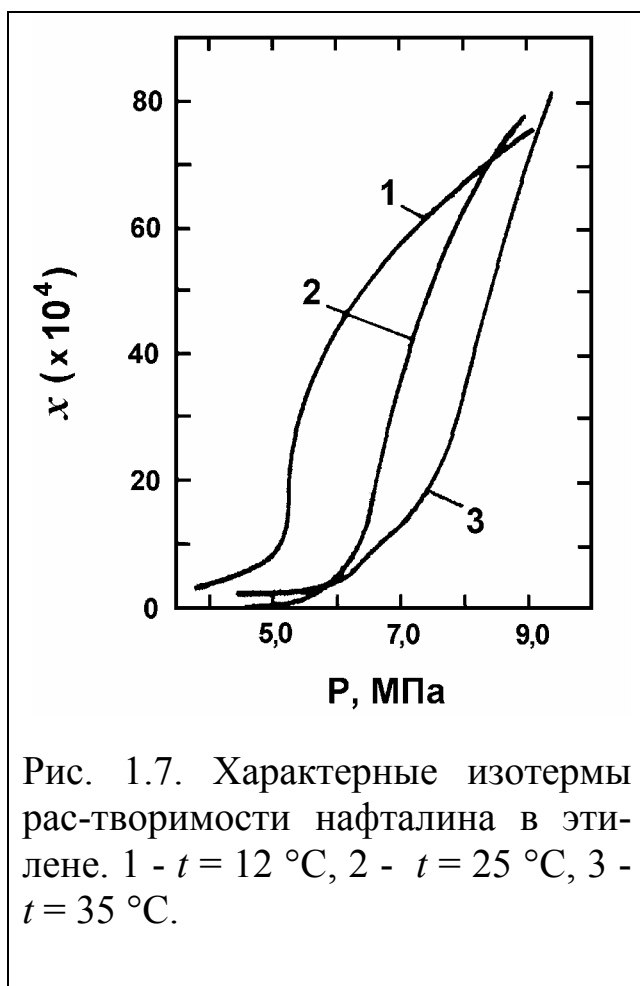
здесь производная в правой части может быть выражена следующим образом

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{T,P} = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T,V}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,x}}. \quad (1.60)$$



В критической точке чистого растворителя производная  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  стремится к нулю. С другой стороны, производная  $\left(\frac{\partial \alpha_2^e}{\partial x}\right)_{P,T}$  стремится к нулю на критической линии жидкость - пар бинарной системы, которая заканчивается в критической точке флюида-растворителя. Это приводит к характерному резкому возрастанию растворимости в узком интервале давлений при изотермическом сжатии флюида-растворителя (рис.1.7).

Введем приведенные параметры состояния:



$$\tau = \frac{T - T_{кр}}{T_{кр}}, \quad \phi = \frac{V - V_{кр}}{V_{кр}},$$

$$\pi = \frac{P - P_{кр}}{P_{кр}}, \quad (1.61)$$

где  $T$ ,  $V$ ,  $P$  - текущие значения температуры, удельного объема и давления в растворе;  $T_{кр}$ ,  $V_{кр}$ ,  $P_{кр}$  - соответствующие критические свойства чистого растворителя.

Комбинируя асимптотические выражения для

производной  $\left(\frac{\partial \alpha_2^e}{\partial x}\right)_{T,P}$  вдоль

траекторий  $\tau = 0$  и  $x = 0$ , можно записать следующее интерполяционное выражение

$$\left(\frac{\partial \alpha_2^e}{\partial x}\right)_{T,P} = a\pi + b\tau^\gamma + cx^{\delta-1}, \quad (1.62)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  - это константы, а показатели степени  $\gamma$  и  $\delta$  - это универсальные критические индексы.

Температурная зависимость производной в левой части уравнения (1.59), характеризующей восприимчивость, определяется термодинамической траекторией, по которой система стремится в критическую точку. Критический индекс  $\gamma$  определяет стремление к нулю

производной  $\left( \frac{\partial \alpha_2^2}{\partial x} \right)_{T,P}$  вдоль траектории, на которой величины  $P$  и  $x$

остаются постоянными и равными своим критическим значениям. Однако в реальных экспериментах по исследованию растворимости концентрация  $x$  изменяется. Проведем интегрирование уравнения (1.62) по  $x$  в предположении монотонного характера зависимости химических потенциалов растворителя и растворяемого вещества от давления:

$$\alpha_2^2 \sim a\pi x + b\tau^\gamma x + \left( \frac{c}{\delta} \right) x^\delta + b_1\tau - c_1\pi, \quad (1.62)$$

где  $b_1$  и  $c_1$  - константы. Для термодинамической траектории  $\pi = const$  остальные переменные имеют вид  $\tau \sim x^\delta$ . Если пренебречь в уравнении (1.62) вторым членом в силу соотношения масштабной теории [51]

$(\delta - 1)\delta = \left( \frac{\gamma}{\beta\delta} \right) < \gamma$ , то для асимптотической области необходимо сохранить член с наименьшей степенью  $\tau$ :

$$\left( \frac{\partial \alpha_2^2}{\partial x} \right)_{T,P} \sim \tau^{\frac{\delta-1}{\delta}}. \quad (1.64)$$

Если нижняя конечная критическая точка раствора (пересечение критической кривой раствора с кривой равновесия жидкость-жидкость-пар) приближается к критической точке чистого растворителя, то ожидается дополнительная сингулярность наклона растворимости. Эта сингулярность следует из относительно слабой сингулярности парциального мольного объема растворяемого вещества

$$\bar{V} \sim \tau^{-\alpha} . \quad (1.65)$$

Уравнение (1.62) следует из того, что  $\bar{V} \sim \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,x}$ , а  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,x} \sim \tau^{-\alpha}$ . Такое поведение парциального мольного объема подтверждено экспериментально [52]. В асимптотической близости к критическому состоянию, где поведение системы определяется крупномасштабными флуктуациями (область Гинзбурга [53]) индексы принимают теоретические значения  $\delta = 5,0$ ,  $\alpha = 0,12$ . За пределами этой области, но по-прежнему в окрестности критической точки раствора значения индексов принимают классические значения:  $\delta = 3$ ,  $\alpha = 0$ .

В работе [30] также приведен анализ поведения дифференциальной растворимости  $\left( \frac{\partial x}{\partial P} \right)_{T,\sigma}$  в широкой окрестности критической точки чистого растворителя. Установлено, что для диапазонов концентраций  $x \ll \phi$ , а также  $x \gg \phi$  геометрическое место точек максимумов  $\left( \frac{\partial x}{\partial P} \right)_{T,\sigma}$  является прямой линией в координатах  $\pi - \tau$  (рис.1.8)

$$\pi = B\tau . \quad (1.66)$$

Опытные данные [55 |57] подтверждают, что в пределах погрешности эксперимента параметр  $B$  принимает универсальное значение и находится в интервале 7 |8. На рис.1.8 наклон расчетной прямой соответствует значению  $B=7,6$ .

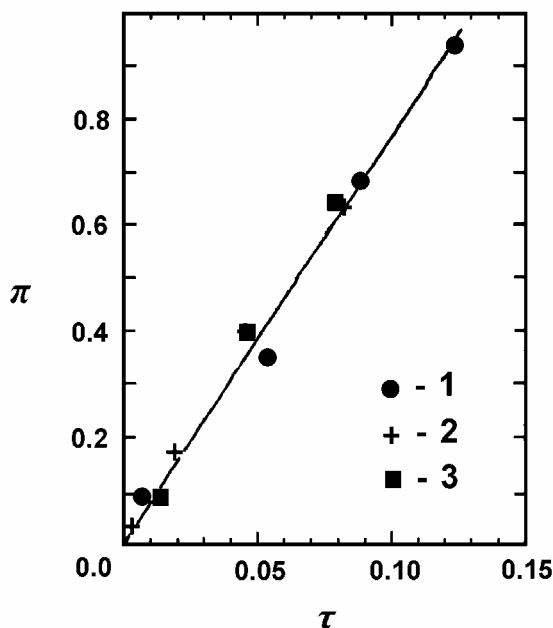


Рис.1.8. Геометрическое место точек дифференциальной растворимости  $(\partial x / \partial p)_{T,\sigma}$ . 1 - нафталина в этилене [52], 2 - дифениламина в  $\text{CO}_2$  [31], 3 - нафталина в  $\text{CO}_2$  [54].

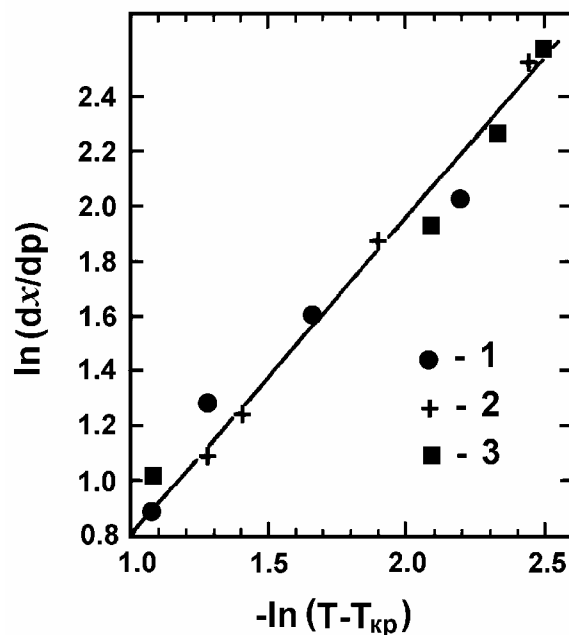


Рис.1.9. Температурная зависимость дифференциальной растворимости в области максимальных наклонов. 1 - нафталин в этилене [54], 2 - нафталин в  $\text{CO}_2$  [31], 3 - нафталин в этилене (вблизи ВККТ).

Кроме этого, в работе [30] установлено, что дифференциальная растворимость  $\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{T,\sigma}$  в области максимальных наклонов может быть выражена в виде степенной функции от температуры (рис.1.9).

Наклон расчетной прямой соответствует значению  $\sim 1,05$ . Теоретические оценки внутри флуктуационной области дают прямые линии с наклоном  $\gamma / \beta\delta + \alpha \sim 0,9$  вблизи нижней конечной критической точки раствора (НККТ) и  $\gamma / \beta\delta \sim 0,8$  вблизи верхней конечной критической точки ВККТ. Отмечается [30], что для окончательной проверки теоретических значений наклонов требуется проведение новых более прецизионных экспериментов.

### 1.2.5. Применение закона соответственных состояний для прогнозирования растворимости

Разработка методов прогнозирования растворимости на основе теории термодинамического подобия была начата в 1950-х годах [58, 59]. Так для описания растворимости твердых веществ в сжатых газах было предложено [59] следующее уравнение растворимости

$$\ln\left(\frac{x_2}{x_2^0}\right) = \frac{V_2^{m\phi} - 2B_{12}}{V} + \frac{V_2^{m\phi} B_{11} - \frac{3}{2}C_{112}}{V^2} + \frac{V_2^{m\phi} C_{111} - \frac{4}{3}D_{1112}}{V^3} + \dots, \quad (1.67)$$

где  $x_2$  - растворимость твердого вещества в газообразном сжатом растворителе, выраженная в мольных долях;  $x_2^0$  - мольная доля растворяемого вещества в паровой фазе при нормальном давлении в отсутствие газообразного растворителя;  $V_2^{m\phi}$  - мольный объем твердого тела;  $V$  - мольный объем газового раствора;  $B_{12}, C_{112}, D_{1112}$  - вириальные коэффициенты, учитывающие взаимодействие между молекулой растворенного вещества и одной, двумя, тремя и т.д. молекулами газа. Члены правой части уравнения (1.67), содержащие множитель  $V_2^{m\phi}$ , представляют собой эффект Пойнтинга. Все они, кроме первого, исчезают, если газ - растворитель является идеальным. Сравнение с

опытными данными показало, что линейное увеличение  $\ln\left(\frac{x_2}{x_2^0}\right)$  с ростом плотности газа в интервале малых плотностей обусловлено членом  $B_{12}$ , который дает максимальный вклад в концентрацию твердого вещества 1 в газообразном растворителе 2. При более высоких давлениях растворимость возрастает медленнее, чем плотность газа [32]. Установлено, что уравнение (1.67) может быть рекомендовано в интервале плотностей газообразного растворителя до 10 моль/л и при температурах, удаленных от критической температуры газового раствора.

Для описания растворимости жидкостей в однокомпонентном газообразном растворителе было предложено уравнение [59], аналогичное уравнению (1.67)

$$\ln\left(\frac{x_2}{x_2^0}\right) = \frac{PV_2^{ms}}{RT} - \frac{2B_{12}}{V} - \frac{3}{2} \frac{C_{112}}{V^2} - \frac{4}{3} \frac{D_{1112}}{V^3} - \dots, \quad (1.68)$$

где  $V$  мольный объем чистого однокомпонентного газообразного растворителя, остальные обозначения аналогичны уравнению (1.67).

Авторы [60] показали, что согласие с опытными данными определяется не только количеством членов вириального ряда, но и величиной каждого из вириальных коэффициентов. Если размеры молекул компонентов газового раствора сильно отличаются, то величины вириальных коэффициентов очень чувствительны к правилам комбинирования параметров раствора, выражаемых через одноименные параметры чистых компонентов. Для прогнозирования вириальных коэффициентов авторы [60] предложили применить закон соответственных состояний

$$B_{ij} = V_{krij} B^* \left( \frac{T}{T_{krij}}, \omega_{ij} \right), \quad (1.69)$$

$$C_{ijk} = V_{krijk}^2 C^* \left( \frac{T}{T_{krijk}}, \omega_{ijk} \right), \quad (1.70)$$

$$D_{ijkl} = V_{krijkl}^3 D^* \left( \frac{T}{T_{krijkl}} \right) \text{ и т.д.} \quad (1.71)$$

Здесь приведенные вириальные коэффициенты  $B^*, C^*, D^*$  и т.д. являются табулированными функциями приведенной температуры

$T_r = \frac{T}{T_{krij}}$ , где  $T$  - абсолютная температура системы. Параметр ацен-

тричности  $\omega$  был введен дополнительно к  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$  для неполярных и слабополярных веществ для расчета объемных свойств газов и паров с различной формой молекул на основе принципа соответственных состояний. Различные методы расчета параметра ацентричности можно найти в обзоре [22]. Соотношения (1.69) |(1.71) были рекомендованы для неполярных, слабополярных соединений и для смесей, содержащих не более одного сильного полярного компонента. Для расчета параметров смесей в уравнениях (1.69) |(1.71) применяют следующие правила комбинирования

$$T_{крij} = 2\sqrt{T_{кри}T_{крj}} \frac{\sqrt{\frac{T_{кри}V_{кри}^2}{\alpha_i^2}}}{\frac{T_{кри} - V_{кри}^2}{\alpha_i^2}} \frac{\sqrt{\frac{T_{крj}V_{крj}^2}{\alpha_j^2}}}{\frac{T_{крj} + V_{крj}^2}{\alpha_j^2}} \frac{2^6 V_{кри}}{V_{крj}} \frac{I}{\left[1 + \left(\frac{V_{кр}}{V_{ij}}\right)^{\frac{1}{3}}\right]^6}, \quad (1.72)$$

где  $\alpha_i$  и  $\alpha_j$  - средние поляризуемости чистых компонентов,  $T_{кри}, T_{крj}, V_{кри}, V_{крj}$  - критические свойства чистых компонентов.

$$V_{крij} = \sqrt{V_{кри}V_{крj}} \frac{I}{2^3 \left(\frac{V_{кри}}{V_{крj}}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{I}{\left[1 + \left(\frac{V_{кри}}{V_{крj}}\right)^{\frac{1}{3}}\right]^3}}, \quad (1.73)$$

$$\omega_{ij} = \frac{I}{2}(\omega_i + \omega_j). \quad (1.74)$$

Параметры, необходимые для расчета старших вириальных коэффициентов рассчитываются через соответствующие параметры для младших вириальных коэффициентов

$$V_{крijk} = \sqrt{V_{крij} V_{крjk} V_{крik}} , \quad (1.75)$$

$$T_{крijk} = \sqrt{T_{крij} T_{крjk} T_{крik}} , \quad (1.76)$$

$$\omega_{ijk} = \frac{1}{3} (\omega_{ij} + \omega_{jk} + \omega_{ik}) , \quad (1.77)$$

$$V_{крijkl} = \sqrt[4]{V_{крij} V_{крjk} V_{крkl} V_{крil}} , \quad (1.78)$$

$$T_{крijkl} = \sqrt[4]{T_{крij} T_{крjk} T_{крkl} T_{крil}} \text{ и т.д.} \quad (1.79)$$

Применение изложенного выше метода для прогнозирования растворимости веществ, которые в жидком состоянии ассоциированы, а в сжатом газе вступают во взаимодействие с молекулами газа как мономеры, затруднено.

Если бинарная система состоит из двух более полярных компонентов, то расчетная растворимость обычно занижена по отношению к экспериментальной.

### 1.2.6. Применение уравнений состояния для расчета бинарной растворимости.

Вернемся к уравнению (1.15)

$$\left( \frac{\partial \ln x}{\partial P} \right)_T = \frac{V_2^{\text{жс}} - \bar{V}_2^{\text{г}}}{RT} . \quad (1.80)$$

Парциальный объем растворяемого вещества в газовой фазе  $\bar{V}_2^{\text{г}}$  связан с парциальным коэффициентом летучести  $\hat{\phi}_2^{\text{г}}$



$$\left( \frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P} \right)_T = \frac{V_i - \bar{V}_2^{ud}}{RT} . \quad (1.81)$$

Величина  $V_i^{ud}$  является условной, поскольку выражает удельный объем растворяемого вещества в идеальном газе в состоянии при заданных  $P$  и  $T$ , при которых растворяемое вещество находится в конденсированном состоянии. Комбинируя уравнения (1.80) и (1.81) можно получить

$$\left( \frac{\partial \ln x}{\partial P} \right)_T = \frac{V_2^{жс} - V_2^{ud}}{RT} - \left( \frac{\partial \ln \phi_2^c}{\partial P} \right)_T . \quad (1.82)$$

Идеальногазовое состояние растворяемого вещества в газовой фазе реализуется в отсутствие эффекта Пойнтинга, когда давление насыщенных паров  $P_{2н}$  принимает минимальное значение при данной температуре. Таким образом уравнение (1.82) необходимо интегрировать в пределах от  $P_{2н}$  до  $P$ . После интегрирования получаем

$$\ln x = \int_{P_{2н}}^P \frac{V_2^{жс} - V_2^{ud}}{RT} dP - \ln \phi_2^c , \quad (1.83)$$

Принимается, что величина  $V_2^{жс}$  практически не зависит от давления вследствие несжимаемости растворяемого вещества в конденсированной фазе. Температура  $T$  также фиксируется. Величина  $V_2^{ud} = RT/P$ . После почленного интегрирования первого слагаемого правой части уравнения (1.83) получаем

$$\ln x = \frac{V_2^{жс}}{RT} (P - P_{2н}) + \ln \frac{P_{2н}}{P} - \ln \hat{\phi}_2^c . \quad (1.84)$$

При растворении низколетучих веществ в сжатых флюидах можно принять  $P_{2н} \ll P$ . Тогда уравнение для расчета растворимости принимает окончательный вид, который совпадает с результатами работы [61]

$$\ln x = \ln \frac{P_{2н}}{P} - \ln \hat{\phi}_2^s + \frac{PV_2^{жс}}{RT} . \quad (1.85)$$

Надежные экспериментальные данные по давлению насыщения  $P_{2н}$  для многих низколетучих веществ отсутствуют. Особенно это относится к твердым веществам. В этих случаях необходимо использовать для расчета  $P_{2н}$  различные интерполяционные уравнения [22].

Член  $\ln \hat{\phi}_2^s$  учитывает неидеальность газовой фазы. Для расчета величины  $\hat{\phi}_2^s$  существует широкий выбор различных уравнений состояния [62], которые позволяют количественно описывать фазовые равновесия в многокомпонентных системах. К числу наиболее распространенных относятся кубические уравнения состояния Соава, Пенга-Робинсона, уравнения Вильсона, NRTL и UNIQUAC. В обзоре [62] обсуждаются достоинства, недостатки и области применения этих уравнений. В частности, установлено, что кубические уравнения состояния Соава и Пенга-Робинсона, обладая относительной простотой алгебраических выражений, могут успешно применяться до давлений в несколько сотен МПа и охватывать широкий класс межмолекулярных взаимодействий в смесях различной природы. Особенно следует отметить, что эти уравнения позволяют моделировать равновесие жидкость-пар в окрестности критической точки чистого растворителя с погрешностью, не превышающей экспериментальную.

Рассмотрим уравнение Соава [63]

$$P = RT / (V - b) - a(T, \omega) / V(V - b) , \quad (1.86)$$

где  $V$  – удельный объем смеси,  $a$  и  $b$  – параметры уравнения для смеси, учитывающие межмолекулярные взаимодействия. Выделяется, что поведение параметра  $a(T, \omega)$ , характеризующего доминирующие в системе силы межмолекулярного притяжения более дальнот действующие, чем силы отталкивания, подчиняется закону соответственных состояний. На это указывает зависимость параметра  $a$  от фактора ацентричности  $\omega$ , выполняющего в данном случае роль параметра подобия. Параметры смеси  $a$  и  $b$  вычисляются следующим образом

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} , \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} , \quad (1.87)$$

где  $x_i$  и  $x_j$  - мольные доли компонентов в любой из равновесных фаз. Параметры чистых компонентов  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  определяются следующим образом

$$a_{ij} = \alpha_i(T) \cdot 0,42748 RT_{кри}^2 / P_{кри} , \quad (1.88)$$

$$\alpha_i(T) = \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T / T_{кри}} \right) \right]^2 , \quad (1.89)$$

$$m_i = 0,480 + 1,574 \omega_i - 0,176 \omega_i^2 , \quad (1.90)$$

$$b_{ij} = 0,086664 \cdot RT_{кри} / P_{кри} , \quad (1.91)$$

где  $P_{кри}$  и  $T_{кри}$  и  $\omega_i$  - критические давления, температура и фактор ацентричности  $i$ -го компонента смеси. Для расчета «перекрестных» параметров смеси вводятся эмпирические поправки, называемые параметрами бинарного межмолекулярного взаимодействия  $k_{ij}$  и  $\eta_{ij}$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ij} a_{ij}} , \quad b_{ij} = (1 - \eta_{ij}) \sqrt{b_{ij} b_{ij}} . \quad (1.92)$$

Параметры  $k_{ij}$  и  $\eta_{ij}$  проявляют сильную зависимость от температуры и определяются из условия наилучшего описания экспериментальных данных. В работе [64] отмечается, что пренебрежение температурной зависимостью эмпирических параметров межмолекулярного взаимодействия резко ухудшает результаты расчетов.

Если ввести следующие обозначения:  $A = aP / R^2 T^2$ ,  $B = bP / RT$ ,  $Z = PV / RT$ , то уравнение (1.86) можно переписать в виде кубического уравнения относительно  $Z$ :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 . \quad (1.93)$$

Для нахождения корней уравнения (1.93) используют итерационную процедуру Ньютона-Рафсона [62]. Выражение для расчета парциального коэффициента летучести компонента в равновесных фазах записывается следующим образом:

$$\ln \hat{\phi}_i = (Z - B)B_i / B - \ln(Z - B) + \ln(1 + B / Z) \left[ B_i / B - 2 \sum x_i a_{ij} / a \right] A / B. \quad (1.94)$$

Необходимо отметить, что совместное решение уравнений (1.85) | (1.94) позволяет описывать бинарную растворимость в широком интервале давлений и температур, включая окрестность критической точки чистого растворителя. При этом описание в области низких и высоких давлений, а также в переходной области обеспечивается с одинаковой точностью. Это делает возможным использование данной модели как для проектирования процессов флюидной экстракции, так и процессов сепарации и регенерации экстрагента.

Авторы применили систему уравнений (1.85) | (1.94) для расчета бинарной растворимости компонентов высоконагруженной углеводородами сточной воды, неочищенного глицерина в сверхкритическом диоксиде углерода, компонентов кубовой остаточной смеси три- и тетраэтиленгликолей в сверхкритическом пропане. Расчеты проводились для температур, близких к критическим температурам флюидов-экстрагентов в широком интервале давлений. Была выявлена принципиальная возможность очистки сточной воды [65], глицерина [66], разделения жирных кислот [66, 67] и компонентов кубовой смеси [68, 69] методом сверхкритической флюидной экстракции с дальнейшей регенерацией и многократным использованием флюидов-экстрагентов. Результаты расчетов были в дальнейшем подтверждены опытными данными, полученными в лаборатории кафедры "Теоретических основ теплотехники" Казанского государственного технологического университета.

### **1.2.7. Повышение растворяющей способности сверхкритических флюидов путем добавления соразтворителей.**

Наиболее технологичными растворителями и экстрагентами являются флюиды, критические температуры которых находятся в интервале от 0 до 100°C. Процесс экстракции, проводимый в этом ин-

тервале температур позволяет избежать, как правило, термического разложения растворяемых веществ, а также значительно сокращает энергозатраты по сравнению с традиционными процессами дистилляции и ректификации. Обычно, наиболее технологичные флюиды-растворители являются неполярными (ксенон, этилен, хлортрифторметан, диоксид углерода, этан, пропилен, пропан). Неполярные флюиды могут быть применены в промышленных масштабах к таким растворяемым веществам, как например, нафталин и антрацен [70]. Однако растворяющая способность неполярных флюидов по отношению к полярным аминокислотам, либо стиролам является низкой [71], что препятствует разработке соответствующих экстракционных технологий. Известно [72], что растворяющая способность и селективность флюида-растворителя во многом определяется давлением насыщенных паров растворяемого вещества. Первоначально [73] в неполярные флюиды добавляли неполярные соразтворители. Условием роста растворимости веществ при этом являлось то, что поляризуемость молекул соразтворителя более высокая, чем у молекул флюида-растворителя. Это приводит к росту дисперсионных сил межмолекулярного взаимодействия в растворе. Однако дисперсионные силы не являются селективными, поэтому улучшения в избирательности процесса не наблюдается. Добавление полярных соразтворителей приводит к еще более сильному росту растворимости [74]. Кроме этого, силы взаимодействия между молекулами соразтворителя и растворяемых веществ являются более специфичными. Это приводит к улучшению избирательности процесса экстракции [74]. Более современные разработки в этой области – это использование в качестве соразтворителей поверхностно-активных веществ, которые образуют обратимые мицеллы типа «вода в масле» и микроэмульсии в сверхкритическом этане и сжатом жидком пропане [75]. Поведение микроэмульсий легко регулируется изменением давления. Такой механизм модификации флюида-растворителя позволяет растворять гидрофильные аминокислоты [76]. В таких системах происходит концентрация молекул растворителя и соразтворителя вокруг растворенного вещества. Это обусловлено большим отрицательным значением парциального мольного объема растворенного вещества при бесконечном разбавлении вблизи критической точки чистого растворителя. Возникающие в микроэмульсиях локальные уплотнения из

молекул растворителя и сорастворителя (кластеры) наблюдались в спектроскопических экспериментах [77, 78]. В объеме возникающих кластеров молекулы растворителя и сорастворителя взаимодействуют с молекулой растворяемого вещества не в стехиометрическом соотношении [79]. В общем случае, применяемые в настоящее время сильнополярные сорастворители призваны обеспечить обратимое химическое комплексобразование между молекулами растворенного вещества и сорастворителя. Например, из опыта экстракции в системах жидкость – жидкость известно, что сложные эфиры фосфатов способны образовывать обратимые стехиометрические комплексы со спиртами, карбоксильными кислотами и фенолами [80 |84].

В работе [79] проведено экспериментальное исследование применения три-н-бутилфосфата (ТБФ) в качестве сорастворителя в сверхкритическом диоксиде углерода для улучшенного растворения кислых сред.

Обычное моделирование фазового равновесия в системах жидкость–сверхкритический флюид предполагает отсутствие химических реакций в системе. Чисто физический механизм межмолекулярного взаимодействия позволяет идентифицировать различные вещества, составляющие обрабатываемую смесь. Структура такого раствора может быть описана моделью локального состава, зависящего от плотности (ЛСЗП) [85], которая была предложена для описания поведения сверхкритических флюидных растворов. Параметры модели вычисляются на основе электронных структур, размеров и формы молекул (поляризуемости), а также межмолекулярных взаимодействий различных компонентов в системе.

Учитывая равенство летучестей растворяемого вещества в конденсированной и флюидной фазах, можно записать выражение для расчета растворимости

$$x_2 = \frac{P_{2v}}{\phi_2 P} \exp \left\{ \frac{\bar{v}_2 (P - P_{2v})}{RT} \right\}. \quad (1.95)$$

Коэффициент летучести растворяемого вещества  $\phi_2$  в модели ЛСЗП вычисляются следующим образом

$$\ln(\phi_2 z) = \ln(\phi_2^{om}) - \frac{2(x_1 a_{12} + x_2 a_{22} + x_3 a_{23})\rho}{RT} -$$

$$\left(\frac{\delta\rho}{a}\right)(L^3 - I) \left\{ x_1 b_{12} \left[ \exp\left\{ \frac{\alpha(a_{12} - a_{12}^0)}{6c_1 b_{12} RT} \right\} - 1 \right] + y_3 b_{23} \left[ \exp\left\{ \frac{\alpha(a_{23} - a_{23}^0)}{6c_1 b_{23} RT} \right\} - 1 \right] \right\}. \quad (1.96)$$

Первый член в правой части выражает вклад ближних сил отталкивания в коэффициент летучести. Он вычисляется по уравнению состояния твердых сфер. Второй член выражает вклад дальнедействующих сил притяжения. Его получают используя правило комбинирования Ван-дер-Ваальса для параметров смеси. Правило комбинирования Ван-дер-Ваальса позволяет учесть неспецифические взаимодействия молекул. Последний член в правой части учитывает вклад близкодействующих сил, возникающих вследствие многочастичных столкновений. Влияние природы соразтворителя на растворимость бензойной кислоты в модифицированном  $\text{CO}_2$ , а также результат описания в рамках модели ЛСЗП показаны на рисунке 1.10.

Очевидно, что увеличение полярности соразтворителя ведет к росту растворимости. Поведение систем с высокой степенью ассоциации может быть описано иначе. По-прежнему, силы межмолекулярных взаимодействий

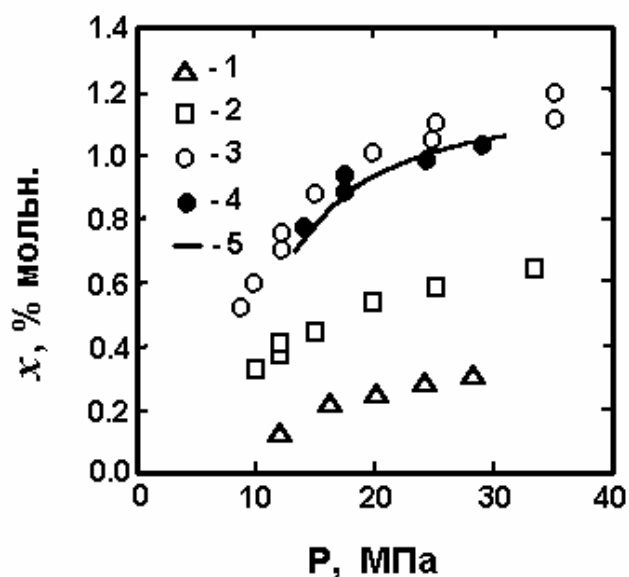


Рис. 1.10. Растворимость бензойной кислоты в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , модифицированном различными соразтворителями при температуре  $35^\circ$ . 1 – чистый  $\text{CO}_2$ , 2 – 3,5 мольн.% ацетона, 3 – 3,5 мольн.% метанола, 4 – 1,1 мольн.% ТФБ, 5 – расчет по модели ЛСЗП.

физической природы описываются уравнением состояния. При этом накладываются соответствующие условия равновесия химических реакций, в результате протекания которых образуются димеры, три-

меры и т.д. Записываются выражения для констант равновесия соответствующих реакций [86]. Таким образом могут быть описаны как процесс ассоциации (результат взаимодействия различных одинаковых молекул), так и процесс сольватации (результат взаимодействия различных молекул). Если в каждом случае принять соответствующую стехиометрию, то результирующие математические выражения могут быть упрощены. Такой подход был применен для описания равновесия жидкость-пар в рамках уравнения состояния Редлиха-Квонга [87], а также для объяснения эффектов, возникающих при добавлении соразтворителей в сверхкритические флюиды [88]. Эффект соразтворения был исследован с использованием уравнения состояния в рамках теории возмущения ассоциированной анизотропной цепи (ТВААЦ).

В работе [79] была развита модель химического равновесия, основанная на уравнении состояния Пенга-Робинсона [89]. Модельная система содержит три компонента: растворяемое вещество  $Q$ , соразтворитель  $R$  и инертный растворитель  $S$ . Получается, что в системе протекает лишь реакция образования стехиометрического комплекса молекулами соразтворителя и растворяемого вещества. Запишем уравнение реакции



где  $C$  относится к комплексу  $Q_qR_r$ . Здесь  $q$  и  $r$  являются стехиометрическими коэффициентами. Константа равновесия такой реакции выражается следующим образом

$$K = \frac{z_C}{z_Q^q z_R^r} \left( \frac{\phi_C}{\phi_Q^q \phi_R^r} \right) P^{1-(q+r)}, \quad (1.98)$$

где  $z_i$  выражает «истинную» мольную долю  $i$ -го компонента в растворе,  $\phi_i$  - это коэффициент летучести. За стандартное принимается состояние идеального газа при температуре и составе системы.

Содержание молекул растворенного вещества в растворе может быть выражено через мольную долю чистого растворенного вещества  $z_Q$ , а также часть мольной доли образованного комплекса  $z_C$ . Однако



экспериментально определяемые мольные доли  $x_i$  компонентов в смеси – это кажущиеся мольные доли. Другими словами, величина  $x_Q$  включает в себя молекулы растворенного вещества не только в чистом виде, но также и в комплексе. Терминология, на наш взгляд, несколько запутана, но сохранена согласно более ранним работам в этой области. В работе [79] предложено заменить термин кажущейся мольной доли на объемную. Оба типа мольных долей могут быть использованы для составления материального баланса по сорастворению и растворяемому веществу

$$n_Q^0 = n_Q + qn_C , \quad (1.99)$$

$$n_R^0 = n_R + rn_C . \quad (1.100)$$

Члены, стоящие в левой части уравнений (1.99), (1.100) выражают общее количество молей  $i$ -го компонента (например, растворяемого вещества  $Q$ ). Члены в правой части выражают число молей  $i$ -го компонента, содержащихся в  $j$ -м комплексе. Кажущиеся мольные доли определяются как

$$x_i = \frac{n_i^0}{n_0} = \frac{n_i^0}{n_Q^0 + n_R^0 + n_S^0} . \quad (1.101)$$

Вводя отношение общего числа кажущихся молей  $n_0$  к общему числу истинных молей  $n_t = n_Q + n_S + n_C$ , можно кажущиеся мольные доли выразить через истинные мольные доли

$$x_S \left( \frac{n_0}{n_t} \right) = z_S , \quad (1.102)$$

$$x_Q \left( \frac{n_0}{n_t} \right) = z + qz_C , \quad (1.103)$$

$$x_R \left( \frac{n_0}{n_t} \right) = z_R + rz_C , \quad (1.104)$$

где

$$\frac{n_0}{n_t} = 1 + (q + r - 1)z_C . \quad (1.105)$$

Сумма обоих типов мольных долей равна единице. Однако, условие нормировки для мольных долей индивидуальных компонентов раствора выполняется лишь в случае отсутствия комплексообразования ( $z_C = 0$ ).

Для решения уравнения (1.98) необходимо определение коэффициентов летучести индивидуальных компонентов раствора. Коэффициенты летучести являются сложными функциями состава смеси. Получение результата может быть сильно упрощено, если задать соответствующие свойства образующимся в растворе комплексам. Так параметры притяжения ( $a_i$ ) и отталкивание ( $b_i$ ) молекул индивидуальных компонентов раствора для уравнения состояния Пенга-Робинсона определяются обычным способом. Параметры образующихся комплексов получены комбинированием соответствующих параметров индивидуальных компонентов

$$(a_C b_C)^{\frac{1}{2}} = q(a_Q b_Q)^{\frac{1}{2}} + r(a_R b_R)^{\frac{1}{2}} , \quad (1.106)$$

$$b_C = qb_Q + rb_R . \quad (1.107)$$

Параметры смеси  $a$  и  $b$  определяются следующим образом

$$\hat{a} \hat{b} = \sum_i \sum_j (1 - k_{ij}) z_i z_j (a_i b_i)^{\frac{1}{2}} (a_j b_j)^{\frac{1}{2}} , \quad (1.108)$$

$$\hat{b} = \sum_i z_i b_i , \quad (1.109)$$

Эмпирический параметр бинарного взаимодействия  $k_{ij}$  необходим для подгонки параметров многочастичного притяжения из геометрического среднего соответствующих параметров индивидуальных компонентов. Поскольку эти параметры для различных взаимодейст-

вий принимают различные значения, они не могут быть вынесены из под знака суммы в качестве общего сомножителя в уравнении (1.108). Если все параметры  $K_i$  равны нулю, уравнения (1.102) – (1.106) по-прежнему остаются в силе. Необходимо переписать лишь соотношения (1.108) и (1.109).

$$\hat{a} = \left( \frac{1}{b} \right) \left( \frac{n_0}{n_t} \right)^2 \left\{ \sum_k x_k (a_k b_k)^{\frac{1}{2}} \right\}^2, \quad (1.110)$$

$$\hat{b} = \left( \frac{n_0}{n_t} \right) \sum_k x_k b_k. \quad (1.111)$$

После дифференцирования уравнений (1.110) и (1.111) по  $n_t$  и подстановки полученного результата в общее выражение для коэффициента летучести получаем

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{\hat{b}} (Z - 1) - \ln(Z - R) - \left( \frac{A}{2\sqrt{2}R} \right) \left( \frac{2}{\hat{a}\hat{b}} \right).$$

$$\left\{ \left( \frac{n_0}{n_t} \right) \sum_k x_k (a_i b_i)^{\frac{1}{2}} (a_k b_k)^{\frac{1}{2}} - \sum_j k_{ij} z_i (a_j b_j)^{\frac{1}{2}} + 3 - \frac{2b_i}{b} \right\} \ln \left( \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (1.112)$$

где  $Z$  - сжимаемость смеси,  $A$  и  $B$  параметры уравнения состояния Пенга-Робинсона. Индексы  $i$  и  $j$  обозначают индивидуальные («истинные») компоненты, присутствующие в растворе. Индекс  $k$  представляет кажущиеся компоненты смеси.

Использование записанных уравнений для расчета растворимости предполагает в качестве первого шага принятие приемлемой стехиометрии для процесса комплексообразования. После этого решение уравнения (1.112) для коэффициентов летучести индивидуальных компонентов дает начальную оценку «истинного» состава смеси. Для первой итерации принимается предположение об отсутствии комплексообразования ( $z_C=0$ ,  $n_0/n_t=1$ ). При этом экспериментально

наблюдаемый состав принимается за истинный состав раствора. Далее могут быть определены истинные мольные доли растворяемого вещества.

$$z_Q = \frac{p_{Qv}}{\phi_Q P} \exp \left\{ \frac{\bar{v}_Q (P - P_{Qv})}{RT} \right\}. \quad (1.113)$$

Полученное значение  $z_Q$  подставляется в уравнение (1.98). Решая совместно уравнения (1.98) и (1.104), получаем  $z_R$  и  $z_C$ . Такое решение возможно лишь в том случае, если определено значение  $K$ . Полученное значение  $z_C$ , подставляется в уравнение (1.105) для последующей оценки  $(n_0/n_t)$ . Итерации повторяются для достижения сходимости варьируемых истинных мольных долей, которые позволили бы вычислить  $x_Q$  по уравнению (1.103). Константа равновесия  $K$  получается минимизацией функции ошибок

$$\Phi = \left( \frac{x_Q^{\text{эксп}} - x_Q^{\text{расч}}}{x_Q^{\text{расч}}} \right) \cdot 100. \quad (1.114)$$

Достоинство модели химического равновесия заключается не только в точной оценке величины  $K$  путем подгонки по концентрациям нескольких различных сорастворителей. Важным является также то, что имеется возможность дифференцирования по различным стехиометриям возможных реакций комплексообразования. На рисунке 1.11, показано влияние концентрации сорастворителя ТБФ в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  на растворимость гидрохинона при температуре  $35^\circ\text{C}$ . Кроме этого приведены результаты расчета по модели химического равновесия.

Очевидно, что повышение концентрации ТБФ в  $\text{CO}_2$  ведет к росту растворимости при прочих одинаковых условиях опыта.

В заключение можно сделать вывод о том, что полярные растворяемые вещества обычно имеют ограниченную растворимость в неполярных сверхкритических флюидах. Однако использование полярных сорастворителей, образующих химические комплексы с молекулами растворяемого вещества способно значительно повысить величину растворимости. Если добавляемый сорастворитель не образует комплексов, то рост растворимости на порядок меньше. Многие из

комплексообразующих реагентов не растворяются в водных средах. Видимо, такие реагенты могут быть использованы для извлечения ценных компонентов из сточных вод и ферментных жидкостей. Дальнейшие исследования, думается, необходимо направить на определение условий, при которых может образоваться нежелательная третья фаза, обогащенная соразтворителем.

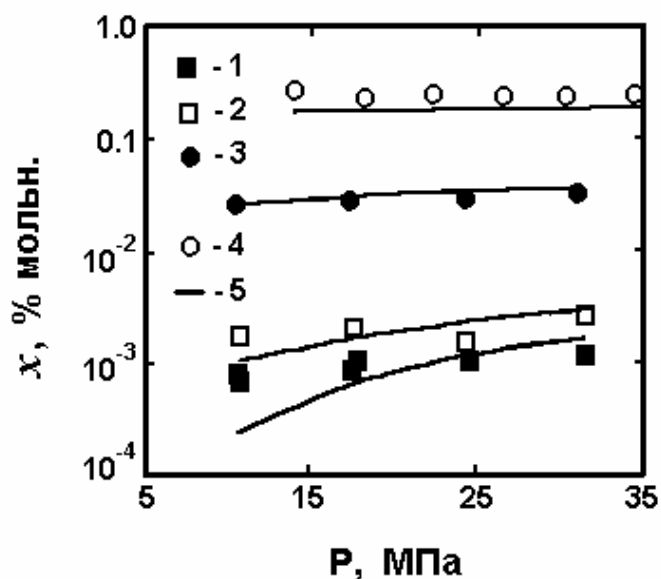


Рис.1.11. Растворимость гидрохинона в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, содержащем различные концентрации ТБФ при температуре 35 °С. 1 – 8,0 · 10<sup>-4</sup> молн. %, 2 – 0,099 молн.%, 3 – 0,62 молн. %, 4 – 2,0 молн.%, 5 – расчет по модели химического равновесия ( $k_{12} = 0,167$ ;  $K = 59850 \text{ бар}^{-2}$ )

Необходимо заметить, что модель химического равновесия позволяет учесть как стехиометрическое, так и нестехиометрическое комплексообразование. Кроме этого, эта модель может быть распространена и на другие равновесные реакции. Достоинством модели ЛСЗП является возможность полуколичественного прогнозирования растворимости без использования каких-либо подгоночных параметров. Выбор между моделью химического равновесия и физической моделью ЛСЗП основан на том, в какой степени взаимодействия растворенное вещество – соразтворитель являются стехиометрическими.

### 1.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ И СИНЭРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ-СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД

Количественный анализ растворимости низколетучих веществ в сверхкритических флюидах показывает, что абсолютные значения растворимости не превышают, как правило, нескольких сотых моль-

ных долей. Следовательно, применение сверхкритических флюидов в качестве экстрагентов является целесообразным в тех случаях, когда исходный продукт представляет собой разбавленный раствор, содержащий незначительное количество целевых компонентов. Обычно, исходный продукт является раствором нескольких веществ, которые могут улучшить, либо ухудшить извлекаемость целевой компоненты из исходного раствора в фазу сверхкритического флюида. Такие эффекты, связанные с взаимным влиянием растворенных веществ, принято называть синэргетическими. Очевидно, что проектирование технологических процессов очистки, разделения, концентрирования в экстракционных системах, содержащих соприкасающиеся фазы практически несмешивающихся растворителей, требует знания основных закономерностей распределения растворенных веществ между растворителями, а также учета синэргетического эффекта. Это необходимо для более углубленной переработки исходного сырья, а также для интенсификации экстракционных процессов.

Термодинамический потенциал бинарного разбавленного раствора, содержащего  $N$  молекул растворителя и  $n$  молекул растворяемого вещества выражается следующим образом [90]:

$$\Phi = N \cdot \alpha_0(P, T) + nT \ln \frac{n}{e \cdot N} + n \cdot \psi(P, T) , \quad (1.115)$$

где  $\alpha_0(P, T)$ - химический потенциал чистого растворителя при давлении  $P$  и температуре  $T$ ,  $\psi(P, T)$  - функция состояния чистого растворителя. Уравнение (1.115) получено с учетом пренебрежения взаимодействием между молекулами растворяемого вещества. Из уравнения (1.115) можно получить выражения для химических потенциалов растворителя  $\alpha$  и растворяемого вещества  $\alpha_1$  в растворе:

$$\alpha = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \alpha_0 - T \frac{n}{N} = \alpha_0 - T x_1 , \quad (1.116)$$

$$\alpha_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln \frac{n}{N} + \psi = T \ln x_1 + \psi_1 , \quad (1.117)$$

где  $x_1$ - концентрация растворяемого вещества в растворе в отсутствие других растворимых веществ.

Рассмотрим систему, состоящую из двух соприкасающихся разбавленных растворов одного и того же вещества в различных не-смешивающихся растворителях. Условием равновесия такой системы является равенство химических потенциалов растворенного вещества в обоих растворах:

$$T \ln x'_1 + \psi' = T \ln x''_1 + \psi'' , \quad (1.118)$$

где верхние индексы ' и '' относятся к различным растворителям. Отсюда можно найти коэффициент распределения растворенного вещества между двумя соприкасающимися растворителями:

$$K = \frac{x'_1}{x''_1} = \exp\left(\frac{\psi'' - \psi'}{T}\right) , \quad (1.119)$$

Согласно закону распределения растворенное вещество распределяется между двумя растворителями так, чтобы отношение концентраций при заданных  $T$  и  $P$  было всегда одинаково, независимо от полного количества растворенного вещества и растворителей.

Уравнение (1.115) с учетом взаимодействия разнородных молекул растворенных веществ может быть обобщено на случай раствора нескольких веществ:

$$\Phi = N\epsilon_0 + \sum_i n_i T \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i + \sum_i \sum_k \frac{n_i n_k}{2N} \beta_{ik} (P_i \cdot T) . \quad (1.120)$$

Если растворяется два вещества, то уравнение (1.120) перепишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi = N\epsilon_0 + n_1 T \ln \frac{n_1}{eN} + n_2 T \ln \frac{n_2}{eN} + n_1 \psi_1 + n_2 \psi_2 + \frac{n_1 n_1}{2N} \beta_{11} + \\ \frac{n_1 n_2}{2N} \beta_{12} + \frac{n_2 n_1}{2N} \beta_{21} + \frac{n_2 n_2}{2N} \beta_{22} . \end{aligned} \quad (1.121)$$

Запишем выражение для химического потенциала растворителя в растворе:

$$\alpha = \alpha_0 - T(x_1 + x_2) - \frac{1}{2}x_1^2\beta_{11} - \frac{1}{2}x_1x_2\beta_{12} - \frac{1}{2}x_1x_2\beta_{21} - \frac{1}{2}x_2^2\beta_{22} . \quad (1.122)$$

Если принять  $\beta_{12} = \beta_{21}$ , то уравнение (1.102) упростится

$$\alpha = \alpha_0 - T(x_1 + x_2) - x_1x_2\beta_{12} - \frac{1}{2}(x_1^2\beta_{11} + x_2^2\beta_{22}) . \quad (1.123)$$

Поскольку раствор по прежнему разбавленный, то выполняются неравенства  $x_1 \ll 1$ ,  $x_2 \ll 1$ . Отсюда следует, что также выполняются и другие неравенства:  $x_1x_2 \ll 1$ ,  $x_1^2 \ll 1$ ,  $x_2^2 \ll 1$ . Таким образом химический потенциал растворителя в растворе не претерпевает существенных изменений в случае добавления незначительного количества другого растворяемого вещества. В случае, если раствор остается разбавленным, этот вывод можно распространить на системы с большим количеством растворяемых компонентов.

Химические потенциалы растворяемых веществ выражаются следующим образом:

$$\alpha_1 = \frac{\partial \psi}{\partial n_1} = T \ln x_1 + \psi_1 + x_1\beta_{11} + \frac{1}{2}x_2\beta_{12} + \frac{1}{2}x_2\beta_{21} . \quad (1.124)$$

Если принять  $\beta_{12} = \beta_{21}$ , то уравнение (1.124) окончательно запишется:

$$\alpha_1 = T \ln x_1 + \psi_1 + x_1\beta_{11} + x_2\beta_{12} . \quad (1.125)$$

Для второго растворяемого вещества можно записать аналогичное выражение:

$$\alpha_2 = T \ln x_2 + \psi_2 + x_2\beta_{22} + x_1\beta_{12} . \quad (1.126)$$

Рассмотрим случай распределения растворяемых веществ между двумя соприкасающимися и несмешивающимися растворителями. Условие равновесия такой системы запишется следующим образом:



$$T \ln x'_1 + \psi'_1 + x'_1 \beta'_{11} + x'_2 \beta'_{12} = T \ln x''_1 + \psi''_1 + x''_1 \beta''_{11} + x''_2 \beta''_{12} , \quad (1.127)$$

$$T \ln x'_2 + \psi'_2 + x'_2 \beta'_{22} + x'_1 \beta'_{12} = T \ln x''_2 + \psi''_2 + x''_2 \beta''_{22} + x''_1 \beta''_{12} . \quad (1.128)$$

Можно предположить, что парные взаимодействия молекул растворяемых веществ типа  $i-i$ ,  $j-j$  и  $i-j$  мало зависят от природы растворителей. Отсюда следует, что  $\beta'_{11} \approx \beta''_{11} \approx \beta_{11}$ ,  $\beta'_{22} \approx \beta''_{22} \approx \beta_{22}$ ,  $\beta'_{12} \approx \beta''_{12} \approx \beta_{12}$ . Преобразуем уравнения (1.127) и (1.128):

$$T \ln \frac{x'_1}{x''_1} = \psi''_1 - \psi'_1 + \beta_{11} x''_1 (1 - \frac{x'_1}{x''_1}) + \beta_{12} x''_2 (1 - \frac{x'_2}{x''_2}) , \quad (1.129)$$

$$T \ln \frac{x'_2}{x''_2} = \psi''_2 - \psi'_2 + \beta_{22} x''_2 (1 - \frac{x'_2}{x''_2}) + \beta_{12} x''_1 (1 - \frac{x'_1}{x''_1}) . \quad (1.130)$$

Если для однокомпонентной растворяемой системы коэффициент распределения обозначить соответственно  $K_{10}$  и  $K_{20}$ , то уравнение (1.129) и (1.130) окончательно запишутся в следующем виде:

$$\ln K_1 = \ln K_{10} + \frac{\beta_{11} x''_1}{T} (1 - K_1) + \frac{\beta_{12} x''_2}{T} (1 - K_2) , \quad (1.131)$$

$$\ln K_2 = \ln K_{20} + \frac{\beta_{22} x''_2}{T} (1 - K_2) + \frac{\beta_{12} x''_1}{T} (1 - K_1) . \quad (1.132)$$

Синэргетический эффект, возникающий в многокомпонентной растворяемой системе, можно выразить количественно:

$$\frac{K_1}{K_{10}} = \exp\left[\frac{\beta_{11} x''_1}{T} (1 - K_1)\right] \exp\left[\frac{\beta_{12} x''_2}{T} (1 - K_2)\right] , \quad (1.133)$$

$$\frac{K_2}{K_{20}} = \exp\left[\frac{\beta_{22} x''_2}{T} (1 - K_2)\right] \exp\left[\frac{\beta_{12} x''_1}{T} (1 - K_1)\right] . \quad (1.134)$$

Проведем анализ уравнений (1.133) и (1.134). Возможно 4 случая:

$$1) K_1 < 1, K_2 < 1, \text{ тогда } \frac{K_1}{K_{10}} > 1, \frac{K_2}{K_{20}} > 1 ;$$

$$2) K_1 > 1, K_2 > 1, \text{ тогда } \frac{K_1}{K_{10}} < 1, \frac{K_2}{K_{20}} < 1 ;$$

$$3) K_1 < 1, K_2 > 1 ;$$

$$4) K_1 > 1, K_2 < 1 .$$

В последних двух случаях, поскольку скобки  $(1 - K_1)$  и  $(1 - K_2)$  входят в оба уравнения (1.133) и (1.134), одновременно выполняется  $\frac{K_1}{K_{10}} > 1$  и  $\frac{K_2}{K_{20}} > 1$ , либо  $\frac{K_1}{K_{10}} < 1$  и  $\frac{K_2}{K_{20}} < 1$ . Таким образом, при смешении растворяемых веществ наблюдается либо положительный, либо отрицательный синергизм. Этот результат полностью согласуется с выводами работы [91].

#### 1.4. РАБОТА, ТЕПЛОТА И ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМА В ПРОЦЕССАХ РАСТВОРЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Процессы растворения и выделения веществ сопровождаются поглощением, либо выделением теплоты, а также производством, либо затратами работы [90].

Количественный учет такого рода энергетических эффектов необходим для энерготехнологического комбинирования процесса флюидной экстракции с другими технологическими процессами.

Рассмотрим процесс растворения вещества, который приводит к образованию насыщенного раствора с концентрацией  $x_0$  во флюидной фазе, соприкасающейся с чистым растворяемым веществом. В начальный момент термодинамический потенциал всей системы равен сумме термодинамических потенциалов чистого растворителя  $N_{\infty_0}$  и чистого растворяемого вещества  $n\alpha'_0$

$$\Phi_1 = N\alpha_0 + n\alpha'_0, \quad (1.135)$$

где  $\alpha'_0$  - химический потенциал чистого растворяемого вещества. Растворение некоторого количества молекул вещества во флюиде приводят к изменению термодинамического потенциала всей системы. Согласно уравнению (1.115) конечное значение термодинамического потенциала всей системы может быть записано в следующем виде:

$$\Phi = N\alpha_0 + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi. \quad (1.136)$$

Тогда максимальная работа  $A_{max}$ , которая может быть произведена в процессе растворения, будет равна

$$A_{max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -nT \ln \frac{n}{eN} + n(\alpha'_0 - \psi) = nT \ln \frac{ex_0}{x}. \quad (1.137)$$

Момент насыщения раствора во флюидной фазе соответствует случаю, когда  $x = x_0$ ,  $n = Nx = Nx_0$ . Отсюда следует, что при образовании насыщенного раствора во флюидной фазе выражение для максимального количества производимой работы принимает окончательный вид

$$A_{max} = nT = Nx_0T. \quad (1.138)$$

Обратный процесс выделения растворимого вещества из концентрированного флюидного раствора требует уже затраты некоторого количества работы. Если начальная концентрация раствора равняется  $x_1$ , то его термодинамический потенциал выражается следующим образом

$$\Phi_1 = N\alpha_0 + Nx_1T \ln \frac{x_1}{e} + Nx_1\psi. \quad (1.139)$$

Для получения конечной концентрации  $x_2 < x_1$  из раствора необходимо выделить  $N(1-x_1/x_2)$  молекул растворителя. Сумма термодинамических потенциалов оставшегося раствора и выделенного растворителя дает

$$\Phi_2 = N\alpha_0 + Nc_1 T \ln \frac{x_2}{e} + Nx_1 \psi . \quad (1.140)$$

Отсюда следует выражение для минимальной работы  $A_{min}$ , которую необходимо затратить для осуществления данного процесса

$$A_{min} = \Phi_2 - \Phi_1 = Nx_1 T \ln \frac{x_2}{x_1} . \quad (1.141)$$

Анализ теплового эффекта процесса растворения начнем согласно [62] с рассмотрения изменения термодинамического потенциала всей системы при переходе  $\delta n$  молекул от чистого растворяемого вещества во флюидную фазу

$$\delta\Phi = \delta n(\alpha' - \alpha'_0) , \quad (1.142)$$

где химический потенциал растворенного вещества в растворе  $\alpha'$  (количественно равен химическому потенциалу растворяемого вещества в насыщенном растворе) могут быть выражены уравнением (1.97)

$$\alpha' = T \ln x + \psi , \quad (1.143)$$

$$\alpha'_0 = T \ln x_0 + \psi . \quad (1.144)$$

Подставляя уравнения (1.143) и (1.144) в уравнение (1.142), получим

$$\delta\Phi = -T\delta n \ln \frac{x_0(P, T)}{x} . \quad (1.145)$$

Процесс сверхкритический флюидной экстракции протекает обычно при постоянном давлении. В этом случае количество поглощаемой в процессе растворения теплоты равняется изменению энтальпии, которая может быть выражена через термодинамический потенциал

$$H = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P . \quad (1.146)$$

С учетом уравнения (1.145) для теплоты могло записать

$$\delta Q_p = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta \Phi}{T} \right)_P . \quad (1.147)$$

После подстановки уравнения (1.145) в уравнение (1.147) получим

$$\delta Q_p = T^2 \delta n \frac{\partial \ln x_0}{\partial T} . \quad (1.148)$$

Уравнение (1.148) может быть проинтегрировано при условии, что раствор по прежнему остается разбавленным

$$Q_p = nT^2 \frac{\partial \ln x_0}{\partial T} . \quad (1.149)$$

Таким образом, тепловой эффект процесса растворения определяется температурной зависимостью растворимости.

В заключении запишем выражение для изменения объема системы

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi . \quad (1.150)$$

Подставляя уравнение (1.145) в уравнение (1.150) получим

$$\delta V = -T \delta n \frac{\partial}{\partial P} \ln x_0 . \quad (1.151)$$

Таким образом, объемный эффект процесса растворения определяется зависимостью растворимости от давления.

## 1.5. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ ОБОБЩЕНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

Проектирование технологических процессов флюидной экстракции и сепарации, а также соответствующего оборудования требует

надежной методики прогнозирования растворимости. Надежное прогнозирование может быть построено на основе теоретически обоснованного обобщения имеющихся экспериментальных данных. Согласно уравнению (1.2) можно записать

$$x = E \frac{P_v}{P} . \quad (1.152)$$

Параметр  $E$  принимает обычно значение порядка от  $10^4$  до  $10^7$  [25, 92]. Хотя известны случаи, когда значение параметра  $E$  достигает  $10^{10}$  и выше, как например, в случае растворимости сквалана в сверхкритическом диоксиде углерода [93], твердых  $n$ -алканов в сверхкритическом этане [94] (табл. 1.5).

Роулинсон и Ричардсон [95] выразили параметр  $E$  через второй перекрестный вириальный коэффициент  $B_{12}$ , который характеризует взаимодействия между молекулами растворителя 1 и растворяемого вещества 2:

$$\ln E = \frac{V_2^{\text{ж}} - 2B_{12}}{V} . \quad (1.153)$$

Усиление взаимодействий типа 1-2 ведет к росту параметра  $E$  в силу того, что  $B_{12}$  принимает отрицательное значение.

Таблица 1.5

**Значения фактора усиления растворимости в сверхкритическом этане при  $T=308,15$  К некоторых представителей твердых  $n$ -алканов**

$P$ , МПа	$n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$	$n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$	$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$
6,57	$1,947 \cdot 10^{11}$	$9,977 \cdot 10^{11}$	$6,926 \cdot 10^{12}$
12,02	$1,212 \cdot 10^{12}$	$4,821 \cdot 10^{12}$	$4,699 \cdot 10^{13}$
16,67	$2,824 \cdot 10^{12}$	$1,037 \cdot 10^{13}$	$1,025 \cdot 10^{14}$
20,20	$4,809 \cdot 10^{12}$	$1,788 \cdot 10^{13}$	$1,784 \cdot 10^{14}$

Питцером и Керлем [96] для количественной оценки второго вириального коэффициента чистых газов был применен закон соответственных состояний

$$\frac{BP_{kp}}{RT_{kp}} = f_0(T_r) + \omega \cdot f_1(T_r), \quad (1.154)$$

где  $T_r = T/T_{kp}$  - приведенная температура. Табулированные значения фактора ацентричности  $\omega$ , а также функций  $f_0$  и  $f_1$  для широкого круга веществ приведены в обзоре [22].

Для расчета по уравнению (1.154) перекрестного вириального коэффициента  $B_{12}$  необходимо определить критические параметры смеси. Это производится с помощью эмпирических правил комбинирования [97] критических параметров чистых компонентов.

$$T_{kp12} = (1 - k_{12}) \sqrt{T_{kp1} T_{kp2}}, \quad (1.155)$$

$$V_{kp12} = \frac{(\sqrt[3]{V_{kp1}} + \sqrt[3]{V_{kp2}})^3}{2}, \quad (1.156)$$

$$P_{kp12} = \frac{Z_{kp12} \cdot R \cdot T_{kp12}}{V_{kp12}}, \quad (1.157)$$

$$Z_{kp12} = \frac{Z_{kp1} + Z_{kp2}}{2}, \quad (1.158)$$

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}, \quad (1.159)$$

где  $Z_{kp}$  - критический фактор сжимаемости,  $V_{kp}$  - критический удельный объем,  $k_{12}$  - эмпирический параметр бинарного взаимодействия молекул растворителя с молекулами растворяемого вещества. В ра-

боте [97] приводятся параметры  $k_{12}$  для широкого круга бинарных систем.

В обзоре Цонопулоса [98] приведены не строгие методы оценки  $k_{12}$ , а также сделана попытка эмпирического обобщения данного параметра. Рассмотрим основные положения этой работы.

Если предположить равенство энергии дисперсионных межмолекулярных взаимодействий и члена в потенциале Леннарда-Джонса, выражающего силы притяжения, то можно записать следующее выражение

$$k_{ij} = I - \left[ \frac{2(I_i I_j)^{1/2}}{I_i + I_j} \right] \cdot \left[ \frac{2(\sigma_i \cdot \sigma_j)^{1/2}}{\sigma_i + \sigma_j} \right]^6, \quad (1.160)$$

где  $I$  - это потенциал ионизации молекулы,  $\sigma$  - эффективный диаметр. Эффективные диаметры взаимодействующих молекул можно выразить через критические объемы соответствующих компонентов.

$$k_{ij} = I - \left[ \frac{2(I_i I_j)^{1/2}}{I_i + I_j} \right] \cdot \left[ \frac{2(V_{кри} \cdot V_{крj})^{1/6}}{V_{кри}^{1/3} + V_{крj}^{1/3}} \right]^6. \quad (1.161)$$

Показатель степени для второй скобки может принимать другие (не теоретические) значения, которые соответствуют наилучшему согласию с опытными данными. Так для бинарных смесей парафинов было обнаружено [99], что величина, заключенная в первой скобке  $\approx 1$ , а показатель степени для второй скобки равен 3. Для смесей таких газов как водород, гелий и неон с легкими углеводородами и аргоном было получено [100]:

$$k_{ij} = 0,17(I_i - I_j)^{1/2} \ln \frac{I_2}{I_j}, \quad (1.162)$$



где индекс  $i$  соответствует компоненту с наибольшим потенциалом ионизации. Кроме указанных систем, уравнение (1.97) в пределах погрешности  $\pm 0,04$  позволило описать опытные данные по  $k_{ij}$  для смесей неорганических газов (исключая кислород), метана, этана и этилена. Замена коэффициента 0,17 на 0,18 позволила [101] удовлетворительно описать смеси инертных газов. Для системы аргон-криптон удачным оказалось следующее соотношение [102]:

$$k_{ij} = 1 - \frac{2(T_{kpi} T_{kpi})^{1/2}}{T_{kpi} + T_{kpi}} . \quad (1.163)$$

Для повышения точности обобщения было предложено несколько полностью эмпирических корреляций для  $k_{ij}$ . Такие корреляции охватывают ограниченный класс систем и предназначены для использования при проектировании конкретных технологических процессов. Для бинарных смесей метана с тяжелыми углеводородами в работе [98] предложено следующее соотношение

$$k_{ij} = 0,0279 [\ln(n_{cj})]^2 , \quad (1.164)$$

где  $n_{cj}$  — число атомов углерода в тяжелых углеводородах. Для 26 систем параметр  $k_{ij}$  удалось обобщить с погрешностью  $\pm 0,02$  (рис.1.12).

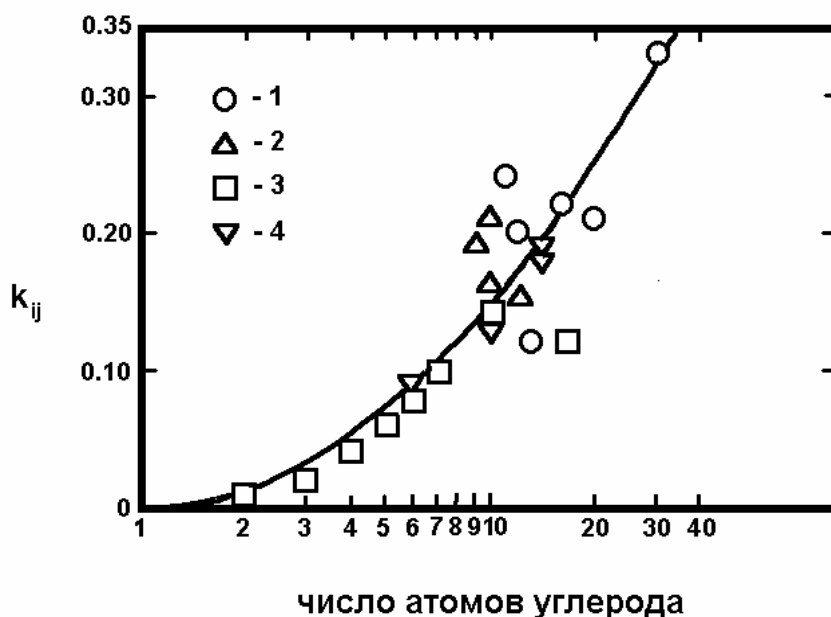


Рис.1.12. Обобщение параметра  $k_{ij}$  для бинарных смесей метана с тяжелыми углеводородами по уравнению (1.164). Сплошная линия - расчет, символы-эксперимент. 1 – [103], 2 – [104], 3 – [99], 4 – [105 | 111].

В работе [97] обнаружено, что величины  $k_{ij}$  для смесей тяжелых углеводородов с этиленом и этаном принимают близкие значения. Аналогичное сходство в значениях  $k_{ij}$  обнаружено для смесей тяжелых углеводородов с н-гексаном и бензолом. Было предложено соотношение, которое охватывает обе группы смесей

$$k_{ij} = m \left[ \ln(n_{cj} - n_{ci} + 1) \right]^2 . \quad (1.165)$$

Поскольку, в случае  $n_{cj} = n_{ci}$  величина  $k_{ij}$  обращается в ноль, то подразумевается, что  $n_{cj} \geq n_{ci}$ . Так для смесей, содержащих этилен и этан величина  $m = 0,0202$ , а параметр  $k_{ij}$  становится линейной функцией числа атомов углерода.

$$k_{ij} = m(n_{cj} - n_{ci} - 1) , \quad n_{cj} > n_{ci} . \quad (1.166)$$

Результат обобщения опытных данных для смесей тяжелых углеводородов с этиленом и этаном представлен на рис. 1.13.

Результат обобщения опытных данных для смесей углеводородов с азотом, водородом и аргоном представлен на рис.1.14.

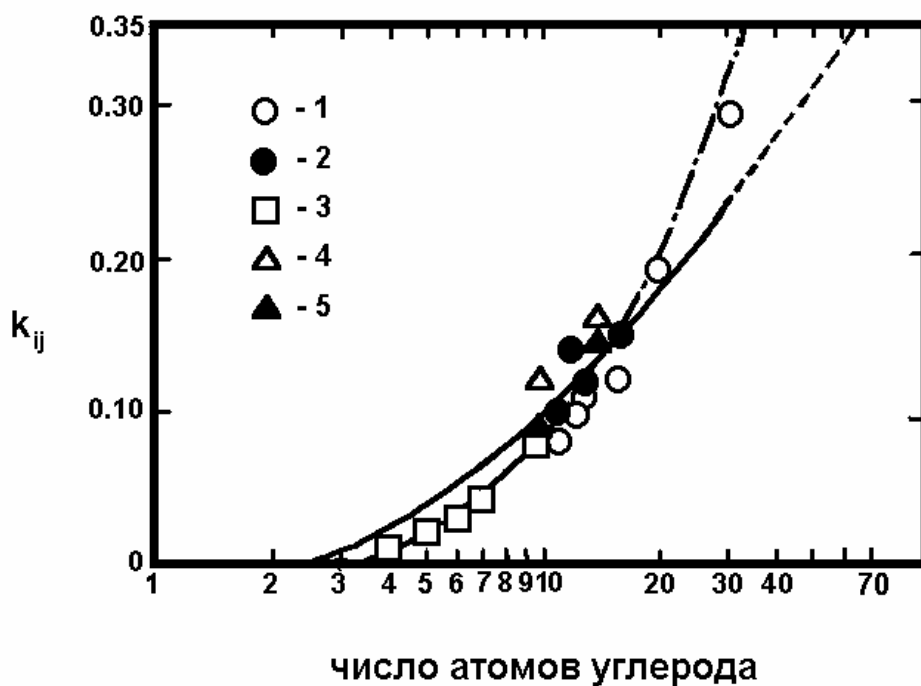


Рис.1.13. Обобщение параметра  $k_{ij}$  бинарных смесей тяжелых углеводородов с этиленом и этаном. Сплошная линия - расчет по уравнению (1.165), пунктирная линия-расчет по уравнению (1.166) ( $m = 0,0202$ ), символы-эксперимент. 1 – [103], 2 – [103], 3 – [99], 4 – [105 |111].

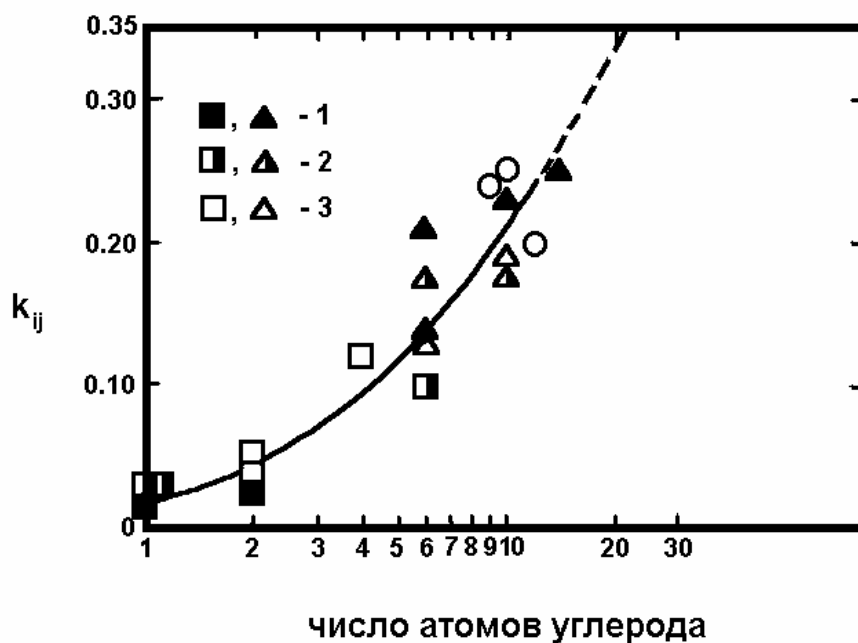


Рис.1.14. Обобщение параметра  $k_{ij}$  бинарных смесей углеводородов с азотом, водородом и аргонem. Сплошная линия - расчет по уравнению (1.165) ( $m = 0,0364$ ), символы-эксперимент. 1 – Ar [99, 109 |111], 2 –  $H_2$  [99, 109 |111], 3 –  $N_2$  [99, 104, 109 |111].

Рассмотренные выше обобщения параметра  $k_{ij}$  для смесей, содержащих лишь неполярные компоненты, показывают, что число атомов углерода в молекуле второго компонента не является удачным параметром, который охватывал бы все случаи [98]. Отмечается, что подгоночный параметр  $m$  в уравнении (1.165) может коррелировать с такими свойствами чистых компонентов, как критический объем  $V_{кр}$ , либо потенциал ионизации  $I$ . Одним из путей уточнения обобщения параметра  $k_{ij}$  является введение в модель второго эмпирического параметра межмолекулярного взаимодействия. Таким образом предлагается обобщить отдельно различные силы межмолекулярного взаимодействия.

В случае, когда бинарная смесь включает в себя одну неполярную и одну полярную компоненты, в качестве обобщающего параметра предлагается принять критический объем неполярного компонента  $V_{крj}$  [98]. На рис.1.15 показан результат обобщения для смесей неполярных веществ с полярными спиртами и водой.

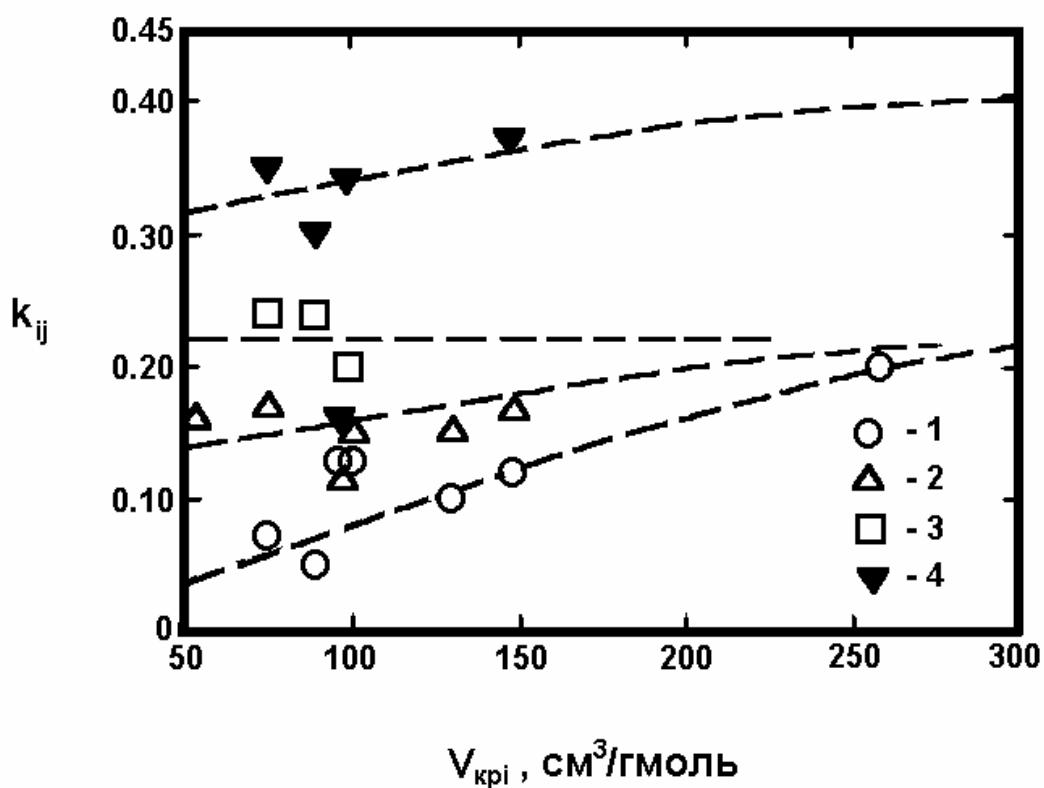


Рис.1.15. Обобщение параметра  $k_{ij}$  бинарных смесей неполярных веществ со спиртами и водой. 1 – метанол, 2 – этанол, 3-1 – бутанол, 4 – вода.

Очевидно, что и в этом случае отклонение экспериментальных значений параметра  $k_{ij}$  от обобщающих кривых namного превышает экспериментальную погрешность.

Кроме этого предлагается [98] разбить бинарные системы на группы подобия с единым неполярным растворителем и полярными растворяемыми веществами из единого гомологического ряда. Различие между обобщающими зависимостями устраняется введением поправки  $\Delta k_{ij}$

$$k_{ij}^I = k_{ij}^{II} - \Delta k_{ij} . \quad (1.167)$$

Так, например, если индекс  $I$  отнести к группе систем с диоксидом углерода в качестве растворителя, а индекс  $II$  к системам с пропаном в качестве растворителя, то для растворяемых спиртов было найдено  $\Delta k_{ij} = 0,14 \pm 0,01$ , для эфиров  $\Delta k_{ij} \geq 0,20$ . Думается, что проведенный в настоящем разделе анализ методов обобщения и прогнозирования параметров межмолекулярного взаимодействия  $k_{ij}$ , указывает на крайнюю ограниченность в применимости уравнений (1.160) | (1.167), которые не могут рассматриваться как теоретическая база при проектировании технологических процессов флюидной экстракции и соответствующего оборудования.

## 1.6. ЭНТРОПИЙНЫЙ МЕТОД ОБОБЩЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Широкое промышленное применение флюидных экстракционных процессов [112, 113] требует огромное количество надежных данных по растворимости веществ в сверхкритических флюидах. В связи с этим отчетливо наблюдается тенденция отставания в получении необходимых экспериментальных данных от быстро растущих потребностей различных промышленных отраслей. Для пополнения банка данных требуются надежные методы обобщения и прогнозирования бинарной растворимости веществ в сверхкритических флюидах. Актуальной является задача разработки теоретически обоснованных методов обобщения, которые бы адекватно ( в пределах экспериментальной погрешности) воспроизводили опытные данные.

В работе [114] Усманов ввел дополнительное условие подобия молекулярных процессов переноса. Вместе с сотрудниками Усманову

удалось обобщить экспериментальные результаты по молекулярной теплопроводности, вязкости, диффузии газов и жидкостей [115 |118].

Физический механизм равновесного растворения жидкостей в сверхкритических флюидах обеспечивает практически полную обратимость процесса [12] после регенерации экстрагента. Для описания системы, согласно Усманову, разобьем ее на ряд элементарных макроскопических подсистем. Состояние каждой равновесной подсистемы может быть описано определенным набором термодинамических параметров и функций состояния.

Среднее значение любой функции координат и импульсов молекул подсистемы определяется уравнением

$$\overline{f(q, p)} = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p) dq dp}{\int \rho(q, p) dq dp}, \quad (1.168)$$

где  $f(q, p)$  - значение некоторой функции координат  $q$  и импульсов  $p$  молекул подсистемы, соответствующей определенному микросостоянию;  $\overline{f(q, p)}$  - значение этой же функции, усредненной по всем возможным микросостояниям подсистемы;  $\rho(q, p)$  - распределение плотности вероятности системы в фазовом пространстве.

Геометрическое подобие подсистем означает, что они содержат одинаковое количество молекул с равным числом степеней свободы. В этом случае соответствующие фазовые пространства имеют одинаковые размерности. Если состояния рассматриваемых подсистем являются подобными, то можно записать

$$\frac{f'(q, p)}{f''(q, p)} = C_f, \quad \frac{\overline{f'(q, p)}}{\overline{f''(q, p)}} = C_f. \quad (1.169)$$

В частном случае

$$\frac{\rho'(q, p)}{\rho''(q, p)} = C_\rho, \quad \frac{\overline{\rho'(q, p)}}{\overline{\rho(q, p)}} = C_\rho. \quad (1.170)$$

Функцию  $\rho(q, p)$  можно выбрать так, чтобы знаменатель уравнения (1.168) удовлетворял условию нормировки и был равен 1. Тогда можно переписать уравнение (1.169) для усредненных функций

$$\frac{\overline{f'(q,p)}}{\overline{f''(q,p)}} = \frac{\int f'(q,p)\rho'(q,p)dq'dp'}{\int f''(q,p)\rho''(q,p)dq''dp''} = C_f . \quad (1.171)$$

После замены  $f'(q,p)$  и  $\rho'(q,p)$  на  $C_f f'(q,p)$  и  $C_\rho \rho'(q,p)$  с учетом равенства элементов фазовых объемов  $dq'dp' = dq''dp''$  можно записать

$$\frac{\overline{f'(q,p)}}{\overline{f''(q,p)}} = C_f C_\rho \frac{\int f'(q,p)\rho'(q,p)dq'dp'}{\int f''(q,p)\rho''(q,p)dq''dp''} = C_f . \quad (1.172)$$

Отсюда следует

$$C_\rho = 1 . \quad (1.173)$$

Это равнозначно требованию

$$\rho(q,p) = idem , \quad \overline{\rho(q,p)} = idem . \quad (1.174)$$

Уравнение (1.174) выражает дополнительное условие подобия молекулярных процессов переноса, которое является необходимым, но недостаточным. Оно не включает никаких требований к условиям однозначности, которые, видимо, должны учитывать свойства молекул.

Изменение состояния подсистемы приводит к описанию фазовой точкой определенной траектории. Записать уравнение движения фазовой точки в явном виде невозможно. Очевидно, что относительная скорость перемещения фазовой точки определяется изменением  $\rho$

$$U_{rel} = \phi(grad \rho) , \quad (1.175)$$

где  $U_{rel}$  - относительная скорость перемещения фазовой точки;  $\overline{\rho}$  - значение плотности распределения вероятностей, соответствующее энергии подсистемы, усредненной по каноническому ансамблю.

Вероятно, средняя относительная скорость движения фазовой точки однозначно определяет среднюю относительную скорость молекулярного процесса переноса

$$\overline{U}_{rel} = \Psi\left(\frac{\overline{\Delta\rho}}{l}\right) = \Psi\left(\frac{\overline{\rho_2 - \rho_1}}{l}\right) = \Psi\left[\frac{\overline{\rho_1}}{l}\left(\frac{\overline{\rho_2}}{\overline{\rho_1}} - 1\right)\right], \quad (1.176)$$

где  $\overline{U}_{rel} = \frac{\overline{U}_{\overline{\rho_2 - \rho_1}}}{\overline{U}_{\overline{\Delta\rho}}}$  - это отношение средних скоростей движения фазовой точки на участках фазовой траектории, соответствующих данному изменению плотностей распределения вероятностей  $\overline{\rho_2 - \rho_1}$  и масштабному изменению  $\overline{\Delta\rho}$ , отсчитанному от  $\overline{\rho_1}$ ;  $l$  - относительный линейный размер, который принят равным единице, так как потоки рассчитываются только через единицу толщины газового слоя.

Уравнение (1.175) и (1.176) являются уравнениями подобия, так как под знаком функции стоят только критерии подобия. Поэтому для подобных молекулярных процессов переноса вид функций  $\eta$  и  $\Psi$  должен быть одинаковым. При переходе от одной группы подобных процессов к другой вид этих функций будет изменяться.

Запишем каноническое распределение плотности вероятностей Гиббса, соответствующее средней энергии подсистемы

$$\overline{\rho} = \exp\left(\frac{F - \overline{E}}{kT}\right), \quad (1.177)$$

где

$$\frac{F - \overline{E}}{kT} = \frac{S}{k}, \quad (1.178)$$

здесь  $F$  - свободная энергия подсистемы;  $E$  - энергия подсистемы, соответствующая какому-либо микросостоянию;  $\overline{E}$  - энергия подсистемы, усредненная по каноническому ансамблю;  $S$  - энтропия.

Теперь уравнение (1.176) можно переписать

$$\overline{U}_{rel} = \Psi\left[\exp\left(-\frac{S_1}{R}\right)\left(\exp\left(\frac{S_1 - S_2}{R}\right) - 1\right)\right], \quad (1.179)$$



где  $R$  - универсальная газовая постоянная. Начало отсчета  $\overline{\rho}_1$  соответствует энтропии  $S_1$ , следовательно при обобщении опытных данных множитель  $\exp\left(-\frac{S_1}{R}\right)$  для группы подобных процессов сохраняет постоянное значение. Окончательно получим

$$U_{rel} = \varphi \left( \frac{S_1 - S_2}{R} \right), \quad (1.180)$$

где  $(S_1 - S_2)$  - это изменение энтропии на границах газового слоя единичной толщины.

Для процессов сверхкритической флюидной экстракции практический интерес представляет рассмотрение бесконечно разбавленных растворов. Состояние таких систем с высокой точностью описывается термодинамическими параметрами и функциями состояния чистого растворителя. Движущей силой переноса массы компонента смеси из одной фазы в другую является разность химических потенциалов данного компонента в рассматриваемых фазах. Если наложить дополнительное условие постоянства температуры, то в этом случае разность значений химического потенциала компонента  $\propto$  в двух его состояниях равна с обратным знаком изотермической работе обратимого процесса при переходе моля компонента из первого состояния во второе [12]. В настоящей работе масштабирование потоков массы растворяемого во флюиде вещества проводилось в соответствии с изотермическим изменением химического потенциала чистого растворителя. Итоговое уравнения подобия, обобщающее растворимость жидкостей в сверхкритических флюидах принимает следующий вид [119, 120]

$$\frac{x\Delta\propto}{x_{\Delta S}\Delta\propto_{\Delta S}} = \varphi \left[ \frac{S_1 - S_2}{R} \right], \quad (1.181)$$

где  $x\Delta\propto$  - поток растворяемого вещества через единицу толщины слоя флюида при изменении энтропии на границах  $(S_1 - S_2)$ ;  $x_{\Delta S}\Delta\propto_{\Delta S}$  - мас-

штабный поток растворяемого компонента через единицу толщины слоя флюида при изменении энтропии на границах  $\Delta S$ . Величины  $x$  и  $x_{\Delta S}$  являются средними значениями растворимости жидкостей в сверхкритических флюидах в интервале изменения энтропии чистого растворителя  $(S_1 - S_2)$  и  $\Delta S$ .

Используя для описания термодинамических свойств диоксида углерода уравнение состояния Алтунина [121], а в случае пропана уравнение состояния из работы [122], авторам удалось получить обобщенные зависимости (1.181) для бинарной растворимости загрязнителей глицерина, высоконагруженной углеводородами сточной воды [65, 123], этиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля [124] в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , триэтиленгликоля в сверхкритическом пропане [124]. Результаты обобщения представлены на рис.1.16 |1.20.

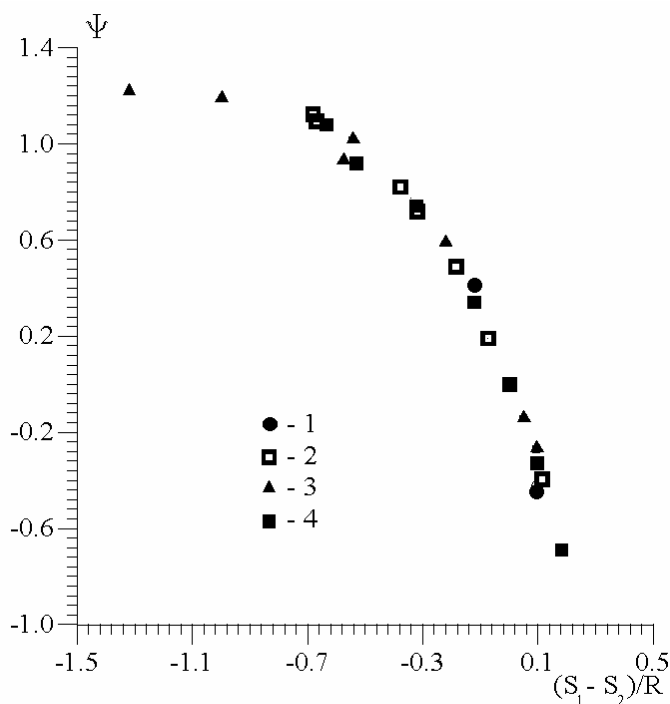


Рис. 1.16. Обобщение бинарной растворимости загрязнителей глицерина в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . 1-вода [115], 2-пальмитиновая кислота [126], 3-стеариновая кислота [126], 4-олеиновая кислота [127].

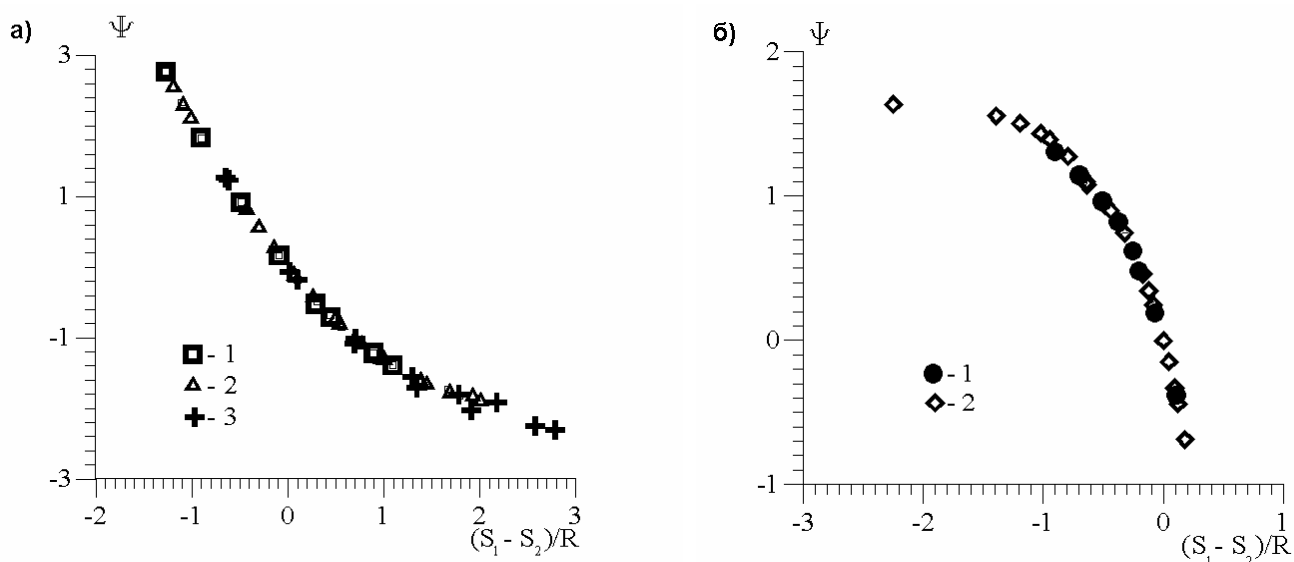


Рис.1.17. Обобщение бинарной растворимости компонентов сточной воды в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . а) в области высоких значений энтропии чистого растворителя. 1 - стирол [128], 2- этиленбензол [128], 3-ацетофенон [129]; б) в области низких значений энтропии чистого растворителя. 1 - вода [125], 2 - фенол [130].

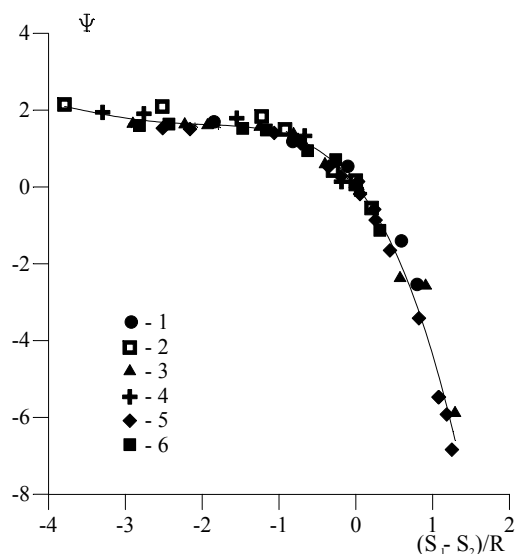


Рис.1.18. Обобщение бинарной растворимости этиленгликоля (МЭГ), диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ) [131] в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . 1 – МЭГ ( $T = 313 \text{ K}$ ), 2 – МЭГ ( $T = 333 \text{ K}$ ), 3 – ДЭГ ( $T = 313 \text{ K}$ ), 4 – ДЭГ ( $T = 333 \text{ K}$ ), 5 – ТЭГ ( $T = 313 \text{ K}$ ), 6 – ТЭГ ( $T = 333 \text{ K}$ ).

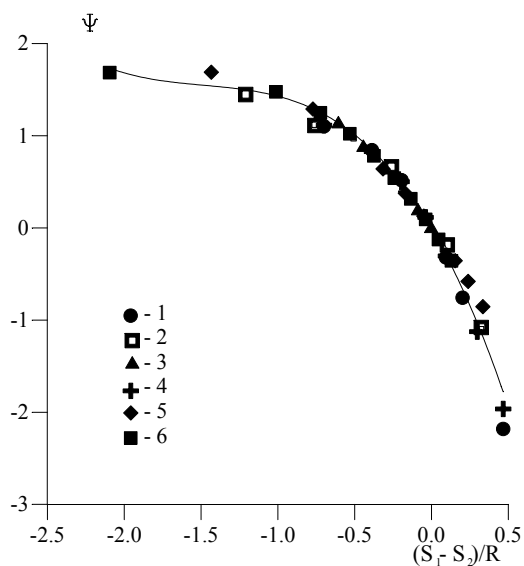
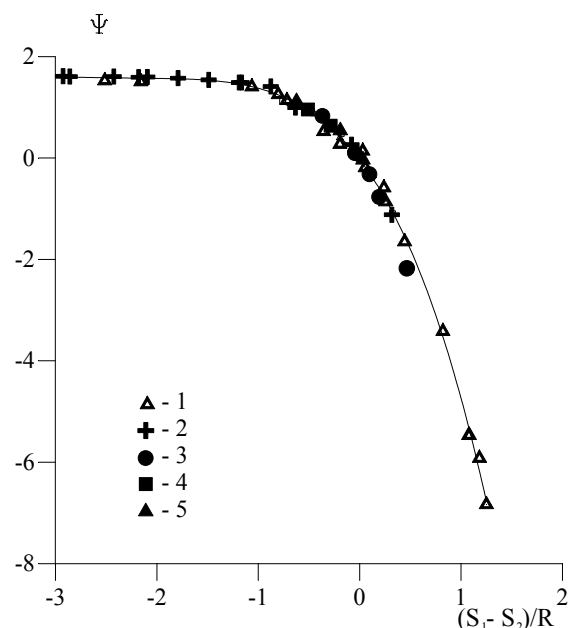


Рис.1.19. Обобщение бинарной растворимости триэтиленгликоля (ТЭГ) и тетраэтиленгликоля (ТТЭГ) в сверхкритическом пропане [124]. 1 – ТЭГ ( $T = 373 \text{ K}$ ), 2 – ТЭГ ( $T = 378 \text{ K}$ ), 3 – ТЭГ ( $T = 383 \text{ K}$ ), 4 – ТТЭГ ( $T = 373 \text{ K}$ ), 5 – ТТЭГ ( $T = 378 \text{ K}$ ), 6 – ТТЭГ ( $T = 383 \text{ K}$ ).

Рис.1.20. Обобщение бинарной растворимости триэтиленгликоля в сверхкритических флюидах. 1 – в  $\text{CO}_2$  ( $T = 313 \text{ K}$ ) [131], 2 – в  $\text{CO}_2$  ( $T = 333 \text{ K}$ ) [131], 3 – в  $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $T = 373 \text{ K}$ ) [124], 4 – в  $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $T = 378 \text{ K}$ ) [124], 5 – в  $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $T = 383 \text{ K}$ ) [124].



Очевидно, что каждая из обобщающих зависимостей может быть описана единым уравнением. Необходимо отметить, что обобщены растворимости веществ, принадлежащих к различным классам. Это указывает, на наш взгляд, на преимущественно физический механизм растворимости веществ в сверхкритических флюидах. В то же время, видно, что все данные могут быть разбиты на две отдельные группы подобных систем. Одна из групп должна быть отнесена к области низких значений энтропии чистого флюида-растворителя (высокие давления), другая группа – к области относительно высоких значений энтропии чистого растворителя (низкие давления). Каждая из этих групп описывается своим уравнением (1.181). Такое разбиение косвенно может быть подтверждено тем, что уравнение типа (1.15) также не может с одинаковой точностью охватить области низких и высоких значений энтропии чистого газообразного растворителя.

Помимо растворимости веществ в сверхкритических флюидах с точки зрения промышленного использования крайне важным представляется также надежное прогнозирование растворимости самих газообразных растворителей в жидкой фазе. Составление материального баланса многотоннажной флюидной экстракционной промышленной установки невозможно без надежных данных по растворимости газообразного растворителя в фазе исходного продукта. Известно [132], что существующие методы расчета растворимости сжатых газов в жидкостях не являются термодинамически строгими. Трудно-

сти еще более возрастают, если температура растворяемого газа выше критической.

На статической экспериментальной установке, описанной в разделе 2.1.1 и более подробно в работе [133], авторы получили опытные данные по растворимости суб- и сверхкритического диоксида углерода в воде в диапазоне температур от 25 до 150 °С и давлений от 10 до 80 МПа [134]. Используя уравнение состояния воды [135] для описания термодинамических свойств чистого растворителя, авторы получили зависимость (1.181), которая охватывает опытные данные во всем исследованном диапазоне параметров состояния. Результат описания представлен на рис.1.21.

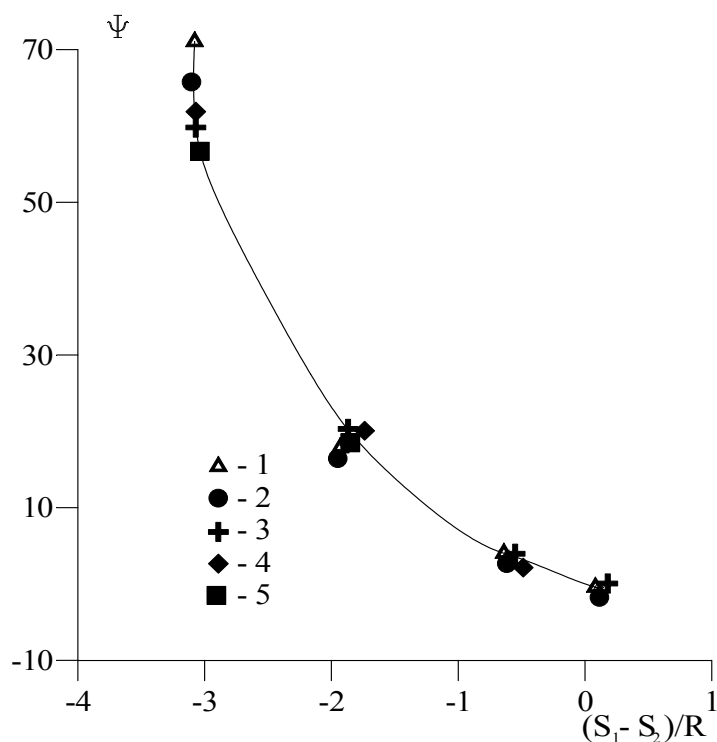


Рис.1.21. Описание растворимости суб- и сверхкритического диоксида углерода в воде [134]. 1 - 10 МПа, 2 - 20 МПа, 3 - 40 МПа, 4 - 60 МПа, 5 - 80 МПа.

Думается, что предположение о физическом механизме растворимости сжатых газов в жидкостях также справедливо.

Несмотря на обнадеживающие результаты, полученные в рамках энтропийного метода теории подобия, актуальной задачей по-прежнему остается накопление надежных экспериментальных данных. Особенно это относится к области параметров состояния, непосредственно прилегающей к критической точке чистого растворителя, где селективность флюидной

экстракции максимальна, а энергозатраты стремятся к минимуму. Обширных экспериментальных исследований и новых теоретических подходов требует вопрос о растворимости сверхкритических флюидов в жидкостях различной природы.

Особый интерес, несомненно, представляют вопросы, связанные с эффектами соразтворения, синэргизма в околокритических раство-

рах. Такие исследования находятся в своей начальной стадии. Теоретической базой при исследовании синэргизма, конечно, являются основные закономерности, установленные для взаимной бинарной растворимости сжатых сверхкритических флюидов и жидкостей.

## 1.7. КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Безусловно, теоретическая база сверхкритических экстракционных технологий представляется неполной без рассмотрения фазового поведения бинарных систем, включающих в себя летучий флюид-растворитель и низколетучее растворяемое вещество. Интересный с теоретической точки зрения вопрос о фазовом поведении имеет к тому же важное практическое значение. Установлено [136], что в случае, когда критическая линия бинарной системы имеет прерывный характер, то вблизи критической температуры чистого растворителя на фазовой диаграмме может появиться дополнительная область равновесия жидкость-пар. Появление такой дополнительной области позволяет в качестве растворителя уже использовать не сверх-, а субкритический флюид. Другими словами, возникает возможность значительно снизить рабочее давление экстракции, уменьшить энергозатраты и материалоемкость технологического оборудования. При этом эффективность экстракции, конечно, не снижается.

Рассмотрим последовательно основные типы фазовых диаграмм бинарных систем согласно обзору Уильямса [92]. Простейший случай (тип I) показан на рис.1.22.

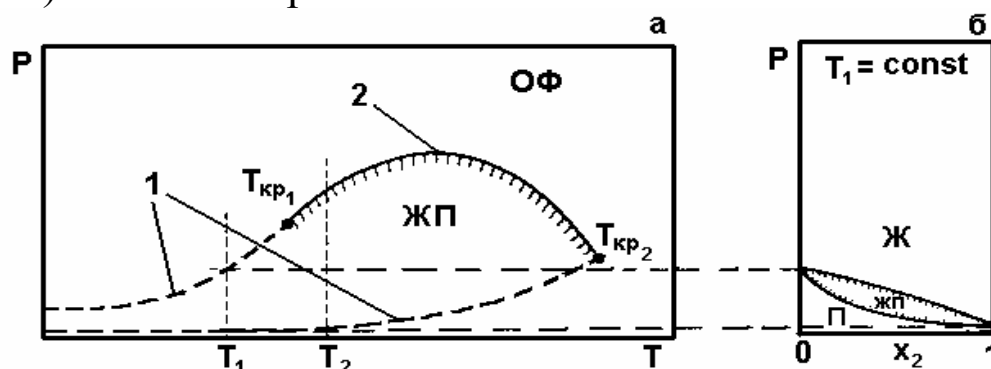


Рис. 1.22. Диаграмма давление-температура (а) и ее изотермическое сечение ( $T_1 < T_{kp1}$ ) (б) для бинарной системы типа I. 1 – кривые насыщения чистых компонентов, 2 – критическая кривая.

Летучему растворителю соответствует индекс 1, а низколетучему растворяемому веществу индекс 2. Кривые насыщения заканчиваются в критических точках чистых компонентов. Изотермическое сече-

ние  $P(x)$  при температуре  $T_1 < T_{кр1}$  имеет форму вытянутой петли (рис. 1.22б), которая заканчивается в точках  $x_2=0$  и  $x_2=1$ , соответствующих чистым компонентам. Такая петля ограничивает гетерогенную область бинарной системы. Ниже находится однофазная область газа, выше – однофазная область жидкости. Точки пересечения границ однофазных областей с горизонтальной прямой (конодой) на рис. 1.22б определяет составы сосуществующих фаз. На рис. 1.22а под критической кривой находится гетерогенная область бинарной системы, а над критической кривой – однофазная область, в которой компоненты могут смешиваться в произвольных пропорциях. Другими словами, в области параметров состояния, расположенной над критической кривой, низколетучее вещество может быть полностью растворено в сверхкритическом флюиде. Критическая кривая, показанная на рис. 1.22а, имеет характерный максимум по давлению. Такое поведение критической кривой наблюдается, как правило, для бинарных систем с сильно различающимися критическими температурами компонентов. В частном случае критическая кривая может иметь минимум по давлению. Это характерно для смесей углеводородов с полярными веществами. Большое количество примеров, которые могут быть отнесены к первому типу фазовых диаграмм, показаны в обзоре [137].

Диаграмма второго типа, также широко распространенная в практике исследований, показана на рис. 1.23

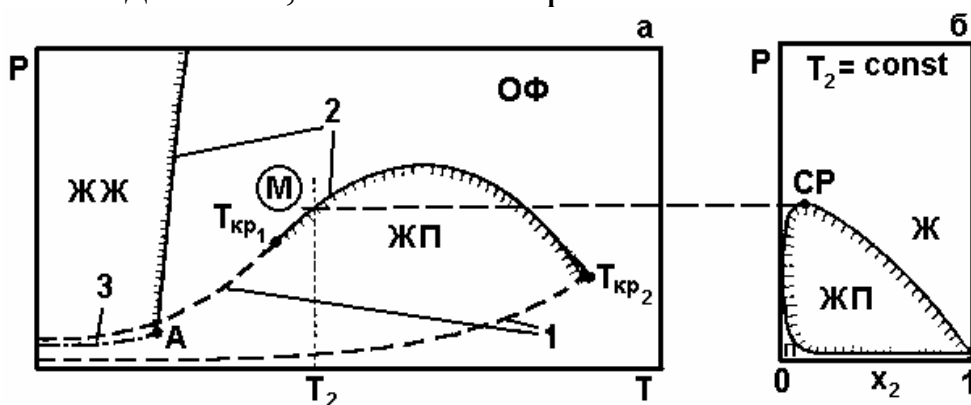


Рис. 1.23. Диаграмма давление-температура (а) и ее изотермическое сечение ( $T_2 > T_{кр1}$ ) (б) для бинарной системы типа II. 1 – кривые насыщения чистых компонентов, 2 – критическая кривая, 3 – кривая трехфазного равновесия.

При температурах, намного ниже  $T_{кр1}$ , наблюдается расслоение жидкость-жидкость. Критическая кривая жидкость-жидкость начинается в конечной критической точке А, принадлежащей кривой выс-

ших температур критических растворов (ВТКР). На рис.1.23б показана бинадаль-изотерма  $P(x)$  при температуре, немного выше  $T_{кр1}$ . В однофазной области (точка  $M$  на рис. 1.23а) компоненты по-прежнему смешиваются в произвольных пропорциях. Для осаждения растворенного во флюиде вещества необходимо бинарную смесь перевести из однофазной области в гетерогенную путем соответствующего изменения  $P$  и  $T$ .

Низкая смешиваемость компонентов бинарной системы приводит к смещению критической кривой жидкость-жидкость в область более высоких температур. В некоторых случаях такое смещение может привести к тому, что критическая кривая жидкость-жидкость будет находиться в области критических явлений жидкость-жидкость-пар. Такое фазовое поведение соответствует диаграмме типа III (рис.1.24).

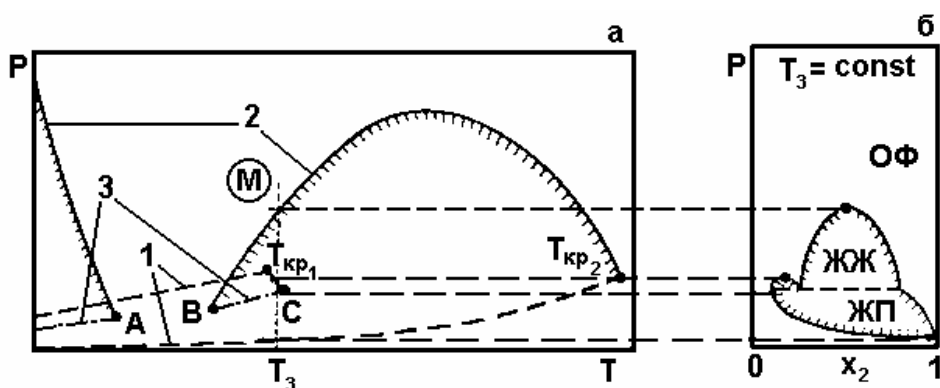


Рис. 1.24. Диаграмма давление-температура (а) и ее изотермическое сечение (б) для бинарной системы типа III. 1 – кривые насыщения чистых компонентов, 2 – критическая кривая, 3 – кривая трехфазного равновесия.

Верхняя критическая точка  $A$  является пересечением критической кривой жидкость-жидкость ВТРК и кривой трехфазного равновесия жидкость- жидкость-пар (ЖЖП). Нижняя конечная критическая точка  $B$  является пересечением критической кривой жидкость-жидкость, соответствующей низшим температурам критических растворов (НТРК) и плавно переходящей в критическую кривую жидкость-пар, а также участком  $BC$  трехфазного равновесия ЖЖП, расположенным в узком температурном интервале вблизи  $T_{кр1}$ . Выше участка  $BC$  две жидкие фазы находятся в равновесии с газовой. В точке  $C$  исчезает различие между жидкой и газовой фазами. На рис.



1.24б показано изотермическое сечение РТ-диаграммы при температуре  $T_3$ , которая отвечает условно  $T_{кр1} < T_3 < T_c$ . В этом узком температурном интервале выше линии  $BC$  находится дополнительная гетерогенная область жидкость-пар (рис. 1.24б), о которой говорилось выше в связи с возможностью субкритической экстракции.

Еще более низкая смешиваемость компонентов бинарной системы приводит к дальнейшей трансформации фазовой диаграммы (рис. 1.25). Семейство такого рода фазовых диаграмм, несомненно, можно выделить в отдельную четвертую группу.

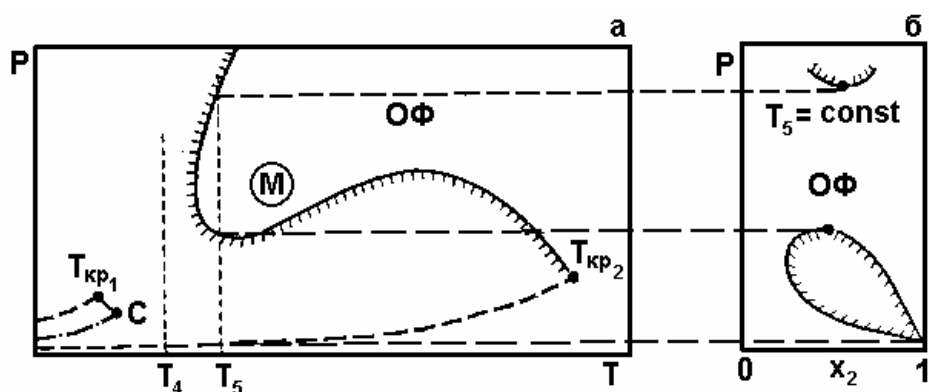


Рис. 1.25. Диаграмма давление-температура (а) и ее изотермическое сечение (б) для бинарной системы типа IV.

Критическая кривая жидкость-пар при высоких давлениях может принимать различные формы: возможно ее продолжение в область низких температур и высоких давлений, либо после температурного минимума возвращение в область высоких давлений и более высоких температур (рис. 1.23) с положительным наклоном в РТ-координатах.

В температурном интервале между  $T_{кр1}$  и  $T_c$  система вновь обнаруживает линию равновесия жидкость-жидкость (ЖЖ). При температуре  $T_5$ , удовлетворяющей условно  $T_c < T_5 < T_{кр2}$ , изотерма дважды пересекает критическую кривую жидкость-пар (рис. 1.25а). Изотерма  $P(x)$  при температуре  $T_5$  (рис. 1.25б) включает в себя две отделенных друг от друга гетерогенные области жидкость-пар.

Дальнейшее снижение взаимной смешиваемости компонентов приводит к еще большей деформации фазовой диаграммы (рис. 1.26).

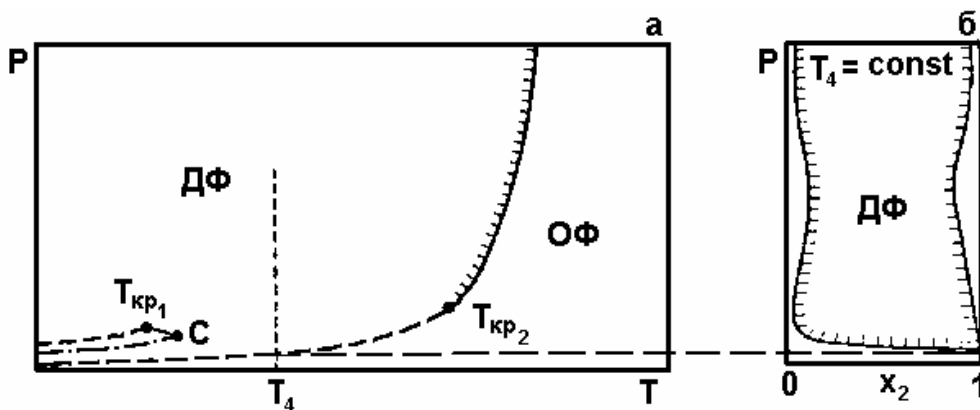


Рис. 1.26. Диаграмма давление температура (а) и ее изотермическое сечение (б) для бинарной системы типа V.

Критическая кривая жидкость-пар начинается в критической точке менее летучего компонента. Далее критическая кривая может подниматься вверх с отрицательным наклоном и становиться круче с ростом давления, не достигая при этом температурного минимума. Также критическая кривая может проходить через температурный минимум (равновесие газ-газ II рода), либо подниматься с положительным наклоном (рис.1.26а) (равновесие газ-газ I рода).

Рассмотренные выше диаграммы бинарных систем жидкость-сверхкритический флюид указывают на влияние различий в размерах, форме, структуре (полярности) молекул компонентов на фазовое поведение. Представленные диаграммы также показывают непрерывный характер взаимных переходов равновесий жидкость-газ, жидкость-жидкость и газ-газ [138]. Это объясняется [112] тем, что молекулы флюида растворителя остаются постоянными, а молекулы растворяемых веществ могут при этом изменять свою форму, размеры, структуру и полярность.

Классификация диаграмм была бы неполной без рассмотрения систем твердое-сверхкритический флюид. Если твердое вещество плавится при температуре более высокой, чем критическая температура более летучего компонента  $T_{кр1}$ , то фазовая диаграмма будет похожа на одну из тех, которые были рассмотрены выше. Выделить можно два основных типа диаграмм. Если твердое вещество обладает высокой растворимостью в жидкой фазе, то РТ-диаграмма будет иметь вид, как на рис. 1.27.

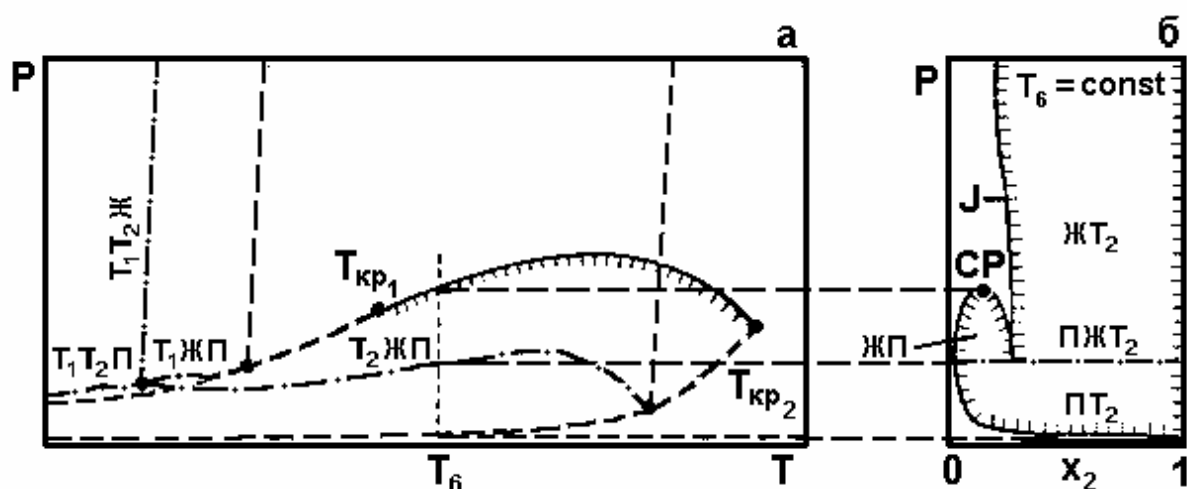


Рис. 1.27. Диаграмма давление-температура (а) и ее изотермическое сечение (б) для бинарной системы типа VI.

На рис. 1.27б показано сечение РТ-диаграммы для температуры, немного выше, чем  $T_{кр1}$ . Для области давления, выше кривой трехфазного равновесия линия  $J$  соответствует растворимости твердого вещества (2) во флюиде (1).

Следующий тип фазовой диаграммы показан на рис.1.28.

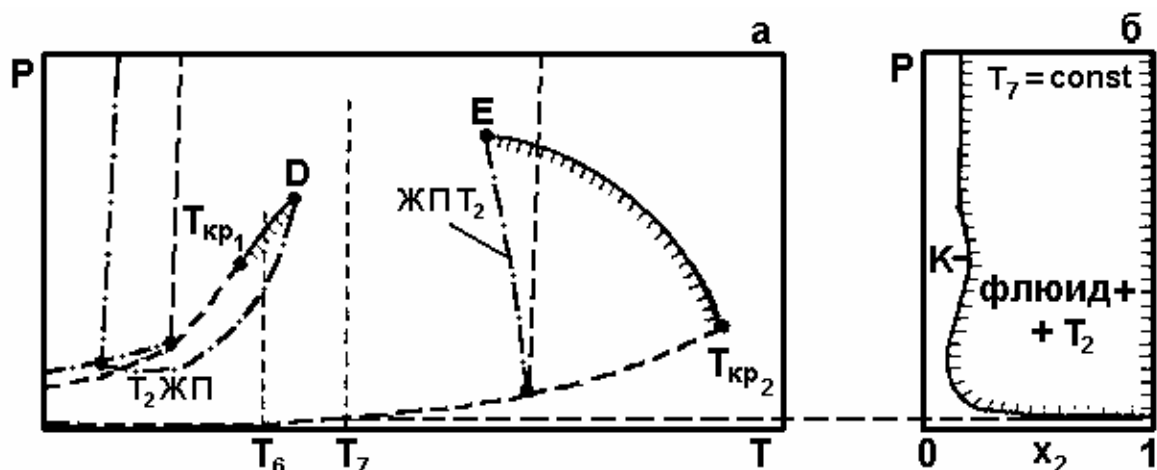


Рис. 1.28. Диаграмма давление-температура (а) и ее изотермическое сечение (б) бинарной системы типа VII.

Линии трехфазного равновесия Т-Ж-Г поднимается в область высоких давлений настолько, что пересекает дважды критическую линию жидкость-пар в точках  $D$  и  $E$ . Результат, аналогичный третьему

типу фазовой диаграммы (рис. 1.24), когда компоненты различаются настолько, что практически не смешиваются в жидкой фазе. Такое поведение указывает на невозможность затвердевания менее летучего компонента. В этом случае отсутствует плавное соединение обоих участков критической линии жидкость-пар при их экстраполяции. Бинодаль-изотерма (сечение  $P(x)$ ) для температуры  $T_6$  ( $T_{кр1} < T_6 < T_D$ ) сохраняет свой вид (рис. 1.27б). Бинодаль-изотерма для температуры  $T_7$  ( $T_D < T_7 < T_E$ ) показана на рис. 1.28б, где линия  $K$  соответствует растворимости твердого вещества (2) во флюиде (1).

Для бинарных систем, фазовое поведение которых изучено экспериментально в широком диапазоне температур и давлений, в таблице 1.6. приведена классификация [92].

В заключение отметим, что расслоение фаз возможно всегда при изотермическом снижении давления, за исключением типа V. Расслоение фаз путем изобарного повышения температуры возможно лишь в некоторых областях диаграммы тип (I-IV) и с большей вероятностью в случае поведения VI, VII.

Думается, что классификация фазовых поведений бинарных систем еще не завершена. Для решения этой важной с теоретической и практической точек зрения задачи необходимо выполнение обширной программы экспериментальных исследований, в том числе для систем с количеством компонент больше двух. В частности, широкий перечень экспериментальных работ по изучению фазового поведения в многокомпонентных системах, содержащих сверхкритические флюиды, приведен в обзорной статье [139].

### **1.7.1. Расчет критических параметров многокомпонентных систем**

В настоящее время имеется много работ, в которых предлагаются различные алгоритмы расчета критических параметров многокомпонентных систем [140 |144]. Рассмотрим подход, реализованный в ра

Таблица 1.6.

## Классификация бинарных систем [92] с различным фазовым поведением

Летучий компонент	Растворяемые жидкости				Растворяемые твердые вещества	
	Тип I,II	Тип III	Тип IV	Тип V	Тип VI	Тип VII
1	2	3	4	5	6	7
диоксид углерода	н-алканы C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> , циклогексан, бензол, хлорбензол, спирты C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> , уксусная кислота	нитробензол, 2 – нитрофенол, 1,4- дихлорбензол	н-алканы C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub> , декалин, тетралин	вода	дифениламин	
метан	н-алканы C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> , изоалканы C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> , диоксид углерода	н-гексан, изоалканы C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub> , 1- гексен	метилциклорентан	алкан C <sub>30</sub> (сквалан), аммиак	н-алканы C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub> , толуол, нафталин	
этан	н-алканы C <sub>3</sub> -C <sub>18</sub> , изоалканы C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> , циклогексан, бензол, ацетон	н-алканы C <sub>19</sub> -C <sub>20</sub> , изоалканы C <sub>30</sub> -C <sub>37</sub> , 1,3,5- трихлорбензол, спирты C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	метанол	нитрометан, диметилформадид, вода	1,4- дихлорбензол алкан C <sub>28</sub> , нафталин	
этилен	н-гептан, циклогексан, бензол	1,4- дихлорбензол	нитрометан		н-алканы C <sub>28</sub> -C <sub>36</sub> , нафталин, антрацен	
пропан	н-алканы C <sub>4</sub> -C <sub>37</sub> , сквалан, бензол	полиизобутен				
н-гептан				вода		
1	2	3	4	5	6	7

циклогексан		полистирол		вода		
бензол	толуол, спирты C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	полиизобутен	вода			
толуол			вода			
о-ксилол			вода			
1,3,5- триметил-бензол			вода			
вода	декалин, тетралин, нафталин, дифенил				хлорид натрия, соли борной кислоты	оксид кремния
аммиак	н-бутан, изооктан, этилен, пропилен, циклогексан, бензол, о-ксилол, декалин, вода					

боте [144] и позволяющий использовать кубическое уравнение состояния Соава для прогнозирования критических параметров систем с произвольным количеством компонент.

Термодинамические условия существования критической точки в многокомпонентной системе могут быть сформулированы следующим образом. Рассмотрим возможную потерю стабильности гомогенной фазой. Данная фаза, находящаяся при условиях  $T_0, V_0, n_{10}, n_{20}, \dots, n_{N0}$  будет стабильной, если для каждой изотермической вариации новое состояние  $T_0, V, n_1, n_2, \dots, n_N$  будет удовлетворять следующему неравенству

$$[F - F_0 + P_0(V - V_0) - \sum_{i=1}^N \alpha_{i0}(n_i - n_{i0})]_{r_0} > 0, \quad (1.182)$$

где  $F$  - свободная энергия Гельмгольца,  $P$  - давление,  $V$  - объем,  $\alpha$  - химический потенциал,  $n_i$  - число молей  $i$ -го компонента. Индекс 0 отвечает начальному состоянию. Отсутствие индекса 0 означает произвольное измененное состояние системы.

Второе условие должно удовлетворять неизотермической вариации

$$[F - F_0 + S_0(T - T_0)]_{V_0, n_{j0}} > 0. \quad (1.183)$$

Второе условие удовлетворяется, поскольку изохорная теплоемкость является положительной. Если произвольное изменение гомогенной фазы приводит к невыполнению неравенств (1.182) и (1.183), то происходит уменьшение внутренней энергии смеси и ее разделение на две, либо большее количество фаз.

Вариации типа

$$\begin{aligned} \Delta V &= kV_0, \\ \Delta n &= kn_{i0}, \quad i = 1, 2, \dots, N \end{aligned} \quad (1.184)$$

не приводят к изменениям мольных долей и плотности, а следовательно, давления и химических потенциалов. Поэтому принимаем  $\Delta V = 0$ , что упрощает уравнение (1.182)

$$[F - F_0 - \sum_{i=1}^N (\infty_{i0} \Delta n_i)]_{T_0, V_0} > 0 . \quad (1.185)$$

В окрестности точки свободная энергия Гельмгольца может быть разложена в ряд Тейлора

$$\begin{aligned} [F - F_0 - \sum_{i=1}^N (\infty_{i0} \Delta n_i)]_{T_0, V_0} = & \frac{1}{2!} \sum_j \sum_i (\partial^2 F / \partial n_j \partial n_i) \Delta n_i \Delta n_j + \\ & \frac{1}{3!} \sum_k \sum_j \sum_i (\partial^3 F / \partial n_k \partial n_j \partial n_i) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \dots . \end{aligned} \quad (1.186)$$

Условием стабильности в рассматриваемой точке является положительность этой величины при произвольных изменениях  $\Delta n$ . Стабильность сохраняется, если квадратичная форма в уравнении (1.186) является положительно определенной. В предельной точке стабильности  $(T_0, V_0, n_{10}, n_{20}, \dots, n_{N0})$  квадратичная форма является положительно полуопределенной. Отсюда следует, что стабильность в этом случае определяется свойствами кубической формы и членами разложения более высоких порядков.

Необходимым условием достижения предела стабильности в рассматриваемой точке является то, что матрица  $Q$  с элементами

$$q_{ij} = (\partial^2 F / \partial n_j \partial n_i) \quad (1.187)$$

имеет детерминант, равный нулю

$$Q = \text{Det}(Q) = 0 . \quad (1.188)$$

Либо эквивалентно, может быть введен вектор  $\Delta \bar{n} = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_N)^T$ , удовлетворяющий следующему условию

$$Q \cdot \Delta \bar{n} = 0 . \quad (1.189)$$



Определение критической точки как предельного стабильного состояния требует положительной полуопределенности квадратичной формы, откуда можно найти вектор  $\Delta \bar{n}$ , удовлетворяющий уравнению (1.189). Подстановка этого вектора в уравнение (1.186) сохраняет первый член разложения и приводит к исчезновению кубического члена

$$C = \sum_k \sum_j \sum_i (\partial^3 F / \partial n_k \partial n_j \partial n_i) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 . \quad (1.190)$$

Совместное решение уравнений (1.188)-(1.190) определяет критическую точку многокомпонентного раствора. При этом условие  $\Delta V = 0$  приводит к симметризации квадратичной и кубической форм. Эквивалентный результат можно получить принимая  $\Delta n_k = 0$ , где  $k$  - это индекс любого из компонентов раствора. Но в этом случае квадратичная и кубическая формы будут содержать производные по давлению и их симметричность будет утрачена.

Используя описанный выше алгоритм и уравнение состояния Соава, нами были проведены расчеты [66] критических кривых бинарных систем диоксида углерода с загрязнителями сырого глицерина. Был установлен непрерывный характер критических линий рассмотренных бинарных систем, что указывало на необходимость проведения сверхкритической флюидной экстракции. Этот вывод был подтвержден авторами экспериментально [66]. Так обработка сырого глицерина по статической схеме одной порцией сверхкритического диоксида углерода при температуре 35 °С, давлении 10 МПа и соотношении масс исходной смеси и экстрагента равном 1:92 позволила повысить концентрацию глицерина в рафинате с 84 до 88,2 %.

## Глава II

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Существующие в настоящее время экспериментальные методы исследования могут быть классифицированы двумя путями [29]. Первый относится к способу получения насыщенного раствора: статический (реализуется в замкнутой ячейке постоянного, либо переменного объема); динамический (реализуется в проточной системе); циркуляционный (предполагает многократное прокачивание одной порции газообразного растворителя, либо растворяемой жидкости). Второй путь классифицирует способы анализа состава растворов: весовой, спектроскопический, хроматографический, смешанный. Способы анализа перечислены в порядке их распространенности.

Существует некоторое соответствие между двумя классификациям. Так для получения необходимого количества материала для прецизионного взвешивания обычно используется проточная система. Проточная система также может быть использована для дальнейших хроматографических и смешанных методов анализа составов. Статическая схема упрощает визуализацию картины фазового равновесия в системе жидкость-сверхкритический флюид. Поэтому, такая схема обычно используется в сочетании со спектроскопическим методом анализа составов.

Более подробная классификация современных методов исследования приведена в работе [139]. Каждый из перечисленных методов исследования имеет свои достоинства и недостатки. Целесообразность сочетания тех или иных методов насыщения раствора и анализа составов определяется объектом исследования, диапазоном концентраций.

## 2.1. СТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД

### 2.1.1. Насыщение раствора

В статическом методе жидкость и флюид соприкасаются друг с другом в герметичной ячейке постоянного, либо переменного объема. Обычно в опытах используется незначительное количество газообразного растворителя и растворенного вещества. Для достижения равновесия в ячейке при заданных давлении и температуре опыта и получения насыщенного раствора необходимо проводить интенсивное перемешивание обеих фаз [32, 145]. Перемешивание производят различными способами: механической, либо электромагнитной мешалкой; качанием автоклава и т.д. Использование механической мешалки затруднительно при высоких давлениях, поскольку возможны утечки через сальник. Кроме того, попадание смазки сальника внутрь объема ячейки может привести к загрязнению изучаемого объекта. Электромагнитные мешалки выполняются по типу сердечника электромагнитной катушки. Сердечник соединяется со штоком, на котором на некотором расстоянии друг от друга внутри ячейки располагаются лопасти. При пропускании тока через катушку сердечник втягивается в нее. При выключении тока мешалка под действием собственного веса падает на дно ячейки. Такое перемешивание требует длительного времени. Интенсивность перемешивания в этом случае определяется частотой падения мешалки, формой и расположением лопастей. Недостатком является то, что для такого способа перемешивания требуются источники постоянного тока большой мощности и специальные устройства для включения и выключения соленоидов.

На рис.2.1. показана схема статической экспериментальной установки.

Экспериментальная установка для измерения взаимной растворимости жидкостей и сжатых газов состоит из системы создания и измерения давления, системы измерения и регулирования температуры, сосуда равновесия, системы измерения и регулирования температуры, сосуда равновесия, узла качания и аналитической части.

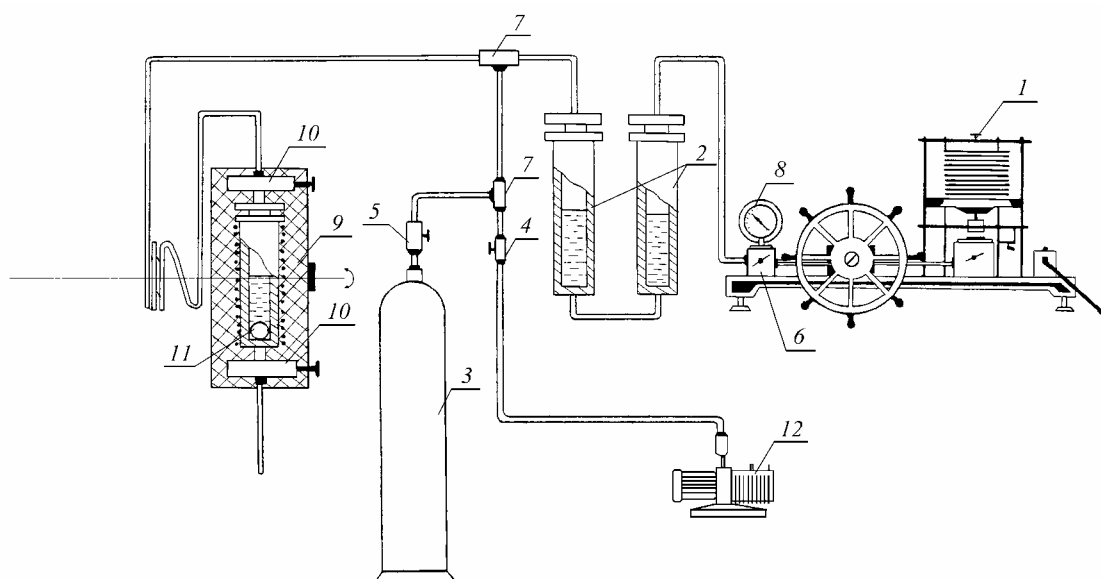


Рис.2.1. Схема статической экспериментальной установки [133, 134, 146].

Схема создания и измерения давления состоит из грузопоршневого манометра МП-2500 (1), ртутных разделителей высокого давления (2), баллона с исследуемым газом (3), вентилей высокого давления (4, 5, 6 и 10), пружинного манометра (8) и соединительных трубопроводов. Для получения необходимого давления используется масляный пресс и мультипликатор манометра МП-2500. Ртутные разделители (2) представляют собой два сообщающихся сосуда высокого давления, наполовину объема заполненные ртутью. Пространство над ртутью в правом колене сообщающихся сосудов заполнено касторовым маслом и соединено с грузопоршневым манометром.

Создание давления в системе производится следующим образом. После вакуумирования установки вакуумным насосом (12) до давления  $10^{-2}$  мм рт.ст. газ из баллона (3) подается в полость левого ртутного разделителя (2) до достижения ртутью минимального уровня. Затем вентилем (5) баллон с газом отсекается от системы. Сжатие газа обеспечивается масляным прессом грузопоршневого манометра с помощью ртутных разделителей. После закрытия верхнего вентиля (10) запускается новая порция газа в систему и все повторяется до достижения необходимого давления в сосуде равновесия (9). Измерение давления производится грузопоршневым манометром МП-2500 класса точности 0,02.

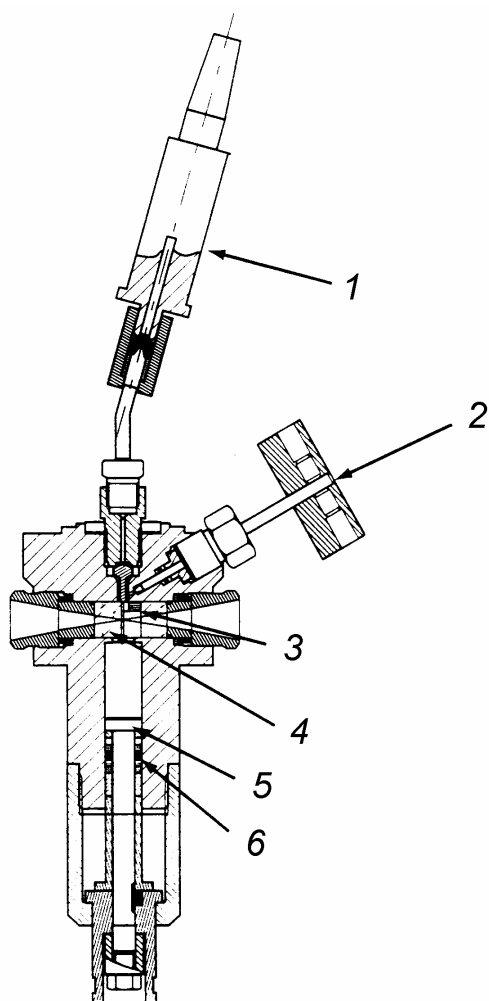
Для достижения необходимой температуры в сосуде равновесия используются три нихромовых нагревателя. Регулирование напряжения в цепи нагревателей обеспечивается с помощью лабораторных автотрансформаторов типа РНО-250-2М. Измерение температуры проводится хромель-алюмелевой термопарой, предварительно откалиброванной по потенциальной схеме с использованием образцового платинового термометра сопротивления ПТС-10.

Корпус сосуда равновесия изготовлен из нержавеющей стали и представляет собой цилиндр с рабочим внутренним объемом 96 см<sup>3</sup>. Для уплотнения верхней части корпуса сосуда равновесия использовано линзовое уплотнение. К верхней части крышки крепится вентиль высокого давления (10), который необходим для отсечения сосуда равновесия от узлов установки во время перемешивания и установления равновесия. К нижней части корпуса также крепится вентиль высокого давления (10), который необходим для отбора пробы из жидкой фазы на анализ. Сосуд равновесия вместе с вентилями высокого давления (10) покрыт тепловой изоляцией (9) и вставлен в кожух. При статическом методе измерения растворимости жидкостей в сжатых газах необходимо обеспечивать интенсивное перемешивание обеих фаз. В настоящей установке перемешивание осуществляется качанием сосуда равновесия. В этом случае можно добиться преимуществ статического и динамического методов, так как при качании сосуда значительно увеличивается поверхность контакта между газом и жидкостью. Кроме того, газ барботируется через слой жидкости. Для интенсификации перемешивания в сосуд равновесия помещается шарик с отверстиями (11). При качании сосуд равновесия совершает движение вокруг своей горизонтальной оси на угол 160°. За 1 минуту сосуд совершает 2 качания. Время перемешивания, необходимое для полного насыщения сосуществующих фаз, определяется двумя контрольными опытами: с помощью отбора проб на анализ и по изменению давления в сосуде равновесия. В первом случае при температуре и давлении опыта определяется содержание газа в жидкости через каждые 15 минут до полного прекращения увеличения содержания газа в пробе жидкости. Во втором случае через каждые 15 минут перемешивание останавливалось и производилось измерение давления в сосуде равновесия. На начальном этапе насыщения жидкости давление уменьшалось. Для поддержания постоянного

давления производилось нагнетание новых порций газа из ртутных разделителей. Таким образом, время, необходимое для достижения насыщения жидкости растворимым газом принимало одинаковое значение для обоих методов контроля растворимости. Поэтому, в дальнейшем о наступлении насыщения жидкости газом судили по изменению давления в сосуде равновесия. После перемешивания сосуда равновесия закрепляется в вертикальном положении для отстоя в течение 1- 1,5 часа и отбора пробы на анализ через капиллярную трубку.

Статический метод насыщения раствора позволяет визуализировать исследуемый процесс. Широкое распространение получил так называемый метод точки росы. Изменяя температуру и давление в системе с заданным составом, можно наблюдать появление, либо исчезновение одной из сосуществующих фаз. Например, двигаясь из газовой фазы известного состава путем понижения давления (достигается перемещением поршня в ячейке) вдоль изотермы, можно определить момент выделения первой капли жидкости, то есть точку росы. Обратное повышение давления приведет в некоторый момент, конечно, к исчезновению жидкой фазы. Опыты проводят при различных концентрациях растворимого вещества, что значительно увеличивает трудоемкость метода. Однако при этом устраняется необходимость отбора проб газовой фазы на анализ, что полностью исключает нарушение условий равновесия в ячейке. Погрешность метода точки росы сильно возрастает, если растворимость вещества во флюидной фазе принимает очень низкие значения.

Одним из наиболее чувствительных и производительных является спектроскопический метод. На рис.2.2. показана оптическая ячейка высокого давления с переменным объемом [124, 147] позволяющая проводить исследования в системах жидкость-сверхкритический флюид в диапазоне давлений до 200 МПа и интервале температур до 473 К.



Для пропускания падающего на исследуемый объект излучения ячейка снабжена сапфировыми оптическими окнами. Предусмотрена возможность изменения оптической длины пути луча от 1 до 16 мм за счет использования различного количества оконных прокладок.

Рис.2.2. Оптическая ячейка высокого давления с переменным объемом [124], 1- датчик давления, 2- вентиль, 3- оптическая прокладка, 4- сапфировые окна, 5- поршень, 6- сальник.

Для области низких давлений требуется увеличивать оптическую длину пути луча, чтобы зафиксировать спектр как в жидкой, так и в газовой фазе. Изменение давления в системе обеспечивается изменением внутреннего объема ячейки путем перемещения поршня. Внутренний объем варьируется от 2,4 до 9,3 см<sup>3</sup>. Натяг поршня обеспечивается семью уплотнительными кольцами, выполненными из различных материалов. Перемещение поршня обеспечивается электрическим двигателем. Измеряемый объем показывается цифровым прибором, соединенным с оптическим датчиком. Тензодатчик обеспечивает измерение давления с погрешностью  $\pm 0,2$  %. Поддержание температуры опыта обеспечивается термостатирующей печью, в которой размещается ячейка. Измерение температуры осуществляется с погрешностью  $\pm 0,1$  К.

Перемешивание сосуществующих фаз обеспечивается качанием ячейки на угол 180°. Качание ячейки также позволяет поочередно определять состав обеих сосуществующих фаз.

## 2.1.2. Анализ состава насыщенного раствора

### 2.1.2.1. Весовой метод

В случае применения весового метода решающую роль в получении корректного состава раствора играет способ отбора пробы. Пробу необходимо отбирать так, чтобы при этом не нарушалось равновесие как в пробе, так и в оставшейся системе. В экспериментальной установке, схема которой показана на рис.2.1, осуществляется непосредственный выпуск пробы из термостатируемой ячейки. Постоянство давления в ячейке обеспечивается подачей газа из ртутных разделителей. Отобранная на анализ проба попадает в аналитическую часть установки, которая состоит из двух последовательно соединенных съемных ампул, калиброванной колбы и дифференциального манометра. Выпавшее при дросселировании растворенное вещество собирается в предварительно взвешенных ампулах. Отделенный газообразный растворитель попадает в калиброванные колбы, где определяется его объем, который затем приводится к нормальным условиям (293,15 К и 101325 Па). Объем газа в опытах обычно колеблется в пределах от 200 до 3000 см<sup>3</sup> и определяется с точностью до 1 см<sup>3</sup>. Выпавшее растворенное вещество взвешивается на аналитических весах АДВ-200М с точностью 10<sup>-7</sup> кг. Суммарная относительная погрешность опытных данных, полученных на этой установке, составляет 2-3%.

Более широко весовой метод применяется в динамическом методе, поскольку в этом случае количество растворяемого вещества и газообразного растворителя, отбираемых на анализ, не ограничивается рабочим объемом ячейки. Это позволяет снизить погрешность в определении равновесного состава насыщенного раствора. В проточных схемах улавливание выпадающего при дросселировании растворяемого вещества происходит в специальных ловушках. Прецизионное взвешивание ловушки до и после проведения опыта позволяет точно определить количество растворенного во флюиде вещества. Количество газообразного растворителя прошедшего через ячейку, определяется газовым расходомером, который устанавливается после ловушки. В случае применения весового метода для измерения растворимости твердых веществ взвешивается до и после опытов либо экстракционная ячейка целиком, либо расположенные внутри нее



секции. Поскольку растворы твердых веществ во флюидной фазе являются еще более разбавленными, то для проведения опыта требуется намного большее количество сжатого газообразного растворителя.

Обычно суммарная погрешность экспериментальных данных по растворимости, определяемой весовым методом, находится в пределах 3 |5%. При низких давлениях, когда абсолютное значение растворимости сильно снижается, погрешность измерений может достигать 100 и более процентов.

### 2.1.2.2. Спектроскопический метод.

Для разбавленных растворов поглощающего вещества в непоглощающем растворителе справедлив закон Бугера-Ламберта-Бера, который устанавливает соотношение между поглощением монохроматического излучения веществом и его концентрацией в гомогенной среде заданной толщины

$$\ln \frac{I_o(\nu)}{I(\nu)} = c \alpha(\nu) l, \quad (2.1)$$

где  $I_o$  - интенсивность падающего, а  $I$  - интенсивность прошедшего через образец излучения;  $\nu$  - частота излучения;  $c$  - концентрация растворенного вещества;  $\alpha(\nu)$  - коэффициент поглощения;  $l$  - толщина образца.

В разбавленных растворах коэффициент поглощения зависит от свойств растворенного вещества и частоты падающего излучения. При больших концентрациях уравнение (2.1) не выполняется, так как из-за влияния взаимодействия между близко расположенными молекулами поглощающего вещества величина  $\alpha(\nu)$  начинает зависеть от

концентрации раствора. Величину  $\ln \left( \frac{I_o(\nu)}{I(\nu)} \right)$  принято называть оптической плотностью  $A$  [148]. Таким образом, оптическая плотность в разбавленных растворах согласно уравнению (2.1) является линейной функцией концентрации растворенного вещества. С ростом концентрации увеличение оптической плотности замедляется и линейный характер зависимости нарушается.

В работе [148] проведен подробный анализ других причин отклонений от закона Бугера-Ламберта-Бера, которые могут возникнуть при проведении спектроскопических измерений. Это совместное действие ширины щели и аппаратной функции спектрометра, которое заключается в том, что на приемник попадает не монохроматическое излучение, а скорее некоторый интервал длин волн. Обычно для снижения уровня шума щели раскрывают, что ведет к дополнительному расширению интервала длин волн. Кроме этого, к систематическим погрешностям ведут потери на отражение и рассеяние излучения в образце, эффекты отражения луча и ошибки в установке нулевой линии спектрометра. Систематические ошибки возникают также, если поглощающие частицы не сохраняют свою идентичность в гомогенном растворе. Этот эффект обычно включает межмолекулярную ассоциацию, особенно водородную связь и мицеллообразование.

В общем случае в многокомпонентном растворе имеется некоторое перекрывание полос поглощения компонентов. Однако очень редко это перекрывание распространяется на весь диапазон длин волн. Для проведения расчетов целесообразно выбирать полосы с минимальным перекрыванием. В случае перекрывающихся полос, когда ассоциация в растворе отсутствует и выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность при длине волны  $\lambda$  является суммой оптических плотностей поглощения каждого из  $i$ -х компонентов при данной длине волны

$$A_{\lambda} = c_1 \alpha_1 l + c_2 \alpha_2 l + \dots + c_n \alpha_n l, \quad (2.2)$$

где  $n$  - количество компонентов в растворе. Уравнение (2.2) надо записать для такого количества длин волн, которое бы соответствовало количеству компонентов

$$\begin{aligned} A_1 &= c_1 \alpha_{11} l + c_2 \alpha_{21} l + \dots + c_n \alpha_{n1} l, \\ A_2 &= c_1 \alpha_{12} l + c_2 \alpha_{22} l + \dots + c_n \alpha_{n2} l, \quad \cdot \cdot \cdot \\ A_n &= c_1 \alpha_{1n} l + c_2 \alpha_{2n} l + \dots + c_n \alpha_{nn} l. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Если для расчета выбрать сильные полосы с пренебрежимо малым перекрыванием, то диагональные элементы матрицы (2.3) имеют

некоторую неопределенность, так как эти частоты обычно не попадают в максимум поглощения. Если один, либо несколько недиагональных членов лежат на крыле резкой полосы, то коэффициенты поглощения становятся очень чувствительными к ошибкам в измерении частот. Для бинарного раствора из уравнений (2.3) можно получить выражения для концентраций компонентов в явном виде

$$c_1 = \frac{A_1 \alpha_{22} - A_2 \alpha_{21}}{(\alpha_{22} \alpha_{11} - \alpha_{21} \alpha_{12}) l} , \quad (2.4)$$

$$c_2 = \frac{A_2 \alpha_{11} - A_1 \alpha_{21}}{(\alpha_{22} \alpha_{11} - \alpha_{21} \alpha_{12}) l} . \quad (2.5)$$

Для растворов с числом компонентов  $i \geq 3$  необходимо решать матрицу, обратную (2.3).

$$\begin{aligned} c_1 &= k_{11} A_1 + k_{12} A_2 + \dots + k_{1n} A_n , \\ c_2 &= k_{21} A_1 + k_{22} A_2 + \dots + k_{2n} A_n , \\ &\dots \\ c_n &= k_{n1} A_1 + k_{n2} A_2 + \dots + k_{nn} A_n . \end{aligned} \quad (2.6)$$

В случае  $i \geq 3$  уравнение легче решать для коэффициентов  $k_{ii}$  в численном виде, чем в неявной форме [148].

Уравнение (2.3) также можно решить приближенно. Если недиагональные члены малы (малое перекрытие) то решения сходятся быстро. В качестве первого приближения предполагается, что перекрытие мало, то есть коэффициенты  $\alpha_{12}, \alpha_{21}, \alpha_{32}, \dots, \alpha_{nN}$  равны нулю, где  $n \neq N$ ), и определяются концентрации  $c_1, c_2, \dots, c_n$ .

Начальные значения  $c_i$  вновь подставляются в уравнения (2.3), откуда получают новые значения  $c_i$ . Итерация продолжается до достижения заданной точности.

Уравнение (2.2), выражающее правило аддитивности поглощения падающего излучения компонентами раствора, сохраняется, как правило, даже в более широком диапазоне концентраций, когда уже закон Бугера-Ламберта-Бера не выполняется. В этом случае интервал концентраций разбивается на участки, в пределах которых можно

допустить приближенное выполнение уравнения (2.1). Такой подход позволяет использовать для количественного определения состава раствора все приведенные выше соотношения. Для более широких интервалов концентраций вводятся члены, учитывающие взаимодействие молекул растворенного вещества.

Наиболее удобным является проведение спектроскопических исследований растворимости веществ в сверхкритических флюидах в инфракрасной части спектра. Это обусловлено тем, что различные молекулы, содержащие одну и ту же связь или одну и ту же группу атомов, будут давать в инфракрасном (ИК) спектре полосы поглощения в области одной и той же характеристической частоты [149]. Характеристические частоты дают возможность установить по спектру поглощения наличие определенных групп атомов в молекуле и тем самым позволяют судить о строении молекул, качественном составе вещества, либо раствора. С помощью ИК- спектров было установлено строение многих олефинов, ароматических соединений, карбонильных соединений, аминокислот и других групп веществ.

Многие трудности количественной ИК-спектрометрии успешно преодолеваются с помощью метода базовой линии [149]. Базовая линия проводится в основании полосы поглощения (изображена пунктирами на рис. 2.3).

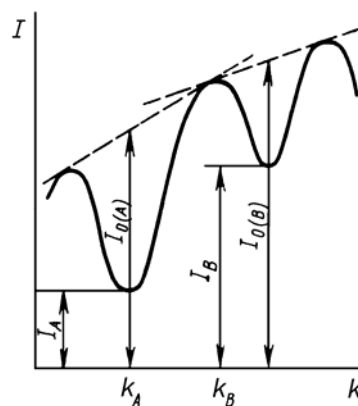


Рис. 2.3. Метод базовой линии.

Здесь  $k=2\pi/\lambda$  - это волновое число, где  $\lambda$  - длина волны падающего излучения. По полученным при фиксированной температуре данным вычерчивают градуировочный график, на котором откладываются зависимость интегральной интенсивности излучения от концентрации раствора для различных интервалов частот. В области

разбавленных растворов такие зависимости могут быть описаны уравнениями прямых линий.

В качестве примера рассмотрим методику обработки первичных опытных ИК-спектрограмм, реализованную в работе [147] для исследования фазовых равновесий жидкость-пар в бинарной системе метан ( $\text{CH}_4$ ) - 1-метилнафталин ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$ ). На рис. 2.4 показаны типовые спектры чистых компонентов и их смесей.

Для дальнейшей обработки выбираются несколько интервалов частот различной ширины. Эти интервалы распределены по всему спектру и охватывают все наиболее характерные участки, необходимые для корректного количественного анализа. Для каждого частотного интервала спектра может быть записано уравнение (2.1) в следующем виде

$$cl \int_D \alpha(\nu) d\nu = \int_D \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu. \quad (2.7)$$

Частотный интервал  $D$  выбирается таким образом, чтобы интеграл в левой части уравнения (2.7) не зависел от температуры и давления. Тогда концентрация раствора полностью определяется интегральной интенсивностью излучения, записанной в правой части уравнения (2.7). Базовая линия в работе [147] аппроксимировалась уравнением второго порядка  $\beta\nu^2 + \gamma\nu + \delta$ , где  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  - это неизвестные параметры этой кривой.

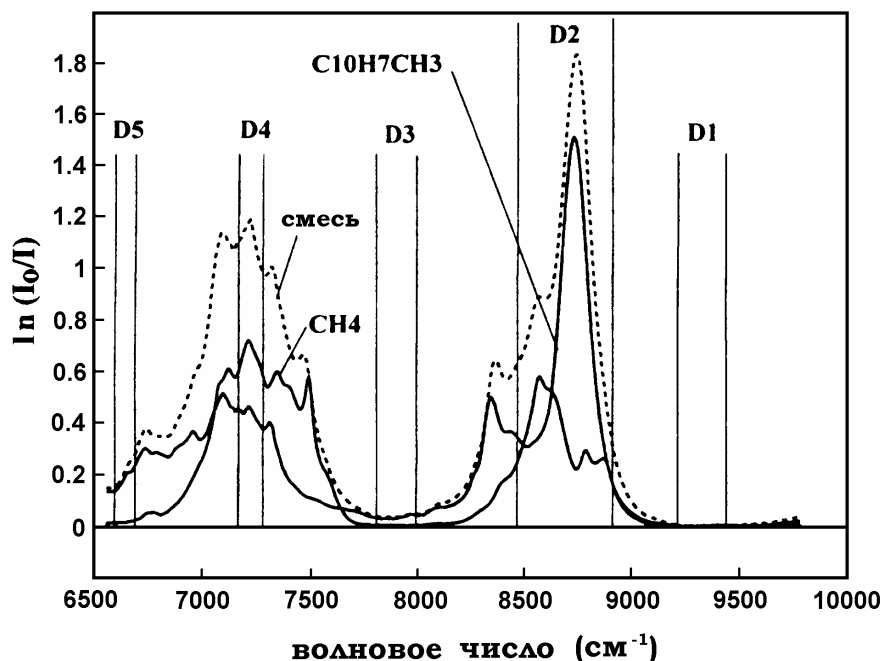


Рис. 2.4. Типовые спектры метана, метилнафталина и их смеси [147].

Неизвестными также являются концентрации растворяемого вещества (1-метилнафталина) и растворителя (метана). Таким образом, для нахождения пяти неизвестных необходимо решить систему из пяти уравнений, каждое из которых записывается для некоторого интервала частот

$$A_I^p c_p + A_I^{p\phi} c_{p\phi} + \beta \int_{D_i} \nu^2 d\nu + \gamma \int_{D_i} \nu d\nu + \delta \int_{D_i} d\nu = \int_{D_i} \left[ \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right]_{см} d\nu, \\ \dots \\ A_5^p c_p + A_5^{p\phi} c_{p\phi} + \beta \int_{D_5} \nu^2 d\nu + \gamma \int_{D_5} \nu d\nu + \delta \int_{D_5} d\nu = \int_{D_5} \left[ \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right]_{см} d\nu, \quad (2.8)$$

где индекс «*p*» относится к растворителю, «*pφ*» - к растворяющему веществу, «*см*» - к смеси. Здесь  $A_i^p$  и  $A_i^{p\phi}$  - это интегральные коэффициенты абсорбции соответственно растворителя и растворяемого

вещества. Величины  $A_i^p$  и  $A_i^{p\theta}$  определяются с использованием градуировочных спектров для чистых компонентов и уравнения (2.7)

$$A_i^{p,p\theta} = \int_{D_i} \alpha(\nu) d\nu = \frac{l}{lc_{p,p\theta}} \int_{D_i} \left[ \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right]_{p,p\theta} d\nu. \quad (2.9)$$

Концентрации  $c_{p,p\theta}$  соответствуют экспериментальным значениям по температуре и давлению. Параметры базовой линии  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  определяются решением системы уравнений (2.8). При этом автоматически учитываются существующие корреляции между вкладами разнородных молекул во все пять частотных интервала спектра. Особенностью метода является то, что для градуировочных спектров не нужно точное определение базовой линии. Базовая линия в этом случае может быть представлена произвольной квадратичной формой с параметрами  $e$ ,  $f$  и  $g$ . Это приводит к переопределению интегральных коэффициентов абсорбции

$$A_i^{p,p\theta} = A_i^{p,p\theta} + \frac{l}{lc_{p,p\theta}} \int_{D_i} (e\nu^2 + f\nu + g) d\nu. \quad (2.10)$$

Подстановка новых значений интегральных коэффициентов абсорбции в систему уравнений (2.8) не изменяет значений концентраций  $c_{p,p\theta}$ . Это является следствием мультилинейных свойств детерминантов, который устанавливают строгое равенство между детерминантом системы уравнений (2.8) и детерминантом, получаемым после переопределения значений  $A_i^{p,p\theta}$  согласно уравнению (2.10) и их подстановки в систему (2.8). Подстановка новых значений  $A_i^{p,p\theta}$  в систему уравнений (2.8) приводит к тому, что параметры  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  теряют физический смысл. Другими словами, базовая линия спектра всей смеси не может быть определена, если неизвестны базовые линии градуировочных спектров.

Выбор частотных интервалов  $D_1, \dots, D_5$  производится таким образом, чтобы выполнялось линейное соотношение между интегральными интенсивностями и концентрациями молекул. Так на рис. 2.5 показаны градуировочные графики интегральной интенсивности излучения от концентрации для метана в частотных интервалах  $D_2$  и  $D_4$  на двух изотермах.

Все градуировочные зависимости достаточно хорошо описываются уравнениями прямой линии. Экстраполяция этих прямых в точку с нулевой концентрацией показывает, что они не сходятся в начале координат. Некоторое отклонение объясняется систематической погрешностью в определении базовых линий каждого из этих спектров.

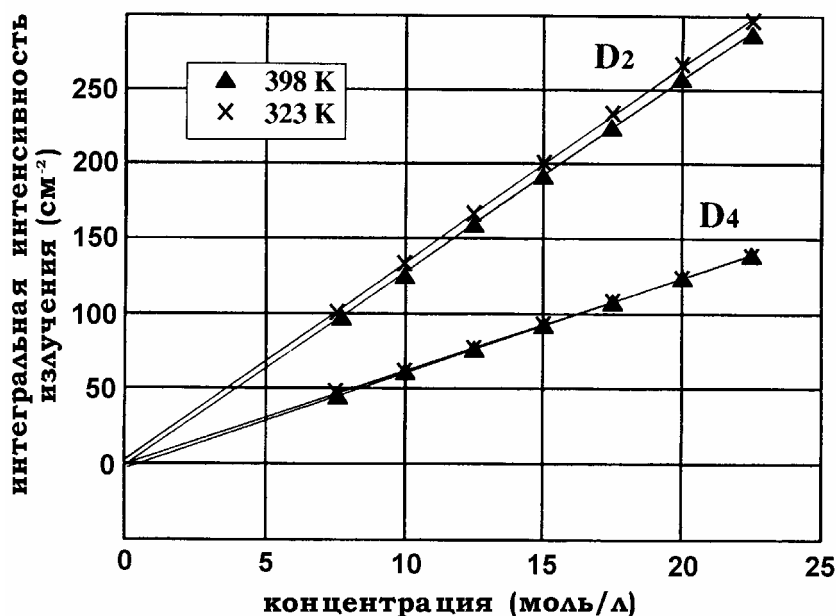


Рис. 2.5. Зависимость интегральной интенсивности излучения от концентрации на изотермах 323 и 398 К [147].

Минимальная концентрация, которую можно определить спектроскопическим методом, рассчитывается следующим образом [149]

$$c_{min} = A_{min} / (\varepsilon l), \quad (2.11)$$

где  $\varepsilon$  - молярный коэффициент поглощения,  $l$  - толщина светопоглощающего слоя. Порядок величины  $c_{min}$  можно оценить, если при-



нять, что  $A_{min} = 10^{-2}$ ,  $l = 1$  см,  $\varepsilon = 10^3$  (реализуются в типовом эксперименте)

$$c_{min} = \frac{0,01}{10^3 \cdot 1} = 10^{-5} \text{ моль/л.} \quad (2.12)$$

Обычная относительная погрешность спектроскопических методов находится в пределах 2 % [149].

Поскольку спектроскопический метод основан на применении закона Бугера-Ламберта-Бера, то его использование оправдано в случае разбавленных растворов. Это очень важно, так как растворы большинства веществ в сверхкритических флюидах являются разбавленными. При этом необходимо, чтобы растворяемое вещество имело бы полосы поглощения в выбранной области спектра, а флюид-растворитель в той же области спектра был бы прозрачным. Спектроскопический метод позволяет автоматизировать процесс обработки первичных опытных данных. К недостаткам метода следует отнести следующие факторы [29]: изменение профиля спектрограммы вместе с давлением сверхкритического флюида, изменение интенсивности интегрального коэффициента поглощения в зависимости от давления и природы растворителя, адсорбция растворенного вещества на оптических окнах из насыщенного раствора.

## 2.2. ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД

### 2.2.1. Насыщение раствора

В динамическом методе сжатый до необходимого давления, подогретый и тщательно очищенный газ пропускают через столб жидкости, находящийся в термостатируемой экстракционной ячейке высокого давления. Медленно пропускаемый газ перемешивает жидкость, растворяется в ней и одновременно сам насыщается жидкостью. Реализация метода предполагает пропускание значительного количества газа. Об установлении равновесия в системе судят по результатам анализа жидкой фазы. Равновесное насыщение раствора достигается следующим образом [145]. Система приводится к заданному давлению как со стороны низкого давления, так и со стороны

давления большего, чем заданное. Во втором случае, снижая давление добиваются выделения из жидкости растворенного в ней газа. Совпадение данных, полученных таким способом, с данными прямого насыщения позволяет сделать вывод об установлении равновесия.

Принципиальная схема проточной экспериментальной установки [29], которая позволяет в динамическом режиме проводить насыщение раствора во флюидной фазе и получать необходимое количество растворенного вещества для проведения прецизионного взвешивания, показана на рис.2.6.

Сжатый растворитель находится в баллоне (1) либо в жидком, либо в газообразном состоянии. Поэтому, подача растворителя в экстракционную ячейку (3) осуществляется либо насосом, либо мембранным компрессором. Применение именно мембранного компрессора обусловлено необходимостью предотвратить загрязнение растворителя маслом. Прежде, чем попасть в экстракционную ячейку, растворитель проходит через теплообменник в термостате (4).

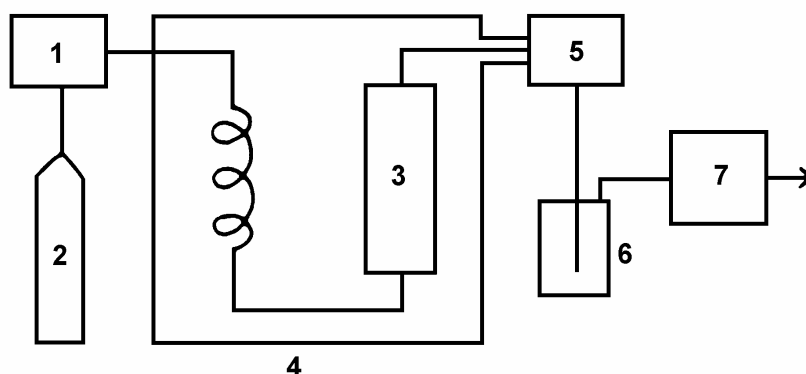


Рис.2.6. Принципиальная схема проточной экспериментальной установки. 1- баллон с растворителем, 2- насос, либо мембранный компрессор, 3- экстракционная ячейка, 4- термостат, 5- дроссельный клапан, 6- ловушка, 7- газовый расходомер.

Развитая поверхность теплообменника необходима для предварительного подогрева потока растворителя до сверхкритических температур. В экстракционной ячейке происходит либо барботаж растворяемого вещества потоком растворителя, либо диспергирование растворяемого вещества в потоке в виде песчинок. На выходе из ячейки установлены фильтры для предотвращения механического уноса нерастворенных частиц. После ячейки насыщенный флюидный раствор

пропускается через обогреваемый дроссельный вентиль (5) для понижения давления в потоке. Снижение давления приводит к резкому уменьшению растворяющей способности сверхкритического флюида. Практически для полной регенерации флюида-растворителя достаточно снизить давление до значения порядка  $P/P_{кр}=0,5$  [112]. Обогрев дроссельного вентиля производится для предотвращения выпадения растворенного вещества из проходящего потока, что может привести к засорению вентиля. После дросселирования поток пропускается через ловушку (6), где газ отделяется от осаждаемого растворимого вещества. Конструктивно ловушка выполняется чаще всего в виде U-образной трубки, либо в виде абсорбционной колонки. Для более глубокой регенерации газа, как правило, применяют последовательный ряд ловушек, которые к тому же могут охлаждаться. Давление в экстракционной ячейке задается насосом (2), а расход растворителя регулируется дроссельным вентилем (5).

## **2.2.2. Анализ состава насыщенного раствора**

### *2.2.2.1. Хроматографический метод*

Большинство используемых хроматографических методов анализа при исследовании сверхкритической флюидной экстракции являются модификациями весового метода [29]. В одном случае растворенное вещество, содержащее в себе некоторое количество растворителя, осаждается в ловушке, откуда затем извлекается и анализируется на хроматографе. В другом случае растворимое вещество осаждается прямо на хроматографической плате. Наиболее широко используются следующие виды хроматографического анализа:

1. газовая хроматография (ГХ);
2. тонкослойная хроматография (ТСХ),
3. жидкостная высокоразрешающая хроматография (ЖВРХ),
4. размероисключающая хроматография (РИХ).

Разновидность газовой хроматографии, когда в качестве подвижной фазы используется непосредственно сверхкритический флюид получила название сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ).

С теоретическими основами различных хроматографических методов и основными правилами аппаратного оформления можно оз-

накомиться в работе [149]. Несомненным достоинством хроматографических методов является их высокая чувствительность при минимальных размерах образцов, отбираемых на анализ. Это позволяет значительно уменьшить габариты экстракционной части экспериментальной установки.

В обзоре [150] приведен анализ различных способов соединения экстракционной и хроматографической частей экспериментальной установки. Все возможные способы можно разделить на две группы: параллельное и последовательное соединение. В случае параллельного соединения экстракционная и хроматографическая части функционируют отдельно. Это очень удобно в случае наблюдения за пилотной установкой, либо за установкой промышленного масштаба. Рассмотрим сначала последовательные схемы, широко применяемые в различных исследованиях. Так на рис.2.7. показана схема соединения СФЭ и ЖВРХ.

Непрерывная работа частей СФЭ и ЖВРХ осуществляется в три этапа: выпуск, загрузка и инъекция. Каждый из этапов осуществляется переключением двух шестиканальных кранов (4) и (8). В течение операции выпуска расширение загруженного сверхкритического флюида происходит через колонку сброса (5), где давление понижается до атмосферного. Операция выпуска завершается прохождением потока газа через ротаметр (6).

Скорость экстракции и разделения в этой части регулируется длиной и внутренним диаметром колонки, а также размером частиц того материала, которым заполняется колонка. Операция загрузки начинается после переключения крана (4). Поток экстракта при этом проходит через обе микрокапельные колонки (7), попадает в инжектор (8), после чего через ротаметр (6) выпускается в атмосферу. Микрокапиллярные колонки служат одновременно для отбора пробы, а также в качестве витка инжектора. Время, необходимое для загрузки экстракта, колеблется от 10 до 60 секунд.

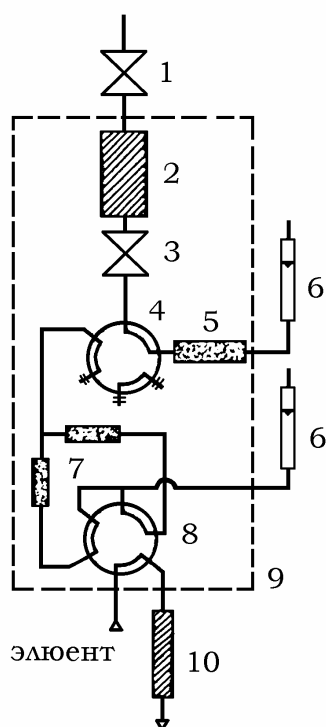


Рис.2.7. Принципиальная схема узла, соединяющего СФЭ и ЖВРХ [151]. 1- регулятор давления, 2- экстракционная ячейка, 3- трехходовый кран высокого давления, 4- шестиканальный вентиль, 5- заполненная микрокапиллярная колонка для выпуска осадка, 6- ротаметры, 7- микрокапиллярные петлеобразные витые колонки, используемые для осаждения, 8- инжектор, 9- термостат, 10- колонка ЖВРХ.

Масса осажденного в колонках образца регулируется временем загрузки. Операция инъекции начинается переключением крана (4) обратно в положение выпуска. После этого переключается инжектор (8), снижается давление в витке до атмосферного. Экстракт, осажденный в колонках (7) элюируется и вводится в колонку ЖВРХ (внутренний диаметр 4 мм, длина 120 мм).

В работе [152] описано комбинирование СФЭ и ТСХ. Система имеет сложный ввод флюида, экстракционный микроавтоклав и специальный встроенный тонкослойный хроматограф. Плата ТСХ размещается таким образом, чтобы получить экстракт через очень тонкую капиллярную трубку. Кроме этого плата может перемещаться вперед и назад, чтобы проэкстрагированное вещество могло осаждаться на начальном участке в 2 см. Узел ввода флюида включает в себя мембранный компрессор, змеевиковый теплообменник, регулятор давления, образцовый манометр и периферийные устройства. Экстракция проводится пошаговым повышением давления с тем, чтобы различные фракции экстракта последовательно попадали на плату.

На рис.2.8. показана схема соединения СФЭ и ГХ.

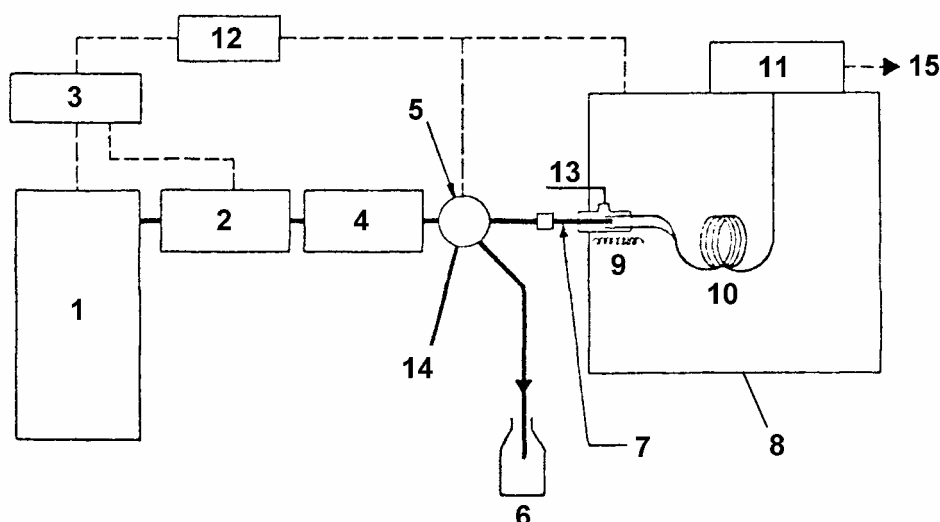


Рис.2.8. Схема соединения СФЭ и ГХ [153]. 1- шприцевой насос высокого давления, 2- датчик давления, 3- регулятор давления, 4- обогреваемая экстракционная ячейка, 5- обогреваемый многоходовый вентиль, 6- пробосборник, 7- рестриктор, 8- печь газового хроматографа, 9- обогреватель, 10- аналитическая колонка, 11- пламенно-ионизационный детектор, 12- компьютер, 13- газ-носитель, 14- газ-носитель высокого давления, 15- выход.

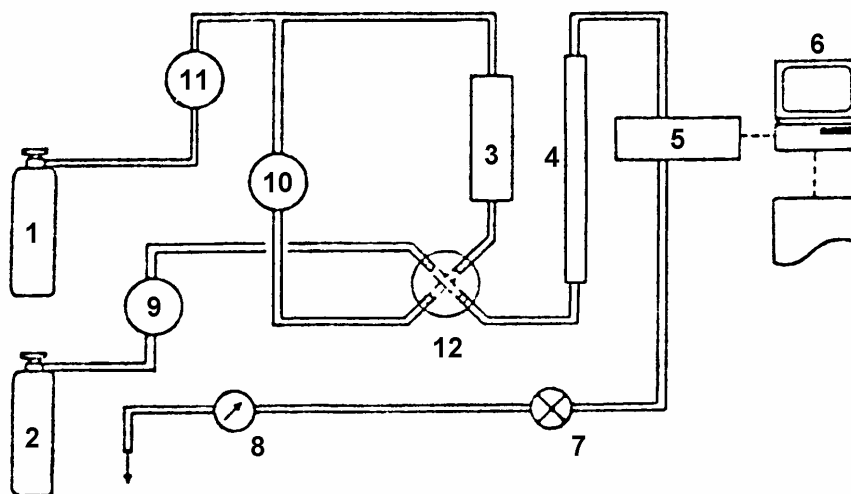


Рис.2.9. Параллельная схема соединения СФЭ и СФХ [154]. 1,2 - баллоны с  $\text{CO}_2$ , 3 - экстракционная ячейка, 4 - сепаратор, 5 - фотодиодный многоволновый ультрафиолетовый детектор, 6 - процессор для обработки данных, 7 - регулятор давления, 8 - расходомер, 9-11- насосы.

Экспериментальная установка дополнительно снабжена разделительным вентилем для сбора образца.

В качестве примера параллельного соединения СФЭ и СФХ можно привести схему установки (рис.2.9.), опубликованную в работе [154].

Экстракционная часть установки включает в себя баллон с  $\text{CO}_2$  (1), экстракционную ячейку (3), распределительный кран (12) с внутренним витком объемом 1 мкл для образца, насос (10). Насос (11) поддерживает давление в замкнутом витке на линии, на которой последовательно расположены экстракционная ячейка (3), распределительный кран (1) и насос (10). После того, как насосом (11) создается и поддерживается постоянным рабочее давление в системе, начинается рециркуляция диоксида углерода насосом (10). Поток диоксида углерода, содержащий экстракт, непрерывно протекает через виток, заполняемый для отбора образца. Этот поток может быть направлен в хроматографическую часть установки переключением крана (12) в любой момент после начала процесса экстракции. Объем витка (1 мкл) для заполнения образцом пренебрежимо мал по сравнению с объемом экстракционной ячейки (2 мл), трубопроводов и прочих гидравлических устройств.

Хроматографическая часть установки включает в себя насос (9), микрокапиллярную разделительную колонку (4) внутренним диаметром 0,8 мм и длиной 50 мм, систему детектирования (5,6), регулятор давления (7), расходомер (8). Хроматографическая и экстракционная части установки связаны между собой распределительным краном (12). Поддержание температуры в экстракционной ячейке, разделительной колонке, регуляторе давления обеспечивается термостатирующей печью. Система детектирования включает в себя фотодиодный многоволновый ультрафиолетовый детектор (5) с ячейкой высокого давления (выдерживает давление  $300 \text{ кг/см}^2$ ) процессор обработки данных (позволяет проводить наблюдение УФ- спектров в режиме реального времени).

Последовательная схема соединения СФЭ и СФХ также может быть использована в пилотных и промышленных установках [155, 156]. На рис.2.10 показана гидравлическая схема прямого соединения экстракционной и хроматографической частей коммерческой установки JASSO модель SUPER-100.

Эта система, включающая в себя напрямую соединенные СФЭ и СФХ, реализует двухстадийный метод разделения,. В этом новом ме-

тоде СФЭ используется в качестве первого шага, аналогично предварительной обработке образца в ЖВРХ. Тогда как СФХ используется как второй этап разделения.

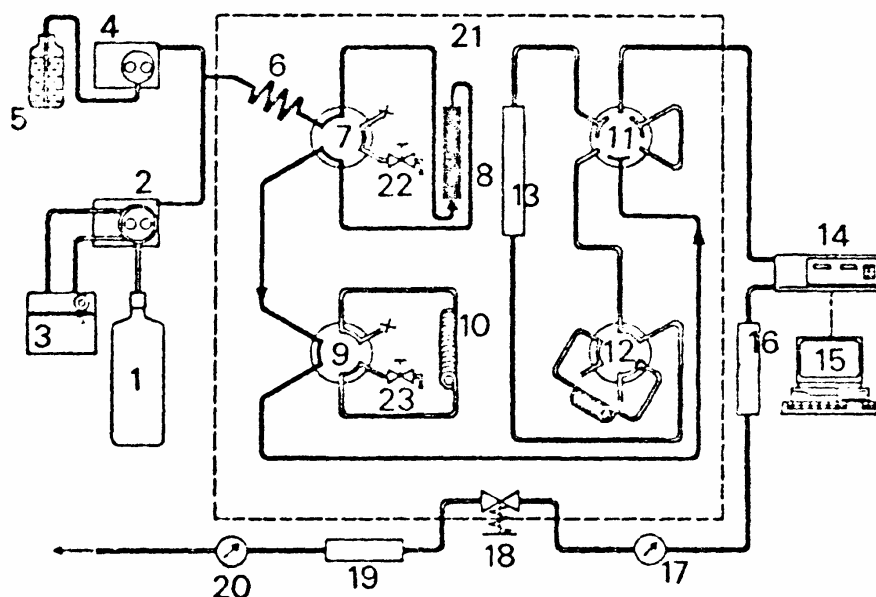


Рис.2.10. Гидравлическая схема прямого соединения СФЭ и СФХ. 1- баллон с  $\text{CO}_2$ , 2- нагнетательный жидкостный насос, 3- циркуляционная ванна с хладагентом, 4- насос, подающий модификатор, 5- емкость с растворителем-модификатором, 6- змеевиковый теплообменник, 7- шестиканальный распределительный кран для байпасирования экстракционной ячейки, 8- экстракционная ячейка, 9- шестиканальный распределительный кран для байпасирования витой ловушки, 10- витая ловушка для экстракта, 11- шестиканальный распределительный кран для байпасирования инжектора и разделительной колонки, 12- инжектор, 13- разделительная колонка, 14- многоволновый детектор, 15- процессор для обработки данных, 16- колонка для установления экстракта, 17- датчик противодавления, 18- регулятор противодавления, 19- ловушка перед расходомером, 20- расходомер, 21- печь, 22- дренажный вентиль экстракта для накопления экстракта, 23- дренажный вентиль витой ловушки.

Такая конфигурация позволяет получать хроматограмму образца экстракта, вводя в систему неочищенную, либо твердую пробу. Данная система была успешно апробирована в процессах экстракции и анализа экстракта жаренных кофейных зерен [157], поливинилхлорида [158], витаминов К из сыворотки [159], токоферола [160], полициклических ароматических углеводородов из нефтяного пека [161].



## **2.3. Циркуляционные методы сверхкритической флюидной экстракции**

Циркуляционные методы являются модификацией проточных методов, поскольку способ насыщения раствора во флюидной фазе и анализа составов остаются прежними. Отличие заключается в том, что одна порция сжатого газообразного растворителя используется многократно. Это особенно важно, если флюид-растворитель является дорогостоящим (например, ксенон высокой частоты), пожаровзрывоопасным (пропан), либо токсичным (толуол). В этом случае, конечно, возрастают требования к глубине регенерации растворителя перед его дальнейшей подачей на дожимающее устройство. Для этого широко применяются обогреваемые дроссельные вентили специальной конструкции, различные улавливающие антирастворители и охлаждение для отделения экстракта от растворителя в сепараторе, фильтры-осушители, фильтры тонкой очистки и т.д. [161]. Анализ составов рафината и флюидной фазы проводится, как правило, весовым и хроматографическими методами. Практически безотходной и экологически безопасный характер циркуляционного метода позволяет применять его не только в научных исследованиях, но и для наработки образцов в полупромышленных масштабах. В основе работы подобных установок лежит сверхкритический экстракционный цикл (СЭЦ) [162], для оптимизации которого может быть применен уже известный аппарат эксергетического анализа [163].

### **2.3.1. Сверхкритические экстракционные циклы**

В первой главе было отмечено, что растворяющая способность сверхкритического флюида сильно зависит от его плотности. В окрестности критической точки плотность чистого растворителя очень чувствительна к изменению температуры и давления вследствие аномально высокой сжимаемости. Удаление от критической точки по температуре и давлению снижает селективные возможности флюида-растворителя. Управление процессом сверхкритической флюидной экстракции обеспечивается либо изменением температуры при постоянном давлении, либо изменением давления при постоянной температуре (рис. 2.11, 2.12).

В первом случае растворитель претерпевает фазовые переходы жидкость $\leftrightarrow$ пар, для чего в схеме установки предусмотрены соответствующие теплообменники. Подача растворителя в экстрактор осуществляется жидкостным циркуляционным насосом, обеспечивающим постоянное давление в нагнетательных трубопроводах. Температура  $T_1$ , при которой работает циркуляционный насос, остается практически неизменной. Путем изменения количество подводимой теплоты в теплообменнике (7) достигается регулирование рабочей температурой процесса экстракции  $T_2$ . Естественно, что увеличение количества подводимой теплоты должно сопровождаться соответственным увеличением количества отводимой теплоты в теплообменнике (5).

Во втором случае растворитель не претерпевает фазовых переходов жидкость $\leftrightarrow$ пар. В качестве дожимающего устройства используется мембранный компрессор, который полностью исключает попадание рабочего масла в сжатый газообразный растворитель. Так как компрессор имеет постоянную степень сжатия, то регулировать рабочим давлением экстракции  $P_2$  возможно лишь изменяя давление на входе в компрессор  $P_1$ .

В первом приближении можно сравнить энергозатраты, необходимые для осуществления обоих циклов. Так в случае применения диоксида углерода (наиболее широко используемого) необходимо учесть, что работа сжатия от  $P_1=60$  атм до  $P_2=600$  атм составляет 98 кДж/кг, а теплота парообразования при температуре 20°C составляет 155,2 кДж/кг. Конечно, окончательный вывод об энергетической эффективности цикла можно сделать на основе эксергетического анализа [164]. Однако при выборе цикла прежде всего необходимо избегать возможного термического разложения обрабатываемого материала и его фракций, а также детонации и воспламенения сжатого растворителя.

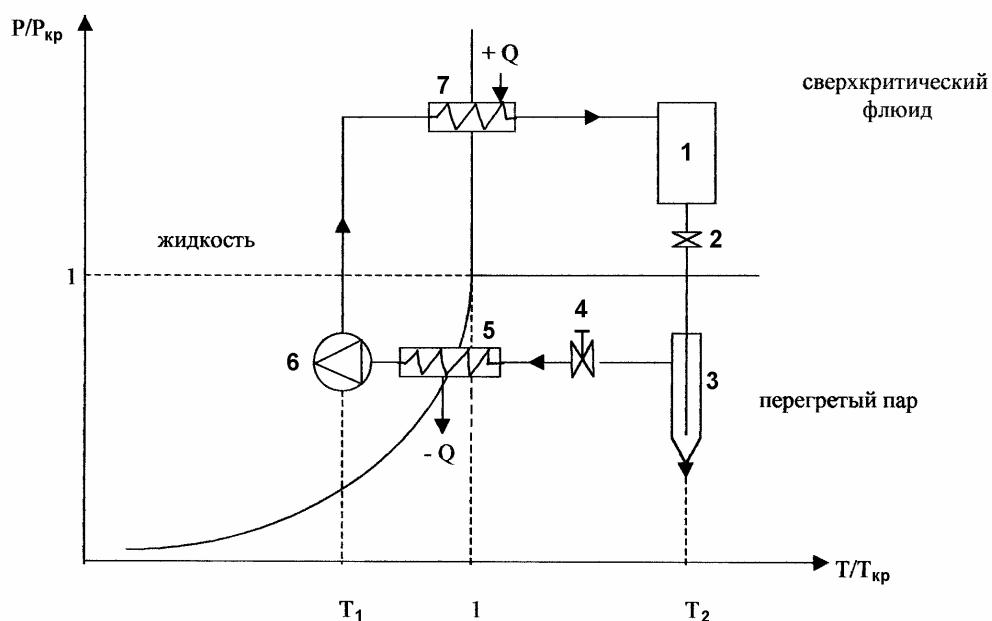


Рис.2.11. Схематичное изображение сверхкритического экстракционного насосного цикла при постоянной температуре. 1- экстрактор; 2 - дроссельный вентиль; 3 - сепаратор; 4 - регулирующий вентиль; 5,7 - теплообменники; 6 - циркуляционный насос.

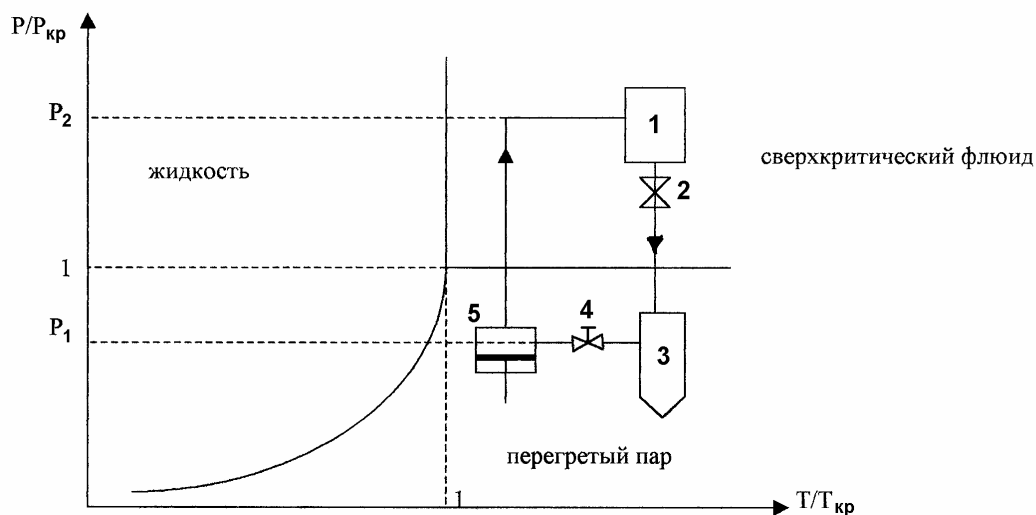


Рис.2.12. Схематическое изображение сверхкритического экстракционного компрессорного цикла при постоянной температуре. 1 - экстрактор; 2 - дроссельный вентиль; 3 - сепаратор; 4 - регулирующий вентиль; 5 - компрессор.

### 2.3.2. Эксергетический анализ сверхкритических экстракционных циклов

Наиболее весомый вклад в себестоимость сверхкритического цикла вносят прямые энергозатраты, связанные с необходимостью многократного изменения термодинамических параметров состояния рабочих тел. Проведем анализ циклов с процессами изобарной и изотермической экстракции согласно работе [163] в которой установлено, что в обоих случаях имеется интервал рабочих параметров процесса экстракции, в пределах которого потери энергии могут быть сведены к минимуму.

На рис.2.13 схематично представлен обобщенный сверхкритический экстракционный цикл с указанием основных потоков энергии в форме теплоты и работы. Индекс  $ij$  означает, что для перевода рабочего тела из состояния  $j$  в состояние  $i$  необходимо подвести, либо отвести теплоту в количестве  $Q_{ij}$ , или затратить работу  $A_{ij}$ .

Здесь  $A_{21}$ —это механическая работа, затрачиваемая либо циркуляционным насосом (V) на подачу чистого жидкого экстрагента (1) после регенерации в нагнетательный трубопровод (2), либо компрессором (V) на сжатие перегретого пара чистого растворителя. Теплота  $Q_{32}$  затрачивается в теплообменнике (VI) в одном случае на перевод жидкого экстрагента в сверхкритическое состояние, в другом - для предварительного подогрева потока сжатого газообразного растворителя с целью обеспечения рабочей температуры в экстракторе (I). Предварительный подогрев необходим, поскольку при входе потока флюида в экстрактор происходит незначительное дросселирование потока на всевозможных гидравлических препятствиях, что приводит к неко-

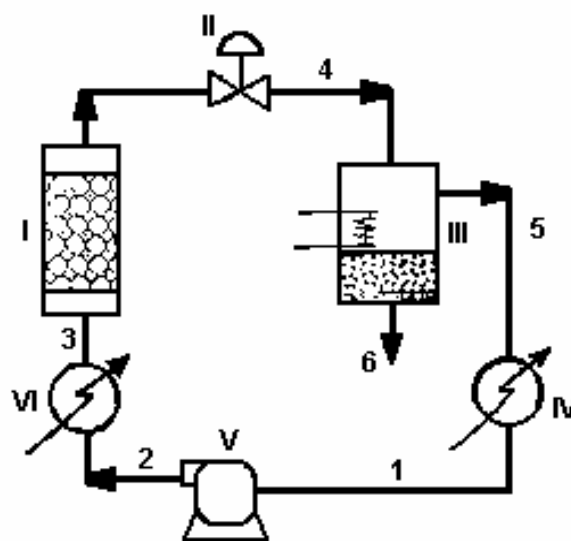


Рис. 2.13. Обобщенный сверхкритический экстракционный цикл [163]. I—экстрактор; II— дроссельный вентиль; III—сепаратор; IV, VI— теплообменники; V—циркуляционный насос, либо компрессор.

тому понижению температуры. Теплота  $Q_{54}$  отводится от поступающего в сепаратор (III) насыщенного потока для более полного отделения экстракта (6). Теплота  $Q_{15}$  отводится в теплообменнике (IV) от очищенного экстрагента для его перевода в жидкое состояние с целью дальнейшей подачи на вход циркуляционного насоса. В случае использования компрессора теплота  $Q_{15}$  может быть исключена из общей схемы.

Уравнение баланса входных и выходных потоков энергии для сверхкритического экстракционного цикла записывается следующим образом:

$$E_i + E_e^Q = E_e + A_x + I, \quad (2.13)$$

здесь слева записана сумма входных потоков энергии, а справа - выходных, где

$$E_i = \sum m\varepsilon \quad (2.14)$$

$$E_e = \sum m\varepsilon \quad (2.15)$$

$$E_e^Q = \sum (Q_r(T_r - T_0)/T_r) \quad (2.16)$$

$$\varepsilon = (h - T_0 \cdot S) - (h_0 - T_0 \cdot S_0) + \varepsilon_0 + \frac{W_0^2}{2} + g \cdot Z_0 \quad (2.17)$$

где  $T_0$ ,  $h_0$  и  $S_0$  - это температура, удельная энтальпия и удельная энтропия окружающей среды;  $Q_r$  - тепловой поток между рабочим телом, находящимся при температуре  $T_r$  и окружающей средой;  $\varepsilon$  - полная удельная эксергия,  $\varepsilon_0$  - удельная химическая эксергия рабочего тела;  $W_0^2/2$  - кинетическая энергия рабочего тела;  $gZ_0$  - потенциальная энергия рабочего тела,  $I$  - потери эксергии. Принимается, что  $T_0 = 293,15$  К, а химическая эксергия, кинетическая и потенциальная энергии пренебрежимо малы. Сумма входных потоков эксергии всегда больше суммы эксергетических потерь, которые обусловлены необратимостью протекающих процессов. В работе [163] система уравнений (2.13) - (2.17) была использована для анализа СЭЦ с циркуляционным насосом, где в качестве экстрагента был взят сверхкритиче-

ский диоксид углерода. Были зафиксированы рабочая температура экстракции  $T_{экст} = 375,15$  К и давление сепарации  $P_{сеп} = 7$  МПа. Рабочее давление экстракции  $P_{экст}$  варьировалось в пределах от 8 до 30 МПа. Отмечено, что в случае увеличения  $P_{экст}$  возрастает затрачиваемая работа  $-A_{21}$ , а количество подводимой  $Q_{32}$  и отводимой  $Q_{54}$  теплоты уменьшаются. Поскольку принимается допущение о полной регенерации растворителя в цикле, то величина  $Q_{15}$  является постоянной и равной скрытой теплоте парообразования при давлении  $P_{сеп}$ . Поведение указанных видов энергозатрат не имеет никаких особенностей. Большой интерес представляет анализ потерь эксергии на каждом из этапов цикла. На рис. 2.14 показано общее поведение энергозатрат и потерь эксергии в зависимости от принимаемых значений  $P_{экст}$ .

Видно, что увеличение  $-A_{21}$  соответствует росту  $I_{12}$ . Если уменьшить подводимую теплоту  $Q_{32}$ , то произойдет снижение  $P_{экст}$ , что приведет к уменьшению величин  $I_{32}$  и  $I_{54}$ . Очевидно, что потери эксергии в процессе конденсации  $I_{15}$  очень малы несмотря на то, что величина  $Q_{15}$  принимает большие значения. Это обусловлено практически полной обратимостью процесса конденсации. В свою очередь процесс дросселирования 34 является существенно необратимым благодаря значительной диссипации энергии вследствие возникающей турбулентности в потоке. С ростом  $P_{экст}$  необратимость процесса дросселирования усиливается.

В области давлений  $P_{экст} > 10,5$  МПа потери эксергии, обусловленные дросселированием, становятся доминирующими. Общие потери эксергии всего цикла аддитивно складываются из потерь в каждом отдельном процессе. На рис. 2.14 видно, что для фиксированных значений  $T_{экст}$  и  $P_{сеп}$  существует такое значение  $P_{экст}$ , которое соответствует минимуму потерь эксергии. Если значение  $P_{сеп}$  близко к критическому давлению чистого экстрагента, то этот минимум будет незначительным. При снижении  $P_{сеп}$  минимум потерь эксергии становится более острым. В общем случае геометрическое место точек с минимальными потерями эксергии образует поверхность, которая может быть описана уравнением типа  $I_{min} = f(P_{экст}, T_{экст}, P_{сеп})$ . Для диоксида углерода получено эмпирическое уравнение для  $I_{min}$ , которое обеспечивает среднеквадратичное отклонение расчетных значений от экспериментальных в пределах 1,48%:

$$I_{min}=38,8462+13,99P_{экст}-0,058P_{экст}^2-4,5117T_{экст}-7,3814P_{сен}+0,0609T_{экст}-1,0083P_{экст}P_{сен}+0,4224T_{экст}P_{сен}, \quad (2.18)$$

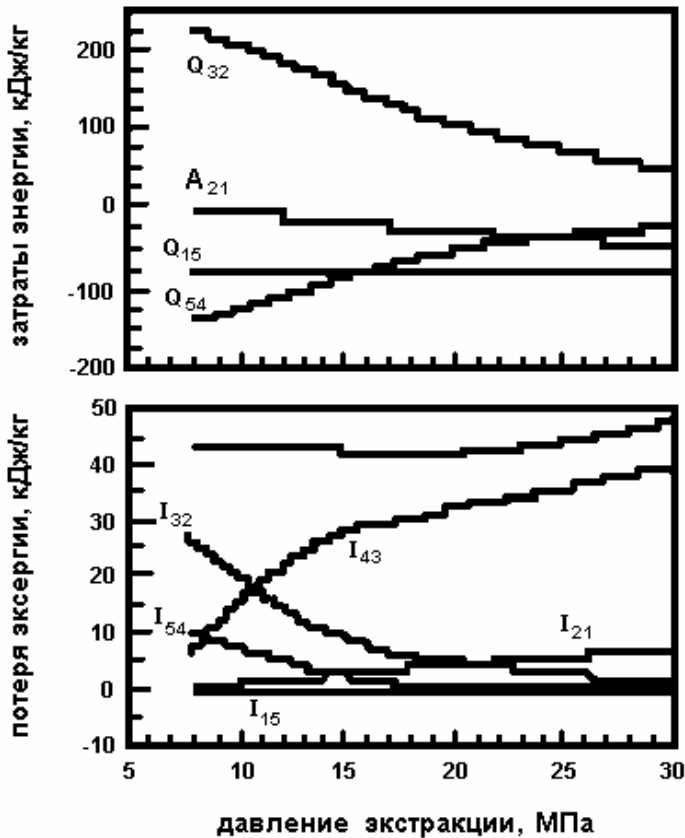


Рис. 2.14. Энергетические затраты и потери эксергии в СЭЦ с циркуляционным насосом [163].

где температура  $T_{экст}$  подставляется в  $^{\circ}\text{C}$ , а давление  $P_{экст}$  и  $P_{сен}$  в МПа. Установлено, что наименьшими потери эксергии являются в случае, когда величины  $P_{экст}$ ,  $T_{экст}$  и  $P_{сен}$  принимают значения, близкие к критическим параметрам чистого экстрагента. В качестве независимого параметра вместо  $P_{экст}$  может быть использована плотность экстрагента  $\rho_{экст}$  при температуре и давлении в экстракторе. Такая замена несколько увеличивает среднеквадратическое отклонение до 1,70%:

$$I_{min}=-1565,17+1,8446\rho_{экст}+253,802P_{сен}-6,42878P_{сен}^2+0,0061846\rho_{экст}-0,24832\rho_{экст}P_{сен}-0,11533T_{экст}P_{сен}-0,003047\rho_{экст}T_{экст}P_{сен}+0,001574T_{экст}^2 \quad (2.19)$$

где плотность  $\rho_{экст}$  подставляется в  $\text{кг/м}^3$ ,  $T_{экст}$  - в градусах  $^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{сен}$  - в МПа.

Аналогичный эксергетический анализ можно провести для СЭЦ с использованием компрессора. В этом случае изменение величины  $P_{экст}$  не дает ясно выраженного минимума вследствие больших потерь эксергии в компрессоре. Некоторый минимум потерь эксергии

удается обнаружить лишь тогда, когда рабочие параметры процесса экстракции находятся вблизи критической точки экстрагента.

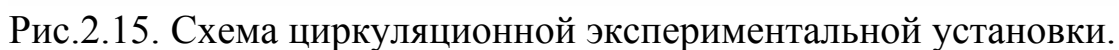
Сравнение обоих типов СЭЦ необходимо проводить рассматривая изолинии эксергетических потерь. Например, если предположить, что коэффициенты полезного действия циркуляционного насоса и компрессора равны 80%, а давление  $P_{cen}$  принять в обоих случаях равным 7 МПа, то окажется, что при давлении экстракции  $P_{экт}=12,55$  МПа эксергетические потери циклов будут одинаковыми.

Конечно, условие минимальности эксергетических потерь в цикле является не единственным при выборе рабочих значений  $T_{экт}$  и  $P_{экт}$ . Важными технологическими характеристиками также являются процентное содержание извлекаемой компоненты в исходной смеси, растворимость в данном флюиде, требуемая степень извлечения, размер экстрактора. Первые три характеристики во многом определяют требуемое отношение количества флюида- экстрагента к количеству исходной обрабатываемой смеси. Размер экстрактора определяет количество экстрагента, которое необходимо подать в экстрактор за один цикл при  $P_{экт}$  и  $T_{экт}$ . Все вместе определяет количество циклов, которые необходимо повторить для достижения технологической цели. Эксергетический анализ позволяет оптимизировать сам многократно повторяющийся цикл.

### **2.3.3. Циркуляционная экспериментальная установка для исследования растворимости жидкостей в сверхкритических флюидах**

Авторами создана новая циркуляционная экспериментальная установка [165] для исследования растворимости жидкостей в сверхкритических флюидах. Схема установки, работающей в диапазоне давлений до 35 МПа и температур 293 |423 К, показана на рисунке 2.15.





132

Далее флюид поступает в экстракционную ячейку (1) объемом  $175 \text{ см}^3$ , в котором барботирует через порцию ( $40 \text{ см}^3$ ) растворяемой жидкости. Заданная температура процесса поддерживается термостатируемой ванной, в которую погружен корпус экстракционной ячейки. Точность поддержания температуры процесса находится в пределах  $\pm 0,05 \text{ К}$ . Температура флюида в экстракционной ячейке и газа в сепараторе измеряется хромель-алюмелевыми термопарами, введенными непосредственно в измеряемую среду через корпуса аппаратов с использованием специальных уплотнительных устройств. Точность измерения температуры оценивается в пределах  $\pm 0,1 \text{ К}$ . Для интенсификации массообмена в экстракционной ячейке предусмотрена нерегулярная насадка из нержавеющей колец диаметром 3 мм. Для предотвращения механического уноса жидкости потоком флюида-растворителя, в верхней части экстракционной ячейки размещён жалюзийный инерционный каплеуловитель (17).

В сепараторе (2) происходит выделение растворенной во флюиде жидкости. Этот процесс осуществляется за счет понижения давления и температуры потока до субкритических значений флюида. С этой целью флюидный раствор проходит через специально разработанный дроссельный вентиль (12), закрепленный на входе в сепаратор. Корпус самого сепаратора охлаждается теплоносителем, поступающим из термостата (11), обеспеченного холодильным агрегатом. Конструктивное отличие сепаратора от экстракционной ячейки сводится лишь к несколько большим размерам последней. Для более глубокой сепарации флюида от растворенного вещества в сепараторе применяется улавливающий растворитель.

Освобожденный от растворенного вещества газообразный растворитель через фильтр-осушитель поступает в приемный баллон (8). Максимальное давление в приемном баллоне не превышает 1,5 МПа. Ввиду того, что степень сжатия компрессора равна 5, то достижение давления 35 МПа в ресивере происходит в два этапа с использованием промежуточного баллона (19). Первоначально отработанный растворитель из приемного баллона через фильтр тонкой очистки (9) перекачивается компрессором в промежуточный баллон, в котором достигается давление порядка 5,0-7,5 МПа. Только после этого происходит наполнение ресивера (4) до давления порядка 25-35 МПа сжатым растворителем, перекачиваемым из промежуточного баллона.

Количество сжатого растворителя в ресивере позволяет непрерывно поддерживать требуемый расход в течении 3-х и более часов. Величина расхода растворителя регулировалась вентилем (12) в пределах 0,3-0,4 кг/ч. При необходимости, подкачка ресивера может быть осуществлена без вмешательства в процесс, что позволяет вести его сколь угодно долго. Однако, время опыта определяется требуемым соотношением массы растворителя к массе растворяемого вещества. Количество растворителя, пропущенного через растворяемую жидкость, оценивается весовым методом. Для этого приемный баллон (8) установлен на электронные весы (18) (марка ВМ-150), изготовленные в АО «Масса-К» (г. Санкт-Петербург), по которым определяется вес баллона до и после опыта с точностью  $\pm 0,05$  кг. Исходное и конечное количество растворяемой жидкости определяется взвешиванием на электронных аналитических весах фирмы CAS с погрешностью  $\pm 10^{-5}$  кг. Количество жидкости, растворенной во флюиде, определяется из материального баланса. Растворимость жидкости определяется в мольных долях. Среднеквадратическая погрешность метода измерения растворимости на созданной циркуляционной установке оценивается авторами в пределах 7,2 %.

На данной установке выполнены пробные опыты по измерению растворимости воды в сверхкритическом диоксиде углерода на изотерме 313 К в интервале давлений от 8 до 20 МПа. На рисунке 2.16 показано сравнение результатов наших пробных измерений с имеющимися данными [166], также полученными на циркуляционной установке. Наблюдается согласие в пределах 14 %.

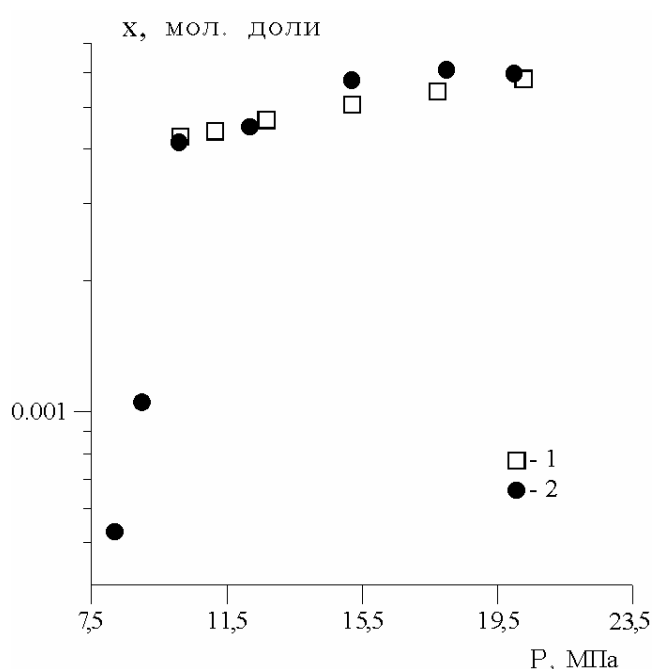


Рис.2.16. Растворимость воды в сверхкритическом диоксиде углерода. 1 - [166], 2 - настоящая работа.

Поведение дифференциальной растворимости  $\left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T$  воды в сверхкритическом диоксиде углерода согласуется с предсказаниями количественной теории растворимости веществ в сверхкритических флюидах [30]. Наблюдаемое сильное изменение растворимости в относительно узком интервале давлений вблизи критической температуры чистого растворителя указывает на возможность многократного использования одной порции сверхкритического диоксида углерода в качестве экстрагента в процессах обработки разбавленных водных растворов.

#### **2.3.4. Технологическое применение процессов сверхкритической флюидной экстракции**

Технологическое применение процессов сверхкритической флюидной экстракции на пилотных, полупромышленных и промышленных установках требует подвода различных видов энергии, а также установки вспомогательного оборудования. Сюда можно отнести холодную и горячую воду, водяной пар, сжатый воздух, охлажденную воду, систему подогрева, систему охлаждения и т.д. Все это может быть обеспечено, например, путем привязки к уже существующей промышленной установке. Если мощности имеющейся установки не позволяют количественно и качественно удовлетворить потребности флюидной экстракционной установки в различных видах энергии, то необходимо увеличить соответствующие мощности.

##### *2.3.4.1. Классификация промышленных установок и требования к их изготовлению*

В работе [167] приводится условная классификация промышленных установок по их масштабу и даются рекомендации оптимального монтажа оборудования. Так для мелкомасштабных установок с рабочим объемом экстрактора  $V_{\text{экт}} \leq 0,2 \text{ м}^3$  оборудование рекомендуется монтировать в виде единого модуля. Для среднемасштабных установок ( $0,2 \text{ м}^3 \leq V_{\text{экт}} \leq 2,5 \text{ м}^3$ ) схема установки должна включать в себя связанные между собой функциональные модули. Мон-

таж крупномасштабных установок ( $V_{экст} \geq 2,5 \text{ м}^3$ ) рекомендуется производить непосредственно на промышленной площадке. Это более предпочтительно, нежели соединять предварительно изготовленные модули.

На рис.2.17 приведена схема пилотной установки, которая была использована для декофеинизации кофе в промышленных масштабах.

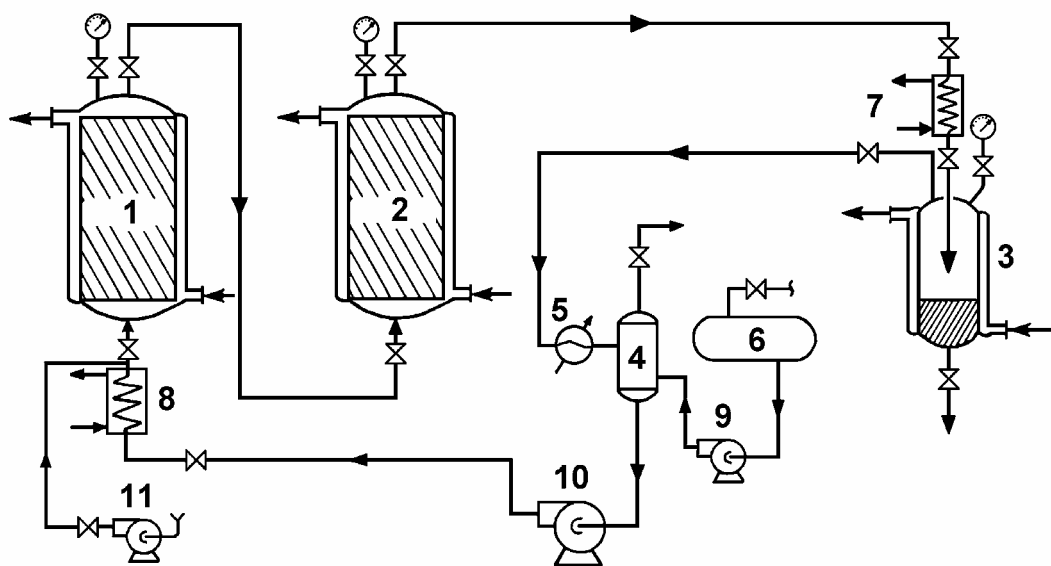


Рис.2.17. Схема пилотной установки [168]. 1,2 - экстракторы, 3 - сепаратор, 4 - ресивер, 5 - конденсатор, 6 - емкость с  $\text{CO}_2$ , 7,8 - подогреватели, 9 - питательный насос, 10- система рециркуляции  $\text{CO}_2$ , 11 - система подачи энтрейнера.

Основными узлами и деталями пилотной установки являются экстракторы, сепараторы, теплообменники, насосы либо компрессоры, соединительные трубопроводы, фланцы, уплотнения, запорная и регулирующая арматура специальной конструкции. Специальная арматура позволяет регулировать технологические потоки и управлять режимными параметрами процесса. Работоспособность и эффективность работы установки повышается с использованием автоматизированной системы сбора информации и регистрации. Это позволяет контролировать рабочие процессы и эффективно ими управлять.

К установке в целом, а также к ее отдельным узлам и деталям предъявляется ряд требований. Общим требованием является стоимость капитальных и эксплуатационных затрат, простота обслужи-

вания, надежность управления и безопасность. Установки, которые эксплуатируются в пищевой, фармацевтической, парфюмерной отраслях должны отвечать высоким санитарным стандартам. Это достигается выбором соответствующих материалов для изготовления экстракторов, сепараторов и соединительных трубопроводов.

Важными факторами проектирования и изготовления сосудов высокого давления (экстракторов и сепараторов) являются следующие: материал, способ сборки и сооружения, способность выдерживать периодические изменения давления и температуры (усталостная прочность), механизмы загрузки и выгрузки, простота промывки и очистки. Для изготовления промышленных сосудов высокого давления, как правило, используется один из пяти способов: ковка, литье, прокат, сварка толстолистого металла, монтаж многослойной конструкции из тонколистового металла. Экономическая предпочтительность того, или другого метода изготовления определяется диаметром и высотой сосуда, способом управления рабочим давлением и температурой, выбором материала, контактирующим с технологическим потоком, а также материалом корпуса. Так ковка и литье рекомендуются для сосудов меньшего диаметра (менее 0,5 м), сварка толстолистого металла для сосудов средних размеров (диаметром до 2 м), монтаж многослойной конструкции из тонколистового металла - для крупнотоннажных сосудов (диаметром 1,5 м и более). Требуется обеспечить возможность быстрого открытия затворов на величину полного диаметра. Это необходимо для быстрого заполнения сырьем, либо выгрузки товарного продукта. Выбор типа затвора определяется диаметром сосуда [169]. Поверхности, контактирующие с флюидами и обрабатываемым сырьем, обычно изготавливаются из нержавеющей легированной стали и шлифуются. Выбор количества и мест расположения сварочных швов, патрубков и различных вводов должен тщательно продумываться. В то же время это не должно ухудшать безопасность и эффективность управления. Материалы прокладок и уплотнений необходимо подбирать таким образом, чтобы они были совместимыми с флюидами-экстрагентами. Многие эластомеры и прочие материалы, применяемые обычно для изготовления уплотнений, эксплуатируемых в условиях изменяющихся давлений и температур, абсолютно непригодны для условий процесса сверхкритической флюидной экстракции. Подбор материала уплот-

нений требует дополнительного тестирования. Здесь можно рекомендовать фторкарбоновые полимеры, перфторэластомеры, синтетические каучуки и резины, металлические уплотнения. Основание, либо фундамент сосуда высокого давления должны выдерживать вибрацию, которая сопровождает эксплуатацию установки.

Основными требованиями, предъявляемыми к теплообменникам являются: выбор надежных конструкционных материалов, чувствительность к загрязнению и простота очистки. Для предотвращения загрязнения теплообменных поверхностей крайне важно проводить предварительную очистку подаваемого исходного продукта. Конечно можно снизить загрязнение путем увеличения диаметра труб, что уменьшает гидравлическое сопротивление потоку подаваемого продукта. Однако, такая возможность ограничивается относительно высокими рабочими давлениями в потоке. Обычно стандартные теплообменники конструируются на давления, намного ниже тех, которые достигаются в процессах СФЭ. Необходимо тщательно выбирать тонколистовую трубную сталь, материал уплотнений, эластомеры. Для исключения загрязнения можно применять наклонное и вертикальное расположение теплообменника. Чаще всего используются два вида теплообменников: для малотоннажных установок – это теплообменники типа «труба в трубе», для крупнотоннажных – кожухотрубчатые теплообменники. Преимуществом теплообменников типа «труба в трубе» является их простота и относительно больший диаметр труб, что облегчает очистку поверхностей теплообменника и последующий контроль. Различие в термическом расширении внутренней и наружной труб может быть устранено относительно просто использованием компенсатора теплового расширения. Очистка поверхности внутренней трубки производится химическими растворами, либо механическим соскабливанием. Кожухотрубчатые теплообменники за счет усложнения конструкции обеспечивают большую поверхность теплообмена при меньших габаритах. Диаметр труб при этом меньше, чем в случае теплообменника «труба в трубе». Очистка поверхностей труб осуществляется либо прокачкой химических растворов, либо механически. Компенсатор теплового расширения может быть установлен на кожухе. Экономическая эффективность кожухотрубчатого теплообменника возрастает вместе с размерами

самой установки. Для установок средних размеров экономичность обоих типов теплообменников примерно одинакова.

Для транспортировки флюида могут быть использованы газовые компрессоры, либо жидкостные насосы. Основными требованиями при выборе нагнетателя являются стоимость и необходимая степень чистоты флюида. На промышленных установках используются два типа компрессоров: поршневые и центробежные. Оба типа компрессоров могут быть использованы как в одноступенчатом, так и в многоступенчатом вариантах. Многоступенчатые компрессоры обычно снабжаются промежуточными теплообменниками с воздушным, либо водяным охлаждением сжимаемого флюида, а также системой смазки, панелью управления, контроля безопасности и аварийного отключения. С увеличением тоннажности экстракционной установки более экономичными становятся центробежные компрессоры.

Для обеспечения циркуляции жидкого экстракта обычно используют один из двух типов насосов: плунжерный, либо многоступенчатый центробежный. Основными критериями выбора насоса являются их стоимость и производительность. Обычно многоступенчатые центробежные насосы экономичны в крупнотоннажных схемах. Особое внимание необходимо уделять материалам деталей и поверхностей насосов, контактирующих с флюидом (прокладки, сальники, смазка и т.д.). Например, надежность и срок службы насоса могут быть увеличены путем полировки металлической поверхности плунжера, либо путем нанесения на эту поверхность керамического покрытия.

Основные требования к конструкции и материалам трубопроводов соединительных частей сводятся к способности выдерживать высокие давления, температурные перепады, а также обладать инертностью к флюиду и остальным компонентам исходного продукта. Толщины стенок применяемых труб, как правило, превосходят толщины для стандартного ряда труб соответствующих диаметров. Поверхности, контактирующие с флюидом, должны быть хорошо обработаны механически. Для соединения трубопроводов широко используется линзовое уплотнение. Возможны и другие типы соединений специальной конструкции [167]. Важным является возможность обслуживания, ремонта и очистки системы соединительных трубопроводов.



Применяемая в промышленных установках арматура должна обеспечивать контроль за протекающими процессами, дистанционное управление. Важным является сведение к минимуму возможных утечек. Широко применяются шаровые клапаны, которые имеют минимальные утечки, обладают коррозионной устойчивостью, устойчивостью к абразивному воздействию твердых частиц и перепадам давления. Дроссельные вентили необходимо выбирать такие, которые позволяют избежать засорения при снижении высокого давления.

Контрольно-измерительные приборы должны отвечать следующим требованиям: обеспечивать необходимый класс точности, гибкость работающей системы, работоспособность при высоких давлениях. Основные чувствительные элементы, предназначенные для измерения температуры, давления, уровня жидкости, расхода должны выбираться прежде всего по принципу исключения возможности их механического разрушения при рабочих параметрах процесса и совместимости с применяемыми в установке эластомерами, конструкционными материалами, материалами сальников и прокладок. Некоторые типы стандартных датчиков не применимы при тех давлениях и температурах, которые встречаются в процессах СФЭ. Так лишь ограниченное количество типов датчиков давления и расходомеров могут быть использованы в процессах СФЭ.

Периодический характер работы промышленных СФЭ установок делает необходимым применение автоматизированной системы сбора и регистрации информации. В этих целях могут быть использованы: программный логический регулятор, персональный компьютер, микропроцессорный регулятор. В такую автоматизированную систему, кроме прочего, могут быть подсоединены различные дозаторы. Графическая панель управления с дисплеем, цифровой индикацией и самописцем позволяет оперативно управлять работой установки.

#### *2.3.4.2. Интенсификация СФЭ процессов в промышленных установках*

Как уже отмечалось ранее, растворы низколетучих веществ в сверхкритических флюидах являются разбавленными. Это означает,

что для обеспечения необходимой глубины переработки исходного продукта требуется осуществить сверхкритический экстракционный цикл многократно. Это приводит к значительным энергозатратам, связанным с теплотой фазовых переходов, либо работой сжатия флюида – экстрагента. Для уменьшения необходимого количества циклов требуется интенсифицировать процесс СФЭ. Этого можно добиться двумя основными способами: повышением растворяющей способности флюида- экстрагента, а также созданием улучшенных условий для массообмена между экстрагентом и исходным продуктом. На рис.2.18 показана схема пилотной установки, которая была использована для переработки пальмового масла с целью выделения жирных кислот, моно- и диглицеридов, некоторых триглицеридов и каротинов.

Для повышения растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода в него добавлялся этанол в различных концентрациях.

Интенсификация массообмена между экстрагентом и пальмовым маслом достигалась противоточной схемой их движения в экстракторе. Пальмовое масло подавалось жидкостным насосом высокого давления в верхнюю часть экстрактора с расходом 60 г/час. Жидкий диоксид углерода питательным насосом прокачивался через подогреватель, в котором переводился в сверхкритическое состояние, а затем подавался в нижнюю часть экстрактора с расходом 2400 г/час.

Перед подогревателем в поток чистого  $\text{CO}_2$  добавлялся этанол, который выполнял роль соразтворителя. Процесс экстракции проводился в температурном интервале от 50 до 65 °С, давление варьировалось от 10,3 до 27,4 МПа, а массовое отношение экстрагента к ис-

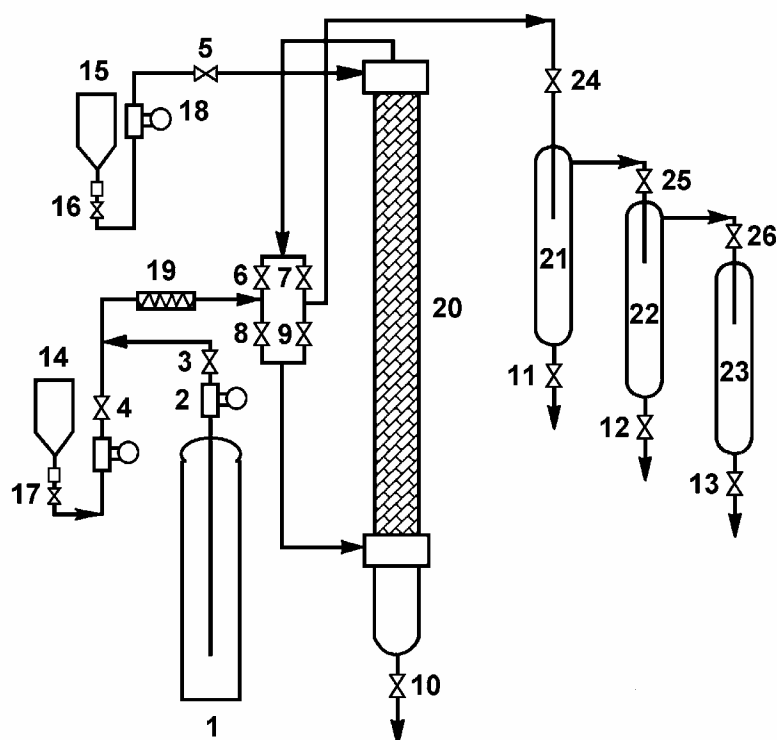


Рис.2.18. Схема пилотной установки для переработки пальмового масла [170]. 1- раствор с  $\text{CO}_2$ , 2- жидкостной углекислотный насос, 3-13-регулирующие вентили, 14- сосуд с сорастворителем, 15- сосуд с исходным продуктом, 16,17- обратные клапаны, 18- жидкостной насос для подачи исходного продукта, 19- теплообменник для предварительного подогрева модифицированного экстрагента, 20- противоточный экстрактор, 21-23- сепараторы, 24-26- дроссельные вентили.

ходному продукту изменялось от 10 до 110. Рафинат собирался в донной части экстрактора, а экстракт выделялся в последовательно расположенных сепараторах. Фракционирование экстракта обеспечивалось пошаговым снижением давления в сепараторах. Соответственно в первом сепараторе поддерживалось давление 17,1 МПа, во втором - 10,3 МПа, а в третьем - 3,4 МПа.

В таблице 2.1 представлены результаты очистки пальмового масла от жирных кислот.

Таблица 2.1

**Влияние давления, температуры, соразтворителя и массового отношения экстрагента к исходному продукту на содержание жирных кислот (мольн. доли) в рафинате**

Давление в экстракторе, МПа	Температура, °С				
	50	50	50	65	65
	Содержание этанола в экстрагенте, % мольн.				
	-	3,7	6,3	4,6	8,0
10,3	2,02 <sup>a</sup>	-	-	-	-
13,7	1,21 <sup>e</sup>	0,13 <sup>b</sup>	-	0,44 <sup>a</sup>	0,29 <sup>a</sup>
17,1	-	0,18 <sup>a</sup>	0,04 <sup>a</sup>	-	-
20,6	-	0,09 <sup>a</sup>	0,08 <sup>a</sup>	-	-
24,0	0,19 <sup>e</sup>	0,08 <sup>a</sup>	0,06 <sup>a</sup>	0,09 <sup>a</sup>	0,07 <sup>a</sup>
27,4	0,25 <sup>d</sup>	-	-	-	0,08 <sup>a</sup>

Индексация означает, что массовое отношение экстрагента к исходному продукту принимало следующие значения: а- 40; b- 54,7; с- 58,2; d- 62,8; e- 88,7.

Поскольку жирные кислоты являются полярными веществами, то наиболее эффективным средством интенсификации их извлечения из пальмового масла является добавление в СО<sub>2</sub> полярного этанола для увеличения полярности экстрагента в целом. Очевидно, что наиболее экономичным является процесс очистки, который был проведен при температуре 50 °С, давлении 17,1 МПа, добавлении этанола в СО<sub>2</sub> в количестве 63% мольн. и массовом соотношении экстрагента к исходному продукту равном 40. Такое сочетание позволило снизить содержание жирных кислот в рафинате до 0,04%.

В таблицах 2.2- 2.4 представлены результаты извлечения и разделения остальных компонентов пальмового масла.

**Содержание компонентов пальмового масла (мольн. доли) после переработки при температуре 50 °С и массовом отношении экстрагента к исходному продукту равном 58,2**

Компонент	Исходный продукт	Рафинат	Сепаратор1	Сепаратор2
	Давление, МПа			
	-	24,0	17,1	6,9
Жирные кислоты	22,35	0,19	2,41	9,46
Моноглицериды	0,33	0,1	0,4	1,55
Диглицериды	5,07	2,8	6,53	7,89
Триглицериды:				
C <sub>48</sub>	9,18	9,17	10,41	11,65
C <sub>50</sub>	42,29	43,34	45,41	45,44
C <sub>52</sub>	39,19	38,73	36,71	35,64
C <sub>54</sub>	9,34	8,76	7,47	7,22
Каротин (ppm)	540	690	196	147

Анализ результатов, представленных в таблицах 2.2 и 2.3 показывает, что добавление этанола позволило при тех же температуре и давлении значительно снизить в рафинате содержание жирных кислот, моно- и диглицеридов с одновременным уменьшением массового отношения экстрагента к исходному продукту. Сравнительный анализ таблицы 2.4 показывает, что повышение температуры и незначительное увеличение добавляемого этанола позволяет снизить в рафинате содержание триглицеридов C<sub>48</sub> и C<sub>50</sub> и одновременно добиться концентрирования каротина.

#### *2.3.4.3. Комбинирование СФЭ процессов с другими технологическими процессами*

Ранее уже отмечалось, что для работы промышленной СФЭ установки требуются внешние источники энергии и различное вспомогательное оборудование.

Таблица 2.3

**Содержание компонентов пальмового масла (мольн. доли) после переработки при температуре 50 °С с добавлением 6,1% мольн. Этанолa и массовом отношении экстрагента к исходному продукту равном 40**

Компонент	Исходный продукт	Рафинат	Сепаратор1	Сепаратор2
	Давление, МПа			
	-	17,1	10,3	6,9
Жирные кислоты	2,35	0,04	3,08	23,96
Моноглицериды	0,33	0,03	0,65	2,75
Диглицериды	5,07	2,35	9,29	3,42
Триглицериды:				
C <sub>48</sub>	9,18	8,22	10,48	11,11
C <sub>50</sub>	42,29	42,94	45,64	44,04
C <sub>52</sub>	39,19	39,64	36,24	36,70
C <sub>54</sub>	9,34	9,40	7,24	8,15
Каротин (ppm)	540	674	185	123

Таблица 2.4

**Содержание компонентов пальмового масла (мольн. доли) после перереработки при температуре 65 °С с добавлением 7,5% мольн. этанола и массовом отношении экстрагента к исходному продукту равном 40**

Компонент	Исходный продукт	Рафинат	Сепаратор1	Сепаратор2
	Давление, МПа			
	-	24,0	10,3	6,9
Жирные кислоты	2,35	0,07	3,07	16,08
Моноглицериды	0,33	0,02	0,34	1,21
Диглицериды	5,07	0,66	5,79	5,88
Триглицериды:				
C <sub>48</sub>	9,18	6,70	10,09	10,59
C <sub>50</sub>	42,29	39,60	44,53	43,73
C <sub>52</sub>	39,19	42,05	37,32	37,03
C <sub>54</sub>	9,34	11,66	8,06	8,66
Каротин (ppm)	540	1225	189	159

Вместе с тем, очевидно, что СФЭ процессы не всегда являются наиболее экономичными при решении конкретных технологических задач, связанных с разделением, фракционированием, концентрированием исходного продукта. Как правило, весь технологический цикл разбивается на стадии. На каждой стадии в зависимости от диапазонов концентраций и свойств компонентов наиболее экономичным может оказаться тот или иной метод. Поэтому, наиболее перспективным представляется комбинирование различных методов, в том числе и с применением СФЭ процессов.

В качестве примера рассмотрим схему комбинированной установки, которая позволяет производить очистку сточных вод адсорбентами, изготовленными из синтетических органических полимеров, с дальнейшей регенерацией этих адсорбентов методом СФЭ (рис. 2.19).

Адсорбционные колонны (1) и (2) работают поочередно. В одной из них протекает адсорбционный процесс очистки сточной воды. Другая колонна в это время находится в нерабочем состоянии. В общем случае в технологическую схему может быть включено произвольное количество таких колонн, которые могут быть соединены параллельно, либо последовательно.

Сточная вода для очистки поступает по линии (48) в любую из колонн, в зависимости от того, какой клапан (16) или (18) открыт. Если клапан (16) открыт, а клапан (18) закрыт, то сточная вода поступает в колонну (1) и наоборот. После поглощения примесей сточной воды в одной из адсорбционных колонн очищенная вода отводится по трубопроводу (30) через клапан (14). Если колонна (2) находится на регенерации, то клапан (15) в линии отвода воды закрыт. При этом линия отвода обработанного адсорбента (41) из колонны (1) перекрыта клапаном (17). Когда линия обработанного адсорбента (49) колонны (2) используется при открытом клапане (19), по ней отработанный адсорбент шламовым насосом (11) переводится в накопительный резервуар (3), откуда затем периодически направляется в адсорбционную колонну (4) для регенерации. Обычно до процесса десорбции полимерный адсорбент не подвергается сушке, так как вода удаляется растворением в сверхкритическом флюиде путем

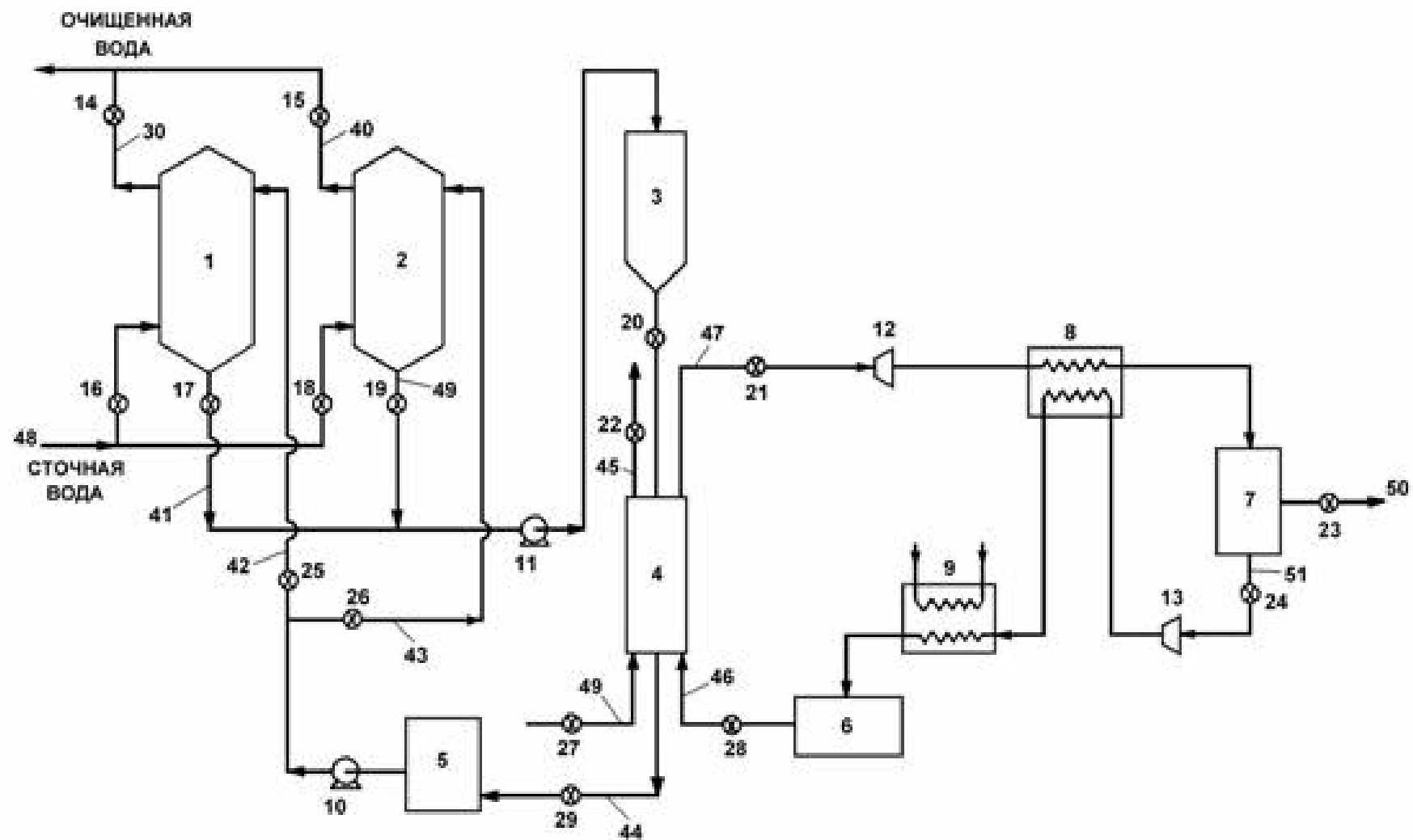


Рис. 2.19. Принципиальная схема комбинированной установки для очистки сточных вод и регенерации полимерного адсорбента [171]



соответствующего изменения давления, либо температуры. В некоторых случаях удалять остаточную воду из адсорбента предпочтительно до его регенерации сверхкритическим флюидом.

Для этого до экстракции адсорбата из адсорбента в контактной колонне (4) вентили (21) и (28) закрыты, а вентили (22) и (27) открыты. Пропуская очищающий газ (горячий воздух) через отработанный адсорбент, удаляется остаточная влага. Затем газообразный экстрагент при атмосферном давлении пропускается через сухой отработанный адсорбент для удаления остатков воздуха из пор отработанного адсорбента. Вентили (22) и (27) закрываются, а (21) и (28) открываются. После этого регенерация повторяется. Затем при закрытых вентилях (20), (22), (27), (28) открывается вентиль (29) и восстановленный адсорбент принимается по трубопроводу (43) в колонну (2). Когда колонна (1) находится в нерабочем состоянии восстановленный адсорбент принимается в нее по трубопроводу (42) через регулирующий вентиль (25).

Контактная колонна (4) представляет сосуд высокого давления, в котором осуществляется процесс десорбции в результате контакта отработанного полимерного адсорбента и сверхкритического флюида. Подача отработанного адсорбента в колонну (4) осуществляется по трубопроводу (45) и регулируется релейным клапаном высокого давления (20). Подвод очистного газа производится через трубопровод (49), а расход регулируется вентилем высокого давления (27). Восстановленный адсорбент отводится через выпускной трубопровод (44) с расходом, регулируемым вентилем высокого давления (29). Очистной газ отводится через трубопровод (45) с расходом, который устанавливается вентилем высокого давления (22). Флюид-экстрагент хранится в ресивере (6) и периодически подводится в колонну (4) через трубопровод высокого давления (43), имеющий распределительный вентиль высокого давления (18). После контакта с полимерным адсорбентом насыщенный адсорбатом экстрагент покидает колонну (4) по трубопроводу высокого давления (47) с расходом, устанавливаемым вентилем высокого давления (21). Для уменьшения растворяющей способности экстрагента и его регенерации необходимо снизить давление. Поэтому поток экстрагента пропускается через турборасширитель (12) (либо дроссельный вентиль).

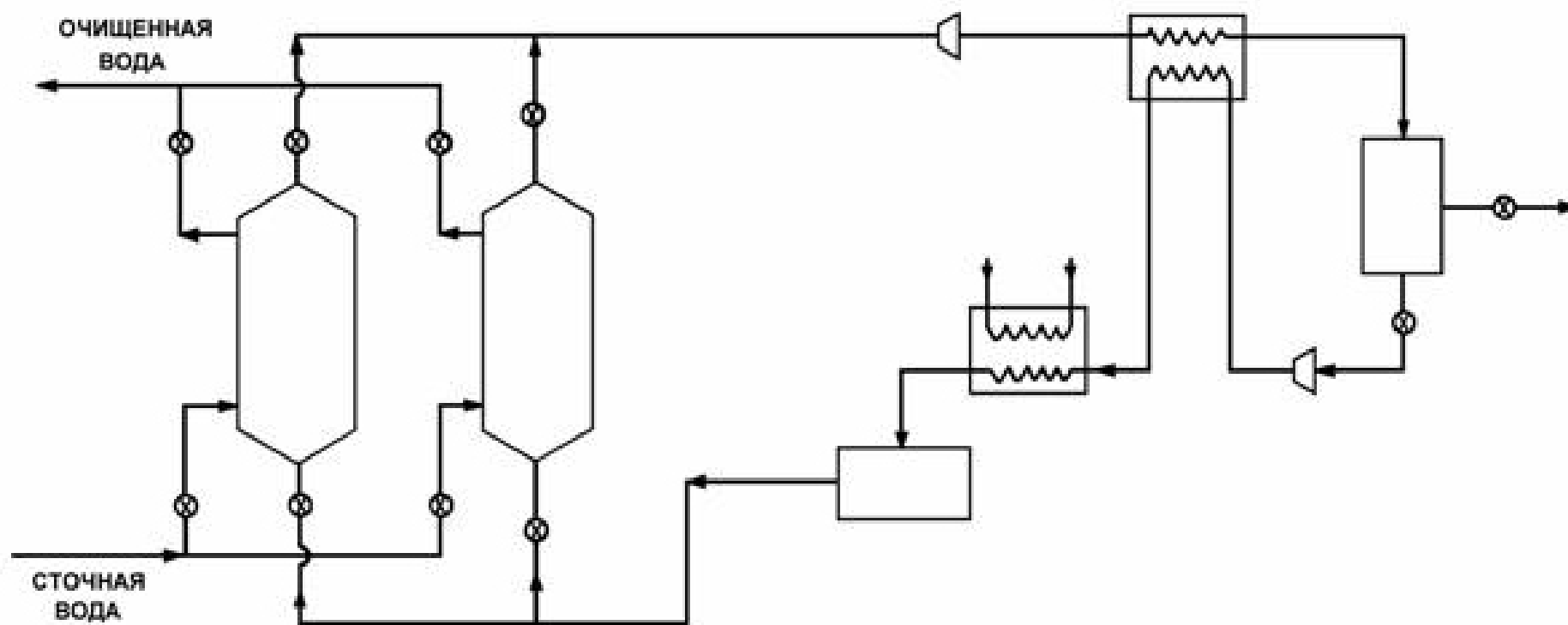


Рис. 2.20. Принципиальная схема модифицированной установки [36] для очистки сточных вод и регенерации полимерных адсорбентов.

Такое расширение может привести к уменьшению температуры потока. С целью регулирования температуры потока устанавливается теплообменник (8). Температура и давление в потоке насыщенного экстрагента регулируется таким образом, чтобы адсорбат выделился в отдельную фазу. Таким образом, в сепаратор (7) поступает двухфазный поток. Сепаратор выполняется либо в виде циклонного разделителя, либо улавливающего резервуара. Отделенный адсорбат извлекается из сепаратора через отводящую линию (50), на которой установлен регулирующий вентиль (23). Очищенный экстрагент отводится из сепаратора через линию (51) и регулирующий вентиль (24) и подается затем на вход компрессора (13), где осуществляется сжатие до рабочих значений давления. После компрессора сжатый экстрагент поступает в теплообменник (8), где частично отдает теплоту сжатия встречному потоку флюида, поступающего в теплообменник после турборасширителя (12). Окончательно рабочая температура экстрагента достигается в теплообменнике (9), где осуществляется отвод теплоты охлаждающей водой. Затем готовый к рециркуляции экстрагент поступает в резервуар (6).

На рис. 2.20 показана схема модифицированной комбинированной установки. В компоновке на этом рисунке удалены контактная колонна (4) и вместе с ней все трубопроводы для подвода в нее отработанного адсорбента. Вместо этого, десорбция флюидом-экстрагентом выполняется непосредственно в адсорбционных колоннах, которые уже представляют собой сосуды высокого давления. Подводящие и отводящие экстрагент трубопроводы снабжены регулирующими вентилями высокого давления, а также имеют необходимые разветвления для поочередной работы параллельно расположенных адсорбционных колонн.

При использовании сверхкритического флюида для выделения адсорбатов из полимерного адсорбента исключается какое-либо заметное тепловое, либо химическое воздействие на материал адсорбента. Это позволяет значительно продлить срок службы адсорбентов.

## Глава III

### СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Новые возможности, открывающиеся в вопросах получения, переработки и модификации полимеров с использованием растворителей в суб- и сверхкритическом состояниях явились причиной широкомасштабных исследований и приложений, имевших место в последние три десятилетия.

#### 3.1. ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР - СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД

На рисунке 3.1 схематично показана диаграмма давление-температура для системы полимер – растворитель [172].

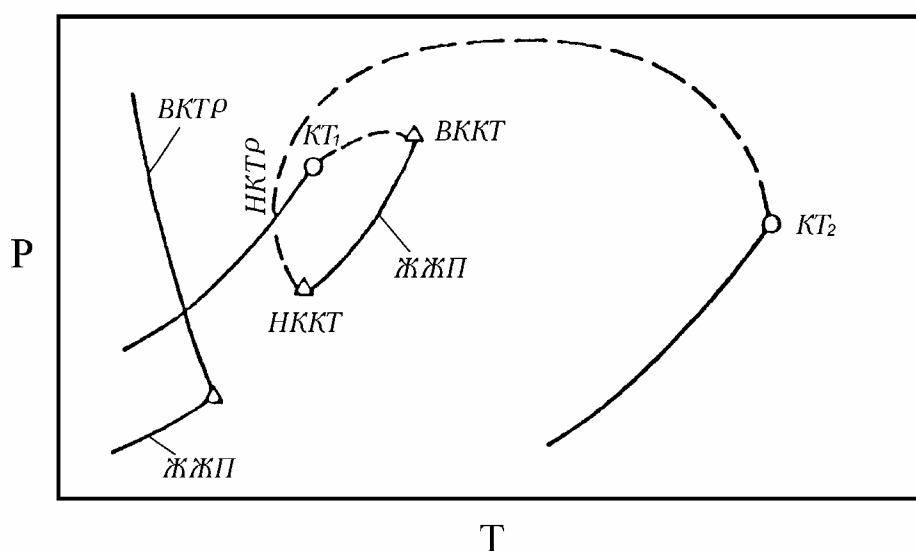


Рис. 3.1. Схематичная диаграмма давление-температура для смесей полимер-растворитель [172].

Здесь  $КТ_1$  – это критическая точка чистого растворителя,  $КТ_2$  – критическая точка чистого полимера, которую можно считать услов-

ной, так как полимер термически разлагается до достижения окрестности собственной критической точки. Пунктирные линии обозначают критические линии смесей. Ветвь критической кривой смеси, начинающаяся в точке  $КТ_1$ , заканчивается в верхней критической конечной точке (ВККТ). При температурах ниже  $КТ_1$  появляется дополнительная область ЖЖП, которая заканчивается в ВККТ. Геометрическое место точек верхней критической температуры раствора (ВКТР) образует сплошную линию на диаграмме и показывает влияние давления на переход из двух жидких фаз в одну жидкую фазу при изобарном увеличении температуры. Кривая равновесия ЖЖП для системы полимер – растворитель практически сливается с кривой насыщения чистого растворителя. Пересечение критической кривой смеси с кривой равновесия ЖЖП определяет нижнюю критическую конечную точку (НККТ). Участок критической кривой смеси вблизи  $КТ_1$  относится к нижней критической температуре раствора (НКТР).

### **3.1.1. Теория полимерных растворов Флори - Хаггинса**

Теория Флори - Хаггинса [173, 174] явилась первой решеточной моделью, которая была применена для описания фазовых переходов в полимерных растворах. Была проведена физическая аналогия в строении полимерных растворов и твердых тел. Основная проблема, возникающая при описании фазового поведения таких систем, заключается в существенном различии формы и размера молекул полимера и растворителя. Для количественного описания полей сил межмолекулярного взаимодействия удобно разбить цепную молекулу полимера на мономеры и расположить их, как и молекулы растворителя в узлах решетки с определенной закономерностью (рис. 3.2). Все виды возникающих при этом сил межмолекулярного взаимодействия, воздействующих на рассматриваемый мономер, можно заменить эффективной потенциальной энергией среднего поля.

Проведем анализ основных уравнений теории согласно работе [175]. Присвоим мономерам индекс 1, а молекулам растворителя - индекс 2. Парные взаимодействия мономер-мономер, мономер-растворитель, растворитель-растворитель сводятся в основном к

вандерваальсовым силам притяжения, которые пропорциональны произведению электронных поляризуемостей  $\alpha$  взаимодействующих молекул. Тогда параметры парных взаимодействий  $\chi_{ij}$  могут быть выражены следующим образом

$$\chi_{11} = -k\alpha_1^2, \quad (3.1)$$

$$\chi_{22} = -k\alpha_2^2, \quad (3.2)$$

$$\chi_{12} = -k\alpha_1\alpha_2. \quad (3.3)$$

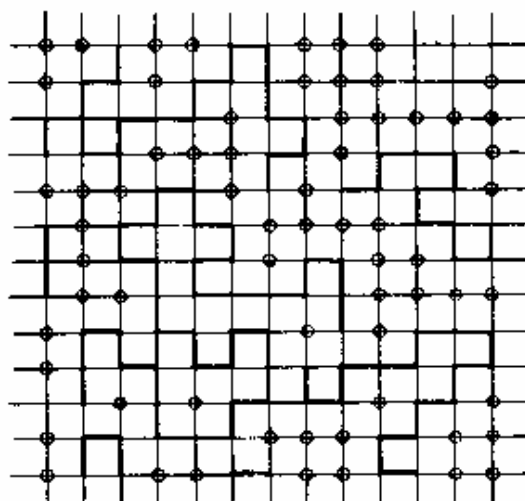


Рис. 3.2. Схематичное изображение решеточной модели полимерного раствора [175].

Поскольку вандерваальсовы силы являются притягивающими, то коэффициент  $k$  принимает положительные значения. Эффективный среднеполевой параметр межмолекулярного взаимодействия выражается следующим образом

$$\chi = \chi_{12} - \frac{1}{2}(\chi_{11} - \chi_{22}) = \frac{k}{2}(\alpha_2 - \alpha_1)^2 > 0. \quad (3.4)$$

Параметр Флори  $\chi$  является безразмерным и зависящим от температуры и давления. В случае возникновения специфических эффектов связывания, стерических и других поправок, уравнение (3.4) требует уточнения. Однако величина  $\chi$  по-прежнему остается положительной. Уменьшение силы растворителя ведет к росту величины  $\chi$ .

Обозначим через  $\varphi$  долю узлов в решетке, занятых мономерами

$$\varphi = c a^3, \quad (3.5)$$

где  $c$  - число мономеров на единицу объема,  $a^3$  - объем элементарной ячейки в кубической решетке. Для представленной модели свободная энергия смешения в приближении среднего поля, приходящаяся на узел решетки, принимает следующий вид

$$\left. \frac{F_{см}}{T} \right|_{узел} = \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi (1 - \varphi), \quad (3.6)$$

где  $N$  - степень полимеризации.

В случае разбавленных растворов ( $\varphi \ll 1$ ) выражение для  $F_{см}$  получается путем разложения регулярных слагаемых в уравнении (3.6) по степени  $\varphi$  (приближение Флори-Хаггинса)

$$\left. \frac{F_{см}}{T} \right|_{узел} = \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + \frac{1}{2} \varphi^2 (1 - 2\chi) + \frac{1}{6} \varphi^3 + \dots \quad (3.7)$$

Член, пропорциональный  $\varphi^2/2$  может быть интерпретирован как эффективный вклад в свободную энергию от парных взаимодействий в разбавленном растворе мономеров. Коэффициент  $(1 - 2\chi)$  содержит два вклада. Взаимодействия соседних узлов решетки дают вклад  $-2\chi$ , а стерическое отталкивание между мономерами на близких расстояниях дает вклад 1 (соответствует запрету двум мономерам занимать один узел решетки). В разложении (3.7) параметр  $\omega = a^3$  фиксируется. Если параметр  $\omega$  сделать свободным, а также ввести дополнительный параметр исключенного объема [176]

$$v = a^3 (1 - 2\chi), \quad (3.8)$$

то разложение (3.7) может быть обобщено на любой тип решеточной модели и на весь диапазон  $\varphi$

$$\left. \frac{F}{T} \right|_{ед.объема} = \frac{c}{N} \ln c + \frac{1}{2} v c^2 + \frac{1}{6} \omega c^3 + \dots \quad (3.9)$$

В работе [175] отмечается, что приближение среднего поля пренебрегает некоторыми корреляциями между соседними и более удаленными друг от друга мономерами. Взаимодействие между мономерами заменяется постоянным в пространстве самосогласованным потенциалом. Это связано с предположением об идеальности полимер-

ных цепей. Указывается, что такой подход неприемлем при низких концентрациях.

Приближение Флори - Хаггинса является простейшим и основано на концепции жесткой решетки. Это не позволяет точно описать НККТ, а также дает существенное занижение критической температуры смешения [176]. Поэтому в дальнейшем в литературе появилось множество модификаций теории Флори - Хаггинса. Сюда можно отнести уравнение состояния Флори – Орволла - Врия [177, 178], дырочную теорию Симхи и Сомсунски [179, 180], ячеечную теорию Ди и Вальша [181, 182], модель среднеполевого решеточного газа Клейнтъенса и Конингсвелда [183, 184], теория решеточного флюида Санчиса - Лякомба [185 |187]. Сильной стороной решеточных моделей является их применимость для смесей компонентов с сильно различающимися размерами молекул, что делает их особенно эффективными для описания систем полимер – растворитель. Отличие указанных моделей, заключается в том, как они описывают сжимаемость и термическое расширение. Например, в модифицированной модели Флори такое описание сводится к расчету изменения объема ячейки, заполненной мономером. В приближениях Санчиса - Лякомба и Клейтъенса и Конингсвелда вводятся узловые вакансии, а Симха и Сомсунски учитывают и то, и другое. В методах теории возмущения вводится некоторая идеализированная система, а для описания реальной системы вводятся поправочные члены. В теории возмущаемой жесткой цепи невозмущенное состояние представляется жесткими сферами, взаимодействие между которыми может быть описано потенциалом прямоугольной ямы. В теории возмущения мягкой цепи невозмущенное состояние вводится посредством потенциала типа Леннарда-Джонса. Наиболее современной модификацией решеточной модели является статистическая теория ассоциированных флюидов, в которой невозмущенное состояние учитывает не только размер и форму, но и ассоциацию молекул.

### **3.1.2. Теория решеточного флюида Санчиса-Лякомба.**

В работе [176] проведено тестирование широкого круга существующих моделей, применяемых для описания фазового поведения систем полимер – растворитель. Было выявлено, что метод Санчиса -



Лякомба имеет ряд очевидных преимуществ перед остальными. Простота метода заключается в том, что для описания поведения смеси необходимо знать по три молекулярных параметра для каждого компонента и один дополнительный параметр для учета сил бинарного межмолекулярного взаимодействия в смеси. Как уже отмечалась, для расчета сжимаемости и изменения плотности вводятся вакансии в узлах решетки, что очень важно для систем, находящихся под давлением, либо претерпевающих фазовый переход. Имеется много работ, в которых указывается на широкую применимость модели Санчиса - Лякомба. Например, в рамках этой модели удалось успешно описать осмотическое давления и вириальные коэффициенты [188], равновесие жидкость-жидкость для полярных и неполярных жидкостей [189], адсорбцию газов в полимерах при высоких давлениях [190], поведение полимерных смесей [191], и в последнее время эффекты сорасстворения в растворах сополимеров при высоких давлениях [192 |194]. Недавно эта модель была распространена на полимерные системы для описания водородных связей в системах полимер-растворитель [195].

Несмотря на отличие системы, состоящей из разнородных молекул сопоставимых размеров и системы полимер – растворитель, для описания их фазового поведения используются единые фундаментальные уравнения и расчетные методы.

Уравнение состояния Санчиса - Лякомба реализует модель решеточного флюида, так как P-V-T свойства компонента смеси вычисляются в предположении, что высокомолекулярный компонент разделен на мономеры, которые располагаются в узлах решетки. Межмолекулярное взаимодействие характеризуется потенциалом среднего поля. Для корректного определения плотности такой системы необходимо также учитывать количество незаполненных узлов решетки. Уравнение Санчиса - Лякомба может быть использовано для описания фазовых равновесий жидкость-пар и жидкость – жидкость - пар в системе полимер – растворитель:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \tilde{\rho} \right] = 0, \quad (3.10)$$

где  $\tilde{T}, \tilde{P}, \tilde{\rho}$  – это приведенные температура, давление и плотность соответственно,  $r$  – количество заполненных узлов решетки. Приведенные параметры чистых веществ определяются следующим образом

$$\tilde{P} = P / P^*; \quad P^* = \varepsilon^* / v^*, \quad (3.11)$$

$$\tilde{T} = T / T^*; \quad T^* = \varepsilon^* / R, \quad (3.12)$$

$$\tilde{\rho} = \rho / \rho^*; \quad \rho^* = M / (r v^*), \quad (3.13)$$

$$\tilde{v} = v / v^*; \quad \text{либо} \quad \tilde{v} = 1 / \tilde{\rho}, \quad (3.14)$$

где  $\varepsilon^*$  – это энергия взаимодействия, приходящаяся на один мономер,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $v^*$  – объем мономера в свернутом состоянии,  $M$  – молекулярная масса.

Для системы, содержащей  $N$  молекул, общий объем выражается как  $V^* = N(r v^*)$ . Подстановка независимых переменных  $\tilde{P}$  и  $\tilde{T}$  в уравнение (3.10) позволяет найти приведенную плотность  $\rho^*$ . Такое решение уравнения (3.10) соответствует условию минимума свободной энергии системы. Для смесей приведенные параметры определяются согласно правилам комбинирования соответствующих параметров чистых компонентов.

Так правило комбинирования для  $v^*$  смеси основано на допущении, что объем свернутой молекулы каждого компонента сохраняется неизменным. Поэтому

$$v^* = \varphi_i^0 v_i^* + \varphi_j^0 v_j^*, \quad (3.15)$$

здесь  $\varphi_i^0$  и  $\varphi_j^0$  представляют доли объемов, заполненных свернутыми молекулами. Оценку этих долей предпочтительно проводить на основе учета количества заполненных узлов для компонента в чистом состоянии, нежели в смеси. В явном виде доли  $\varphi_i^0$  выражаются следующим образом

$$\varphi_i^0 = \frac{m_i / (\rho_i^* v_i^*)}{\sum_j m_j / (\rho_j^* v_j^*)}, \quad (3.16)$$

либо

$$\varphi_i^0 = \frac{r_i^0 N_i}{rN}, \quad (3.17)$$

где  $m_i$  — массовая доля  $i$ -го компонента,  $r_i^0$  — количество узлов решетки, заполняемых  $i$ -м компонентом в чистом состоянии. Величина  $r_i^0$  может быть получена из следующего соотношения

$$r_i^0 = \frac{M_i}{\rho_i^* v_i^*}. \quad (3.18)$$

Принимается, что характеристическое давление смеси  $p^*$  обладает свойством аддитивности

$$p^* = \sum_j \sum_i \varphi_i \varphi_j p_{ij}^*, \quad (3.19)$$

в этом случае  $\varphi_i$  представляет долю объема, заполняемого свернутыми молекулами  $i$ -го компонента в смеси

$$\varphi_i = \frac{m_i / \rho_i^*}{\sum_j m_j / \rho_j^*}, \quad (3.20)$$

либо

$$\varphi_i = \frac{r_i N_i}{rN}, \quad (3.21)$$

где  $r_i$  — количество узлов, заполненных молекулами  $i$ -го компонента в смеси:

$$r_i = \frac{r_i^0 v_i^*}{v^*}. \quad (3.22)$$

Перекрестный член  $p_{ij}^*$  определяется как

$$p_{ij}^* = \{p_i^* p_j^*\}^{1/2} \{1 - \delta_{ij}\}, \quad (3.23)$$

где  $\delta_{ij}$  – параметр бинарного взаимодействия, определяемый минимизацией отклонений экспериментальных данных от расчетных. Количественно параметр  $\delta_{ij}$  учитывает отклонение характеристического давления смеси  $p_{ij}^*$  от геометрического среднего.

Характеристическую температуру смеси получают из рассмотрения энергии взаимодействия ( $\varepsilon^* = p^* v^*$ ) мономер - мономер в смеси:

$$T^* = \left\{ \frac{(\varphi_i / \tilde{T}_i + \gamma \varphi_j / \tilde{T}_j)}{\varphi_i + \gamma \varphi_j} - \varphi_i \varphi_j X \right\} T \quad (3.24)$$

где

$$\gamma = \frac{v_i^*}{v_j^*}, \quad (3.25)$$

$$X = \frac{(p_i^* + p_j^* - 2p_{ij}^*)}{RT}. \quad (3.26)$$

Общее количество взаимодействующих пар в выделенном объеме смеси приравнивается сумме взаимодействующих пар в соответствующих выделенных объемах компонентов в чистом состоянии. С этой точки зрения, количество узлов решетки, заполненных  $r$ -мономерами в смеси определяются как

$$r = \frac{l}{\sum_i \varphi_i^0 / r_i^0}, \quad (3.27)$$

где  $r_i^0$  – количество узлов решетки, занятых  $r$ -мономерами  $i$ -го компонента. Исходное уравнение Санчиса - Лякомба (3.10) вместе с указанными правилами комбинирования приводят к следующему выражению для химического потенциала

$$\begin{aligned} \alpha_1 = RT \left\{ \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) \varphi_2 + r_1^0 \tilde{\rho} X_1 \varphi_2^2 \right\} + r_1^0 RT \cdot \\ \cdot \left\{ -\tilde{\rho} / \tilde{T}_1 + \tilde{p}_1 \tilde{v} / \tilde{T}_1 + \tilde{v} [(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho} \ln \tilde{\rho} / r_1^0] \right\} \end{aligned} \quad (3.28)$$

где  $X_1$  – это значение  $X$  при условии  $\varphi_1 = 1$ , либо

$$X_1 = (p_1^* + p_2^* - 2p_{12}^*) v_1^* / RT. \quad (3.29)$$

Выражение для химического потенциала второго компонента в смеси получается заменой в уравнении (3.28) индекса 1 на индекс 2.

### 3.1.2.1. Расчет кривых фазового равновесия

Условия равновесия между двумя фазами бинарной системы можно записать через равенство химических потенциалов компонентов в обеих фазах:

$$\alpha_1(T, P, \varphi'_1) = \alpha_1(T, P, \varphi''_1), \quad (3.30)$$

$$\alpha_2(T, P, \varphi'_2) = \alpha_2(T, P, \varphi''_2), \quad (3.31)$$

где штрих и два штриха обозначают различные фазы. Химический потенциал можно представить величиной, зависящей лишь от плотности  $\tilde{\rho}$ , которая в свою очередь зависит от  $T$ ,  $P$  и  $\varphi$ . Плотность  $\tilde{\rho}$  определяется решением уравнения (3.10). При рассмотрении фазового равновесия жидкость-жидкость для расчета химических потенциалов компонентов необходимо использовать плотность  $\tilde{\rho}$ , которая соответствует максимальному корню уравнения (3.10). Плотности, удовлетворяющие условиям (3.30) и (3.31) образуют геометрическое место точек пограничной кривой (бинодали). Геометрическое место

точек границы устойчивости системы (спинодали) соответствует решению следующего уравнения

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} = 0. \quad (3.32)$$

Подставляя уравнение (3.28) в уравнение (3.32) можно получить аналитическое уравнение спинодали. На практике для обхода сингулярностей, неизбежно возникающих в окрестности спинодали, используется другой метод, облегчающий численные расчеты. Такой метод основан на следующем рассмотрении: если при некоторых условиях (температура, давление) химический потенциал ( $\alpha_1$  либо  $\alpha_2$ ) имеет максимум и минимум во всем диапазоне составов, то эти экстремумы отождествляются с точками, принадлежащими спинодалям. Уравнения (3.30) и (3.31) фактически являются существенно нелинейными, поэтому обычно первоначально рассчитанная спинодаль является затравочной для решения этих уравнений с целью нахождения областей действительных решений за границами спинодали.

Численные расчеты начинаются с определения характеристических параметров для чистых компонентов и молекулярных весов полимера и растворителя. Затем вводится затравочное значение параметра взаимодействия  $\delta_{12}$ . Вычисляются изотермы фазового равновесия в координатах давление-состав. Для этого принимается затравочное значение давления  $p_0$ . Теперь все величины в уравнении (3.28) могут быть вычислены, если заданы составы. Для различных задаваемых составов смеси оцениваются химические потенциалы. Если обнаруживается минимум и максимум, то эти экстремумы представляются как функции состава. Если для фиксированного давления  $p_0$  экстремумы химического потенциала не обнаруживаются, то принимается новое значение давления и поиск экстремума во всем диапазоне составов повторяется. Составы смеси, соответствующие при заданных  $p_0$  и  $T_0$  минимумам и максимумам химического потенциала образуют геометрическое место точек спинодали. Расчет продолжается до максимального сближения составов, соответствующих минимуму и максимуму химического потенциала. Таким образом формируется спинодальная кривая в диаграмме давление-состав. Область

давлений и температур на фазовой диаграмме, где не обнаруживаются характерные экстремумы химического потенциала отождествляется с однофазной областью. Для определения пограничной кривой (бинодали) уравнения (3.30) и (3.31) решаются совместно. При заданной температуре  $T_0$  и затравочном давлении  $p_0$  за пределами области, ограничиваемой спинодалью, проводится варьирование составов до тех пор, пока не будут удовлетворены оба уравнения (3.30) и (3.31). После этого при неизменной температуре  $T_0$  изменяется давление  $p_1 = p_0 + \Delta p$  и процедура одновременного решения уравнений (3.30) и (3.31) повторяется. Полученные таким образом решения образуют геометрическое место точек бинодали. Такой алгоритм расчета позволяет построить бинодаль - изотерму в координатах давление-состав. Построение бинодали - изобары в координатах температура-состав аналогично рассмотренному ранее с той лишь разницей, что при этом фиксируется давление, а варьируется температура. При этом характер изменения температуры (увеличение, либо уменьшение) на каждом этапе определяется тем, расчет какой линии (ВККТ, либо НККТ) осуществляется.

Для построения линий фазового равновесия в координатах давление-температура необходимо проведение обоих типов расчета. Такая линия очень удобна для определения температуры расслоения исходного полимерного раствора при постоянном давлении, а также давления расслоения при постоянной температуре.

В работе [176] установлено, что с помощью единственного подгоночного параметра  $\delta_{12}$  нельзя добиться удовлетворительного описания экспериментальных данных в приближении Санчиса - Лякомба. Оптимизация расчетной модели сводится к нахождению подгоночных параметров  $T^*$  и  $\delta_{12}$ . Для этого проводится минимизация функции ошибок по давлению

$$F = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (p^{расч} - p^{экс})^2}{N}}, \quad (3.33)$$

где  $N$  – количество экспериментальных точек. При этом параметры  $p^*$ ,  $\rho^*$  и молекулярная масса полимера  $\overline{M}_w$  принимают фиксированное значение. При переходе к другой молекулярной массе полимера фиксируются  $P^*$ ,  $T^*$ ,  $\rho^*$  и  $\overline{M}_w$ , а подгоночным параметром является  $\delta_{12}$ .

Результаты одно- и двухпараметрической оптимизации рассмотрены на примере бинарной системы полиэтилен - н-пентан. В обоих случаях для пентана были приняты следующие приведенные параметры:  $P^*=310,1$  МПа,  $T^*=441$ К,  $\rho^*=0,755$  г/см<sup>3</sup>. В случае однопараметрической оптимизации для полиэтилена первоначально фиксировали  $P^*=359$  МПа,  $T^*=650$  К,  $\rho^*=0,895$  г/см<sup>3</sup>. Варьирование параметра межмолекулярного взаимодействия  $\delta_{12}$  не привело к удовлетворительному результату для полиэтилена с молекулярной массой  $\overline{M}_w=16\,400$  (рис.3.3) и  $\overline{M}_w=108\,000$  (рис.3.4).

Двухпараметрическая оптимизация при тех же значениях приведенных параметров  $P^*$  и  $\rho^*$  для полиэтилена позволила определить новое значение  $T^*=521$  К, а также параметра  $\delta_{12}$  для каждого молекулярного веса полиэтилена.



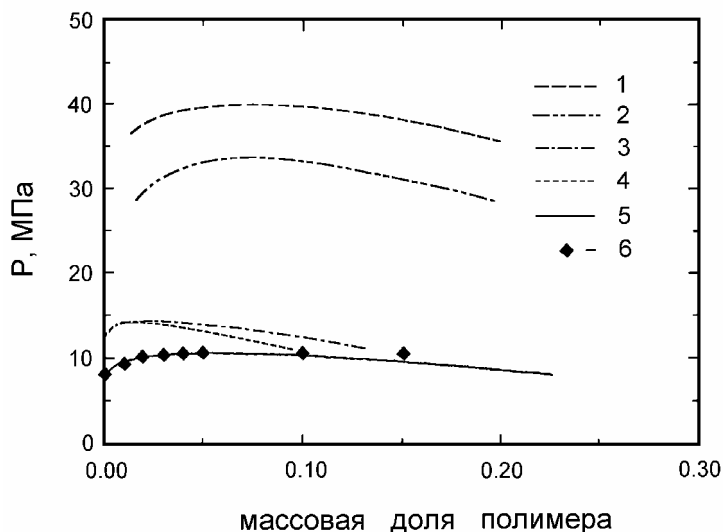


Рис. 3.3. Сравнение экспериментальных и расчетных значений давления расслоения на изотерме 460 К в растворах полиэтилена ( $\bar{M}_w=16400$ ,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n=1,16$ ,  $P^*=359$  МПа,  $\rho^*=0,895$  г/мл) в н-пентане при различных характеристических температурах [176]. Пунктирные линии -  $T^*=650$  К, сплошная линия -  $T^*=521$  К.

1 -  $\delta_{12}=0,005$ , 2 -  $\delta_{12}=0$ , 3 -  $\delta_{12}=-0,3$ , 4 -  $\delta_{12}=-0,2$ , 5 -  $\delta_{12}=0,013$ , 6 - эксперимент.

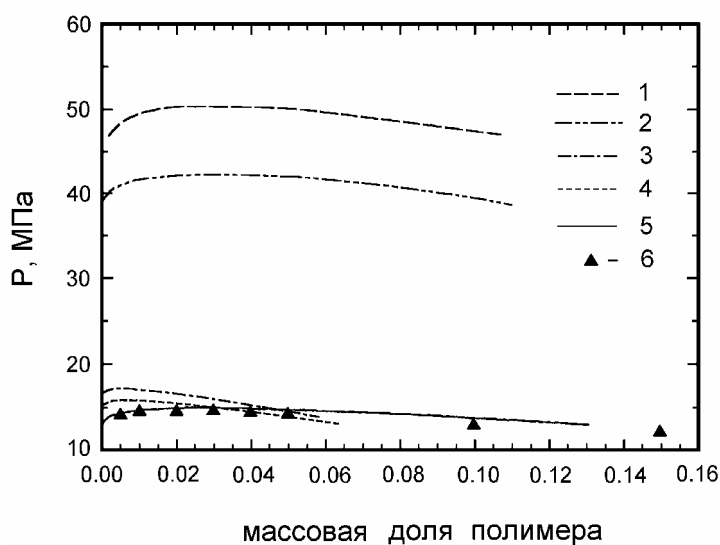


Рис. 3.4. Сравнение экспериментальных и расчетных значений давления расслоения на изотерме 460 К в растворах полиэтилена ( $\bar{M}_w=108000$ ,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n=1,32$ ,  $P^*=359$  МПа,  $\rho^*=0,895$  г/мл) в н-пентане при различных характеристических температурах [176]. Пунктирные линии -  $T^*=650$  К, сплошная линия -  $T^*=521$  К. 1 -

$\delta_{12}=0,005$ , 2 -  $\delta_{12}=0$ , 3 -  $\delta_{12}=-0,3$ , 4 -  $\delta_{12}=-0,2$ , 5 -  $\delta_{12}=0,0172$ , 6 - эксперимент.

Расчетные бинодали - изотермы 460 К и спинодали - изобары 5 МПа в координатах температура-состав представлены на рис. 3.5 и 3.6.

Рис. 3.5. Зависимость величины давления расслоения от концентрации и молекулярной массы полимера на изотерме 460 К в растворах полиэтилена ( $P^*=359$  МПа,  $\rho^*=0,895$  г/мл) в н-пентане [176].

Сплошные линии - расчетные бинодали, пунктирные линии - расчетные спинодали, символы - эксперимент. 1 -  $M_w=2150$  (расчет при  $\delta_{12}=0$ ), 2 -  $M_w=16400$

( $\delta_{12}=0,013$ ), 3 -  $M_w=108000$  ( $\delta_{12}=0,0172$ ), 4 -  $M_w=420000$  ( $\delta_{12}=0,0175$ ).

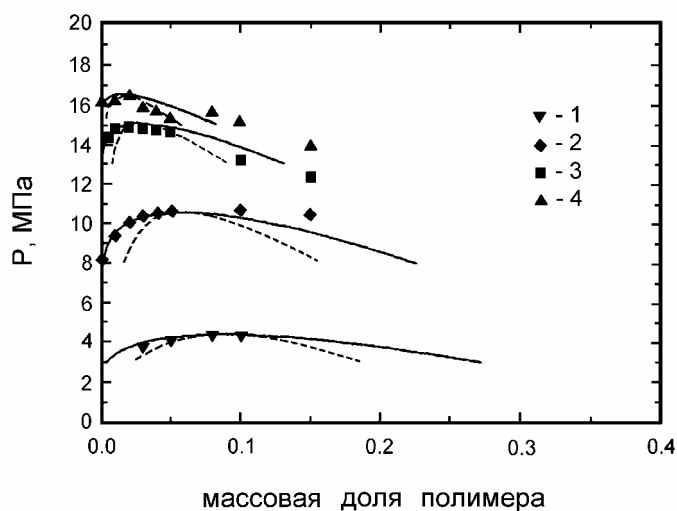
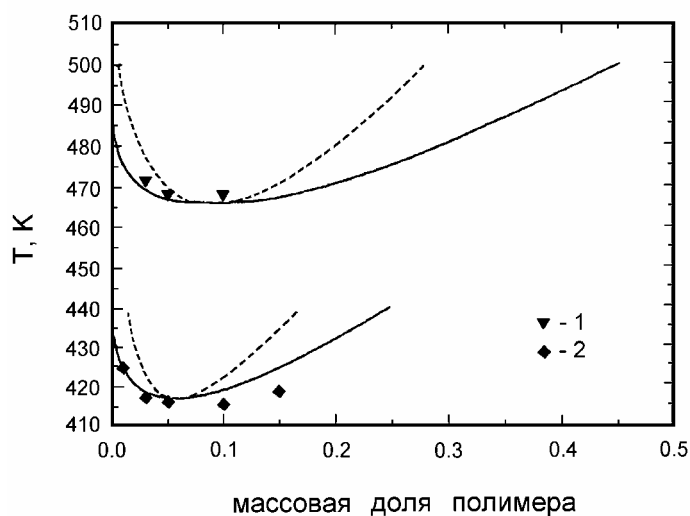


Рис. 3.6. Зависимость величины температуры расслоения от концентрации и молекулярной массы полимера на изобаре 5 МПа в растворах полиэтилена в н-пентане [176]. Сплошные линии - расчетные бинодали (ограничивают область двухфазного состояния), пунктирные линии - расчетные спинодали, символы - эксперимент. 1 -  $M_w=2150$ , 2 -  $M_w=16400$ .



Кривые фазового расслоения в координатах давление-температура для растворов полиэтилена в н-пентане в диапазоне концентраций от 1 до 15% масс. представлены на рис. 3.7. ( $\overline{M}_w=16400$ ) и рис. 3.8 ( $\overline{M}_w=108000$ ).

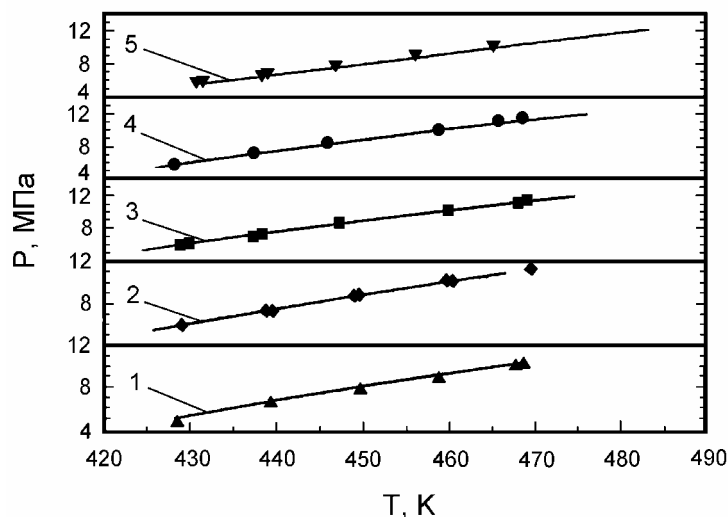


Рис. 3.7. Зависимость величины давления расслоения от температуры и концентрации полимера в растворах полиэтилена ( $\bar{M}_w=16400$ ,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n=1,16$ ) в н-пентане [176]. Сплошные линии - расчет, символы - эксперимент. 1 - 1%, 2 - 3%, 3 - 5%, 4 - 10%, 5 - 15%.

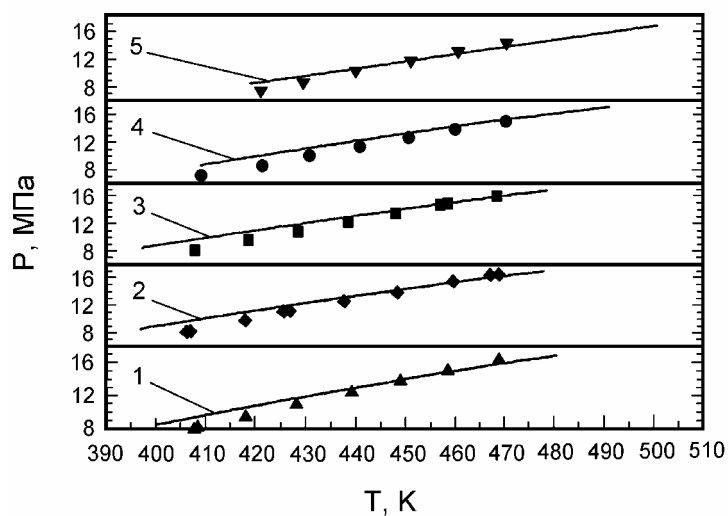


Рис. 3.8. Зависимость величины давления расслоения от температуры и концентрации полимера в растворах полиэтилена ( $\bar{M}_w=108000$ ,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n=1,32$ ) в н-пентане [176]. Сплошные линии - расчет, символы - эксперимент. 1 - 1%, 2 - 3%, 3 - 5%, 4 - 10%, 5 - 15%.

На рис. 3.7 и 3.8 отчетливо виден монотонный рост давления фазового расслоения с увеличением температуры расслоения. Добавление в пентан диоксида углерода может изменить характер этой зависимости. Для иллюстрации на рис. 3.9 и 3.10 приведены кривые расслоения 5 и 10% масс. растворов полиэтилена с молекулярной массой  $\bar{M}_w=108000$  в смеси н-пентана и  $\text{CO}_2$ .

Рис. 3.9. Зависимость величины давления расслоения от температуры и состава растворителя в 10% масс. растворах полиэтилена

( $\bar{M}_w=108000$ ,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n=1,32$ ) в бинарных растворителях (CO<sub>2</sub>-н-пентан) [176]. Массовое содержание CO<sub>2</sub> приводится для растворителя, а не для раствора в целом. Сплошные линии - расчет, символы - эксперимент.

1 - 39% CO<sub>2</sub> ( $\delta_{12}=0,026$ ), 2 - 31% CO<sub>2</sub> ( $\delta_{12}=0,0225$ ), 3 - 21% CO<sub>2</sub> ( $\delta_{12}=0,021$ ).

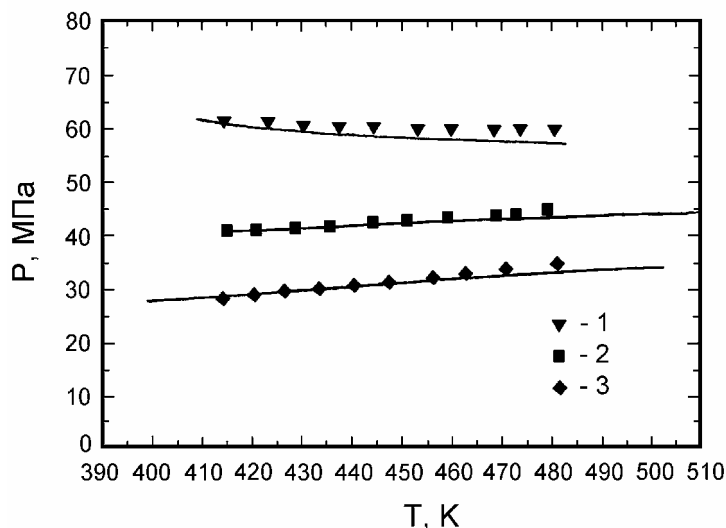
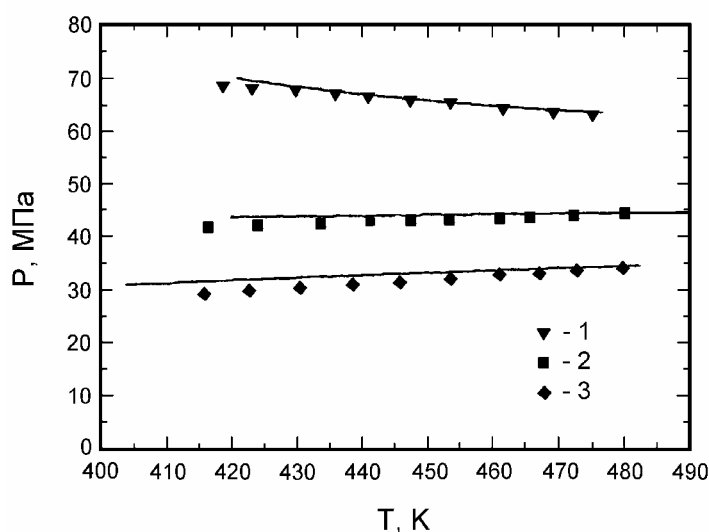


Рис. 3.10. Зависимость величины давления расслоения от температуры и состава растворителя в 5% масс. растворах полиэтилена ( $\bar{M}_w=108000$ ,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n=1,32$ ) в бинарных растворителях (CO<sub>2</sub>-н-пентан) [176]. Массовое содержание CO<sub>2</sub> приводится для растворителя, а не для раствора в целом. Сплошные линии - расчет, символы - эксперимент.

1 - 41% CO<sub>2</sub> ( $\delta_{12}=0,026$ ), 2 - 30% CO<sub>2</sub> ( $\delta_{12}=0,0225$ ), 3 - 21% CO<sub>2</sub> ( $\delta_{12}=0,021$ ).



Расчет тройной системы проводится как для псевдобинарной, поскольку смесь н-пентана с CO<sub>2</sub> принимается за псевдочистое вещество. Характеристические параметры такого растворителя вычисляются по уравнениям (3.15)-(3.24) в предположении, что  $\delta_{12}=0$ . Полученные характеристические параметры принимают значения, промежуточные для соответствующих параметров чистых н-пентана и диоксида

углерода. Расчетные бинадали - изобары и спинодали - изобары в диаграмме температура-состав для раствора полиэтилена с молекулярной массой  $\overline{M}_w=108000$  в смеси н-пентана и  $\text{CO}_2$  представлены на рис. 3.11 – 3.13.

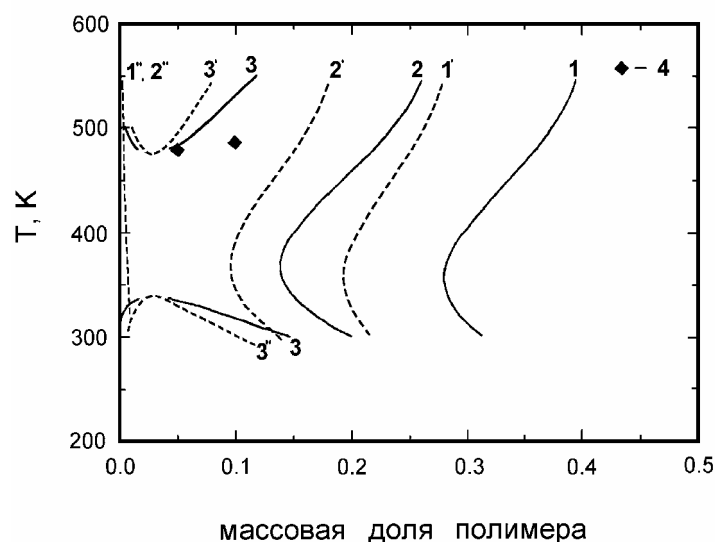


Рис. 3.11. Зависимость величины температуры расслоения от массовой доли полимера и состава растворителя на изобаре 35 МПа в растворах полиэтилена ( $\overline{M}_w=108000$ ) в бинарных растворителях ( $\text{CO}_2$ -н-пентан) [176]. Сплошные линии - расчетные бинадали, индексы ' и '' относятся соответственно к различным ветвям расчетных спинодалей, символы - эксперимент. 1 - 40%

$\text{CO}_2$ , 2 - 30%  $\text{CO}_2$ , 3 - 20%  $\text{CO}_2$ , 4 - 21%  $\text{CO}_2$ .

Конечно, если в самом двухкомпонентном растворителе при определенных параметрах наступает расслоение, то фазовое поведение такой тройной системы уже не может быть описано как псевдобинарное. В общем случае в тройной системе полиэтилен- н-пентан - диоксид углерода имеются однофазные области (ОФ), двухфазные типа жидкость - пар (Ж-П) и жидкость-жидкость (Ж-Ж), трехфазные типа жидкость – жидкость - пар (Ж-Ж-П). Результаты расчета по модели Санчиса - Лякомба представлены на рис. 3.14 – 3.16.

На рис 3.14 видно, что однофазная область трехкомпонентного раствора реализуется при малых концентрациях  $\text{CO}_2$ . Веерообразные расходящиеся линии в двухфазных областях типа жидкость-пар и жидкость-жидкость связывают между собой растворы, обогащенные и обедненные полимером.

Рис. 3.12. Зависимость величины температуры расслоения от массовой доли полимера и состава растворителя на изобаре 45 МПа в растворах полиэтилена ( $\overline{M}_w=108000$ ) в бинарных растворителях (CO<sub>2</sub>-н-пентан) [176]. Сплошные линии - расчетные бинодали, индексы ' и '' относятся соответственно к различным ветвям расчетных спинодалей, символы - эксперимент. 1 - 40% CO<sub>2</sub>, 2 - 30% CO<sub>2</sub>, 3 - 20% CO<sub>2</sub>, 4 - 21% CO<sub>2</sub>.

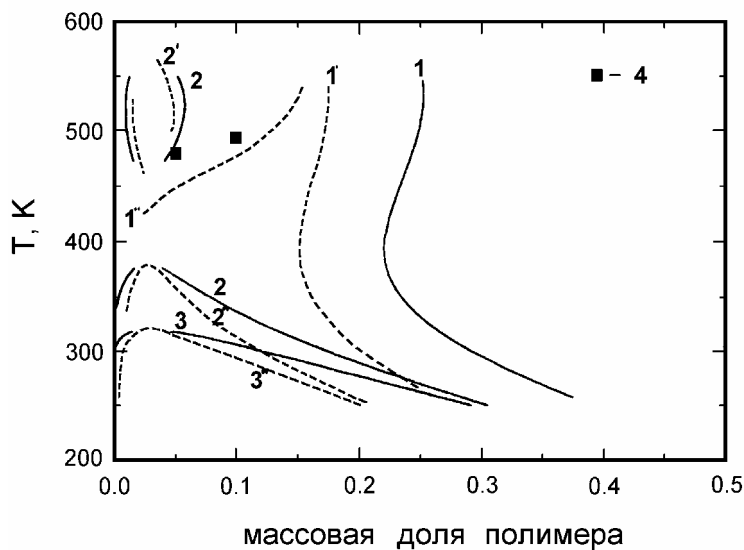
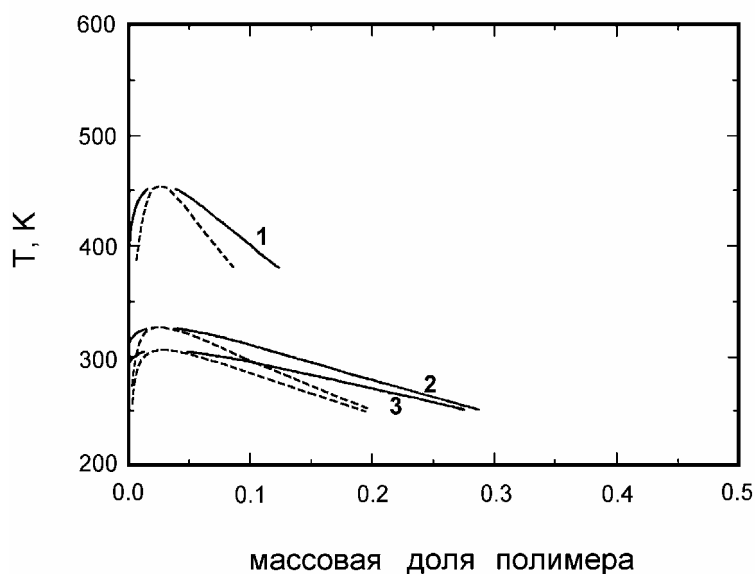


Рис. 3.13. Зависимость величины температуры расслоения от массовой доли полимера и состава растворителя на изобаре 65 МПа в растворах полиэтилена ( $\overline{M}_w=108000$ ) в бинарных растворителях (CO<sub>2</sub>-н-пентан) [176]. Сплошные линии - расчетные бинодали, пунктирные линии - расчетные спинодали. 1 - 40% CO<sub>2</sub>, 2 - 30% CO<sub>2</sub>, 3 - 20% CO<sub>2</sub>.



С ростом давления трехфазная область жидкость – жидкость – пар, а также двухфазная область жидкость-пар уменьшаются в размерах до полного исчезновения, после чего начинается рост однофазной области состояния. Добавление в раствор диоксида углерода приводит к монотонному переходу (кроссоверу) в поведении системы от НККТ к ВККТ. Так на рисунке 3.15 видно, что

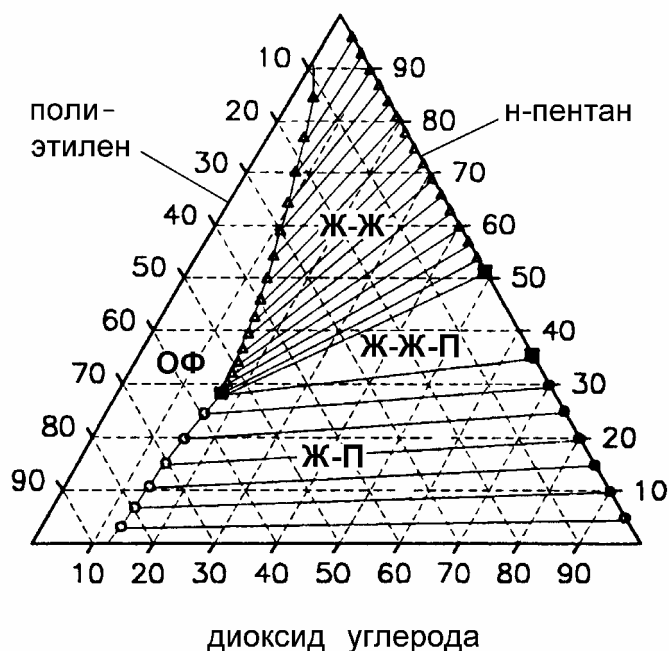


Рис. 3.14. Треугольная диаграмма смеси полиэтилен (1) ( $\bar{M}_w=108000$ ,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n=1,32$ ) - н-пентан (2) - CO<sub>2</sub> (3) при давлении 10 МПа ( $\delta_{12}=0,0172$ ,  $\delta_{13}=0,04$ ,  $\delta_{23}=0$ ) [176].

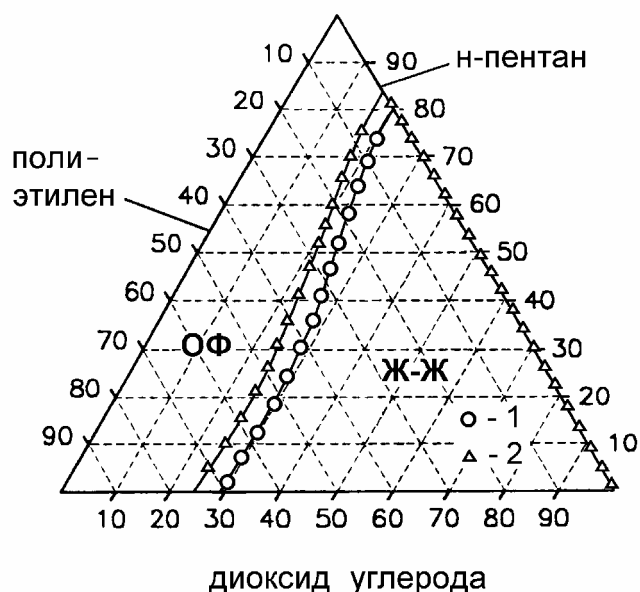
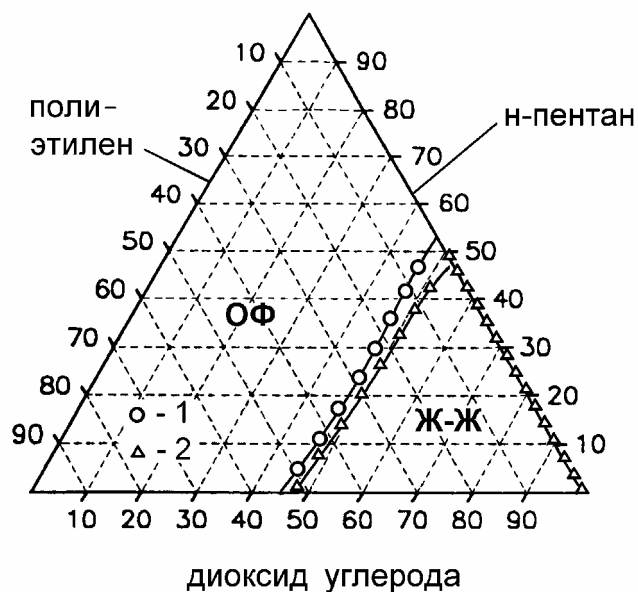


Рис. 3.15. Сравнение фазовых диаграмм смесей полиэтилен (1) ( $\bar{M}_w=108000$ ,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n=1,32$ ) - н-пентан (2) - CO<sub>2</sub> (3) на изобаре 30 МПа при различных температурах ( $\delta_{12}=0,0173$ ,  $\delta_{13}=0,04$ ,  $\delta_{23}=0$ ) [176]. 1 - 400 К, 2 - 460 К.

состояние системы при давлении 30 МПа и температуре 400 К соответствует однофазной области, а при температуре 460 К – двухфазной, представляющей поведение типа НККТ. Противоположный переход наблюдается при давлении 100 МПа (рис. 3.16), т.е. точка при температуре 460 К из однофазной области попадает при температуре 400 К в двухфазную область.

Рис. 3.16. Сравнение фазовых диаграмм смесей полиэтилен (1) ( $\overline{M}_w=108000$ ,  $\overline{M}_w / \overline{M}_n=1,32$ ) - н-пентан (2) - CO<sub>2</sub> (3) на изобаре 100 МПа при различных температурах ( $\delta_{12}=0,0172$ ,  $\delta_{13}=0,04$ ,  $\delta_{23}=0$ ) [176]. 1 - 400 К, 2 - 460 К.



Описанный алгоритм расчета не прогнозирует возможность не-смешиваемости CO<sub>2</sub> и н-пентана. Отсюда вытекает необходимость проверки предположения о возможности двухфазного равновесия и обоснованности расчетов.

Таким образом, модель Санчиса - Лякомба обеспечивает хорошее согласие с экспериментом, корректно учитывает изменение давления, температуры, молекулярного веса полимера, его концентрации в растворе. Также удастся описать переход системы от НККТ к ВККТ, что охватывает практически всю область состояний, имеющих важное значение для технологического применения.

### 3.2. ОЧИСТКА РЕАГИРУЮЩИХ МОНОМЕРОВ

Некоторые типы мономеров, в особенности с мультакрилатной и метакрилатной функциональностью исключительно трудно очищаются свыше 99% традиционными методами [47]. Вместе с тем для большинства промышленно применяемых мономеров присутствие ~1% остаточного растворителя, исходных материалов или побочных продуктов безвредно и они не нуждаются в дополнительной очистке. Однако существуют и случаи, когда остающиеся в мономерах компоненты могут придавать им, и в последствии полимерам, некоторый нежелательный и подлежащий удалению запах или цвет.



Сложность использования, например, метода дистилляции в этом случае заключается в том, что, как правило, эти мономеры и нечистоты имеют низкие значения давления насыщенных паров. И достижение достаточных значений летучести компонентов посредством их нагревания наталкивается на проблему термолABILITYности мономеров, требующую их обработки при умеренных температурных режимах. Выход из положения – использование процесса сверхкритического экстрагирования.

Справедливости ради следует отметить, что сверхкритическая флюидная экстракция не является панацеей и должна применяться от случая к случаю, к которым смело можно отнести нижеприводимые [47, 196]. А именно в работе [196] очистка высокоактивного биацетон акриламида проведена при  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  сверхкритическим диоксидом углерода. Столь же успешной оказалась очистка описанная в работе [47] метакрилоксиполидиметилсилоксана.

### 3.3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Достаточно давно сверхкритические флюиды стали использовать в качестве среды для осуществления химических реакций [24, 47]. Более 60-и лет прошло со времени разработки процесса полимеризации этилена в сверхкритических условиях. Несмотря на высокие значения давления, характерные для этого процесса (150 | 250 МПа), и соответствующие энергетические затраты, он продолжает функционировать и в немалой степени благодаря такому достоинству, как имеющему место растворению получаемого полиэтилена в сверхкритическом этилене и легкому и непрерывному транспортированию его в технологическом цикле. В этом процессе сверхкритический этилен выполняет две функции: с одной стороны это реагент, а с другой – растворитель. Позже полиэтилен с высоким значением молекулярной массы  $M_n = 10^5$  г/моль был получен в процессе полимеризации в среде диоксида углерода ( $t = 20 \text{ | } 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 392$  бар) [197]. Поскольку в дальнейшем при обсуждении проблемы, диоксид углерода, как растворитель и среда полимеризации будет встречаться в подавляющем большинстве случаев, в очередной раз повторим вывод о том,

что диоксид углерода является привлекательной альтернативой традиционным растворителям, используемым в процессах синтеза и переработки важных в промышленном отношении полимеров и прежде всего по той причине, что это экологически безопасно. В случае полимеров, синтезированных в суб- или сверхкритическом диоксиде углерода к тому же отсутствует необходимость в дорогостоящей сушке продукта и процессе удаления растворителя.

В работе [198] предложен метод полимеризации  $\alpha$ -олефинов, содержащих по меньшей мере 3 атома углерода. Согласно него в случае  $\alpha$ -олефинов, содержащих от 3-х до 8-и атомов углерода, после процессов полимеризации, протекающих в сверхкритических условиях и присутствии катализатора, а также дросселирования потока реагента имеет место осаждение кристаллического полимера и его выделение. Некристаллическая же часть полимера выделяется в процессе фракционирования оставшегося раствора. В этом случае в качестве растворителя использовались и предлагаются этилен, этан, пропилен, пропан и н-бутан.

В среде суб- и сверхкритического диоксида углерода была реализована полимеризация винилхлорида, стирола, метилметакрилата, акрилонитрила, акриловой кислоты и винилацетата [199] с использованием в качестве инициаторов полимеризации ионизирующего излучения и традиционных свободнорадикальных инициаторов. Поскольку полученные полимеры оказались нерастворимыми в диоксиде углерода, то они в процессе выделения осаждались в виде порошков или вязкой жидкости.

Аналогичная задача (полимеризация виниловых мономеров с использованием диоксида углерода в температурном интервале от  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) была решена и описана в патенте [200]. В результате полимеризации акриловой кислоты при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  за 15 часов был получен полимер с молекулярной массой 480000.

Канадский патент [201] представил процесс полимеризации (гомогенной, как и в предыдущих случаях) моноэтилен ненасыщенных ( $\text{C}_3$  |  $\text{C}_5$ ) карбоксильных кислот в сверхкритическом диоксиде углерода. В нем указывается, что повышенные температуры в процессе (максимально допустимые значение  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; предпочтительное - не более  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) могут привести к формированию поперечных связей, некоторой деструкции полимера и переходу его в нерастворимое со-

стояние. При этом указывается, что давление растворителя не должно превышать 300 бар. Приводится пример полимеризации акриловой кислоты при температуре 80 °С. Отмечается, что в результате экзотермической реакции полимеризации температура в реакторе повышается до 146 °С и имеет место ухудшение качества продукта.

Процесс получения поперечносшитых акриловых полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода описан в приложении к Европейскому патенту [202]. Процесс получения полимеров длится от 2-х до 24-х часов при температуре от 25 °С до 125 °С.

В работе [203] представлен процесс полимеризации, также осуществляемый в среде сверхкритического диоксида углерода ( $t = 31,1 \text{ | } 150 \text{ °С}$ ). По этому методу могут быть получены гомополимеры N-винилкарбоксамиды, водорастворимых эфиров этилен ненасыщенной карбоксильной кислоты, N - винилактама, N-винилмидазоля, N-винилмидазолина или сополимеры, N-винилформамида с N-винилпирролидоном или винилацетатом.

Результаты осуществления процесса полимеризации олефинов (успешная полимеризация этилена и 1-актена при факте малоуспешности процесса в случае его осуществления в обычных условиях) в сверхкритическом диоксиде углерода предоставлены в [204].

К очередным примерам гомогенной полимеризации, реализованным в сверхкритических условиях, можно отнести процессы получения полистирола в среде сверхкритического этана [205]; полимеризаций мономеров акриловой кислоты [206], разбавленного моноэтиленом карбоновой кислоты, а также аминоспиртов [207] в сверхкритическом диоксиде углерода.

Учитывая, что производство полимеров с низким значением молекулярной массы из определенных мономеров, таких как акриловая кислота, является особо трудоемким процессом, представляются интересными результаты, представленные в работе [208]. Предложен процесс получения олигомеров с молекулярной массой меньше 5000 и полидисперсностью меньше 2,5. Процесс реализуется в среде сверхкритического диоксида углерода. Изначально реакционная смесь формируется одним или несколькими полимеризуемыми мономерами, свободно-радикальным инициатором и сверхкритическим диоксидом углерода при температуре меньше 200 °С и давлении меньше 230 бар таким образом, чтобы доля мономера в смеси отно-

сительно количества сверхкритического диоксида углерода была меньшей 20%. Оптимальные диапазоны температур и давлений, при которых протекает процесс полимеризации, охарактеризовываются значениями 250 | 450 °C и 265 | 670 бар. К мономерам, подходящим для данного изобретения, относятся моноэтилен ненасыщенные ( $C_3$  |  $C_6$ ) карбоксильные кислоты, моноэтилен ненасыщенные ( $C_4$  |  $C_6$ ) дикарбоксильные кислоты, а также моноэтилен ненасыщенные карбоксил-свободные мономеры. Количество мономера в диоксиде углерода не должно превышать величины, определяемой пределом его растворимости в  $CO_2$ , в противном случае это может привести к увеличению значения молекулярной массы полимера и высокой полидисперсности.

Подходящими для этого изобретения инициаторами являются свободно-радикальные инициаторы с периодом полураспада меньшим 0,1 сек при температуре полимеризации. К таким высокотемпературным инициаторам относятся (но этим не ограничивается их перечень) перекись водорода, некоторые алкилгидроперекиси, диалкил перекиси, перэфиры, перкарбонаты, кетон перекиси. Количество инициатора должно составлять от 0,05 % до 20 % от массы полимеризуемого мономера. Предпочтительнее, когда инициатор находится в жидком или газообразном состоянии, так как в этом случае облегчается процедура его удаления из реакционной смеси.

Как отмечают авторы исследования [208], полученные полимеры имеют высокую чистоту, низкие значения молекулярной массы и полидисперсности, а предлагаемый процесс по своей эффективности превосходит все существующие аналоги.

Высокая растворимость фторуглеродов в диоксиде углерода делает этот растворитель привлекательной альтернативой и для синтеза, а также переработки широкоиспользуемых фторированных полимеров. Например [209, 210], 1,1-дигидроперфтороктилакрилат (FOA) был гомогенно полимеризован, с использованием в качестве инициатора 2,2-азобисизобутиронитрила (AIBN) при следующих реакционных параметрах:  $t = 59,4$  °C;  $P = 207$  бар;  $\tau = 48$  час. Полученный высокомолекулярный полимер оказался хорошо растворимым в диоксиде углерода. Аналогичным путем были синтезированы [209 | 211]: поли[2-(N-этилперфтор-октансульфамид) этил акрилат]; поли[2-(N-этилперфтороктансульфамид) этил метакрилат]; поли[2-(N-

метилперфтороктансульфамид) этил акрилат]; поли[1,1-дигидроперфтороктил метакрилат); поли(n-перфторэтиленоксиметил стирол); поли(FOA-состирол); поли(FOA-сометилметакрилат); поли(FOA-собутил-акрилат); поли(FOA-соэтилен). Растворимые в диоксиде углерода амидные полимеры были получены в результате сополимеризации FOA с 2-(диэтиламин) этил акрилатом или с 4-винилпиридином [209, 212].

Диоксид углерода оказалась хорошей средой и для катионной полимеризации [209, 213]. Катионная гомогенная полимеризация N-пропилперфтороктилсульфамид этил винил эфира и 1,1,2,3-тетрагидроперфторалкил винил эфира с использованием в качестве инициатора дихлорид этил алюминия была успешно реализована при 40 °С. Полимеризация фторированного оксиэтана и 3-метил-3-(дигдрогептафторбутоксиметил) оксиэтана была проведена при 0 °С и 289 бар.

Проведено исследование [214] процесса полимеризации, в конкретном случае мономера акриловой кислоты в сверхкритическом диоксиде углерода, завершающегося осаждением полимера, и тем самым получили возможность эффективного регулирования молекулярной массы продукта. В качестве инициатора полимеризации использован "AIBN" и получен более, чем 90 % выход полимера, в виде пушистого белого порошка.

Осаждение полимеризата имело место и в случае сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор(пропилвинил эфиром) и гексафторпропиленом в среде сверхкритического диоксида углерода [215, 216]. В этих реакциях, использовавших в качестве инициатора полимеризации (по свободно-радикальному механизму) бис(перфтор-2-пропокси пропионил) перекиси, также были получены высокие значения молекулярной массы и выхода полимера.

Преимущество использования диоксида углерода в реакциях осаждения полимеризата (по сравнению с использованием воды) заключается в том, что в этом случае отсутствуют факторы, способствующие образованию нежелательных концевых групп карбоксильной кислоты и кислотного фторида, в свою очередь являющихся основой проблем, возникающих в процессе синтеза и переработки [217]. Осаждению полистирола в сверхкритическом этане посвящена работа [218].

Возможности и достоинства сверхкритических флюидов в плане их использования в процессах полимеризации не ограничиваются лишь областью гомогенной полимеризации или осаждением полимeриза<sup>т</sup>а.

Гетерогенная полимеризация по механизму свободных радикалов - широко используемый в промышленности процесс, в котором мономеры полимеризуются в форме эмульсий и латексов. К полимерам, формируемым в этом виде относятся производные акриловых кислот и стирола, поливинилхлорид, стирол-бутадиеновый каучук, акрилонитрилбутадиен стирольный сополимер, неопреновый каучук и другие.

Гетерогенной реакции свойственно образование двух фаз: непрерывной и дисперсной. Под термином "гетерогенная реакция" понимается суспензионная полимеризация, если инициатор полимеризации преимущественно растворяется в дисперсной фазе и наоборот понимается эмульсионная полимеризация, если инициатор преимущественно растворяется в непрерывной фазе.

Классический процесс эмульсионной полимеризации в водной системе включает в себя такие реагенты, как вода, нерастворимые в воде мономеры, водорастворимый инициатор полимеризации и эмульгатор. Так как мономер нерастворим в непрерывной фазе, то в ней он распределяется в виде капель, которые стабилизируются с помощью поверхностно-активного эмульгатора через процесс солюбилизации и образование мицелл. В процессе иницируемой полимеризации в некоторый момент времени с достижением определенного значения молекулярной массы макромолекулы могут начать выпадать в осадок в виде основных полимерных частиц. Однако, в результате их стабилизации, присутствующим в растворе поверхностно-активным эмульгатором, можно достигать более высокого выхода и более высоких степеней полимеризации, нежели те, что имеют место в процессе полимеризации в отсутствие ПАВ. За завершением процесса полимеризации следует процедура коагуляции полимера и его удаления из водной фазы в целях дальнейшей обработки и переработки.

Большой объем воды, остающейся после удаления полимера, как правило, оказывается загрязненным остаточными мономерами, инициатором и другими трудноудаляемыми веществами, что представ-

ляет значительную проблему. Поэтому, естественным образом возникает необходимость использования другой среды, выступающей в качестве непрерывной фазы, и легко подвергающейся очистке от примесей.

В работе [219] впервые предложен процесс гетерогенной полимеризации гидрофобных мономеров в непрерывной фазе сверхкритического диоксида углерода.

Использование сверхкритического диоксида углерода в качестве среды непрерывной фазы по сравнению с водой в аналогичном качестве, имеет в дополнение к вышеотмеченным следующие преимущества: снимается вопрос загрязнения воды в непрерывной фазе, а следовательно и её очистки; лёгкость удаления диоксида углерода значительно облегчает вопрос изолирования полимера в непрерывной фазе и, наконец, лёгкость регулирования плотности и вязкости диоксида углерода изменением степени его сжимаемости в сверхкритическом состоянии позволяет наилучшим образом влиять на размеры образующихся полимерных частиц, их распределение и другие аспекты конечного продукта.

Согласно требованиям [219] к осуществлению процесса гетерогенной полимеризации гидрофобного мономера поверхностно-активное вещество, стабилизирующее мономер и полимер в диоксиде углерода, должно включать в себя гидрофобный сегмент ковалентно связанный с  $\text{CO}_2$ -фильным (растворимым в  $\text{CO}_2$ ) сегментом. Типичный  $\text{CO}_2$ -фильный сегмент представлен сегментом, содержащим полистирол. Содержание ПАВ в реакционной смеси должно составлять от 0,01 % до 30,0 % массовых. Гетерогенная реакция не обязательно должна иметь в составе свободнорадикальный инициатор полимеризации и тем не менее по мнению авторов его целесообразно включать в целях ускорения процесса. В случае преимущественного растворения инициатора в непрерывной фазе  $\text{CO}_2$  в дополнение к  $\text{CO}_2$ -фильному сегменту (содержащему фтор или силоксан) рекомендуется сегмент, формирующий свободные радикалы, в виде, содержащего азобисизобутиронитрил. Согласно изобретения концентрация инициатора полимеризации в реакционной смеси колеблется от 0,001 % до 20,0%.

По мнению авторов [219] к мономерам, отвечающим обсуждаемому процессу, можно отнести виниловые мономеры; этилен; акри-

лонитрил; диены; стиролы; хлорбутадиен; акриловые мономеры; фтормономеры; малеиновый ангидрид. Отмечается, что этот метод можно применять как для полимеризации единичного мономера, так и для сополимеризации гидрофобных мономеров и наконец сополимеризации гидрофобных и гидрофильных мономеров. в реакционной смеси мономеры составляют от 1,0 до 70,0 %. Предложенный подход получил развитие в работе [220]. Подробный анализ примеров реализации процесса гетерогенной полимеризации в фазе диоксида углерода представлен в обзоре [209].

Предметом исследований является в том числе и анализ возможности использования в качестве непрерывной фазы, так называемых гибридных систем. В частности, в работах [221, 222] для полимеризации мономеров винила типа тетрафторэтилена непрерывная фаза гетерогенной реакции была представлена смесью воды и диоксида углерода. Поскольку  $\text{CO}_2$  и вода проявляют низкую взаимную растворимость, то, по существу, имеет место комбинация стандартного водного и с использованием диоксида углерода гетерогенных процессов, позволяющая более эффективно разделять компоненты реакционной смеси согласно их растворимости в составляющих непрерывной фазы. Другое достоинство такой гибридной системы заключается в том, что высокая теплоёмкость водной фазы может снимать проблему высокой экзотермичности процесса полимеризации.

Политетрафторэтилен с молекулярной массой  $10^6$  при выходе оцениваемом в 80 | 90 % был получен в гибридной системе с использованием персульфатного инициатора и перфтороктаноата натрия в качестве ПАВ.

Система  $\text{CO}_2$ /вода была использована и в процессе гетерогенной (эмульсионной) полимеризации метилметакрилата [209]. При этом полимер был получен в виде устойчивого латекса и частиц субмикронного размера.

### **3.4. УПРАВЛЕНИЕ КИНЕТИКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА**

Микроскопические исследования полимеров устанавливают наличие в них областей кристаллической и аморфной структуры. Относительное содержание вышеуказанных областей определяется условиями полимеризации и зависит от температуры. К примеру при



обычных температурных условиях образцы полиэтилена высокого и низкого давлений содержат соответственно 55 | 70 % и 80 | 90 % кристаллической фазы. При очень быстром охлаждении полимера (закалка) и относительно малой скорости кристаллизации полимер затвердевает с большим содержанием аморфной фазы. При повышении температуры, как правило, аморфные линии становятся все более выраженными, а вблизи точки плавления, когда весь полимер становится мягким и прозрачным кристаллическая фаза полностью исчезает.

Аморфная фаза придает полимерам большую гибкость и эластичность вплоть до весьма низких температур, тогда как кристаллические структуры определяют жесткость полимера и в целом их механические свойства.

Полимеризация, в частности этилена, при сверхвысоких давлениях (500 | 2000 МПа) позволяет получать очень ценные высококристаллические типы полимера [223]. Однако, очевидным недостатком этого подхода являются высокие энергозатраты.

В работе [224] проведено полномасштабное исследование кинетики процесса кристаллизации в пленках полиэтилен терефталата в среде сжатого диоксида углерода ( $t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 4,0\text{ | }6,0\text{ МПа}$ ).

Обнаружено, что время кристаллизации в этом случае снижается на порядок величины на каждую 1 МПа роста давления. Аналогичную тенденцию к снижению с ростом давления имеет и число Дебора ( $D_E$ ). Его значения 23,0; 4,2 и 2,7 отвечают соответственно давлениям 4,0; 5,0 и 6,0 МПа. Простая экстраполяция этих значений в область более высоких давлений позволяет предположить, что при некотором значении давления время кристаллизации будет значительно меньшим времени сорбции диоксида углерода полимерной пленкой ( $D_E \ll 1$ ). В этом случае реализуется совершенно иное по классификации кинетическое поведение со свойственной ей особой морфологией полукристаллического полимера.

Таким образом, среда сжатого диоксида углерода может быть использована в целях управления кинетикой кристаллизации, а соответственно и морфологией тонких полимерных пленок.

### 3.5. ОЧИСТКА ПОЛИМЕРОВ ОТ ОСТАТОЧНЫХ МОНОМЕРОВ, ОЛИГОМЕРОВ, КАТАЛИЗАТОРА И РАСТВОРИТЕЛЯ

Большое внимание уделялось и продолжает уделяться исследованиям возможностей очистки полимеров от содержащихся в них мономеров, олигомеров, побочных продуктов полимеризации (продуктов деструкции инициаторов полимеризации), остаточного растворителя и последующему внедрению результатов этих исследований. Объектом изучения явилось множество полимеров [225 |248], мы же остановимся лишь на некоторых из них.

Гомо- и сополимеры тетрагидрофурана и алкиленоксида известны и могут быть использованы в процессе получения полиуретанов. Однако, в зависимости от того, как осуществляется процесс полимеризации, в полимеризате в итоге может содержаться от 7 до 15 % и даже более (в редких случаях) олигомерных циклических эфиров и других побочных продуктов. Присутствие же олигомерных циклических эфиров в полимеризате нежелательно, как это известно, по следующим причинам: во-первых, эти эфиры являются нефункциональными примесями и когда количество этих нереагирующих гидроксильных групп, бесполезных для предназначенных целей, достигает 7 - 15%, то это может явиться основанием для наложения штрафа в результате иска покупателя полимера; во-вторых, использование столь нечистого полимеризата в процессе производства полиуретанов может являться причиной ухудшения свойств последних. В частности, обладающие низкой молекулярной массой, олигомерные циклические эфиры в процессе эксплуатации полиуретанов начинают медленно испаряться при повышенных температурах, выщелачиваются водой и прочими органическими жидкостями. Это приводит к нежелательным пространственным изменениям в продукте: потере массы и соответственно свойств. Поэтому существует потребность в удалении олигомерных циклических эфиров из полимеризата тетрагидрофурана и алкиленоксида.

Вышеотмеченные показатели по содержанию олигомерных циклических эфиров являются предельными для используемого в этих целях оборудования обычной перегонки.

В работе [227] предложено использование процесса сверхкритического экстрагирования для снижения содержания олигомерных циклических эфиров в полимеризате тетрагидрофурана и алкиленоксида. В качестве экстрагента предлагается использовать сжатые газы

со значениями критической температуры, находящихся в интервале 9 - 155 °С. Предпочтение при этом отдается этилену и пропилену. Указывается на возможность использования соразтворителя в целях повышения селективности и в целом эффективности процесса. Приводится перечень соразтворителей. Отмечается возможность реализации процесса как в статическом, так и в динамическом режимах. В качестве примера приводится процесс очистки с помощью сверхкритического пропилена ( $t = 100\text{ °С}$ ;  $P = 82,74\text{ бар}$ ). В итоге очищенный полимеризат содержал ~ 2 % олигомерных циклических эфиров.

Учитывая, что олигомерные циклические эфиры – столь нежелательные в полимерах, являются полезным продуктом в их собственном чистом виде и что процесс сверхкритического экстрагирования, позволяющий на этапе сепарации их выделение, может быть к тому же рассмотрен как последняя стадия или ступень их очистки, то вышепредлагаемый процесс однозначно решает не одну, а сразу две задачи.

Использование процесса сверхкритического экстрагирования для снижения содержания свободных стирола и акрилонитрата, а также иных остаточных мономеров и растворителей в стирольных полимерах, превышающих возможности методов вакуумной десорбции, жидкостного экстрагирования и других, предложено в работе [235].

Смеси термопластичных полимеров, в частности содержащие полимеризованный стирол, могут быть использованы для создания широкого круга разнообразных изделий с применением прессования, экструзии, литья под давлением, пневмоформования и т.д. Присутствие соответствующих компонентов может придавать изделиям соответствующие свойства, как, например, сопротивляемость низкотемпературной деформации, поверхностям глянец и т.д. Присутствие в полимерах в качестве сополимера акрилонитрила придает им хорошую стойкость к действию растворителей и низкую проницаемость для жидкостей и газов. Это открывает большие возможности для использования такого рода составов для производства упаковок, бутылок, пленок, трубок, чашек, противней и других емкостей для жидкостей и растворов.

Однако в случаях не 100 % полимеризации, как это, как правило, бывает, в готовом изделии присутствует свободный стирол, абсорбированный полимерной частью. Присутствуют там и остатки других

мономеров, олигомеры, растворители и т.д., такие как акрилонитрил, этилбензол, толуол и другие.

В итоге эти изделия могут быть отнесены к разряду некачественных ввиду достаточно быстрого изменения свойств полимера (пластификация, деполимеризация, разложение и т.д.), быть вредными по причинам токсичности исходного материала и невозможности его протестировать. Как правило, эти материалы не удовлетворяют требованиям по предельно допустимым концентрациям мономеров, устанавливаемым государством на материалы, из которых изготавливаются упаковочные материалы для пищевых продуктов, напитков, фармпрепаратов, косметики и т.п.

В предложенном варианте очистки стирольных полимеров как экстрагенту отдано предпочтение диоксиду углерода отдельно или в смеси с гексафторидом серы. Для осуществления процесса экстрагирования рекомендованы температурные режимы на  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  выше критической температуры растворителя. Условия по давлению в процессе составляют  $1,2 P_{кр} \text{ } | \text{ } 3,0 P_{кр}$ . Вместе с тем в случае экстрагирования в системе “твердое тело – сверхкритический флюид” рекомендуется вести процесс с использованием растворителя, критическая температура которого ниже температуры стеклования полимера. В случае же экстрагирования посредством барботажа сверхкритического флюида через расплавленный полимер подходящая температура (подходящий газ) выбирается исходя из уровня вязкости полимера, соответствующего температуре, его термостабильности и оптимальных операционных характеристик.

Процесс реализован в виде прохождения экстрагента через батарею экстракторов. На этапе сепарации использован адсорбент с активированным углем, предполагающий термическую десорбцию с конденсацией экстракта в холодильнике.

В качестве примера в работе [235] приведены результаты очистки стирольного сополимера, изготовленного в гранулированной форме, и содержащего 76 % полимеризованного акрилонитрила и 7 % полибутадиена, с индексом расплава 5,5 г/10 мин. (табл. 3.1).

*Таблица 3.1.*

Результаты очистки стирольного полимера методом  
сверхкритического экстрагирования.

Варианты	1	2	3	4	5	6	7
Растворитель	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub>	SF <sub>6</sub>
Размеры частиц, mesh.	7	12	16	16	12	7	16
Температура, °C	61	61	61	60	60	66	66
Давление, бар	100	100	100	100	100	85	85
Время экстрагирования, мин.	30	30	30	120	120	60	60
Остаток до очистки, ppm:							
Акрилонитрил	11	11	11	11	11	11	11
Этилбензол	830	830	830	830	830	1030	1030
Стирол	1540	1540	1540	1540	1540	1900	1900
Остаток после очистки ppm:							
Акрилонитрил	8,5	1,0	0,7	<0,1	0,1	10,4	3,4
Этилбензол	600	470	390	190	260	960	700
Стирол	1300	960	900	160	400	1800	1500

В этой же работе приведены результаты осуществления процесса очистки с использованием экстрагента в субкритическом состоянии. Результативно, но менее успешно.

Низкое давление насыщенных паров мономеров, являющихся основной причиной невозможности глубокой очистки полимеров от присутствия последних дистилляционным методом, в работе [236] также преодолено в результате использования процесса сверхкритического экстрагирования. Для очистки полимера (сзо+α-олефин/малеиновый ангидридный сополимер) был использован сверхкритический пропан.

Напомним, что процесс извлечения остаточных мономеров из сополимеров стирола и винилпиридина с помощью пара имеет нижний предел по минимизации их концентрации порядка 10 ppm. Отметим также, что в этом случае в дополнение ко всему может иметь место деградация инициатора полимеризации и появление новых побочных

продуктов, предназначенных для извлечения, затрудняется извлечение олигомеров.

Использование сверхкритического диоксида углерода с параметрами  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 220$  бар позволяет в сополимере стирола и винилпиридина со средней молекулярной массой от 100 000 до 150 000 довести содержание свободного стирола до значения меньшего 1 ppm (1 ppm – минимальная доля по массе) [239].

Изучена возможность использования процесса сверхкритического экстрагирования в целях извлечения из вулканизированной резины различных включений: пластификатора, стабилизатора и остатков ускорителя вулканизации [249]. Объектом исследования явился эластомерный материал, полученный из этилен-пропилен-диенового мономера (СКЭПТ) и прошедший вулканизацию под давлением 433 К. После вулканизации полимер был переработан в соответствующую крошку. По оценкам авторов исследования часть этой вулканизированной резины, которая может оказаться в составе экстракта, будет включать в себя стеариновую кислоту; минеральное масло, выполняющее роль пластификатора; триметил 2,2,4 дигидро 1,2 кинолеин и цинк 2-меркапробензотиазол (стабилизаторы), а также 2-меркапробензотиазол и теллур диэтил дитиокарбонат (ускорители вулканизации), представленные в различных соотношениях. Степень извлечения вышепредставленных включений «R» для высушенного образца оценивалась по соотношению:

$$R = \left[ \left( \frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) / M \right]$$

где  $m_0$  – начальный вес образца;  $m_1$  – вес образца после осуществления процесса экстрагирования;  $M$  – теоретическое значение, количественно характеризующее часть компонентов вулканизированной резины, которая может быть в принципе извлечена ( $22,0\% < M < 22,6\%$ ).

При изучении влияния размера частиц (200 – 1250  $\mu\text{m}$ ) было установлено, что в случае  $\text{CO}_2$  – экстрагирования при 270 барах и 353 К, а также продолжительности процесса в 30 мин., наилучший результат достигается для порошка с размерами частиц меньше 800  $\mu\text{m}$ . Однако, оказалось, что этот показатель уступает результату полученному

при «сокслет»- извлечении ( $R \approx 96\%$ ). Авторы [249] связывают последнее с низкой растворимостью извлекаемых компонентов, в особенности, полярных в диоксиде углерода и для решения этой проблемы предлагают увеличение расхода экстрагента (рисунок 3.17), а также модификацию последнего полярным соразтворителем.



Рис. 3.17. Зависимость степени извлечения включений от расхода сверхкритического диоксида углерода и длительности процесса экстрагирования ( $T = 353$  К;  $P = 270$  бар). 1 - 1 мл/мин; 2 - 3 мл/мин.

Температурный эффект был изучен лишь для случая использования чистого диоксида углерода. Увеличение температуры экстрагента (сопровожаемое снижением плотности при одних и тех же давлениях) в итоге привело к интенсификации извлечения (рисунок 3.18). Последнее объясняется с одной стороны увеличением летучести включения и, что более вероятно, набуханием полимера, усиливающим в свою очередь массообмен.

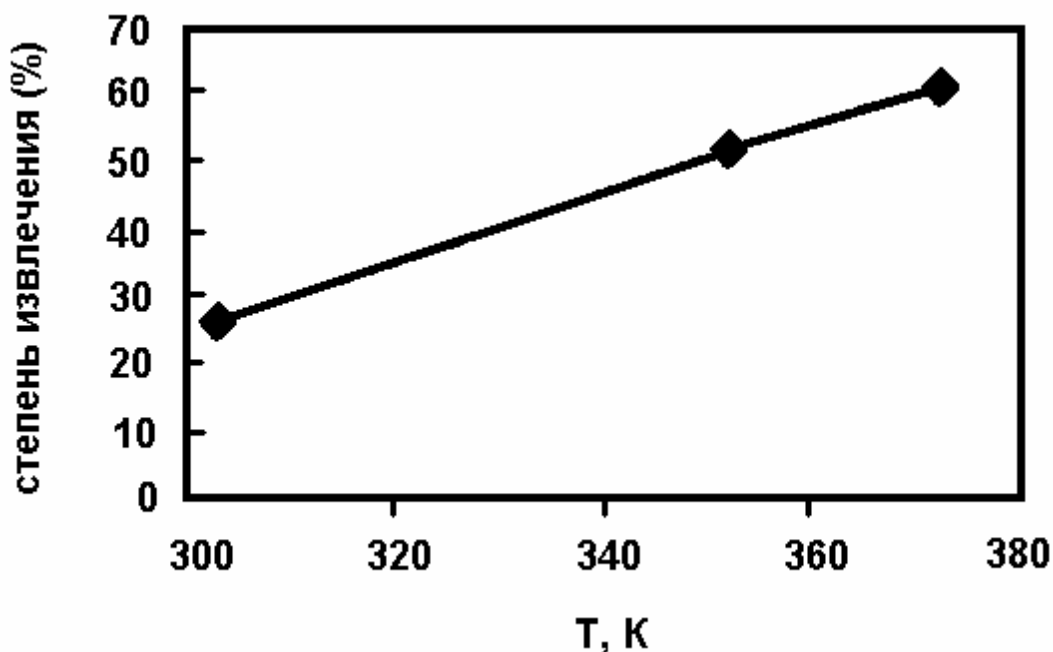


Рис. 3.18. Зависимость степени извлечения включений от значения температуры в процессе ( $P = 270$  бар; длительность процесса 55 мин.; расход экстрагента – 3 мл/мин).

Влияние природы соразтворителя на показатели процесса представлено на рисунке 3.19.

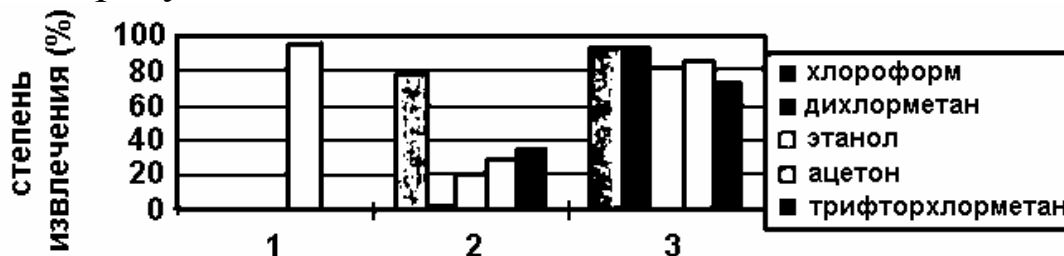


Рис. 3.19. Влияние природы соразтворителя на эффективность извлечения включений: 1 – «сокслет» - извлечение в процессе длительностью 16 часов; 2 – сверхкритическое экстрагирование в течении 15 минут; 3 - сверхкритическое экстрагирование в течении 50 минут ( $\text{CO}_2/\text{соразтворитель} = 83/17$ ;  $P = 80$  бар;  $T = 353$  К; расход экстрагента – 1 мл/мин).

Более высокий процент хлороформа, использованного в качестве соразтворителя, позволяет сократить время извлечения до 30 мин. (рисунок 3.20).





Рис. 3.20. Зависимость степени извлечения включений от содержания хлороформа в экстрагенте ( $T = 353$  К;  $P = 270$  бар; расход экстрагента — 1 мл/мин).

Проблема пожелтения поливинилхлорида на свету была решена в результате экстрагирования побочного продукта полимеризации, содержащегося в нем, в сверхкритических условиях [26].

Широко применяемые для изготовления труб, пленок, световодов, контейнеров и т.д. поли(моно- $\alpha$ -олефины) нередко, как это имеет место в области производства упаковочных материалов для жидких и твердых пищевых продуктов, наталкиваются на ограниченное использование по причине часто присущего им неприятного запаха. Существующие методы удаления запахов, как правило, не могут удовлетворить потребительским требованиям. Более того, в подавляющем большинстве случаев решение этой проблемы предполагает использование окислителей при очень высоких давлениях (более 1000 бар).

Предложен [250] новый подход к деодорированию твердых поли(моно- $\alpha$ -олефинов), одним из преимуществ которого является неизменность в процессе агрегатного состояния обрабатываемого материала, что в свою очередь снижает производственные расходы. По мнению авторов метод применим практически к любому поли(моно- $\alpha$ -олефину), независимо от типа молекулярной структуры. Отмечается, что предлагаемому методу деодорирования отвечают полимеры с молекулярной массой, изменяющейся в диапазоне от  $10^3$  до  $20 \cdot 10^6$ . В качестве примеров поли(моно- $\alpha$ -олефинов), в случае которых имеет место положительное решение проблемы, авторы приводят полиэтилен, полипропилен, поли( $\alpha$ -бутен), поли(3-метил- $\alpha$ -бутен), поли( $\alpha$ -пентен), поли(5-метил- $\alpha$ -пентен), поли(4-метил- $\alpha$ -пентен), поли( $\alpha$ -

гексен), поли (3-этил- $\alpha$ -гексен), их смеси и вместе с тем указывают, что перечень далеко не ограничивается лишь этими представителями.

Согласно изобретения [250] деодорирующее вещество (аммиак; трифторид бора; диоксид углерода; криптон; фосфин; хлортрифторсилан; силан; тетрафторид силикона; ксенон; моноклордифторметан; трифторметан; монофторметан; дихлордифторметан; монобромдифторметан; монофтортрихлорметан; тетрафторметан; ацетилен; этилен; 1,1-дифторэтилен; этан; диметиловый эфир; пропандиен; метилацетилен; пропилен; пропан; изобутан; перфторбутан; метанол; этанол; пропанол; вода, а также их смеси), находящееся в суб- или сверхкритическом состоянии ( $T = (0,5 \mid 2,5) T_{кр}$ ;  $P = (1 \mid 5) P_{кр}$ ), не должно растворять обрабатываемый поли(моно-*l*-олефин). Более того, температурные режимы обработки полимера не должны приводить к его плавлению. Предпочтительные расходы экстрагента оцениваются в диапазоне от 4,0 до 50,0 м<sup>3</sup>/с, а время процесса в интервале от 10 мин до 120 мин..

В качестве примера реализации приведены результаты деодорирования полипропилена ( $\rho = 0,9$  г/см<sup>3</sup>; индекс расплава 1,8 г/10 мин), полученного с использованием хлорид титанового катализатора. При этом очищенные образцы полимера были подвергнуты тестам на запах согласно стандартной процедуре «ASTM». С одной стороны оценивалась интенсивность запаха, а с другой - его качество. Интенсивность запаха оценивалась по 9-ти бальной шкале (0 – отсутствие запаха, 9 – максимальная интенсивность). Качество запаха оценивалось значениями от -5 до +5, где -5 – противный запах; 0 – нейтральный запах; +5 – приятный запах. Минимальная интенсивность и близкое к нулю качество запаха отвечают требованиям коммерческой продукции.

Исходные образцы имели интенсивный (+5) и неприятный (-1,5) для употребления запах. Характеристики процесса и результаты деодорирования приведены в таблице 3.2.

В итоге была получено изменение (снижение) интенсивности запаха в диапазоне от 1 до 4 (среднее значение = 2,5); качество запаха улучшилось в интервале от 0,5 до 2,5 (среднее значение = 1,25); влияние запаха снизилось более чем с 20 почти до нуля.

Таблица 3.2

### Характеристики процесса и результаты деодорирования полипропилена диоксидом углерода

п/п	Показатели								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	398,4	15,30	2,07	318	1,05	4,72	4	-1	17
12	423,8	15,30	2,07	297	0,98	4,72	4	-1	17
13	423,1	11,82	1,60	308	1,01	4,72	3	0	9
14	419,1	8,31	1,13	318	1,05	4,72	3	0	9
15	404,2	8,31	1,13	297	0,98	4,72	3	0	9
16	423,9	15,30	2,07	308	1,01	28,32	2	-1	5
17	418,0	11,82	1,60	308	1,01	28,32	2	0	4
18	434,2	11,82	1,60	308	1,01	28,32	1	1	2
19	426,2	11,82	1,60	308	1,01	28,32	2	0	4
20	421,2	11,82	1,60	297	0,98	28,32	2	0	10
21	426,0	8,31	1,13	308	1,01	28,32	2	0	4
22	414,4	15,30	2,07	318	1,05	47,20	3	0	9
23	434,8	15,30	2,07	297	0,98	47,20	1	0	1
24	417,0	11,82	1,60	308	1,01	47,20	2	-1	5
25	422,9	8,31	1,13	318	1,05	47,20	3	-1	10
26	421,4	8,31	1,13	297	0,98	47,20	2	1	5

где 1 – масса полимерного образца в грамма; 2 – давление в экстракторе, МПа; 3 –  $P/P_{кр}$ ; 4 – температура в экстракторе, К; 5 –  $T/T_{кр}$ ; 6 – расход экстрагента,  $10^5 \text{ м}^3/\text{с}$ ; 7 – интенсивность запаха «И»; 8 – качества запаха «К»; 9 – влияние запаха =  $I^2 + K^2$ .

Одной из первых работ, связанных с удалением растворителя из полимеров в сверхкритических условиях явились исследования [226]. Несмотря на то, что задачей исследователей в этом случае являлось удаление основного количества растворителя после осуществления процесса полимеризации полиэтилена, тем не менее, так называемые, “отпаривающие углеводороды”  $C_2-C_5$ , использованные для этой цели в экстракторе, применялись там именно в сверхкритическом состоянии. Выделение полимера из полимерного раствора или другими словами удаление основной части органического растворителя в сверхкритических условиях было развито в дальнейшем в работе [248].

Широкое применение в приготовлении красок, чернил, адгезивов

и других находят, так называемые, хлорированные смолы. С тех пор как они стали производиться методом хлорирования углеводородных смол в среде растворителя возникла аналогичная вышеприведенным проблема удаления остаточного растворителя.

Как было отмечено выше, метод выпаривания остаточного растворителя ограничен по своим возможностям в плане достижения желаемого результата (невозможно снижение содержания остаточного растворителя до значений меньших  $\sim 1\%$ ). В дополнение к этому при имеющихся место значительных затратах энергии велика вероятность деградации материала при повышенных температурах.

В работе [237] предлагается решение этой проблемы посредством использования процессов суб- и сверхкритического экстрагирования. При этом указывается, что этот подход может быть распространен на хлорированные: полиолефины и резины, полиэтилен, полипропилен и сополимеры полиэтилена и полипропилена, натуральный и синтетический каучук, полиизопрен, полибутадиен, сополимер этиленвинил ацетата и их смеси. К растворителям, как правило, используемым при хлорировании и рассмотренным в работе [237] относятся четыреххлористый углерод, хлороформ, метилен хлорид, хлорэтан, дихлорэтан, трихлорэтан, тетрахлорэтан и их смеси. Рекомендуемые операционные параметры осуществления процессов суб- и сверхкритического экстрагирования соответственно составляют  $t = -40\text{ }^{\circ}\text{C} \mid 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 5 \mid 250$  бар и  $t = 32 \mid 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 75 \mid 250$  бар. В качестве примера [237] приводится процесс очистки хлорированного полиизопрена с содержанием  $8,0\%$   $\text{CCl}_4$  сверхкритическим диоксидом углерода (табл. 3.3).

Таблица 3.3.

**Результаты очистки хлорированного полиизопрена и хлорированного полиэтилена в сверхкритических условиях**

	$P$ , бар	$t$ , $^{\circ}\text{C}$	Расход экстрагента, л/мин.	Время экстрагирования, час	$\text{CCl}_4$ , %
1	100	30	5,0	1,5	0,30
2	80	30	0,5	5,0	$>0,10$
3	200	80	0,5	0,5	0,20

4	150	40	0,5	1,0	0,50
5	150	40	5,0	0,5	0,30
6	150	40	0,5	1,0	>0,10

Важным является и тот факт, что в процессе очистки полимера от остаточного растворителя методом выпаривания последнего значительно меняется цветность полимера, тогда как в случае использования процесса сверхкритического экстрагирования она сохраняется прежней.

Однако, как отмечается в работе [251], применительно к некоторым материалам, очистка сверхкритическим диоксидом углерода к примеру может приводить к нежелательным явлениям. Речь идет о том, что, как правило, полимеры поглощают диоксид углерода и в зависимости от тех или иных условий это может явиться причиной пространственных или же структурных изменений в самом полимере в процессе или же после соответствующей обработки (очистки). Поэтому, даже если достигнут высокий уровень очистки с использованием суб- или сверхкритического флюида, все же немаловажным критерием остаются возможные пространственные изменения в изделии (материале).

### **3.6. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ**

Процессы получения полимеров, а также их деструкция имеют вероятностный характер. Поэтому любой синтетический полимер представляет собой не индивидуальное вещество, а набор полимергомологов с некоторой средней молекулярной массой и определенным молекулярно-массовым распределением. В случае сополимеров, как это известно, такая неоднородность осложняется неоднородностью макромолекул по составу.

Фракционирование, позволяющее охарактеризовать полимер по молекулярной массе и составу, а также выделить гомообразцы и, имеющее по этой причине широкое практическое применение, становится вместе с тем все более распространенным методом исследования как свойств полимеров, так и механизмов их синтеза.

Прежде чем коснуться существующих методов фракционирования, кратко остановимся на некоторых свойствах полимеров, зависящих от полидисперсности образца. Не претендуя на разбор всех ас-

пектов этой проблемы, ограничимся лишь теми из них, которые представляют наибольший интерес с практической точки зрения.

Для этого приведем представленную в работе [252] информацию (табл. 3.4) , демонстрирующую зависимость свойств полимеров от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. В таблице 3.5 это влияние продемонстрировано на примере полиэтилена.

Таблица 3.4.

**Влияние ММ и ММР на свойства полимеров [252-254]**

Показатели	Увеличение ММ при со- хранении ММР	Расширение ММР	
		при $\bar{M}_n = \text{const}$	при $\bar{M}_w = \text{const}$
Хладотекучесть	-	-	+
Эластичность	+	+	-
Пластичность	-	-	+
Вальцуемость	-	-	+
Вязкость по Муни	+	+	-
Когезионная прочность	+	+	-
Усадка	+	+	+
Разбухание	+	+	-
Жесткость	+	+	-
Склонность к подвулканизации	+	+	-
Прочность при разрыве	+	+	-
Динамическая выносливость	+	-	-

Знак «плюс» указывает на увеличение или улучшение показателя, знак «минус» – на его уменьшение или ухудшение.

Таблица 3.5.

**Зависимость свойств полиэтилена от молекулярной массы [255]**

$\bar{M}_n$	Температура размягчения	Вязкость расплава при 130 <sup>0</sup> С, пуазы	Предел прочности при разрыве, кг/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %	Температура хрупкости, <sup>0</sup> С
1000	37,5	0,4	-	-	-
4000	93,0	5,2	-	-	-
7000	98,0	120	43	40	-16
10 000	100,0	800	-	-	-

12 000	104,0	$3 \cdot 10^3$	64	100	-18
14 000	104,0	$14 \cdot 10^3$	-	-	-
16 000	106,0	$5 \cdot 10^4$	-	-	-
19 000	108,0	$4 \cdot 10^5$	98	500	-55
21 000	110,0	$1 \cdot 10^6$	112	500	-75
23 000	111,0	$15 \cdot 10^5$	126	500	-85
28 000	112,0	$3 \cdot 10^7$	140	500	-100
34 000	112,0	$1 \cdot 10^8$	210	625	<-105
38 000	112,0	$3 \cdot 10^8$	210	625	<-105

Однозначно существует зависимость свойств полимеров от их полидисперсности. Последнее делает особенно важным выявление новых более эффективных подходов к фракционированию полимеров в плане решения задачи получения широкого ассортимента материалов, отвечающих различным требованиям промышленности.

Общим недостатком большинства традиционных методов фракционирования (последовательное осаждение, последовательное растворение и другие) является невысокая степень избирательности. Последнее не позволяет выделять фракции с узким распределением масс. К важным недостаткам, присущим практически всем вышеперечисленным способам, следует отнести и тот факт, что существует значительная трудность в отделении выделенной фракции из раствора органического растворителя в завершающей стадии процесса. Последнее требует, как отмечается в работе [256], значительных энергетических затрат, особенно, когда дело касается больших количеств нарабатываемого материала. Перечисленных недостатков по существу лишен метод сверхкритического фракционирования.

С использованием этого подхода в работе [257] осуществлено фракционирование полиэтилена высокой плотности. При этом в изотермическом (посредством изменения давления) и изобарическом (посредством изменения температуры) процессах фракционирования в качестве растворителя использовался суб- и сверхкритический пропан.

Изотермическое фракционирование расплавленного полимера ( $t = 130^\circ\text{C}$ ) в интервале давлений от 83 бар до 639 бар привело к выделению 14 фракций с узкой полидисперсностью. Результаты фракционирования [257] представлены в таблице 3.6.

Попытка в аналогичном процессе ( $t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) сфракционировать твердый образец полимера удалась лишь для незначительного количества низкомолекулярных фракций (табл. 3.7) [257].

Таблица 3.6.

**Результаты фракционирования полиэтилена высокой плотности при  $t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$  (выше второй критической конечной точки).**

Фракции	Давление, бар	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
1	83	NA	NA	-
2	194	1 700	2 700	1,59
3	321	2 900	5 100	1,76
4	373	4 000	7 300	1,83
5	408	4 400	9 300	2,11
6	432	-	11 000	-
7	446	7 000	14 800	2,11
8	477	9 300	19 800	2,13
9	494	12 100	25 100	2,07
10	518	26 300	34 200	1,30
11	542	34 700	45 000	1,30

Продолжение таблицы 3.6.

12	570	42 800	56 500	1,32
13	570	49 300	64 600	1,31
14	639	93 400	151 000	1,62
Исх. полимер		7 300	43 000	5,89

Таблица 3.7.

**Результаты фракционирования полиэтилена высокой плотности при**



**$t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ниже второй критической конечной точки)**

Фракции	Давление, бар	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$
1	121	-	<1000
2	294	400	2000
3	415	600	1100
4	553	500	1000
5	663	1100	1400
Исходный полимер		7300	43000

Характер фазового поведения [257] полиэтилена указывает на низкую растворимость твердой фазы в сверхкритическом флюиде. Вместе с тем форма поверхности кристаллизации позволяет утверждать о значительной зависимости растворимости от состояния полимера и близости его ко второй критической конечной точке. Другими словами растворимость может значительно увеличиться для расплавленного полимера, что и проявляется в результатах фракционирования твердой и расплавленной фаз. Действительно увеличение кристалличности полимера ведет к известному факту снижения равновесного набухания его, а соответственно и к менее эффективному фракционированию.

В работе [257] также показана целесообразность проведения предварительной рекристаллизации перед осуществлением процесса фракционирования. В частности рекристаллизированный материал в виде рафинированной пудры (вместо каплевидных гранул диаметром порядка 4 мм) со значительно большим значением отношения площади поверхности исходного материала к его объему в значительной степени снимает проблему массообменных характеристик процесса.

Работы [258, 259] были посвящены исследованию процесса фракционирования полиэтиленоксида нонилфенилэфира. В первом случае в качестве растворителя был использован сверхкритический диоксид углерода и процесс был реализован в температурном интервале  $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$  |  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и диапазоне давлений от 8 до 30 МПа. Во втором случае при тех же давлениях на изотерме  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  процесс был осуществлен с использованием сверхкритического 1-хлор-1,1-дифторэтана.

При этом авторами работ были установлены зависимости значения средней молекулярной массы фракции от давления флюида при котором имеет место ее выделение, а также особая эффективность (по сравнению с классическими подходами) использования указанного процесса для выделения полиэтиленоксида дендридной структуры из ее смеси с линейным полиэтиленоксидом.

Фракционированию полипропилена в сверхкритических условиях посвящена работа [260].

В работе [261] была сформулирована теоретическая база процесса фракционирования полиэтиленгликолей с различной молекулярной массой в сверхкритическом диоксиде углерода. В частности, на базе экспериментального исследования составов равновесных фаз для систем: “полиэтиленгликоль с молекулярной массой 400 – диоксид углерода”; ПЭГ<sub>600</sub> – CO<sub>2</sub> и ПЭГ<sub>1000</sub> – CO<sub>2</sub> были проанализированы взаимные растворимости полимера и диоксида углерода, а также поведение коэффициента фазового распределения полиэтиленгликолей.

Установлены сильная зависимость растворимости от молекулярной массы полимера и наличие минимального давления, выше которого лишь можно обнаружить растворимость полимера данной молекулярной массы. В частности, при установленном факте увеличения значения  $P_{min}$  вдоль изотермы с увеличением молекулярной массы полимера,  $P_{min}$  для ПЭГ<sub>400</sub> составило порядка 10 МПа и для ПЭГ<sub>600</sub> – 15 МПа.

При этом авторы работы [261] констатируют, что зависимость растворимости образцов полиэтиленгликолей от давления является сложной функцией молекулярно-массового распределения в образце. На рисунке 3.21 представлено молекулярно-массовое распределение ПЭГ<sub>600</sub>. Действительно, анализируемая в работе растворимость является сложной функцией, учитывающей вклады различных фракций. Тем не менее, явно существующая зависимость концентрации полиэтиленгликолей различной молекулярной массы от выбранного давления является физико-химической основой процесса фракционирования исходного полимера.

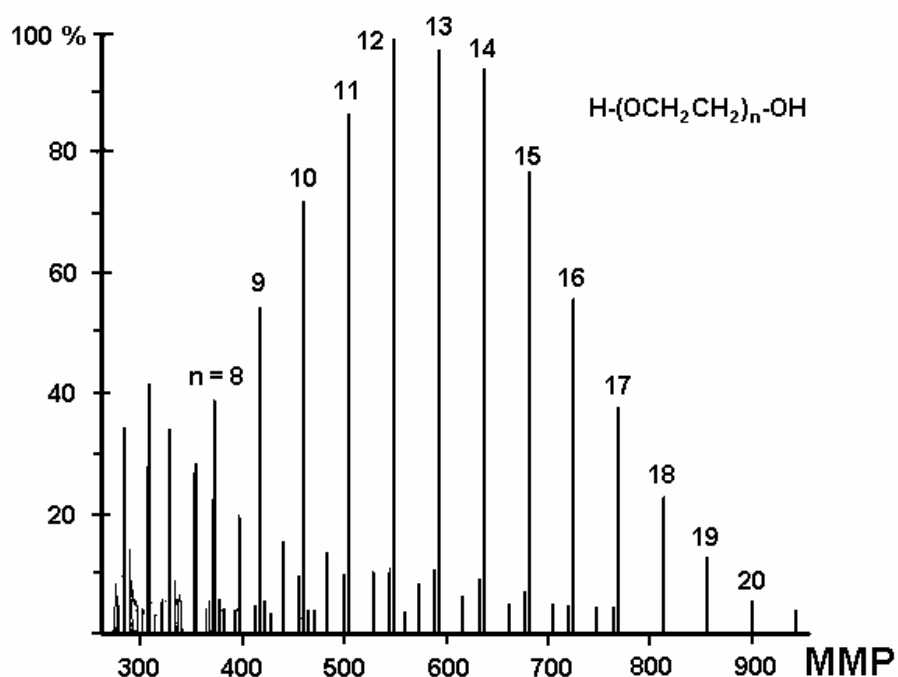


Рис. 3.21. Молекулярно-массовое распределение полиэтиленгликоля с молекулярной массой 600 [261].

Установлен вид зависимости коэффициента фазового распределения полиэтиленгликолей от молекулярной массы полимера (рисунок 3.22).

Из него следует, что во-первых существует некоторый критический молекулярный вес, ниже которого отсутствует зависимость коэффициента фазового распределения от значения молекулярной массы и во-вторых выше этого критического значения в области низких молекулярных весов высокое значение коэффициента фазового распределения сочетается с низкой селективностью; в области же высоких молекулярных весов ситуация обратная (низкие значения коэффициента фазового распределения и высокая селективность).

По существу аналогичная задача решалась в работе [262]. Однако в этом случае в целях большей гибкости, а стало быть и эффективности процесса фракционирования (разделения) было предложено оперировать не только значениями давления и температуры, а также использовать в качестве инструмента управления процессом состав экстрагента. Как

отмечают авторы, целесообразно формировать растворитель состоящий, как минимум из двух компонентов: препятствующего растворению («антирастворителя») и способствующего растворению («сорастворителя»). При этом температура фракционирования должна превосходить (быть близкой) критическую температуру хотя бы одного из компонентов, а в лучшем же случае критическое значение для растворителя в целом, установленный из анализа параметров критической кривой бинарной системы.

Учитывая, что фракционирование полимеров целесообразно осуществлять в температурном диапазоне между температурами стеклования и термического разложения, авторы этого исследования установили вещества наиболее пригодные в качестве анти- и сорастворителей применительно к полиолефинам, полидиенам и полистиролам (полимерам, макромолекулы которых не соединены между собой пространственной ковалентной связью и в этой части свободны для сольбилизации). К антирастворителям отнесены диоксид углерода; алканы и алкены с числом атомов углерода от одного до трех; окись азота; гексафторид серы и инертные газы; некоторые представители хлор- и фторзамещенных углеводородов. В перечень сорастворителей входят: алканы и алкены с числом атомов углерода большим 3-х; циклические углеводороды; спирты; эфиры; кетоны; амины; тетрагидрофуран; четырех хлористый углерод; хлороформ; формамид; диметилформамид.

В таблице 3.8 приведен исходный состав исследованного полиолефина, а также экстракта полученного в процессе, реализованном

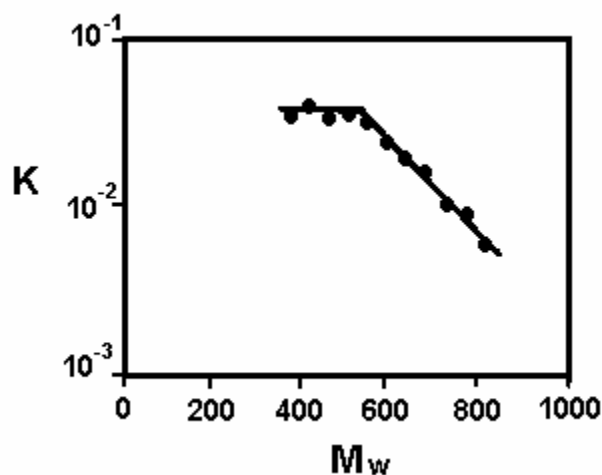


Рис. 3.22. Коэффициент фазового распределения фракций полиэтиленгликоля при 313 К и 27,03 МПа [261].

при 200 °С и 200 барах в системе содержащей 15 % полимера; 15 % этилена и 70 % 1-гексена (проценты массовые).

Таблица 3.8.

**Состав полиолефина и экстракта по результатам фракционирования**

Молекулярный вес псевдокомпонентов полимера, г/моль	Состав исходного полимера	Состав экстракта (1,3% весовых)
500	0,0007	0,0380
1000	0,0093	0,4240
2000	0,0200	0,4093
3000	0,0200	0,1274
8000	0,0500	0,0003
20000	0,9000	0,0000
$\overline{M}_w$	18500	16000

В рассмотренном случае имеет место удаление низкомолекулярных компонентов из обрабатываемого полимера.

На следующих примерах (табл. 3.9, 3.10 и 3.11) показано влияние состава растворителя, давления и температуры (при прочих неизменных параметрах) на растворяющую способность и селективность фракционирования.

Таблица 3.9.

**Влияние состава растворителя на процесс фракционирования полиолефина [262]**

Содержание этилена, %	10	15	20	30	85
K(500)	0,827	0,791	0,732	0,545	0,016
K(1000)	0,449	0,895	0,323	0,158	0,000058
K(2000)	0,132	0,0987	0,0627	0,0134	$0,79 \cdot 10^{-9}$
K(3000)	0,0388	0,0246	0,0122	0,00113	$0,1 \cdot 10^{-13}$

Продолжение таблицы 3.9

K(8000)	0,855	0,238	0,338	0,483	$0,5 \cdot 10^{-38}$
K(20000)	0,36	0,14	0,98	0,63	$< 0,1 \cdot 10^{-50}$
Растворимость	0,29	0,25	0,20	0,10	$< 0,1 \cdot 10^{-4}$

полимера, в %					
Выход экстракта, %	1,5	1,3	1,0	0,5	$< 0,1 \cdot 10^{-2}$
K(2000)/K(3000) (селективность)	3,4	4,0	5,1	11,9	$0,8 \cdot 10^5$
K(3000)/K(8000) селективность	454	1034	3609	$0,2 \cdot 10^6$	$0,2 \cdot 10^{25}$

Примечание. K(...) - ранее обсужденный уже коэффициент фазового распределения псевдокомпоненты с соответствующим молекулярным весом (отношение содержания в сверхкритической фазе к содержанию в рафинате).

С увеличением содержания антирастворителя в экстрагенте растворяющая способность растворителя падает, однако при этом увеличивается селективность разделения. Таким образом гибкость процесса в значительной степени может регулироваться изменением состава растворителя.

С увеличением давления в процессе растворяющая способность экстрагента увеличивается, но имеет вместе с тем место снижение селективности фракционирования. Напомним, что селективность является мерой степени точности фракционирования и варьируется от 1 (отсутствие разделения) до бесконечности (совершенное разделение). Например, при попытке разделения двухкомпонентной смеси селективность будет равна единице, если состав экстрагента будет в точности отвечать составу исходного продукта. Селективность будет особо высокой, если растворитель будет содержать лишь одну компоненту исходной смеси при практически полном отсутствии другой компоненты. На практике селективность, оцениваемая от 2,0 до 10,0, считается приемлемой, а значения же выше 10 являются хорошими.

*Таблица 3.10.*

**Влияние давления на процесс фракционирования полиолефина [262]**

$P$ , бар	100	200	250	300
K(500)	0,514	0,791	0,836	0,861
K(1000)	0,134	0,395	0,465	0,511
K(2000)	0,00904	0,0987	0,144	0,180
K(3000)	0,000612	0,0246	0,0445	0,0636
K(8000)	$0,871 \cdot 10^{-9}$	$0,238 \cdot 10^{-4}$	$0,126 \cdot 10^{-3}$	$0,347 \cdot 10^{-3}$
K(20000)	$0,81 \cdot 10^{-23}$	$0,14 \cdot 10^{-11}$	$0,97 \cdot 10^{-10}$	$0,128 \cdot 10^{-8}$
Растворимость полимера, %	0,085	0,063	0,30	0,34
Выход экстракта, %	0,5	0,37	1,6	1,8
K(2000)/K(3000) (селективность)	15,0	21,0	3,2	2,8
K(3000)/K(8000) (селективность)	$0,7 \cdot 10^6$	$0,4 \cdot 10^{-7}$	353	183

Таблица 3.11.

### Влияние температуры на процесс фракционирования полиолефина [262]

$P$ , бар	100	200	250	300
$t$ , °C	200	220	200	220
K(500)	0,514	0,471	0,791	0,834
K(1000)	0,134	0,104	0,395	0,431
K(2000)	0,00904	0,00503	0,0987	0,115
K(3000)	$0,612 \cdot 10^{-3}$	$0,244 \cdot 10^{-3}$	0,0246	0,0308
K(8000)	$0,871 \cdot 10^{-9}$	$0,65 \cdot 10^{-10}$	$0,126 \cdot 10^{-4}$	$0,422 \cdot 10^{-4}$
K(20000)	$0,81 \cdot 10^{-23}$	$0,11 \cdot 10^{-25}$	$0,14 \cdot 10^{-11}$	$0,56 \cdot 10^{-11}$
Растворимость полимера, %	0,085	0,063	0,25	0,27
Выход экстракта, %	0,5	0,37	1,3	1,4
K(2000)/K(3000) (селективность)	15,0	21,0	4,0	3,7
K(3000)/K(8000) (селективность)	$0,7 \cdot 10^6$	$0,4 \cdot 10^{-7}$	1033	730

При увеличении температуры при низких давлениях (100, 200 бар) снижение растворяющей способности экстрагента сочетается с увеличением селективности фракционирования. В области высоких давлений имеет место обратное положение вещей, т.е. температурный эффект представляется наиболее сложным для предсказания и в

значительной степени зависит от выбранной пары: антирастворитель/состворитель.

Говоря о фракционировании вообще, следует отметить, что оно возможно не только относительно значений молекулярной массы, может оно сопровождаться и получением фракций различного химического состава.

В работе [263] на установке, работающей в динамическом режиме с операционными характеристиками ( $t$  до 200 °С и  $P$  до 650 бар) осуществлено фракционирование сополимеров полиэтилен-соакриловой кислоты, как в направлении получения фракций с различными молекулярными массами, так и различным химическим составом. В качестве экстрагентов в этом случае были использованы сверхкритические пропан, бутан и диметиловый эфир. Результаты фракционирования представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12.

**Результаты фракционирования сополимера полиэтилен-соакриловой кислоты в сверхкритическом пропане, бутане и диметиловом эфире [263].**

Фракции	Давление, бар	Вес фракции, грамм	$\bar{M}_w$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Акриловая кислота, mol. %	Кристалличность, %	$t$ плавления, °С
Исходный образец		13,43	94,150	5,5	3,1	39	105
Пропан, $t = 120$ °С							
1	482	0,19			0,5	35	104
2	538	0,22			1,7	42	106
3	590	0,32	6,430	2,0	1,4	43	107
4	647	0,41	11,000	3,0	2,1	43	107
Пропан, $t = 150$ °С							
5	415	0,24				36	107
Продолжение таблицы 3.12							
6	488	0,20				44	108
7	564	0,29			2,2	42	106
8	646	0,46			2,1	43	107
Бутан, $t = 158$ °С							



9	448	0,45	25,400	1,8		35	104
10	521	0,77	28,400	1,6	2,0	41	105
11	590	1,19	30,500	1,5	2,6	41	104
12	636	1,11	51,400	3,0	2,7	41	102
Диметиловый эфир, $t = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$							
13	246	0,20			2,0	32	100
14	280	0,25			3,1	38	100
15	315	0,43	31,800	1,3	3,2	38	100
16	351	0,95	52,700	1,6	3,2	38	102
17	388	2,00			2,8	37	101
18	406	1,30	154,000	1,6	2,7	37	99
19	430	1,41			2,8	36	98
20	452	1,03	954,000	2,3	2,7	34	101
21	612	0,03				35	96

Из нее следует, что пропан при температуре  $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$  является слабейшим для исследуемого полимера растворителем и способен в исходном полимере растворять лишь олигомеры с низким кислотным содержанием. Диметиловый эфир является лучшим растворителем в данном случае.

Аналогичный принцип фракционирования был реализован в работе [264], где с помощью сверхкритического хлордифторметана были сфракционированы сополимеры полиметил метакрилат-т-полидиметилсилоксана.

Другие примеры фракционирования полимеров с помощью сверхкритических флюидов широко представлены в обзорах [26, 47, 196] и включают сополимер поли ( $\alpha$ -олефин-малеинового ангидрида); поликарбосиланы и полисиланы; полихлортрифторэтилен и полистирол; поли-п-бутакрылаты; гидроксиполибутадиен и другие.

Многие из обсужденных в этом разделе полимеров относятся к полимерам специального назначения. К примеру, полисиланы используются в качестве фоторезисторов в электронной промышленности; поликарбосиланы все больше и больше интересуют инженеров и технологов в качестве исходного материала при производстве керамики, а также кремний-углеродных волокон; полихлортрифторэтилены нашли применение в качестве смазочного материала космических гироскопов и другие.

В немалой степени, именно низкие значения полидисперсности фракций полимеров получаемых в сверхкритических условиях являются определяющими для свойств, делающих их пригодными для использования в высоких технологиях и именно классические подходы к фракционированию зачастую не в состоянии им удовлетворить (в смысле получения фракций со столь низкими значениями полидисперсности).

### **3.7. ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ИЗ РАСТВОРА ПО МЕТОДУ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ**

В области получения мелкодисперсной пудры с контролируемой морфологией и размерами одним из многообещающих представляется процесс осаждения из раствора с использованием сверхкритического антирастворителя. Принцип этого процесса достаточно прост: вначале осуществляется растворение исходного материала (твердая загрузка) в классическом жидком растворителе; затем этот раствор вводят в контакт со сверхкритическим флюидом, плохорастворяющим или не растворяющим твердую загрузку. В итоге получается две фазы: с одной стороны, состоящая в основном из сверхкритического антирастворителя с некоторой концентрацией органического растворителя, а с другой, содержащая обрабатываемый материал, основную долю классического растворителя и важную концентрацию сверхкритического флюида, снижающего в целом растворяющую способность жидкого растворителя и вызывающего осаждение загрузки в осадок в виде кристаллов или частиц.

Варьируя условиями в реакторе (давление, температура, наличие вибрации и т.д.) можно достигать более или менее быстрого осаждения исходного продукта в виде мелкодисперсных частиц в объеме или же реализуя распыление.

Пытаясь несколько раскрыть явления, лежащие в основе этого процесса следует указать на следующее: ввиду растворения некоторой части сверхкритического флюида в жидком растворителе имеет место некоторое расширение последнего. Вследствии этого органическая жидкость в меньшей степени начинает выполнять функцию растворителя для конкретного полимера и тем самым формируются условия для последующего осаждения растворенного материала. При этом следует отметить, что необходимое для осаждения полимера

расширение жидкого растворителя осуществляется в этом случае по пути не грозящему термической деградацией исходного материала и не отличающемуся значительной энергозатратностью, присущими решению той же проблемы методом простого нагревания.

Процесс осаждения, как результат имеющего место фазового разделения в системе «жидкий растворитель – полимер» может быть рассмотрен с помощью фазовой диаграммы. Рисунок 3.23 иллюстрирует типичное фазовое поведение, свойственное большинству бинарных смесей «жидкий растворитель – полимер».

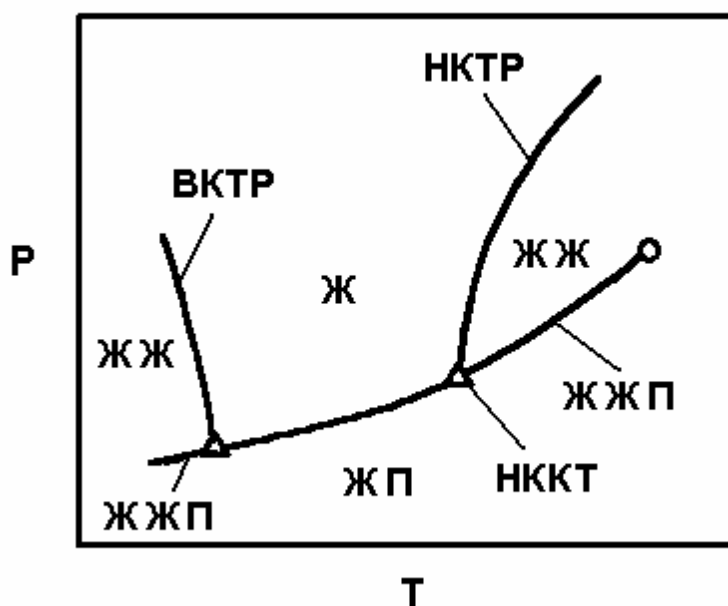


Рис. 3.23. Фазовое поведение смеси «растворитель – полимер».

Область смешиваемости полимерного раствора существует между изолиниями верхней (ВКТР) и нижней (НКТР) критических температур раствора. Если полимерный раствор изобарно нагревать и, тем самым, пересечь линию НКТР, то раствор разделится на богатую полимером с одной стороны и богатую растворителем с другой фазы. Отметим, что па-

раметры линии нижних критических температур раствора определяются химической природой компонентов смеси, молекулярным весом полимера и критическими параметрами растворителя.

Обычный процесс НКТР-фазового разделения (без использования сверхкритического антирастворителя) в промышленном масштабе невыгоден, поскольку наилучшие полимерные растворители, такие как циклогексан, ксилол и метиленхлорид имеют слишком высокие значения критической температуры (определяющей в конечном счете величину температуры НККТ и соответствующие значения на линии НКТР). По причине последней для достижения необходимой степени расширения растворителя бывает часто необходимо увеличивать температуру полимерного раствора до значений, превышающих 200

°С, что как отмечалось выше и энергозатратно и грозит термической деградацией полимера.

При введении же в полимерный раствор сверхкритического флюида линия НКТР, как правило, смещается в область более низких температур. К примеру добавление сверхкритического этана к раствору полистирола в толуоле [47] привело к снижению температуры разделения более, чем на 200 °С. Смещение положения линии НКТР раствора поли(этилен-сопропилена) в гексане ( $t_{НККТ} \approx 185$  °С) в случае добавления сверхкритических пропилена, этилена и диоксида углерода [47] представлено на рисунке 3.24.

При соответствующем количестве сверхкритического антирастворителя линии ВКТР и НКТР могут слиться. В этом случае появляется более широкая область в  $P$ - $T$  пространстве, где полимерный раствор может быть эффективно разделен [47]. Более чем 99 % полимера может быть восстановлено с использованием этого подхода, при этом фаза богатая органическим растворителем содержит лишь незначительное количество низкомолекулярных олигомеров.

В работе [265], используя в качестве антирастворителя сверхкритический диоксид углерода, в результате распыления раствора полистирола в толуоле через 100 микронный в диаметре капилляр был выработан порошок с размерами частиц, варьируемыми в пределах от 0,1 до 20 микрометров. Тот же самый материал для иных условий был получен в виде волокон и пленки.

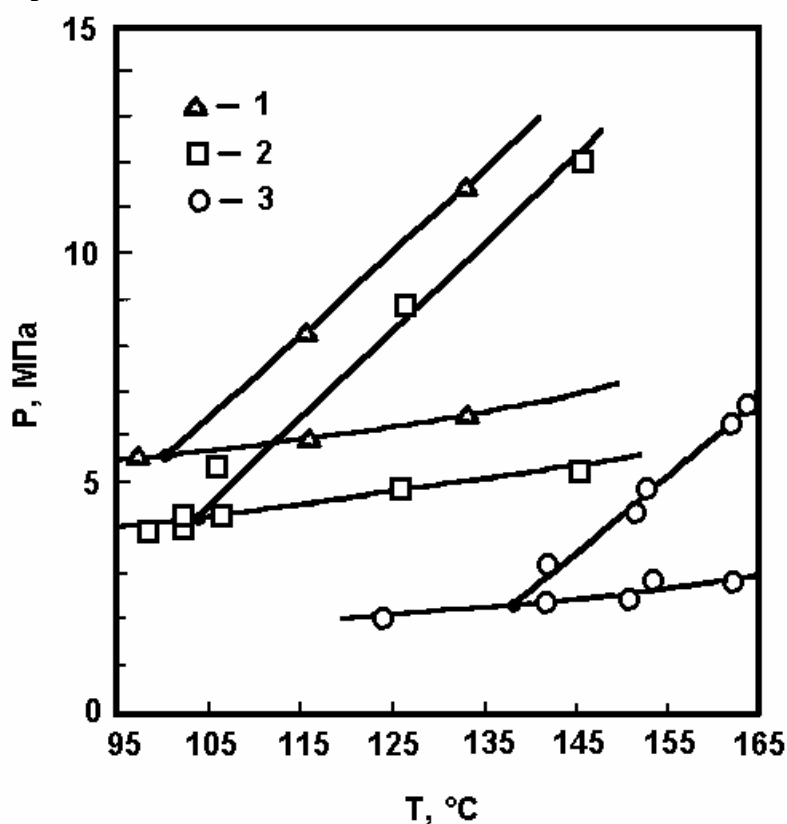


Рис. 3.24 Эффект добавления сверхкритического антирастворителя к раствору поли(этилен-сопропилена) в гексане. 1 - диоксид углерода; 2 - этилен; 3 - пропилен.

В целом рассмотренный подход является альтернативой для процесса RESS, который будет рассмотрен в следующем параграфе, особенно в тех случаях, когда имеет место относительно слабая растворимость конкретного полимера в сверхкритическом флюиде.

### **3.8. ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ ПО МЕТОДУ RESS.**

Принцип процесса RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) применительно к полимерам заключается в организации быстрой декомпрессии сверхкритического флюидного раствора полимера через микронных размеров (5 | 50) отверстие и основан на исключительно быстром зародышеобразовании твердой фазы в ударной волне, генерируемой вышеотмеченной декомпрессией.

В зависимости от параметров декомпрессии, характеристик расширительного устройства и природы твердого материала могут быть получены мелкодисперсная пудра, волокна, пленка, а в некоторых случаях и высокопористая пена.

Несмотря на то, что этот метод был открыт более века назад [266], только в последнее десятилетие он стал объектом пристального изучения и конкретных приложений, которые сосредоточены все же прежде всего в области получения мелкодисперсных пудр [24, 26, 267 | 274].

Пудры же, производимые промышленностью, по размеру и гранулометрии частиц часто оставляют желать лучшего и не отвечают предъявляемым требованиям. Необходима, как правило, мелкодисперсная, гомогенная, микронных или даже домикронных размеров частиц пудра. Один из путей решения этой проблемы был обсужден в предыдущем параграфе. Однако он не лишен существенного недостатка, заключающегося в загрязнении образца органическим растворителем. Обработка по методу дробления также не может в полной мере решить проблему размеров частиц и не исключает загрязнения исходного образца материалом мельничных жерновов.

Процесс RESS перспективен в области производства новых материалов и особенно важен там, где существующая технология не удовлетворяет предъявляемым требованиям. Действительно пудра, вырабатываемая в этом процессе, имеет намного более однородный гранулометрический состав, к которому предъявляют высокие требо-

вания особенно в фармацевтике, нежели та, что произведена механическим дроблением. В отличие от перечисленных методов метод RESS позволяет перерабатывать высоколабильные материалы. Ярким примером противопоставления этих методов может служить задача производства порошковых взрывчатых веществ. В продукте, получаемом в RESS процессе полностью исключается содержание остаточного растворителя, что исключает необходимость его выпаривания [275]. Важным достоинством этого процесса является и то, что он может быть реализован из раствора, содержащего два или более растворенных компонентов. Однако, как было отмечено в предыдущем параграфе, метод RESS ограничен растворяющей способностью сверхкритического флюида относительно конкретного материала. Более того, использование соразтворителя не во всех случаях оказывается возможным ввиду существующей опасности модификации получаемой пудры.

Процесс RESS качественно может быть описан в терминах зародышеобразования и конденсации малолетучих мономолекулярных разновидностей растворенного в сверхкритической фазе материала.

Процесс образования твердых частиц в результате расширения сверхкритического раствора может быть разделен на три основных этапа: пересыщение раствора растворенным материалом вследствие его сверхбыстрого расширения; гомогенное зародышеобразование, обеспечиваемое наложением быстрораспространяющегося механического беспорядка, порожденного также процессом расширения, на имеющее место пересыщение раствора; дальнейший рост зародышей. При этом следует отметить, что вышеуказанные эффекты, достигнутые по существу лишь изменением давления, значительно труднее реализуемы через температурный фактор.

RESS расширение схематически представлено на рисунке 3.25 [275].

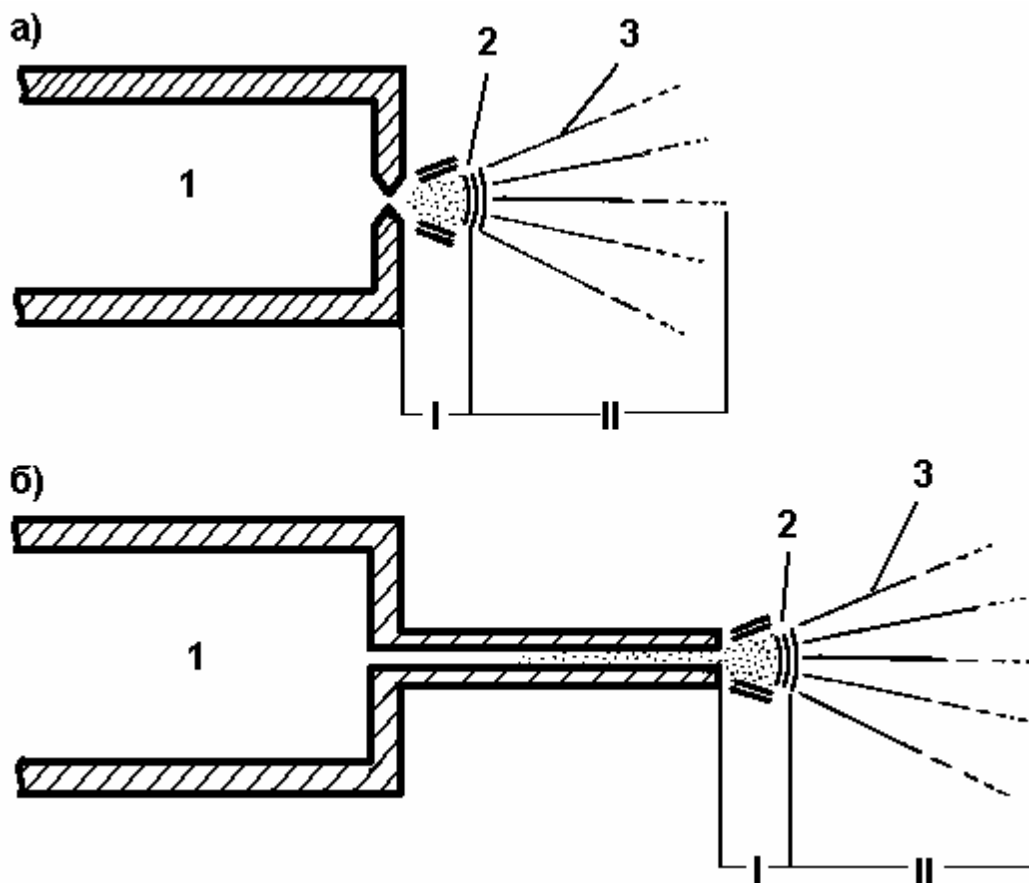


Рис. 3.25. Схематическое представление процесса расширения. а) идеальное сопло; б) короткий капиллярный рестриктор; 1 – сверхкритический раствор; 2 - диск Маха; 3 - молекулярная струя; I - расширение (изоэнтропный процесс); II - расширение во взаимодействии с фоновыми газами.

В случае сопла, реализованного в виде капилляра, изменение энтальпии потока внутри него соответствует изменению кинетической энергии [276]. Для достижения необходимой сверхзвуковой скорости потока на выходе из сопла по мнению авторов работ [276] требуется изменение его кинетической энергии, соответствующее десяти процентам начального значения энтальпии. При этом параметры предрасширения ( $P$  и  $T$ ) должны удовлетворять условию однофазности раствора на выходе из капилляра (в конце сопла имеет место падение температуры потока ввиду резкого снижения плотности растворителя).

Далее область изоэнтропного расширения сохраняется до момента соприкосновения потока с фоновыми газами [276, 277]. Именно, в этой после соплового устройства области расширения имеет место

пересыщение потока растворенным материалом, вызывающее в свою очередь процесс зародышеобразования.

Взаимодействие потока с фоновыми газами формирует ударную волну, перпендикулярную к оси струи (диск Маха), и, характеризуемую процессами, ведущими к нагреванию и разрушению мелких кластеров (или небольших капель) в растворителе, которые могли сформироваться на начальных стадиях расширения. Расстояние от конца сопла до диска Маха определяется давлением в системе ( $P_{SS}$ ), фоновым давлением ( $P_S$ ) и диаметром капилляра и может быть аппроксимировано в виде соотношения:

$$l=0,67d_{BH}(P_{SS}/P_B)^{0,5} . \quad (3.35)$$

Вне диска Маха процесс снова становится необратимым (имеет место увеличение энтропии в процессе смешения газов).

Аппаратурное оформление RESS процесса достаточно простое: автоклав для приготовления раствора полимера в нашем случае в сверхкритическом флюиде; теплообменник для формирования температуры предрасширения и сопловое устройство. Однако, за внешней простотой - RESS техника, представляющая многочисленные возможности, требует деликатного с собой обращения, особенно, если мы хотим гарантировать монодисперсность получаемой пудры и воспроизводимость характеристик вырабатываемых образцов.

Значительное количество работ, посвященных изучению и использованию RESS процесса, в качестве перерабатываемого материала имеют различные полимеры (биополимеры [270], полиэтилен [278], полипропилен [275, 78], полистирол [275, 278], поливинилхлорид [278], поликарбосилан [196, 279], поликапролактам [280], полиамид 12 [278] и другие), при этом для многих из них  $n$ -алканы с низким молекулярным весом оказались прекрасными растворителями. Органические полимеры особенно интересны в плане их использования в процессе RESS даже по той причине, что позволяют формировать волокна, принимая во внимание, что неполимерные материалы в основном ограничиваются возможностями получения лишь частиц или пленок. Если условием для получения пленок является сильное разбавление раствора и закорачивание сопла, минимизирующее время расширения, то волоконная морфология достигается, как правило,



при повышенных концентрациях полимера в растворе, температурах предрасширения близких к температуре плавления полимера (не является обязательным превышение температуры плавления) и низких значениях отношения длины капилляра к его внутреннему диаметру (в случае использования такового в качестве соплового устройства) [276].

Одно-пятимикронного диаметра волокна полистирола, ацетата целлюлозы и полипропилена были сформированы в результате быстрого расширения сверхкритического флюидного раствора до комнатных температуры и давления в работе [275]. Растворы были приготовлены через непосредственное растворение полимеров в пентане при комнатной температуре (в случае же малорастворимых полимеров процесс растворения, как было отмечено выше, осуществляется в автоклаве при повышенных температуре и давлении). Диаметры полученных волокон оказались намного меньшими диаметра сопла, имея тенденцию к увеличению с увеличением соответствующей характеристики расширительного устройства (таблица 3.13).

*Таблица 3.13.*

Зависимость диаметра волокон полипропилена от внутреннего диаметра кремниевого капилляра для следующих условий предрасширения:  $t=225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P=173\text{ бар}$  (критические параметры пентана  $T_{кр}=477,0\text{ К}$ ;  $P_{кр}=33.7\text{ бар}$ ).

Внутренний диаметр сопла длиной 6 $\mu\text{m}$ , $\mu\text{m}$	Диаметр волокон ( $\pm 0,2\text{ }\mu\text{m}$ ), $\mu\text{m}$
5	1,3
10	2,1
25	2,3
50	4,5

По мнению авторов работы велика вероятность того, что параметры волокна определяются также видом растворенного полимера (в том числе и его молекулярной массой), а также расходом через сопло.

На рисунке 3.26 представлены фотографии волокон: а – полистирола с молекулярной массой 50000; б – полистирола с молекулярной

массой 300000; с, d – полипропилена с различными температурами предрасширения; e – ацетата целлюлозы [275].

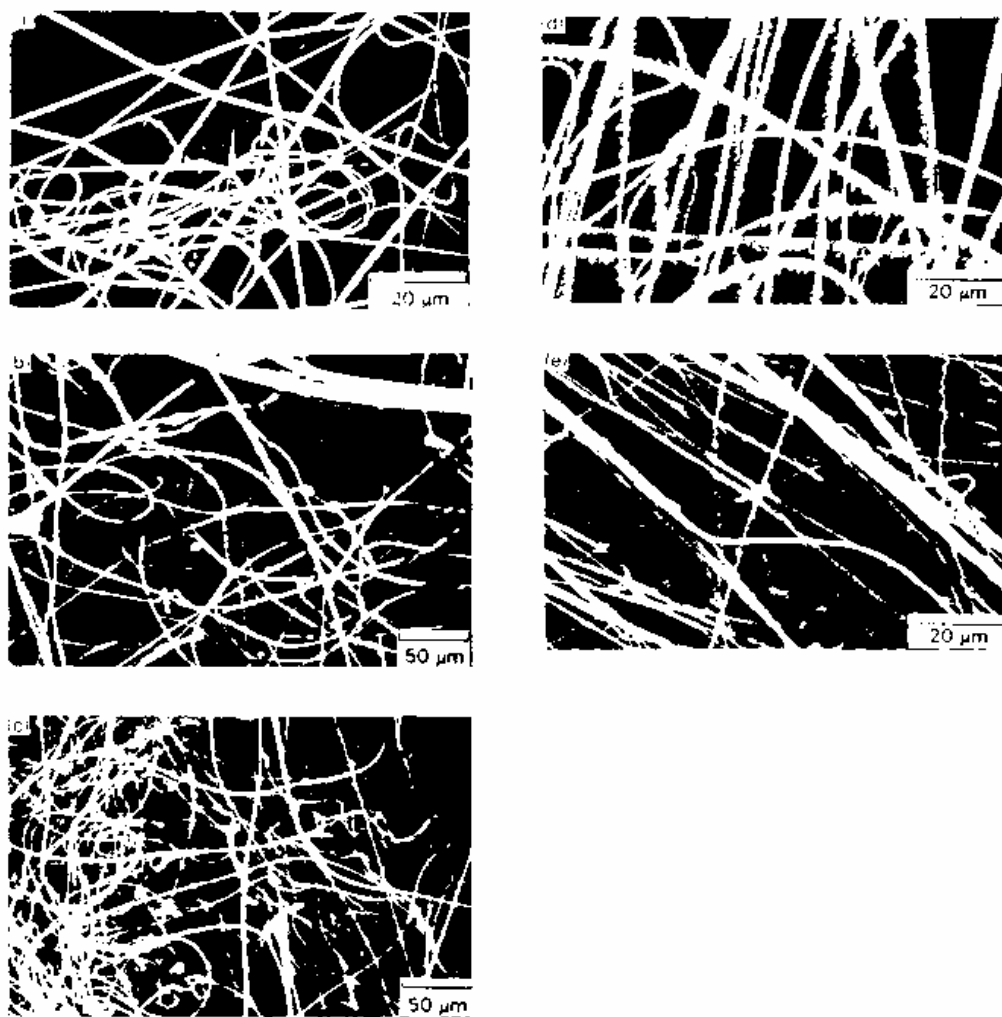


Рис. 3.26. Волокна полимеров, полученные с использованием метода RESS [275].

Анализ содержания остаточного растворителя в волокнах полистирола показал его полное отсутствие. Температура плавления полипропиленового волокна оказалась в пределах  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже температуры плавления исходного изотактического полипропилена. Переход от режима получения волокон к режиму производства частиц оказался не резким с существованием области температур, в которой одновременно могут получаться и порошки и волокна. Причем эта область может существовать как выше, так и ниже оптимальной температуры образования волокон.

Исследования последних лет [26, 273] открывают новые возможности метода RESS в плане формирования полимерных микрочастиц и микросфер (размеры меньше 100 микрометров), содержащих различные фармпрепараты и позволяющих контролировать во времени и в пространстве доставку лекарственных препаратов в процессе их применения. В этом случае лекарство, как правило, равномерно распределяется в полимерном носителе. Во многих случаях полимер в течение времени в телесных жидкостях деградирует в нетоксичные продукты. Типичным примером может служить полимолочная кислота превращающаяся в организме в молочную кислоту, незапрещенную соответствующими нормативными документами. Таким образом лекарство освобождается из полимерной матрицы в совместном процессе диффузии и поверхностной эрозии полимера.

Один из общепринятых подходов к получению «полимер - лекарственных» матриц включает одновременное растворение полимера и лекарства в органическом растворителе. При этом микросферы формируются в процессе удаления органического растворителя через добавление антирастворителя. Микрочастицы также могут быть сформированы в результате совместного плавления полимера и лекарства и последующего их размалывания. К недостаткам этих и других им подобных методов относятся факты использования органического растворителя, поверхностно-активных веществ, непременно подлежащих последующему удалению, и высокие температуры, грозящие термической деградацией фармпрепаратов. Процесс RESS лишен всех вышеназванных недостатков.

Именно полимолочная кислота, а также ее смесь с пиреном были растворены в диоксиде углерода, модифицированном хлордифторметаном и осаждены в обсуждаемом процессе в работе [273].

Морфология продукта (микрочастицы, микросферы, агломераты и дендриты) изучена в функции типа расширительного устройства (отверстие или капилляр), температуры предрасширения и состава растворителя. Давление экстрагирования при температуре 55 °C колебалось в интервале от 165 бар до 240 бар; температура предрасширения изменялась в диапазоне 80 | 140 °C. Во всех случаях сверхкритический раствор расширялся до давления, близкого к атмосферному (менее 5 бар). При давлении экстрагирования большем 150 бар морфология частиц оказалась нечувствительной к значению давления,

имевшему место после расширения, если оно было меньше 50 бар. Типичный расход через сопловое устройство составлял 0,5 | 1,0 л/мин.

Сопловое устройство в виде отверстия представляло собой диск из нержавеющей стали диаметром 4,76 мм и толщиной 0,25 мм с 25 микронным (проделанным лазером) отверстием. Капилляры представляли собой кремниевые трубки с внутренним диаметром от 30 до 50 микрометров. В случае отверстия соотношение длины отверстия к его диаметру было фиксированным и составляло 9,4, в то время как для капилляра это соотношение изменялось от 100 до 500.

Образование дендритов наблюдалось в двух случаях: в области высоких давлений (230-240 бар) и при низком содержании CO<sub>2</sub> в растворителе (менее 75% весовых). Оба этих условия соответствуют более высокой растворимости полимера в модифицированном диоксиде углерода. По мнению авторов работы [273] образование дендритов (рисунок 3.27) не зависит от температуры кристаллизации, которая для различных условий колебалась в диапазоне от 20 °C до 60 °C, и температуры предрасширения. Размеры полученных дендритов указывают на то, что они образуются вне отверстия (размеры дендритов превышают внутренний диаметр отверстия).

Микросферы и микрочастицы (рисунок 3.27) вырабатывались во всем интервале исследованных давлений, при температуре предрасширения, изменяющемся в интервале от 100 до 120 °C, при температуре кристаллизации 25 | 40 °C и содержании диоксида углерода в растворителе, превышающем 75% весовых. Именно микросферы получались при использовании капилляров с малым отношением длины к диаметру и когда плотность среды на выходе из расширительного устройства оказывалась высокой и реальное осаждение продукта имело место вне капилляра. Было установлено, что крайне трудно управлять морфологией в опытах с выходным устройством в виде отверстия.

В таблице 3.14 приведены характеристики условий и продукта получаемого в процессе RESS с расширительным устройством в виде капилляра с внутренним диаметром 30 микрометров [273].

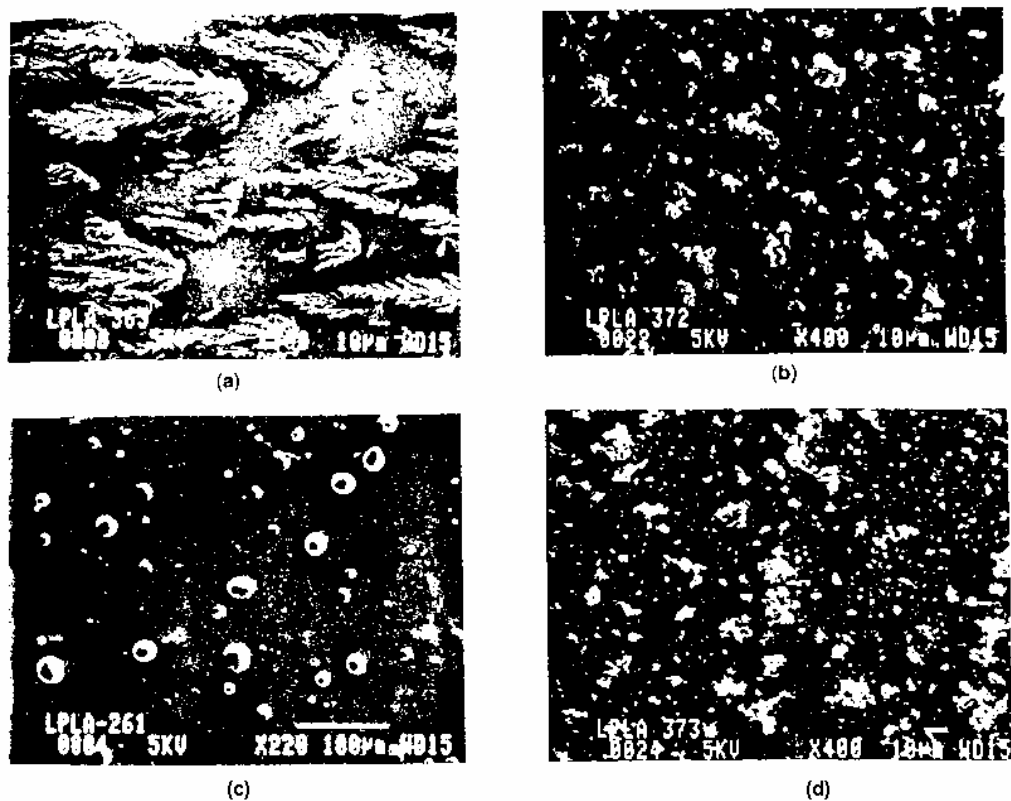


Рис. 3.27. Дендриты (а), микрочастицы (b), микросферы (с) и аггломераты (d) полимолочной кислоты полученные RESS методом с использованием отверстия в качестве расширяющего устройства.

Таблица 3.14.

### Характеристики условий и продукта, получаемого в процессе RESS.

CO <sub>2</sub> , %	P, бар	$l_{\text{кан}}$ , мм	$t_{\text{предрасц}}$ , °C	$t_{\text{крист}}$ , °C	Морфол. микрочастиц	Размер, µm
1	2	3	4	5	6	7
81	190  200	15,0	126	43  45	Микрочаст.	2  5
76	190  200	15,0	116	35  39	аггломераты	10  20
42	200  220	15,0	123	36  41	волокна	
56	190  20 0	10,5	106	35  38	{ Микросф. Микрочаст.	10  100 <1

Продолжение таблицы 3.14

56	190  200	10,5	85	25  31	{ Микросф. Микрочаст.	10 <1
61	200  210	8,0	95	22  30	Микросф.	<10

54	200  210	7,5	120	30  35	Микросф.	<100
70	190  200	5,0	94	22  25	{ Микросф. Микрочаст.	<50 <1

В работе [273] по существу впервые предметом исследования явилось изучение влияния условий процесса на состав получаемого продукта на примере осаждения полимолочной кислоты с пиреном. Опыты ясно показали возможности RESS к осаждению сложных по составу частиц.

Теоретические основы метода RESS достаточно полно представлены в работах [274, 281].

Важным классом полимерных материалов являются полимерные смеси. Достаточно отметить, что в 1985 году их объём на Американском (США) рынке синтетического каучука составлял около 20,0 %. Большинство из коммерчески важных полимерных смесей представляют собой термодинамически несмешивающиеся гетерогенные смеси. Этим материалам, как правило, свойственны непрозрачность и низкие механические показатели.

Благодаря применяемым ныне методам получения однородных смесей несмешивающихся полимеров, основанным, как правило, на диффузионных процессах переноса тепла и массы, удаётся решать лишь проблемы механических и термических свойств материалов. Эти методы отличает длительность протекания процессов и они оказываются неспособными использовать существующий значительный потенциал в получении полимерных смесей со специальными: оптическими и поверхностными свойствами; сопротивляемостью или наоборот способностью к биоразложению. Значительный интерес к получению однородных смесей несмешивающихся полимеров объясняется ещё и тем, что в случае положительного результата свойства материала принимают значения, промежуточные для свойств компонентов смеси и, по существу отпадает необходимость в синтезировании новых полимерных материалов для соответствующих целей.

В работе [282] предложен подход, основанный на макропереносе, по своей сути реализующий принцип "RESS", и, позволяющий решать вышеотмеченные проблемы. К отмеченным условиям осуществления процесса быстрого расширения сверхкритического флюидного раствора полимерной смеси можно отнести не более, чем 5% весо-

вые содержание полимера в растворе; не более чем 30 °С превышение температуры стеклования полимера в устье сопла и расход раствора, изменяющийся в диапазоне от 46 до 460 мл/час.

Приведены результаты получения следующих (по фактам стойких и однородных) полимерных смесей:

- полистирол/поли (метил метакрилат) блоксополимера при соотношении компонентов, как 1:1 и одинаковых значениях молекулярного веса - 1500 в сверхкритическом хлордифторметане, при давлении 136 бар, концентрации полимерной смеси в растворе 1 %, внутреннем диаметре сопла 30 микрометров и температуре в его устье 110 °С;

- полистирол/поли(1,2-бутадиен) блоксополимера в сверхкритическом бутане (без подробностей);

- полистирол/поли(метил метакрилат) блоксополимера и поли (метил метакрилата).

К полимерам, перерабатываемым предлагаемым способам, авторы относят смеси, содержащие полиолефины, полистиролы, полиамиды, силиконовые полимеры, полиэферы, полиакрилаты, полицианоакрилаты, полиметакрилаты, полицианометакрилаты, поликарбонаты, полидиены, виниловые полимеры, полиуретаны, полисульфоны, полиаминокислоты и другие.

Метод [282] позволяет при формировании смеси использовать и необязательные ингредиенты: стабилизаторы, красители, пламягасители, антиоксиданты, а также антистатические, антимикробные и поперечносшивающие агенты. Их содержание обычно составляет от 0,01 % до 2,0 % весовых.

### **3.9. ПРОПИТКА ПОЛИМЕРОВ НАПОЛНИТЕЛЯМИ И МОДИФИКАТОРАМИ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Существуют различные методы пропитки полимеров разнообразными добавками. К примеру, некоторые полимеры могут быть пропитаны в процессе помещения их на достаточно длительное время в раствор, содержащий вышеназванную добавку. Кроме того, эти до-

бавки могут быть введены в состав полимера в момент, когда последний находится в расплавленном состоянии, или же в процессе экструзии. Существуют и другие, о наиболее важных недостатках которых будет отмечено ниже, на этапе сравнения их показателей с характеристиками, присущими новым подходам, связанным с использованием суб- и сверхкритических флюидов.

Пропитка пленки поливинилхлорида диметилфталатом, растворенным в субкритическом диоксиде углерода осуществлена в работе [24]. Диметилфталат является пластификатором для поливинилхлорида и, соответственно, растворим в полимере. Коэффициент набухания поливинилхлорида в состоянии равновесия с чистым диметилфталатом составляет более 300 %. Однако скорость адсорбции диметилфталата поливинилхлоридом при обычных температурах исключительно мала. По истечении 64 часов в процессе погружения адсорбция диметилфталата не превышает одного процента по весу.

Частичная смешиваемость диметилфталата с субкритическим диоксидом углерода (характеризуемая при 25 °С значениями коэффициента распределения в системе CO<sub>2</sub>/диметилфталат, равными 94/6 и 43/57 и соответствующими каждой фазе) и прежде всего свойства последней явились базой для интенсификации вышеотмеченного процесса пропитки. В частности, в этом случае пленка поливинилхлорида приводится в контакт с избыточным количеством диметилфталата в среде субкритического диоксида углерода ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 7,5 \text{ МПа}$ ). По истечении 64 часов адсорбция диметилфталата достигает равновесного уровня, близкого к 45 % от веса поливинилхлорида. При этом через 24 часа после вывода системы на нормальное давление 95 % CO<sub>2</sub> десорбируется, тогда как десорбция диметилфталата остается крайне медленной (по истечении 1000 часов до 80 % диметилфталата остается в поливинилхлориде).

И все же именно сверхкритические, а не субкритические флюиды находят большее применение в процессе пропитки полимеров различными добавками. Остановимся вкратце на механизме процесса и требованиях, предъявляемых к полимеру, к материалу пропитки и к сверхкритическому флюиду.

Как было неоднократно отмечено выше, сверхкритические флюиды обладают низкой вязкостью, высокой диффузионностью и нулевым поверхностным натяжением, что обеспечивает им высокую



скорость проникновения внутрь пористых, в том числе и полимерных матриц. Вышеотмеченные факторы дополняются еще и тем, что сверхкритические флюиды оказываются не менее сильными агентами набухания полимеров, нежели органические жидкости [283].

Что касается самого процесса, то на первом этапе матрица промывается сверхкритическим раствором пропитки, а на втором этапе осуществляется резкая декомпрессия, позволяющая пропитке осесть внутри матрицы в результате потери флюидом растворяющей способности и быстрого его исчезновения из полимера в газообразном состоянии.

При этом материал пропитки должен иметь достаточно низкую летучесть, чтобы сохраниться внутри полимера в процессе удаления сверхкритического флюида. Естественным условием для материала пропитки в этом подходе является его растворимость в последнем. В основном концентрация материала пропитки в сверхкритическом флюиде колеблется в пределах от 0,1 % до 50 % весовых (предпочтительно от 10 % до 30 % для ароматических добавок; от 0,1% до 3,0 % для фармпрепаратов) [284].

В рассматриваемом приложении в дополнение к вышеперечисленному сверхкритические флюиды должны быть совместимы с полимером, иметь высокую летучесть и низкие значения критической температуры и температуры кипения. Последнее особенно важно, когда речь идет о пропитке полимеров термолабильными добавками. К веществам, наилучшим образом удовлетворяющим этим требованиям, можно отнести диоксид углерода, этилен, окись азота и другие.

Именно  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  были использованы в работе [284] в качестве высоколетучих носителей в процессе пропитки термопластичных полимеров консервантами, ароматами и фармпрепаратами и именно умеренные температурные режимы осуществления процесса в этом случае ( $t = 20 \mid 60^\circ\text{C}$ ) явились определяющими при выборе подхода к решению проблемы. Некоторые результаты этого исследования представлены в таблицах 3.15 и 3.16.

Аналогичная обсужденной задача была решена в работах [285 | 288].

Также в области фармацевтики сверхкритические флюиды были использованы в работах [289, 290]. В этом случае была реализована пропитка катетеров антибиотиками, анальгетиками, а также противо-

воспалительными, антиспазматическими и сосудорасширяющими препаратами.

Таблица 3.15.

**Степень пропитки полимерной пластины (с отношением поверхности к объему 10 1/см) ароматическим материалом в среде CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O при 25 °С и 173 бар за 2 часа при соотношении масс «CO<sub>2</sub> – аромат – полимер», равном 60:5:1.**

Полимер	Среда пропитки	
	Аромат в среде окиси азота	8 % аромата+ +92 % CO <sub>2</sub>
Сополимер I [этилен – винил – ацетат (9% винил ацетата)]	0,74%	0,89%
Сополимер II [этилен – винил ацетат (18% винил ацетата)]	4,37%	6,49%
Сополимер III [этилен – этил – акрилат (18% этил акрилата)]	3,80%	4,86%

Таблица 3.16.

**Степень пропитки полимерной пластины ароматическим материалом в среде CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O при 60 °С и 173 бар за 2 часа при соотношении масс «CO<sub>2</sub> – аромат – полимер», равном 50:5:1**

Полимер	Среда пропитки	
	Аромат в среде окиси азота	9 % аромата+91 % CO <sub>2</sub>
Сополимер I	4,19	8,65
Полипропилен	0,20	1,47
полиэтилен	1,35	2,65

Авторы исследования [291] предложили вариант пропитки древесины стиролом и метилметакрилатом, растворенными в сверхкритическом диоксиде углерода с последующей их полимеризацией в целях улучшения эксплуатационных свойств исходного материала.

Наилучшие результаты при обработке дугласской сосны (20 | 30 % степень пропитки образца с размерами 38×38×63 мм за 10 | 20 мин) были достигнуты при барботировании в реакторе через древесный материал, погруженный в избыточное количество мономера, сверх-

критического диоксида углерода ( $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 105\text{ бар}$ ). Растворимость вышеуказанных мономеров в сверхкритическом диоксиде углерода ( $t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P=140\text{ бар}$ ) составляет порядка 10 % весовых [292].

После декомпрессии в реакторе при повышенной температуре ( $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в среде азота осуществлены процесс полимеризации и последующая сушка в целях исключения остатков мономеров.

Результативность проведенной пропитки была оценена через степень набухания «дерево–полимерного» композита в воде. По истечении 23 дней погружения объемное набухание составило 10 % (тогда как ранее оно равнялось 15%). При этом было установлено более высокое (в случае стирола) сосредоточение полистирола на поверхности образца, препятствующее проникновению влаги. Покраска тканей из синтетических волокон [293], хлопка или шерсти [294] может быть достигнута транспортированием органического красителя также в сверхкритической фазе диоксида углерода.

При производстве ракетных сопел, носовых частей снарядов, элементов конструкций космических кораблей и других изделий существует потребность в высококачественных материалах, которые могут эксплуатироваться при высоких температурах и отличаться высокими антиокислительными свойствами.

В значительной степени этим требованиям удовлетворяют, так называемые, углеродно-матричные материалы, получаемые многократной пропиткой углеродных волокон полимерными материалами (поликарбосилан, полисилан, силиконы) и последующим (столь же многократным) пиролизом последних.

Однако, в рамках существующих технологий даже при достаточно высоких значениях достигаемой плотности матрицы ( $\sim 95\text{ \%}$  от теоретической плотности) в последней могут иметь место изъяны в виде структурных микропустот и микротрещин с геометрическими размерами, оцениваемыми в  $0,1 \mid 10\text{ мкм}$ , способствующие повышенному окислению и ускоренному изнашиванию материала.

Учитывая тот факт, что даже давление в 700 бар оказывается недостаточным для продавливания высоковязкого полимера внутрь вышеотмеченных микротрещин, можно сделать вывод о невозможности дальнейшего использования общепринятого конвективного метода многократной пропитки для решения этой проблемы. Указанная

проблема была преодолена в работах [295 |300] с использованием сверхкритического пропана.

Известная французская фирма «Seraflex», специализирующаяся на исследованиях и выпуске оборудования для сверхкритических экстракционных процессов, в настоящее время работает над процессом исключения кислот и вместе с тем пропитки в целях упрочнения стареющей бумаги, представленной в виде документов и книг (сотни миллионов документов в мировом масштабе каждодневно стареют) [26].

Завершая представление очередного метода пропитки, необходимо отметить, что вышеприведенный процесс с использованием сверхкритического флюида при всем многообразии, присущих ему достоинств, все же ограничен в своем применении следующими условиями: материал пропитки должен быть растворим в сверхкритическом флюиде, а эта смесь в целом «растворима» в полимере.

Относительно недавно в работе [301] предложен подход, позволяющий преодолеть и эти препятствия. В частности, было обнаружено, что нерастворимые в сверхкритическом флюиде материалы пропитки могут быть введены в полимеры в процессе контакта последнего с раствором материала пропитки в жидкости-носителе (типа воды) в присутствии сверхкритического флюида. Еще более удивительным является тот факт, что пропитка может быть осуществлена даже в случаях, когда материал пропитки нерастворим в полимере; когда жидкость-носитель в основном нерастворима в сверхкритическом флюиде и/или нерастворима в полимере.

В результате вышеотмеченного контакта в сосуде давления в течение длительного времени имеет место набухание полимера и проникновение внутрь него жидкости-носителя и материала пропитки. В процессе декомпрессии жидкость-носитель покидает пределы полимерной матрицы, оставляя внутри полимера материал пропитки. При этом основное назначение сверхкритического флюида в этом подходе заключается в инициировании набухания полимера.

По существу любой сверхкритический флюид подходит к данному изобретению и тем не менее предпочтение отдается веществу нетоксичному и инертному по отношению к материалу пропитки, жидкости-носителю, и полимеру. Фактически, относительная инертность сверхкритического флюида особенно важна, когда речь идет о про-

питке полимеров биологически активными добавками. Например, при пропитке полимера инсулином неинертный сверхкритический флюид замедляет или полностью исключает желаемую биологическую активность. В случае инсулина важным является и температурный диапазон проведения процесса, ввиду существующей опасности его термической деградации.

Относительно растворимости сверхкритического флюида в полимере, то это изобретение предпочитает наличие минимальной растворимости, достаточной для инициирования набухания полимера и появления возможности проникновения внутрь полимера смеси материала пропитки и жидкости-носителя. С другой же стороны растворимость не должна быть столь большой, что это привело бы к потере формы полимерной матрицей к распаду полимера в сверхкритическом флюиде. Подходящим в этом плане является диоксид углерода, иницирующий, будучи инертным, набухание широкой разновидности полимерных материалов, включая гомо- и сополимеры, типа полиэтилена, полипропилена, полиамида, полиуретана, белка, полимеров молочной и гликолевой кислот.

По существу, нет ограничений по материалу пропитки. Предпочтительными все же при этом являются биологически активные препараты, такие как антибиотики, анальгетики, антидепрессанты, мозговые стимуляторы, противовоспалительные, противопаразитарные, противовирусные, бронхолитические, агенты антипаркинсонизма, ферменты, гормоны, витамины, диетические добавки и другие.

Жидкость-носитель, как правило, жидкость при атмосферных температуре и давлении остается таковой же в течение всего контакта со сверхкритическим флюидом. Предпочтительно, чтобы эта жидкость была способной к частичному или полному растворению материала пропитки. Однако растворимость материала пропитки в жидкости-носителе согласно результатов рассматриваемой работы [301] не является обязательной. Таким образом, ионные и молекулярные растворы материала пропитки в жидкости-носителе могут быть дополнены коллоидными суспензиями и двухфазными дисперсиями.

Как и в случае со сверхкритическим флюидом жидкость-носитель предпочтительно должна быть дешевой и инертной (нетоксичной и нереагирующей) по отношению к материалу пропитки, полимеру и сверхкритическому флюиду. Более того, желательно чтобы жид-

кость-носитель не имела высокой степени растворимости в сверхкритическом флюиде в условиях процесса, в противном случае жидкость-носитель была бы унесена из рассматриваемой системы, оставив материал пропитки почти в сухом и неспособном к пропитке виде.

Исходя из вышеприведенных требований можно заключить, что вода очень подходящая среда: дешева, инертна, плохо или нерастворима в основном в большинстве сверхкритических флюидов и полимеров. Кроме того вода превосходный растворитель для широкой разновидности гетерополярных соединений и легко способна к формированию молекулярных растворов, коллоидных суспензий и различных двухфазных дисперсий.

Ряд и других жидкостей-носителей может быть использован согласно этой работы [301], включая без ограничения метанол, этанол, гексан, и их комбинации. Перечисленные жидкости имеют некоторые недостатки (токсичность, реакционная способность, коммерческая дороговизна, растворимость в полимере и/или в сверхкритическом флюиде) по сравнению с водой, поэтому они менее предпочтительны. Однако, по мнению авторов некоторые недостатки могут быть уменьшены или преодолены через использование в качестве жидкости-носителя смесей, например воды и этанола.

Как было отмечено выше, по сути любой набухающий полимерный материал, включая гомо- сополимеры, используем в данном подходе. Этому изобретению отвечают полиолефины, полиамиды, полиэфиры, полиуретаны, полиакрилаты, поликарбонаты, полиацетилены, полиизопреновые каучуки, полистиролы, стиролбутадиеновые полимеры, хлоропреновые полимеры, полиэфирамида, винилхлоридные полимеры, натуральные каучуки, бутилкаучуки, нитрильные каучуки, силикон, полимеры поливинилового спирта, полимеры производных целлюлозы, полимеры молочной и гликолевой кислот и их комбинации. Предпочтительными все же являются без ограничения полиэтилен низкой плотности, полипропилен, полиамид, белок и полимеры, приготовленные из молочной и гликолевой кислот, а также сополимеры последних.

Преимущественно полимеры могут быть пропитаны без особых изменений формы и размеров самого полимера. Т.е. полимерные пленки, гранулы, изделия и т.п. могут быть сформированы, а затем

лишь пропитаны. Это особенно важно, когда речь идет о пропитке материалами, чувствительными к повышенным температурам в смысле возможности деградации в процессах экструзии, прессования и других методов переработки полимера.

В случае коллоидной суспензии или двухфазной дисперсии согласно [301] требуется организация пульсаций или непрерывного перемешивания в процессе пропитки, гарантирующих равномерное распределение взвешенных частиц материала пропитки в жидкостиносителе.

При более высокой температуре процесса имеет место большее набухание полимера и большая степень его пропитки. Однако пределы повышения температуры определяются температурой деградации материала пропитки (особенно это касается биологически активных веществ) и полимера, в том числе температурой плавления последнего.

Что касается давления в процессе, то лишь до некоторых повышенных его значений оно способствует большему набуханию полимера. Многие биологически активные вещества, типа полипептидов, разлагаются или же теряют свое действие в условиях высокого давления, особенно если это имеет место на протяжении длительного времени.

Большее время процесса способствует более глубокой пропитке полимера. Время процесса связано с геометрическими размерами полимерного образца. Например, для пропитки водным красящим раствором шарика полиэтилена (диаметром 3 мм) требуется 2 часа. Для той же степени пропитки полиэтиленовой пластины (25×25×5 мм) требуется 6 часов [301]. Однако, определяющим все же к установлению времени пропитки является степень деградации материала пропитки или полимера при условиях процесса.

Чем выше плотность, кристалличность, ориентация и другое полимера, тем сложнее его пропитать соответствующим компонентом.

В описанном подходе возможно использование субкритического флюида вместо сверхкритического. Особенно важным является и тот факт, что в этом случае, в отличие от предыдущего, отсутствует нежелательное экстрагирование добавок из обрабатываемого полимера.

Ниже (таблицы 3.17 и 3.18) будут приведены результаты пропитки пятиграммовых образцов различных полимерных материалов (по-

лиэтилен, полипропилен и полиамид в гранулах диаметром 3 мм) розовым бенгальским красителем [301]. Вышеперечисленные образцы помещались в открытую стеклянную пробирку, объемом 300 см<sup>3</sup>, которая в свою очередь помещалась в сосуд под давлением. При этом полимерные образцы контактировали с материалом пропитки, представляющим собой 0,25 г бенгальского розового красителя и, находящуюся в сухом порошковом виде, или же, представленном в виде его раствора или дисперсии в 15 мл жидкости-носителе (деионизированная вода, гексан или этиловый спирт). После размещения полимерного материала и красителя (с или без жидкости-носителя) в сосуде, последний был закрыт, заполнен СО<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>. Далее условия подводились к суб- или сверхкритическим, при которых материал содержался в течение 2-х часов. Затем следовали декомпрессия до комнатных условий, извлечение полимерного материала, его промывка, сушка при комнатных условиях на протяжении 12 | 18 часов и изучение на предмет установления степени пропитки красителем.

После визуального наблюдения каждая из гранул анализировалась с использованием измерителя цветности марки Минольта CR-200 (CR-231). В качестве абсолютных пределов цветности были приняты величины «Z», «a», «b». Различие в цветности образцов начального и обработанного оценивались по соотношению:

$$\Delta E = (\Delta Z)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2, \quad (3.36)$$

где условия на коэффициенты «Z», «a», «b» следующие: Z = 0 для черного цвета; Z = 100 для белого цвета; + a для красного цвета; - a для зеленого цвета; + b для желтого цвета; - b для голубого цвета.

Вышеприведенные результаты с достаточной очевидностью демонстрируют возможности предлагаемого метода пропитки (образцы под номерами 1, 5, 6).

В этой же работе [301] осуществлена пропитка микросфер белка сыворотки бычьей крови (БСК) инсулином, трипсином и генталицином.

*Таблица 3.17.*

**Условия обработки полимерных образцов  
и наблюдаемое изменение их цвета**



№	По- лимер	Среда- носи- тель	Агент набу- хания	$t$ , °C	$P$ , МПа	Условия обработки	Наблюдаемое изменение цвета
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	ПЭ	вода	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПЭ по- гружены в водный рас- твор красителя	гранулы ПЭ окра- шены в темно- розовый цвет
2.	ПЭ	отсут- ствие	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПЭ и сухой краситель в различных сосудах	гранулы ПЭ, со- хранившие молочно- белую окраску
3.	ПЭ	вода	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПЭ и водный раствор красителя в различных сосудах	гранулы ПЭ, со- хранившие молоч- но-белую окраску
4.	ПЭ	отсут- ствие	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПЭ и сухой краситель в одном со- суде	гранулы ПЭ, со- хранившие молоч- но-белую окраску
5.	ПП	вода	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПП по- гружены в водный рас- твор красителя	гранулы ПП с ро- зовой окраской
6.	ПА	вода	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПА по- гружены в водный рас- твор красителя	гранулы ПА со светло-розовой ок- раской
7.	ПЭ	этанол	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПЭ погружены в этанольный раствор красителя	гранулы ПЭ со све- тло-розовой окрас- кой

*Продолжение таблицы 3.17*

8.	ПЭ	гексан	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПЭ погружены в дисперсию красителя в гексане	гранулы ПЭ с ро- зовой окраской
9.	ПЭ	вода	CO <sub>2</sub>	35	13,8	гранулы ПЭ погру- жены в водный раствор красителя	гранулы ПП с ро- зовой окраской
10.	ПЭ	водя- ной пар	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПЭ и сухой краситель, водяной пар	гранулы ПЭ, со- хранившие молоч- но-белую окраску
11.	ПЭ	вода	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПЭ погру- жены в водный раствор красителя	гранулы ПЭ со светло-розовой ок- раской
12.	ПЭ	вода	N <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПЭ погру- жены в водный раствор красителя	гранулы ПЭ, со- хранившие молоч- но-белую окраску

13.	ПЭ	эта- нол	CO <sub>2</sub>	60	13,8	гранулы ПЭ и эта- нольный раствор краси- теля в различных сосудах	гранулы ПЭ, со- хранившие молоч- но-белую окраску
-----	----	-------------	-----------------	----	------	---	---

Таблица 3.18.

**Результаты измерения цветности образцов полимеров,  
пропитанных красителем**

Полимерные образцы	<i>Z</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$\Delta E$
Исходный ПЭ	68,82	-0,52	+0,84	
1	53,52	+24,22	-9,58	30,90
2	75,58	+0,73	-0,97	7,10
3	72,95	+1,66	-1,61	5,27
4	70,28	+6,90	-2,84	8,41
Исходный ПП	70,28	-1,42	+6,52	
5	53,85	+18,44	-3,18	27,54
Исходный ПА	52,74	-1,14	+29,35	
6	30,16	+32,22	+9,56	45,10
7	68,75	+3,22	-1,00	4,17
8	66,77	+14,11	-7,61	17,12
9	—	—	—	—
10	51,69	+28,05	-10,17	35,08
11	51,83	+12,82	-5,19	22,43
12	63,33	+4,05	-4,25	8,18
13	73,99	+1,81	-1,59	6,67

Результаты процесса пропитки инсулином представлены в ниже-  
следующей таблице 3.19.

Таблица 3.19.

**Результаты пропитки микросфер белка сыворотки бычьей крови  
инсулином [301]**

№	Жидкость- носитель	Агент набухания	<i>t</i> , °C	<i>P</i> , МПа	Условия обработки	Степень про- питки, %
14.	вода	CO <sub>2</sub>	35	8,3	Микросферы БСК погружены в водный раствор инсулина	14,730
15.	отсутствие	CO <sub>2</sub>	35	13,8	Микросферы БСК и сухой инсулин в различных сосудах	0,000

16.	отсутствие	CO <sub>2</sub>	35	13,8	Микросферы БСК и сухой инсулин в едином сосуде	0,475
17.	отсутствие	CO <sub>2</sub>	35	8,3	Микросферы БСК и сухой инсулин в едином сосуде	0,400

На фоне изучения процесса пропитки и модификации полимеров представляется уместным обсуждение процесса пропитки иных материалов и изделий, но опять таки полимерами.

К примеру, традиционно пропитка керамическим материалов осуществляется посредством погружения куска керамики в ёмкость с химическим раствором, жидким шламом или расплавом, как правило в условиях вакуума с целью удаления воздуха, задержанного корами. Для достижения цели обычно требуется многократное погружение. При этом зачастую в процессе пропитки имеет место закупорка проходов внутрь керамического материала. Способствуют этому и высокая вязкость некоторых пропиточных материалов, а также значительные (по сравнению с размерами пор) размеры частиц шлама.

В патенте [302] предложен процесс, основанный на обсуждённых выше принципах; при этом речь шла о таких полимерных, наполнителях пористых керамических материалов, как полисиланы, поликарбосиланы, поликарбосилазаны. В частности, для пропитки нитрида кремния и боросиликата алюминия полисилан был предварительно растворён в сверхкритическом пропане и далее по процедуре. Сканирующий электронный микроскоп зафиксировал осаждение полимера на внутренних поверхностях пор в виде плёнки с гладкой поверхностью. Причём было обнаружено, что полимерный материал осаждался на внутренних поверхностях совершенно одинаково и независимо от расстояния от внешних поверхностей исходного материала. Таким образом, было показано, что пропитка пористого керамического материала с использованием сверхкритического флюидного растворителя может быть осуществлена без каких-либо проблем, связанных с закупоркой рабочих поверхностей.

### **3.10. ИЗГОТОВЛЕНИЕ МЕМБРАН И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

Экстрагирование некоторых составляющих твердых материалов с помощью сверхкритических флюидов может в некоторых случаях привести к формированию пористой структуры, со свойственными ей характеристиками. В частности, полимер, представляющий собой смесь высоко- и низкомолекулярных цепей, может быть обработан сверхкритическим флюидом, который в свою очередь при соответствующих условиях растворит лишь низкомолекулярные составляющие. Изучение этого типа предложения было осуществлено [35] на примере полипропилена, введенного в контакт с диоксидом углерода при следующих оперативных параметрах:  $t = 135 \mid 155 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 20,0 \mid 45,0 \text{ МПа}$ . Результаты этого исследования дают основание полагать о перспективности данного подхода к выработке мембран.

Другое интересное приложение касается модификации поверхности гидрофобного полимера с целью придания ей гидрофильности. Образец полипропилена помещен в 5 % раствор винилпиридина в сверхкритическом диоксиде углерода ( $t = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 350 \text{ бар}$ ) [303]. Полимеризация винилпиридина на полимерной поверхности, произошедшая под действием излучения, привела к гидрофильности указанной поверхности.

### **3.11. ПОКРАСКА ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН И ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

Существует множество неудобств в традиционном процессе покраски полимерных волокон, использующем большое количество технологической воды. При этом издержки, оказывающиеся значительными, имеют место прежде всего в процессе обработки воды при получении растворов, участвующих в покраске, далее в процессе обработки отработанной воды для приведения ее в отвечающее нормам состояние и обработки окрашенного материала (стирка и сушка).

Предлагаемая сверхкритическая флюидная покраска в значительной степени сокращает затраты по причине неиспользования воды и отсутствия необходимости в последующей обработке окрашенного материала. И наконец этот подход может решить задачу в принципе в случае тех полимерных волокон, которые вообще не могут быть покрашены обычными методами.

В германском научно-исследовательском текстильном центре DTNW в Крефельде развит процесс покраски полимерных текстильных материалов с использованием сверхкритического диоксида углерода [304]. Этот процесс свободно (без ограничения) используется для покраски волокон из полиэфиров, полипропилена, полиэтилена, полиакрилонитрила и ацетата. Полиамид и арамид могут быть окрашены этим способом при 300 °С. Возможность окраски натуральных волокон (хлопок, шерсть) в настоящее время исследуется.

Нижеприводимая схема (рисунок 3.28) убедительно демонстрирует преимущества нового подхода, заключающегося прежде всего в существенно меньшем количестве стадий, необходимых при «движении» от сырого материала к окрашенному продукту.

Принцип реализации сверхкритической флюидной покраски сводится к следующему: сверхкритический диоксид углерода (вариант, реализованный в UNDE HOCHDRUCKTECHNIK GmbH, Германия) растворяет в себе краситель в экстракторе; далее имеет место сепарация и выпадение красителя в сосуде покраски и, в том числе, на окрашиваемые волокна. Длительность процесса определяется степенью достижения результата.

Типичные условия покраски полиэфирной пряжи следующие:  $t = 90 \mid 120$  °C;  $P = 280 \mid 300$  бар; расходы диоксида углерода и красителя составляют соответственно 3 кг/кг и 20 кг/кг; время процесса покраски от 30 до 60 минут.

В сравнении с традиционным подходом в этом случае покраску отличает большая однородность, а также более высокая стойкость к износу при трении, чистке (стирке) и освещении (стойкость против светового выгорания).

По данным работы [304] для полиэфирной пряжи световая стойкость оценивается показателем 5; стойкость при трении 5; стойкость к изменению цвета при стирке 4 | 5.

В начале 60-х годов этого столетия появился новый вид лакокрасочных составов – порошковые [305]. Пленкообразователями в них как правило служат твердые полимеры, хотя имеют место и другие. Своеобразным оживляющим агентом является воздух. Несмотря на то, что порошки по физическому состоянию относятся к твердым телам, имеется ряд признаков, сближающих их с жидкостями: способность перемещаться при разобщении частиц с помощью газового потока, заряжаться подобно гидрозолям в электрическом поле высокого напряжения. При использовании порошковых материалов в отличие от традиционных технологий покрытия перевод твердых пленкообразователей в вязкотекучее состояние осуществляется не вне подложки, а непосредственно на ней.

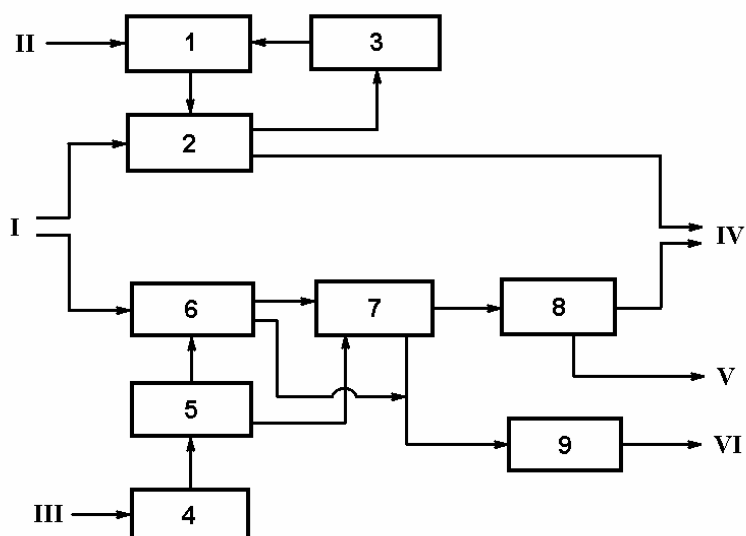


Рис. 3.28. Принцип покраски волокон в сверхкритическом флюидном и традиционном вариантах исполнения. 1 - емкость с CO<sub>2</sub>; 2 – сверхкритическая флюидная покраска; 3 - сепарация; 4 - обработка воды; 5 - емкость с водой; 6 - водная покраска; 7 - стирка; 8 - сушка; 9 - обработка; I - сырой материал; II - CO<sub>2</sub>; III - вода; IV - окрашенный продукт; V - водяной пар; VI - отработанная вода.

Все промышленные порошковые пленкообразователи полидисперсны. Размер их частиц обычно находится в пределах от 5 мкм до 350 мкм. Степень дисперсности во многом определяет выбор способа нанесения покрытия на поверхность; порошки с диаметром частиц до 100 мкм наносят электростатическим распылением, тогда как покрытия из грубодисперсных порошков, которые меньше слеживаются и легче псевдосжижаются, получают в аппаратах кипящего слоя. Более грубодисперсные порошки, естественно, образуют и более толстые покрытия.

Порошковые полимерные покрытия, наносимые аэродисперсными методами имеют много преимуществ [306] перед другими типами красок. Прежде всего, их применения не связано с использованием органических растворителей (или их используется очень мало), что существенно улучшает условия труда и снижает взрывопожароопасность.

Технология приготовления порошковых красок весьма проста: исключается растворение, замешивание, диспергирование («перетир»), фильтрование и многие другие трудоемкие операции. Технология использования сухих красок также проста. Покрытие в псевдоожигженном слое может быть получено за 5-10 минут, причем 2 - 3 слоя оказывается достаточным для сплошности, вместо 6 - 8 слоев, которые имеют место в иных случаях. Упрощены хранение и транспортировка по сравнению с жидкими материалами. Весь процесс приготовления сухих красок и их использования может быть оформлен на потоке с малой затратой площадей, энергии, оборудования и труда.

В настоящее время в качестве пленкообразователя может быть использован практически любой полимер, за исключением ограниченного числа случаев, о которых будет сказано ниже. В частности [307], большинство порошков получают измельчением экструдированных расплавов, вследствие чего термореактивные композиции должны выдерживать процесс плавления, а стало быть используются высокие температуры. При этом процесс диспергирования компонентов, составляющих порошковое покрытие, требует высоких сил сдвига. Эти два требования, прежде всего, ограничивают возможности при выборе исходного сырья для производства порошкового покрытия. В дополнение следует отметить, что все используемые компо-

ненты и особенно готовые композиции, должны быть твердыми и стеклообразными при комнатной температуре. Это требуется для хорошего измельчения и сохранения сыпучести порошка при хранении. В связи с последним смесь не должна размягчаться или аггломерировать при температуре ниже 40 °С.

К проблемам и недостаткам в применении порошковых покрытий можно отнести также [307]: трудность подбора цвета; трудность перекраски и шпатлевки; требуется тщательная шлифовка для достижения надлежащего внешнего вида покрывного слоя; имеют место неэкономичность при окраске деталей сложной формы; взрывоопасность пыли и другие.

В работе [308] предложен новый подход к получению пленкообразующих порошков с использованием сверхкритического диоксида углерода, в значительной степени снимающий вышеотмеченные проблемы. Используемая в этом случае технологическая схема представлена на рисунке 3.29.

1. Исходное сырье:

- а). полимер или смола;
- б). отвердитель;
- с). наполнитель;
- д). добавки.

2. Саморазгружающийся технологический объем с сырым материалом.

3. Двигатель мешалки

4. Емкость для реализации процесса с использованием сверхкритических флюидов

5. Емкость для диспергирования пленкообразующей системы.

6. Система упаковки порошка.

При этом процесс автоматизирован, а контроль запрограммирован. Сырье для получения пленкообразующего порошка – это в основном сухие твердые вещества, в итоге загружается в сосуд высокого давления для последующей обработки сверхкритическим диоксидом углерода, где условия процесса характеризуются диапазоном температур от 55 до 80 °С и интервалом давлений от 165 бар до 210 бар. Аналогичная задача, решаемая с использованием процесса экс-



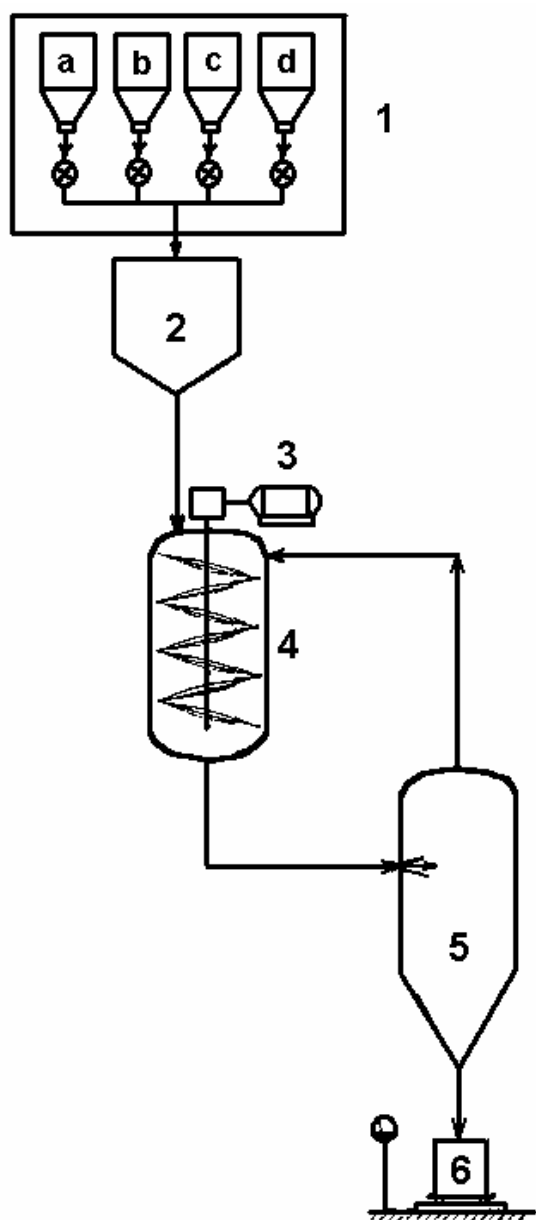


Рис. 3.29. Технологическая схема получения пленкообразующего порошка.

трузии, реализуется при температурах от 90 °С до 130 °С. Более того, в реальности температура в экструдере оказывается намного большей и определяется не только внешним нагреванием, но и тепловым эффектом процесса смешения исходного сырья. В этом контексте использование сверхкритического диоксида углерода обеспечивает интенсивный теплообмен, низкий тепловой эффект процесса смешения и лишь в 1 | 3 °С перепад температур в системе раствор – поверхность теплообмена (нагрева).

Присутствие крупных частиц и агрегатов в порошках, получаемых традиционными методами служит причиной дефектов покрытия («шагрени» – волнистости; кратеров и т.п.). Более того грубодисперсные порошки формируют покрытия за более длительные промежутки времени и при более высоких температурах.

В анализируемой технологической схеме [308] реализована принципиально важная возможность кон-

троля за распределением размера частиц в RESS-процессе и обеспечения высокой дисперсности порошка.

В свою очередь именно высокая дисперсность пигмента, содержащегося в исходном сырье, определяет уровень блеска (и отражательной способности) формируемого покрытия, который особенно важен в отраслях промышленности, выпускающих осветительные и электробытовые приборы. В таблице 3.20 приведено сравнение отражательной способности и уровня блеска полиэфирных покрытий, по-

лученных на базе стандартного экструзионного процесса и процесса, в котором был использован сверхкритический диоксид углерода.

Вышеотмеченное успешно решает и существовавшую ранее, проблему цветового контроля.

Возвращаясь к получаемому порошку следует добавить, что этой продукции свойственно меньшее значение молекулярной массы (~ на 10 %), которое в свою очередь способствует более быстрому слиянию частиц в процессе формирования покрытия. Набухание частиц в среде сверхкритического флюида также облегчает пленкообразование и позволяет получать покрытия при, отмеченных выше, пониженных температурах.

*Таблица 3.20.*

**Отражательная способность и блеск полиэфирного покрытия, произведенного на базе стандартного экструзионного процесса (1) и с использованием сверхкритического диоксида углерода (2)**

Базовый процесс	Толщина покрытия, мм	Отражательная способность	Блеск под углом наблюдения 20°	Блеск под углом наблюдения 60°
(1)	1,1	93,69	60	91
(2)	1,1	93,92	66	91
(1)	1,3	95,59	69	90
(2)	1,3	95,72	72	92
(1)	1,6	95,96	71	90
(2)	1,6	96,12	73	92

Авторы работы [308] констатируют факт увеличения температуры стеклования полимера в новом процессе и отмечают преимущества, связанные с этим. В частности указывается на меньшую тенденцию к спеканию порошка, его лучшую стабильность и улучшенные поточные характеристики. Вместе с тем, в обсуждаемой работе отсутствует анализ возможного негативного влияния [306] увеличения температуры стеклования полимера на качество (прозрачность, эластичность, ударная вязкость, адгезия) формируемого покрытия.

Старение (тепловое и световое) порошкового покрытия в этом случае [308] наступает значительно позже, нежели это имеет место для базового экструзионного процесса.

### 3.12. РЕГЕНЕРАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ АДсорбЕНТОВ

Процесс сверхкритической экстракции предлагает отличные возможности для регенерации (процесса обратного пропитке пористых структур) таких широко используемых адсорбентов, как активированные угли и синтетические полимерные адсорбенты [309 |322].

Обычные методы регенерации, такие, как обработка острым паром, а также термическая обработка (иногда и в условиях вакуума) весьма трудоёмки и дороги. А некоторые низко летучие жидкости и твёрдые тела при нагревании успевают термически разложиться, нежели давление их насыщенных паров станет заметным и достаточным для их удаления из пористой структуры.

По сравнению с этими методами использование сверхкритической экстракции позволяет, например, более чем в 2 раза снизить затраты на регенерацию адсорбента в процессах очистки сточных вод производства пестицидов от таких загрязнителей, как атразин, динитробутилфенол, алахлор и других [25]. Весьма существенным преимуществом применения сверхкритической экстракции является также то, что многократно удлиняется срок службы адсорбента, поскольку он не теряет заметно своих свойств даже после многих циклов регенерации.

Действительно использование сверхкритических флюидов в процессе регенерации адсорбентов не предполагает каких-либо фазовых переходов у растворителя и поэтому требует минимальных затрат энергии. Этот процесс также обеспечивает возможность эффективного восстановления адсорбата, если в этом существует необходимость.

Вырабатываемые в промышленных масштабах полимерные адсорбенты представляют собой твёрдые, нерастворимые, с высокой удельной поверхностью пористые полимеры и сополимеры стирола и дивинилбензола или полимеры, содержащие акриловые эфиры; триметилпропан триметакрилат; триметилпропан диметакрилат.

Например [310], с помощью полистироловых адсорбентов марок ХАД-2 и ХАД-4 с удельной поверхностью соответственно равный  $330 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $750 \text{ м}^2/\text{г}$ ; средним диаметром пор  $90 \text{ \AA}$  и  $50 \text{ \AA}$ ; скелетной плотностью  $1,08 \text{ г/см}^3$  и  $1,09 \text{ г/см}^3$  успешно из водных потоков могут быть удалены: спирты (гексиловый; 2-этилгексанол; 2-октанол; дециловый; додециловый; бензиловый; 2-феноксизэтанол), альдегиды и кетоны (2,6-диметил-4-гептанон; 2-ундеканон; ацетофенон; бензофенон; бензил; бензальдегид; салицилальдегид), сложные эфиры (бен-

зил ацетат; диметоксиэтил фталат; диметил фталат; диэтил фталат; дибутил фталат; ди-2-этилгексил фталат; диэтил фумарат; дибутил фумарат; ди-2-этилгексил фумарат; диэтил малонат; метил бензоат; метил деканоат; метил октаноат; метил пальмитат; метил салицилат; метил метакрилат), ароматические соединения (нафталин; 2-метилнафталин; 1-метилнафталин; бифенил; плюорен; антрацен; аценафтен; тетрагидронафталин), алкилбензолы (этилбензол; кумол; Р-кумол), кислоты (октановая; декановая; пальметиновая; олеиновая; бензойная), фенолы (фенол; о-крезол; 3,5-ксиленол; о-хлорфенол; р-хлорфенол; 2,4,6-трихлорфенол; 1-нафтол), эфиры (гексиловый; бензиловый; анизоловый; 2-метоксинафталин; фенил), галогеносодержащие соединения (бензил хлорид; хлорбензол; иodobензол; о-дихлорбензол; т-дихлорбензол; 1,2,4,5-тетрахлорбензол; -о-хлортолуол; 1,2,4-трихлортолуол), нитросоединения (гексадециламин; нитробензол; индол; о-нитротолуол; N-метиланилин; бензотиазол; кинолин; изокинолин; бензоксазол).

К примеру [310], при расходе воды в  $4 \text{ м}^3/\text{час}$  через  $1 \text{ м}^3$  полистирольного адсорбента (относительный объём пор равен 51 %; скелетная плотность равна  $1,08 \text{ г/см}^3$ ; средний диаметр пор приблизительно  $50 \text{ \AA}$  и удельная поверхность равна  $780 \text{ м}^2/\text{г}$ ) адсорбируется примерно  $12,5 \text{ кг/м}^3$  фенола с нулевым процентом утечки при начальной концентрации фенола в воде 250 ppm. Этот же адсорбент адсорбирует более  $190 \text{ кг/м}^3$  2,4,6-трихлорфенола с нулевым процентом утечки при этом же расходе воды.

Схема реализации процесса регенерации вышеприведённого адсорбента представлена на рисунке 3.30 [310].

Процесс регенерации сверхкритическим диоксидом углерода осуществляется при  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении, определяемом типом адсорбента и достигающем 30 МПа в случае удаления фенола. Этап сепарации реализуется через понижение давления до  $6,0 \text{ — } 8,0 \text{ МПа}$  или же увеличение температуры до  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, адсорбент в процессе регенерации не подвергается значительному тепловому или химическому воздействиям, снижающим его активность и производительность.

### 3.13. ПЕРЕБОТКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЁ ПРОИЗВОДНЫХ

Целлюлоза является одной из наиболее распространенных и широко используемых материалов в растительном мире. Наиболее ценным материалом для получения целлюлозы является волокно хлопчатника, в котором содержится до 97 | 98 % чистой целлюлозы. В древесине различных пород целлюлозы содержится значительно меньше 45 | 55 %, остальную часть составляют лигнин, гемицеллюлоза, минеральные соли и другие. Состав и содержание целлюлозы в растительных материалах даже одного типа могут изменяться в широких пределах. Например [323], состав хлопкового волокна резко изменяется в зависимости от его зрелости: 97,9 %; 77,9 %; 46,2 %.

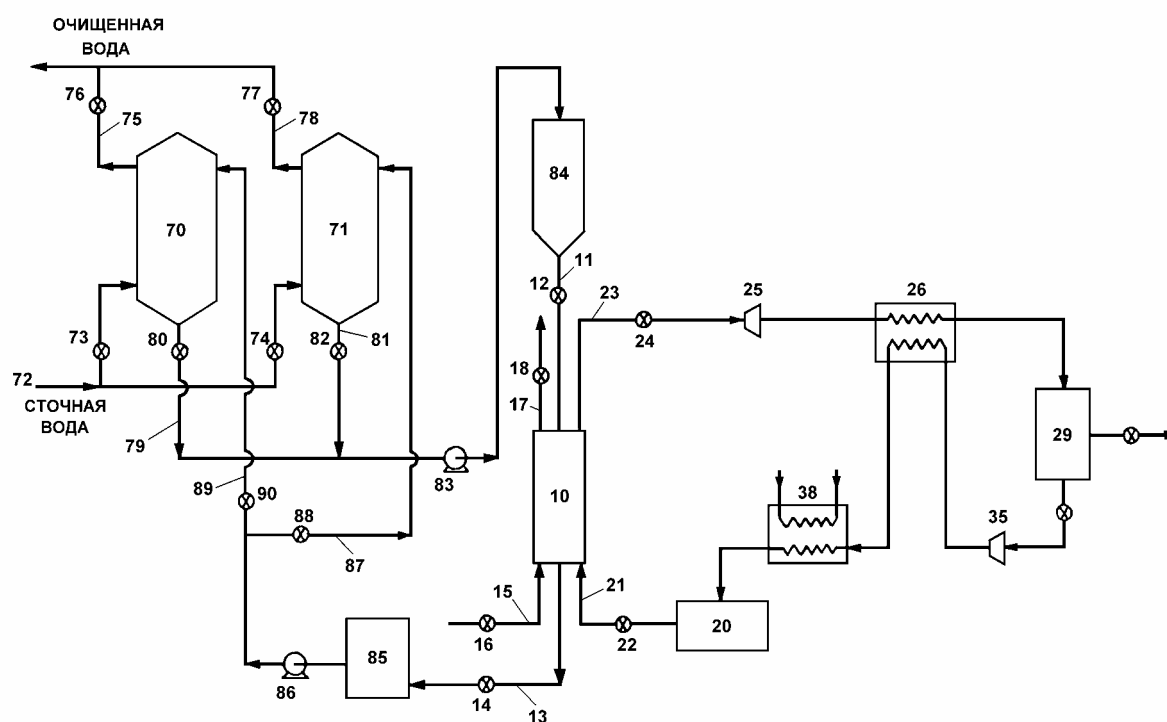


Рис. 3.30. Схема реализации процесса регенерации полимерного адсорбента в системе очистки сточной воды, где 72-подвод сточной воды; 70 и 71-поочерёдно работающие адсорбционные колонны; 75 и 78-отвод очищенной воды; 84-резервуар отработанного адсорбента; 10-десорбционная колонна; 15-подача горячего воздуха для удаления остаточной влаги; 21-подача сверхкритической двуокиси углерода; 85-резервуар хранения восстановленного адсорбента; 25-расширитель; 26,38-теплообменные устройства; 29-сепаратор; 35-компрессор; 20-рессивер CO<sub>2</sub>.

По современным представлениям [324, 325] целлюлоза является высокомолекулярным полимерным веществом. Молекула природной целлюлозы представляет собой линейную макромолекулярную цепь, построенную из остатков Д-глюкопиранозы. Степень полимеризации для хлопковой целлюлозы и выделенной из лубяных волокон равна 10000 | 12000; древесной целлюлозы- 300 | 500. При этом целлюлозу отличает значительная полимолекулярность.

Большое число водородных связей, имеющих место между соседними макромолекулярными цепями, является основой кристалличности целлюлозы (степень кристалличности хлопковой целлюлозы составляет примерно 70 %; древесной 60 %; переосажденной 40 | 45 % [325]), которая в свою очередь ограничивает доступ химическим соединениям в её структуру, определяя тем самым слабую реакционность и в частности, нерастворимость целлюлозы в воде, разбавленных кислотах и щелочах, а также в обычных органических растворителях. В промышленности реализуются лишь медно-аммиачные растворы целлюлозы в целях получения соответствующего волокна.

Поэтому неудивительно, что усиление химической реакционной способности целлюлозы исследователи стали искать в том числе и в направлении разрушения её кристаллической структуры. В частности, в работах [326] и [327] для этой цели была реализована методика, так называемых «взрывов» в одном случае водяным паром, в другом аммиаком. Однако заметных результатов в увеличении реакционной способности целлюлозы удалось достигнуть лишь при использовании в соответствующем процессе сверхкритического диоксида углерода [328].

Тот же метод и та же среда для осуществления «взрыва» были использованы в работе [329]. Остановимся на некоторых её подробностях. Объектом изучения в этом случае явились образцы чистой, мерсеризованной и омылённой аммиаком целлюлозы. В экспериментах целлюлоза помещалась в сосуд высокого давления, где в каждом конкретном случае формировалась соответствующая ( $P$ ,  $T$ ) среда сверхкритического диоксида углерода. В определённый момент времени, имевшая до этого место на протяжении 10 минут процедура перемешивания содержимого сосуда, дополнялась резким сбросом давления («взрыв»). Анализ морфологических изменений в образцах целлюлозы

был проведен в направлении изучения их зависимости от типа образца, кратности «взрывов» и плотности окружающей целлюлозу среды.

В итоге было установлено, что чистая  $\alpha$ -целлюлоза не теряет свои кристаллические пики (диаграмма XRD-анализа) даже после трёх последовательных «взрывов». При этом «взрывы» мерсеризованной целлюлозы привели к заметному уменьшению пиков кристалличности. Авторы отмечают, что явным образом можно было наблюдать постепенное разрушение кристаллической структуры по мере осуществления очередного «взрыва» на том же самом образце. Отмечалось и то, что в случае омыленной целлюлозы эффект был еще более сильным. Эффект плотности среды не установленный с помощью XRD-анализа, был очевидным при изучении образцов с помощью электронного микроскопа с 2000 кратным увеличением. А именно: низкие температуры и высокие давления, соответствующие более высокой плотности сверхкритического флюида, сопутствуют большей эффективности «взрыва» в целях деструкции кристалличности.

При учете того факта, что целлюлозосодержащие природные материалы содержат и иные не менее важные полимерные (лигнин, гемицеллюлоза), низкомолекулярные и неорганические соединения и вещества, являющиеся неисощимым источником химических продуктов для промышленности, а также того, что выделения последних по существу представляет широкораспространенный процесс концентрирования целлюлозы в исходном материале, становится понятным повышенное внимание и к этому процессу тоже.

Традиционный вариант его реализации, связанный с использованием органических растворителей (этанол, фенол, уксусная кислота и другие), отличает громоздкость технологического оборудования (в частности, для промывки пульпы), а также существенная энергозатратность системы регенерации вышеотмеченных растворителей. Перечисленное и в этом конкретном случае явилось причиной изучения возможности решения проблемы посредством использования сверхкритических флюидов. Опережая предполагаемый анализ показателей многочисленных исследований [327 | 337] можно заранее констатировать факт достижения позитивного результата.

По результатам осуществления процесса сверхкритического экстрагирования химических соединений из еловой древесины ацетоном, тетрагидрофураном, диоксаном и толуолом [331] было отмече-

но, что максимальный выход жидкого продукта имел место в случае использования сверхкритического диоксана ( $t_{кр} = 314,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{кр} = 52,0$  бар).

Более детальное исследование в этом направлении было предпринято в работе [330] объектом изучения в этом случае являлась древесина эвкалипта. Процесс с использованием сверхкритической смеси  $\text{CO}_2$  - 1,4 диоксан был реализован в температурном диапазоне  $160 \text{ }^{\circ}\text{C} \mid 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  при 17,0 МПа. Проанализировано влияние температуры, времени, состава флюидной фазы и его расхода на характеристики процесса, а также отмечается, что одновременно с процессом экстрагирования (сольволиз) протекают процессы гомолитического расщепления и гидролиза, другими словами имеет место реакционно-экстракционный процесс.

Температурная зависимость в исследованном температурном диапазоне оказалась достаточно слабой. Что же касается селективности экстрагирования, то она сильно зависит от состава флюидной фазы. При увеличении содержания диоксида углерода в смеси наблюдалось предпочтительное вплоть до полного (при 45,5 %  $\text{CO}_2$ ) извлечение гемицеллюлозы. Максимальное извлечение лигнина (до 75,0 % от первоначального содержания) имело место при экстрагировании чистым диоксаном. При этом извлечение целлюлозы оставалось примерно постоянным и составляло порядка 7 %. Увеличение времени экстрагирования способствует предпочтительному извлечению гемицеллюлозы (по сравнению с лигнином). Существенное влияние на селективность экстрагирования оказывал и расход сверхкритического флюида.

Напомним, что в дополнение к получаемым химическим продуктам делигнификация превращает древесину в более технологичную с точки зрения переработки и конечных задач волокнистую массу.

Делигнификации древесины посвящена и работа [332]. В этом случае для обработки древесины белой пихты были использованы проточная система и сверхкритический третбутиловый спирт ( $t_{кр} = 233,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 3,97$  МПа). Древесина в этой работе представлена в виде частиц в форме параллелепипеда двух типоразмеров:  $0,47 \times 1,13 \times 3,64$  мм и  $1,03 \times 1,96 \times 6,62$  мм с 29 % содержанием в них лигнина. Реализация реакционно-экстракционного процесса имела ме-



сто в интервале давлений 4,17 | 6,76 МПа и диапазоне температур 185,0 | 275,0 °С.

Авторами работы осуществлено также моделирование вышеотмеченного процесса, химические преобразования лигнина в котором ведут к формированию различных фенольных производных (фенолы; метилфенолы; диметилфенолы; гидроксилфенолы и их производные).

Степень влияния значения давления на общий уровень реакционно-экстракционного процесса не столь выражена, как это имеет место для температуры. Но при всем этом с ростом  $P$  и  $T$  растёт количество, извлеченного лигнина (химических продуктов). Влияние размера частиц на уровень экстракции незначительно. Для двух различных расходов получен примерно одинаковый уровень процесса.

Основными же выводами по результатам анализа динамики извлечения являются:

- 1) полная скорость экстрагирования зависит и управляется реакцией разложения (как обобщенное понятие);
- 2) интенсивность массообмена лишь незначительно влияет на процесс.

Таким образом, значительная делигнификация древесины может быть достигнута посредством использования для этих целей сверхкритического реакционно-экстракционного процесса. При этом во многом могут быть исключены уже отмеченные и свойственные традиционным подходам трудности, а также проблемы кислотного катализатора и коррозии технологического оборудования.

Пиролиз также можно отнести к одному из традиционных подходов к преобразованию лигноцеллюлозных материалов в полезные химические продукты или жидкие топлива. Достижения в изучении пиролиза относительно недавно были проанализированы в работах [338, 339]. Процесс пиролиза реализуется через ряд параллельных и последовательных реакций, обеспечивающих на выходе коксообразование и формирование ряда летучих продуктов [340]. Коксообразование снижает производительность процесса по летучим продуктам и ухудшает теплообмен [338]. По мнению авторов исследования [340] ситуация может быть улучшена, если обсуждаемая задача будет решаться через тепловое разложение целлюлозы в сверхкритическом реакционно-экстракционном процессе.

В последнем случае, являющиеся базовыми при коксообразовании, промежуточные продукты реакции, благодаря их высокой растворимости в сверхкритическом флюиде, могут быть извлечены на промежуточном этапе. В работах [340, 335] проведено сравнение показателей процессов пиролиза и сверхкритического экстрагирования целлюлозы ацетоном. Действительно в сверхкритическом экстракционном процессе коксообразование было снижено до 2,0 %, тогда как в процессе пиролиза в атмосфере азота и в условиях вакуума формировалось соответственно 34 % и 18 % угля. В сверхкритическом реакционно-экстракционном процессе с использованием ацетона были получены ангидрид глюкозы и в значительно большем количестве, нежели в случае пиролиза, глюкозаны.

Остановимся подробнее на исследовании [341], где сверхкритическое тепловое разложение целлюлозы осуществлено с использованием уже известного нам третбутилового спирта в диапазоне температур 220 | 300 °C при 6,76 МПа. В этом случае проточный реактор с постоянным расходом сверхкритического флюида ( $1,67 \times 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с) представлял собой 0,45 м длины нержавеющей трубу с внутренним диаметром 0,029 м. Концентрация извлеченных производных целлюлозы непрерывно контролировалась с помощью поточного спектрофотометра. Образцы целлюлозы представляли собой древесную пульпу, содержащую 96 % целлюлозы (лигнин и гемицеллюлоза были извлечены предварительно) со средней степенью полимеризации равной 2630. Размер частицы в образце охарактеризован поверхностью в 3 мм<sup>2</sup> при 1,5 мм толщине. Условия осуществления и показатели изучаемого процесса представлены в таблице 3.21.

Из таблицы видно, что весовая потеря образца значительно увеличивается с ростом температуры, а при значениях приведенной температуры меньших 1,03 наблюдается заметное падение скорости экстрагирования. Такое поведение указывает на то, что и в случае деглигнификации древесины белой пихты [332] полная скорость экстрагирования зависит и управляется реакцией разложения. А одинаковые значения весовых потерь образца при 300 °C и различных длительностях процесса указывают на то, что произошло полное извлечение производных целлюлозы. Имевшее в реакторе место в виде черного твердого остатка коксообразование оценивается авторами исследования в 20 %.

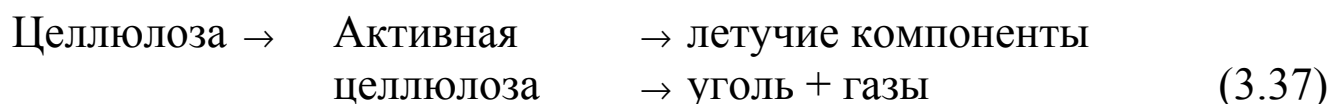
Таблица 3.21.

**Характеристики реакционно-экстракционного процесса**

$T, ^\circ\text{C}$	$T_r$	$m_0, \text{г}$	$\tau, \text{мин}$	$x, \%$
220	0,97	0,1725	100	5,45
240	1,01	0,1788	100	11,4
250	1,03	0,1754	100	16,8
275	1,08	0,1780	100	72,0
285	1,08	0,1016	100	77,4
285	1,10	0,0672	100	77,2
300	1,13	0,0574	100	80,5
300	1,13	0,0627	100	80,3

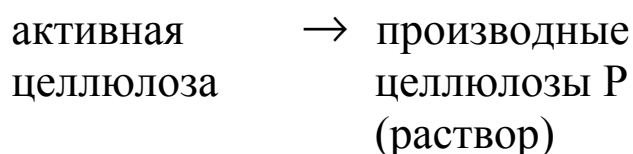
Примечание:  $m_0$  – масса предварительно высушенных при  $t = 95 ^\circ\text{C}$  на протяжении 24 часов образцов;  $\tau$  – длительность процесса;  $x$  – экстрагированная целлюлоза (весовая потеря образца).

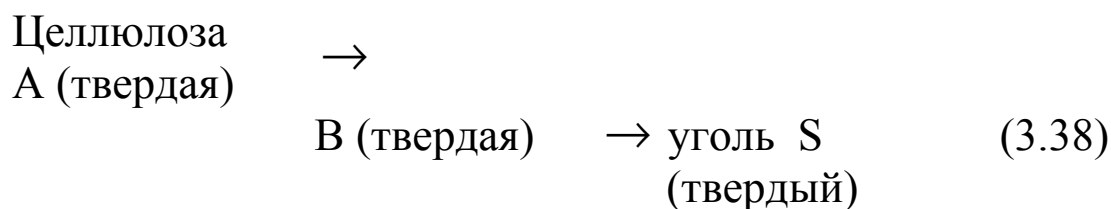
Ранее [342, 343] для процесса пиролиза целлюлозы в условиях вакуума была предложена следующая схема реакции:



где под летучими компонентами понимались уже выше отмеченные ангидриды глюкозы. При этом формирование последних, а также коксообразование относили соответственно к процессам деполимеризации и дегидратации. Реакционный шаг от целлюлозы к активной целлюлозе объяснялся снижением степени полимеризации целлюлозы (приблизительно до 200) без массовой потери в самой целлюлозе на ранних ступенях пиролиза [339].

В обсуждаемой работе [341] на основе по существу подтвержденного предположения об определяющей роли теплового разложения в реакционно-экстракционном процессе предложена трехреактивная модель, соответствующая следующей схеме:





Реакция разложения в этом случае представлена уравнениями:

$$dC_A/d\tau = -k_1 C_A, \quad (3.39)$$

$$dC_B/d\tau = k_1 C_A - (k_2 + k_3) C_B, \quad (3.40)$$

$$dC_P/d\tau = k_2 C_B, \quad (3.41)$$

$$dC_S/d\tau = k_3 C_B, \quad (3.42)$$

$$k_i = k_{0,i} \exp(-E_{a,i}/R_g T), \quad (i = 1 \dots 3), \quad (3.43)$$

где  $C_A$ ,  $C_B$  и  $C_S$  - концентрации соответствующих твердых компонентов, фиксируемые в реакторе,  $C_P$  - концентрация производных целлюлозы, устанавливаемая в потоке на выходе из реактора.

Проведена оценка значений предэкспоненциального фактора  $k_0$  в соотношении для констант скоростей реакций (в предположении об одинаковости значений для всех реакций) и энергий активации  $E_{a,i}$  в исследованном диапазоне параметров состояния (таблица 3.22).

Таблица 3.22.

**Кинетические параметры сверхкритического  
реакционно-экстракционного процесса [341]**

$T_r$	$10^{-8} k_0, 1/\text{с}$	$E_{a1}, \text{кДж/моль}$	$E_{a2}, \text{кДж/моль}$	$E_{a3}, \text{кДж/моль}$
0,97	5,09	128	85,3	130
1,01	5,15	130	82,3	127
1,03	4,99	131	97,3	130

1,08	4,80	124	125	133
1,08	5,17	124	124	131
1,10	4,91	125	123	129
1,13	4,84	125	125	132
1,13	5,05	122	122	129
0,97 - 1,03	4,85	130	85,2	129
1,08 - 1,13	5,04	123	125	131

Согласно этой таблицы поведение  $k_0$ ,  $E_{a1}$  и  $E_{a3}$  практически не определяется температурой, тогда как значения  $E_{a2}$  для высоких ( $T_r \geq 1,08$ ) и низких ( $T_r \leq 1,03$ ) температур заметно отличаются. Последнее указывает на то, что характер реакций в различных диапазонах температур оказывается неодинаковым.

Далее на основе проведенной ранее [342] оценки кинетических параметров для процесса пиролиза (реакционная схема (5)) порошковой целлюлозы в условиях вакуума (таблица 3.23) проведено сравнение значений констант скоростей реакций для процессов пиролиза и обсуждаемого сверхкритического теплового разложения (таблица 3.24).

Таблица 3.23

### Кинетические параметры процесса пиролиза [342]

Параметры	Реакция 1	Реакция 2	Реакция 3
$k_0$ , 1/с	$2,83 \cdot 10^{19}$	$3,17 \cdot 10^{14}$	$1,32 \cdot 10^{10}$
$E_a$ , кДж/моль	243	198	153

Таблица 3.24

### Сравнение констант скоростей реакций для процессов пиролиза и сверхкритического теплового разложения

	$T$ , °C	$k_1$ , 1/с	$k_2$ , 1/с	$k_3$ , 1/с	$k_2/k_3$
[341]	200	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$7,71 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	4,60
[341]	250	$2,61 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$4,06 \cdot 10^{-5}$	3,97
[341]	300	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$5,64 \cdot 10^{-4}$	3,52

[342]	200	$4,13 \cdot 10^{-8}$	$4,31 \cdot 10^{-8}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	0,258
[342]	250	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$5,31 \cdot 10^{-9}$	$6,90 \cdot 10^{-6}$	0,769
[342]	300	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	1,900

Характер изменения величины отношения  $k_2/k_3$  указывает на то, что с ростом температуры при сверхкритическом тепловом разложении целлюлозы имеет место тенденция усиления коксообразования. Обратное положение вещей наблюдается в процессе пиролиза. В целом же очевидным образом подтверждается мнение о меньшем количестве угля (особенно при низких температурах) образующегося в процессе сверхкритического теплого разложения (по сравнению с процессом пиролиза).

Ничтожно малый процент коксообразования (2 %) в работе [340] объясняется тем, что в этом случае обработке сверхкритическим ацетоном была подвергнута микрокристаллическая целлюлоза, менее способствующая формированию угля [343].

При температуре 250 °С скорость разложения целлюлозы ( $2,61 \cdot 10^{-4}$ , 1/с и  $1,61 \cdot 10^{-4}$ , 1/с) [341] оказалась приблизительно в 10 раз меньшей скорости разложения лигнина ( $1,8 \cdot 10^{-3}$ , 1/с) [332].

На рисунке 3.31 показано изменение содержания каждой компоненты во времени, предсказанное предложенной моделью [341] для  $T_r = 1,08$ .

Значительный интерес представляет реализация процесса разложения целлюлозы с использованием суб- и сверхкритической воды [344 | 346]. Имеют место и другие не менее успешные работы [347 | 350], посвященные переработке лигно-целлюлозных материалов с использованием сверхкритических флюидов.

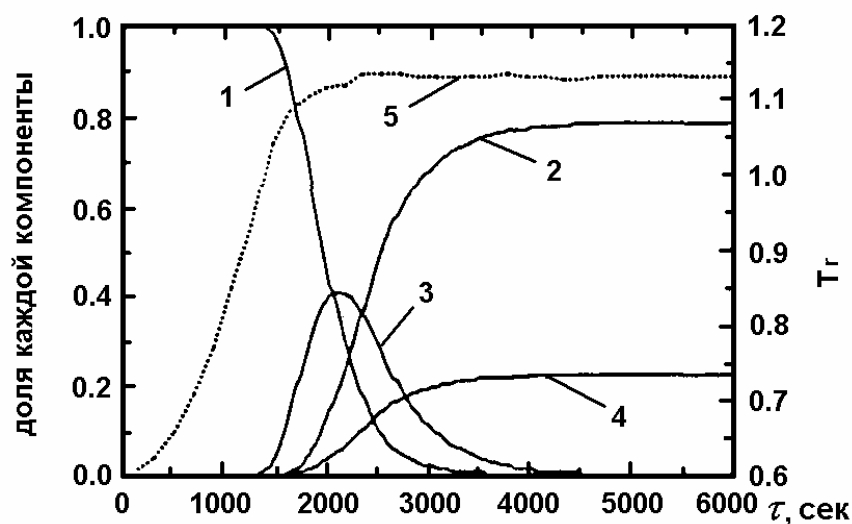


Рис. 3.31. Фракционный состав разлагаемой целлюлозы в процессе реакции. 1 - целлюлоза; 2 - производные целлюлозы; 3 - активная целлюлоза; 4 - уголь; 5 - температура.

Вместе с тем для целлюлозы, в силу особенностей молекулярной структуры нерастворимой в воде и большинстве органических растворителей, были разработаны и «косвенные» методы ее перевода в растворимое состояние, предусматривающее предварительный синтез эфиров целлюлозы, последующее их растворение в обычных

растворителях и переработку этих растворов в волокна и пленки с обязательным омылением эфирных групп в свежесформированных изделиях.

Например, в традиционном процессе выработки пряжи из ацетата целлюлозы раствор ацетата целлюлозы в ацетоне или хлориде метилена подвергается экструзии через мелкие фильеры в газообразную среду, в результате чего формируются нити ацетата целлюлозы, в итоге собираемые в пряжу и наматываемые на катушки, а также испаряется растворитель. Использование пряжи в различных текстильных изделиях (одежда, драпировка и т.д.), для изготовления сигаретных фильтров, на фоне существующей возможности проникновения растворителей в окружающую среду, требует дорогостоящих профилактических мер. Поэтому представляется крайне желательным сокращения использования вышеприведенных и им подобных растворителей. Практика уже располагает примером полного отказа от использования хлорида метилена в пользу применения сверхкритического диоксида углерода в процессе декофеинизации кофе [26].

В работе [351] изучена возможность использования комплексного растворителя (сверхкритический флюид + сорастворитель) со всеми вытекающими из этого преимуществами в процессе пригото-

ния пряжи именно из ацетата целлюлозы. Заслуживают особого внимания составы использованных для этого растворителей:

- 1.5 | 50 % CO<sub>2</sub> + 95 | 50 % метанола;
- 2.5 | 38% CO<sub>2</sub> + 95 | 62 % этанола;
- 3.5 | 25 % CO<sub>2</sub> + 95 | 75 % ацетона;
- 4.5 | 30 % CO<sub>2</sub> + 95 | 70 % триацетина.

Процесс растворения полимера во флюиде осуществлялся при соотношении их масс, как 1:25 | 1:50. Условия растворения ацетата целлюлозы в различных по составу растворителях приведены в таблице 3.25.

*Таблица 3.25.*

**Условия растворения ацетата целлюлозы в различных  
по составу растворителях**

Растворитель	Мольный состав	<i>P</i> , бар	Температура набухан., °С	Температура растворен., °С
Метанол/CO <sub>2</sub>	50/50	70-310	105	105(частично)
Метанол/CO <sub>2</sub>	57/43	80-200	105	120(частично)
Метанол/CO <sub>2</sub>	63/37	70-260	47	88
Метанол/CO <sub>2</sub>	100/0	70-300	45	100
Этанол/CO <sub>2</sub>	50/50	80-290	100	135(частично)
Этанол/CO <sub>2</sub>	60/40	85-200	90	98
Этанол/CO <sub>2</sub>	100/0	9-15	48	112
Ацетон/CO <sub>2</sub>	50/50	80-220	Нет	Нет
Ацетон/CO <sub>2</sub>	60/40	85-230	25	120(частично)
Ацетон/CO <sub>2</sub>	70/30	77	25	25
Триацетин/CO <sub>2</sub>	10/90	80-261	Нет	Нет
Триацетин/CO <sub>2</sub>	20/80	82-163	25	130(2 фазы)
Триацетин/CO <sub>2</sub>	30/70	83-340	25	98

Для восстановления эфиров целлюлозы из отходов сигаретного производства также были использованы сверхкритические флюиды [352].

### 3.14. КОНВЕРСИЯ ПОЛИМЕРОВ

Очевидный рост роли полимерных материалов в сфере производства и потребления с неизбежностью порождает сложнейшую проблему утилизации отработанных полимеров, в том числе и через их преобразование в полезные побочные продукты.



Простейшее уничтожение отходов посредством сжигания наряду с низкими технико-экономическими показателями процесса приводит к образованию, например при переработке некоторых галоидных соединений, таких опасных токсикантов, как диоксины и дибензофураны [25].

Многочисленные исследования, особенно последнего десятилетия [353 | 373], формируют однозначное мнение о перспективности переработки таких (небезопасных по результатам) отходов, как хлор-, бромзамещенные углеводороды, полимеры и полимерные добавки в экологичном процессе теплового и реакционного разложения в суб- и сверхкритической воде.

К тому, что уже было сказано во введении и в первой главе о свойствах сверхкритических флюидов, по сверхкритической воде ( $T_{кр} = 647,1 \text{ К}$ ;  $P_{кр} = 22,06 \text{ МПа}$ ) можно добавить [25], что по растворяющей способности она подобна неполярным органическим соединениям, практически не растворяет неорганические вещества ионной природы и полностью смешиваются с органическими соединениями, воздухом и газообразными продуктами реакции. В сверхкритической воде органические токсиканты способны окисляться кислородом воздуха до простейших продуктов, таких как  $\text{CO}_2$  и другие. Исследования свойств сверхкритической воды позволили разработать эффективный процесс очистки сточных вод от токсичных органических компонентов, таких как хлорсодержащие пестициды, полихлорированные бифенилы, трихлорэтан, перхлорэтилен и другие. Единственным реагентом, используемым в данном процессе является сжатый воздух. Для всех исследованных токсикантов степень их превращаемости в простейшие продукты в результате окисления составила более 99,99 %, что существенно превышает степени превращения, реализующиеся в процессах сжигания токсичных отходов.

И все же сосредоточимся на преобразовании отработанных полимеров и полимерных добавок в полезные побочные продукты. Исследование процесса разложения лигнина, хитина, хитозана, шелка, полиэтилентерефталата, полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиуретана, каучука марки «ЕРДМ», нейлона-6, нейлона-66, нейлона-12 было проведено в работе [353]. Вышеотмеченный процесс был реализован в интервале температур 380 | 400 МПа. Полимерные образцы, содержавшие эфирные и амидокислотные связи, подверглись разло-

жению за период всего лишь от 2 до 10 минут. Полистирол полностью преобразовывался в толуол, ксилол, стирол и другие водорастворимые компоненты. При разложении полиэтилентерефталата в первую очередь выделялись собственный мономер, терефталиевая кислота и этиленгликоль и лишь затем сформировались продукты типа бензойной кислоты, бензола, уксусной кислоты и диоксида углерода.

Как отмечается в работе [354], с ростом пребывания образца в сверхкритических условиях процесс разложения все более и более сочетается с экстрагированием из жидкой органической фазы. По мнению авторов этой работы траектории термолитических и пиролизических реакций в рамках общего процесса разложения полимера в сверхкритической воде равновозможны и именно этим фактором объясняется большое разнообразие, получаемых в процессе органических соединений.

В этой работе [354] также изучено влияние условий реакции (для диапазона параметров состояния  $380 \mid 500$  °С и  $15 \mid 40$  МПа), времени пребывания и состава полимерной композиции на входе. Процессы были реализованы, как с использованием катализатора, так и без. Полимерные образцы, составленные из полиэтилена (низкой и высокой плотности), полипропилена, полистирола и поливинилхлорида своими составами эмитировали реально существующие полимерные отходы, средний молекулярный вес которых составлял примерно 100000 г/моль. В качестве твердого катализатора были использованы алюмосиликаты. Эксперименты были реализованы в статическом и динамическом режимах. Аппаратура, изготовленная из нержавеющей стали, предварительно «промывалась» сжатым и горячим аммиаком. Нагрев реактора до желаемой температуры осуществлялся со скоростью 8 К/мин.

Значительное разложение полимерных молекул, как отмечают авторы, имело место при температурах  $459 \mid 490$  °С и давлениях  $20,0 \mid 30,0$  МПа. В силу значительного количества продуктов реакции жидкая фаза классифицирована на парафины, олефины, нефтеновые и ароматические углеводороды. На рисунке 3.32 приведен пример распределения н-алканов в жидкой фазе, получаемой в результате изотермического разложения при 490 °С ( $T_r = 1,31$ ) за различные промежутки времени полимерной композиции, состоящей из 50 % весовых полиэтилена; 18,8 % полипропилена; 18,8 % полистирола и

12,4 % поливинилхлорида в диапазоне давлений  $P_r = 1,36 \mid 1,67$ . Имевшее место в реакторе соотношение масс полимерной композиции и воды было оценено, как 1:4.

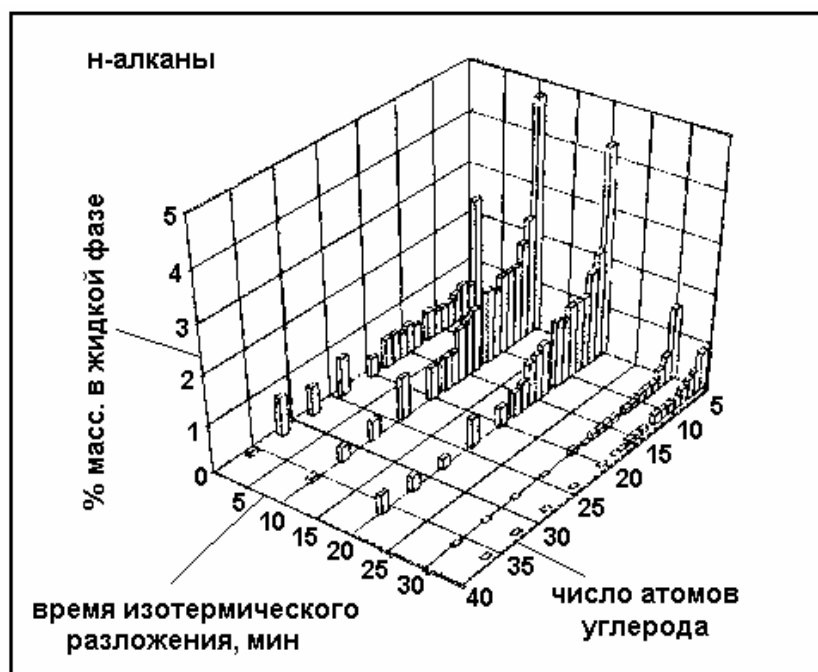


Рис. 3.32. Распределение н-алканов в жидкой фазе продукта изотермического разложения полимерной композиции (состоящей из полиэтилена, полипропилена, полистирола и поливинилхлорида) в сверхкритической воде при 490 °С.

В изобарном процессе с давлением 30 МПа за 30 минут пребывания в условиях сверхкритической воды обнаружено снижение вязкости масляных остатков на величину до 1000 МПа·с при пониженных температурах и до 10 МПа·с при 763 К (490 °С).

Вышеотмеченные составляющие итогового продукта в зависимости от параметров потока на выходе из реактора могут быть дополнены хлоропроизводными в виде солей и кислот. Относительно последних можно добавить [374, 375], что комбинация свободных ионов хлора и окисляющей атмосферы (в данном случае кислород сжатого воздуха) может приводить к значительной коррозии технологического оборудования. На рисунке 3.33 представлены результаты [354] измерения величины потери массы корпусом реактора, изготовленного из нержавеющей стали, в результате, осуществленного на протяжении 120 часов процесса разложения полимерной композиции из полиэтилена, полипропилена, полистирола и поливинилхлорида

при оперативных условиях: 450 | 490 °C ( $T_r = 1,20$  | 1,31) и 22 | 30 МПа ( $P_r = 1,00$  | 1,36).

Осаждение солей и промежуточных продуктов в длительных процессах может вызвать также закупорку или абразивный износ элементов конструкций аппаратов и коммуникаций; другими словами существует не менее важная проблема конструирования оборудования высокого давления для подобных процессов [376].

В работе [357] отмечается, что подвергнуться распаду в щелочном гидролизе могут лишь полимеры, синтезированные в процессах поликонденсации или полиприсоединения, т.е. полиамиды, полиэфиры, поликарбонаты и полиуретаны. Констатируется, что в результате специфического воздействия молекулы воды на химические связи обрабатываемого материала извлекаются исходные мономеры, такие как диол и дикарбоновая кислота из полиэфира или диамин и диол из полиуретана. При щелочном гидролизе полиуретанов в субкритических условиях изоцианаты не выделяются по причине имеющей место декарбоксилизации.

Радикально синтезированные полимеры (типа поливинилхлорида) могут разлагаться посредством щелочного гидролиза, только в сверхкритических условиях. Например, исследование [357] разложения поливинилхлорида при 150°C показало, что менее 1 % органически связанного хлора может быть отделено от полимерной цепи. Когда же щелочной гидролиз выполняется в сверхкритических условиях, допустим при 500 °C, уже более 93 % органически связанного хлора можно обнаружить в водной фазе. В этом случае имеет место разложение и основной полимерной цепи, в результате которого образуются водород и двуокись углерода, а в качестве вторичных продуктов метан и  $C_2$

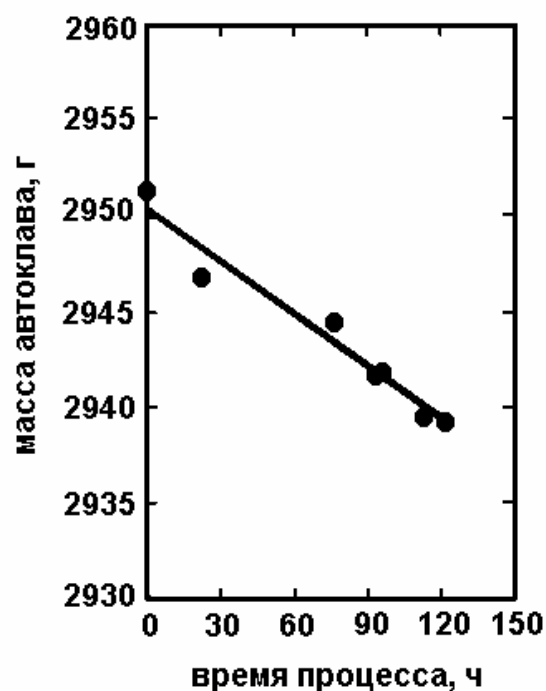


Рис. 3.33. Потеря массы реактора в результате осуществления в нем процесса разложения полимерной композиции, содержащей поливинилхлорид, в суб- и сверхкритической воде.

– углеводороды. При полном разложении полимера (гидролиз дополняется окислением) в сверхкритических условиях степень восстановления хлора может достигнуть 99 % (рисунок 3.34).

Не менее важным критерием целесообразности обработки отработанных полимеров суб- и сверхкритической водой является возможность попутных реакций для побочных составляющих полимерных отходов, таких как металлы, неорганические наполнители и различного рода добавки, в том числе с галогено- и азотосодержащими компонентами. В частности, в работе [357] обсуждается переработка функциональной добавки – пламегасителя тетрабромбисфенола – А. В ней показано, что это соединение в сверхкритической воде может распадаться до двуокиси углерода, водорода и бромида. При полном

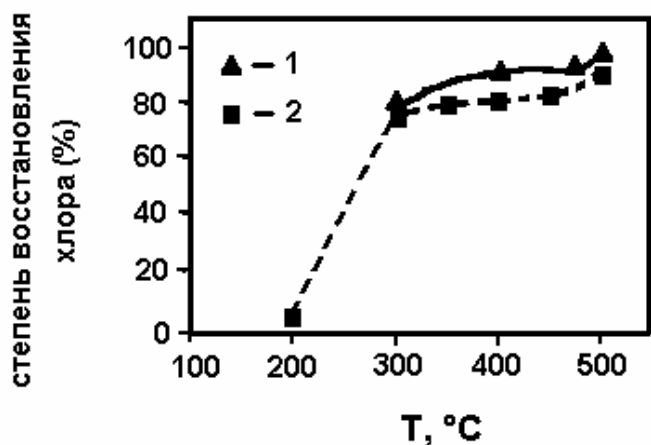


Рис. 3.34. Степень восстановления хлора в реакциях гидролиза (2) и окисления (1) поливинилхлорида [357].

разложению в присутствии кислорода более 99 % органически связанного брома было найдено в водной фазе.

Однако имеют место и случаи, когда существует возможность, а главное целесообразность из отобранного многокомпонентного полимерного изделия восстанавливать не исходные для процесса полимеризации продукты или же их произ-

водные, а получать конкретные полимеры, способные выполнять свои функции в рецикле.

Пример именно такого случая, имеющего место в ковровой промышленности США, приведен в работе [377]. Статистика показывает, что около 1,1 млн. т. полимерных волокон, таких, как нейлон, полиэфир, полипропилен ежегодно используется в США в производстве ковровых изделий. В итоге это воплощается в такие ежегодные показатели, как 1,2 млрд. м<sup>3</sup> готовой продукции и, оцениваемой в 14 млрд. долларов финансовый оборот. Вместе с тем следует обратить внимание на то, что около половины продаж ковровых изделий в США приходится на магазины, где осуществляется обмен старой и изношенной продукции представленной прежде всего различными

учреждениями. В итоге ежегодно формируются отходы, оцениваемые по весу в 0,45 млн. тонн. Большинство из них закапывается в ямы по всей территории США. Однако эти ямы быстро заполняются и стоимость затрат, связанных с избавлением от отходов стремительно растет. Проблема усугубляется и тем, что ввиду медленности разложения полимерных материалов возникает негатив экологической направленности. Поэтому, возможность повторного использования полимерных материалов, содержащихся в ковровых изделиях, весьма привлекательна и может позволить избавиться от дорогостоящей процедуры уничтожения отходов; снимет экологическую проблему и значительно снизит потребность в новом сырье.

Ковровое изделие традиционно содержит главный и второстепенный изнаночные слои, как правило, изготавливаемые из полипропилена; лицевую пряжу, формируемую из нейлона, полипропилена или полиэфирных волокон, а также связующий лицевую пряжу и изнаночные слои материал латексного происхождения (или из стирол-бутадиенового каучука).

Процедура, предложенная в работе [377], заключается в реализации традиционной схемы процесса сверхкритического экстрагирования. На первом этапе операционные параметры ( $T$  и  $P$ ) отвечают растворению и выделению смазочных масел и жиров, поглощенных кромкой ковра и ковром в целом, в процессе его производства и эксплуатации; далее иные параметры экстрагирования и сепарации соответствуют выделению вышеназванного связующего материала; третий этап – получение в чистом виде исходного для изнаночных слоев полипропилена и, наконец, остаток представляет собой материал лицевой пряжи. Таким образом, восстановленный полимерный материал может быть легко гранулирован для использования в условиях прядильного оборудования или же представлен в форме микроволокон через использование метода RESS для сверхкритического раствора.

Об уровне операционных параметров можно судить по рисунку 3.35 и параметрам таблицы 3.26.

### **3.15. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

Область возможных применений суб- и сверхкритических флюидов в процессах переработки полимерных материалов далеко не ограничивается общеизвестными процессами синтеза, модификации,

очистки, выделения, фракционирования, микронизации, получения волокон и порошковых покрытий, а также конверсии. В то же время практически не возможно охватить весь спектр успешных приложений на предварительных и следующих после основного этапах выработки полимерной продукции или же в части модификации традиционных процессов. Поэтому мы остановимся лишь на двух примерах, подтверждающих вышесказанное.

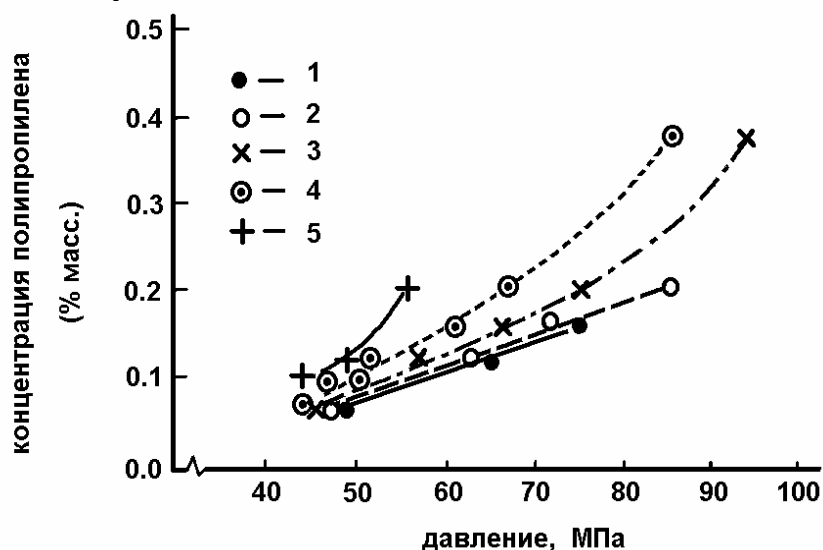


Рис. 3.35. Зависимость растворимости полипропилена в сверхкритической двуокиси углерода от температуры и давления [377]. 1 - 165 °C; 2 - 170 °C; 3 - 180 °C; 4 - 190 °C; 5 - 200 °C.

Таблица 3.26.

### Характеристики сверхкритических расворов компонентов ковровых изделий

Система	Массовая доля полимера	Давление, бар	Температура, °C
CO <sub>2</sub> – полистирол	0,02 – 0,06	666 – 688	100 – 144
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – полистирол	0,07 – 0,41	187 – 382	100 – 201
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> – полистирол	0,13 – 0,29	88 – 123	155 – 201
CO <sub>2</sub> – полипропилен	0,07 – 0,40	450 – 954	163 – 208
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – полипропилен	0,04 – 0,41	307 – 415	160 – 200
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> – полипропилен	0,05 – 0,20	130 – 190	166 – 186
CO <sub>2</sub> – нейлон 6	0,14 – 0,17	400 – 510	233 – 241

Во всем мире лишь половина производимых минеральных масел регенерируется и используется вновь. Вторая же теряемая половина из-за возможности загрязнения почвы и водопритоков, а также воздуха при его сжигании в плохих условиях является потенциально опасной. Для исключения этой проблемы и повторного использования всех масел необходимо удаление из отработанного материала во

всех случаях таких примесей, как тяжелые металлы, хлорсодержащие соединения, сера, абразивные частицы и частицы угля.

Например, имеющий в Европе место отказ от традиционного процесса с использованием для этой цели глинозема был компенсирован в основном и лишь для исключительных случаев (30000 тонн/год) [378] дорогостоящими и достаточно непростыми в реализации процессами гидроочистки и вакуумной дистилляции.

Использование процесса фильтрации также требует значительных энергетических затрат ввиду, как правило, малой проницаемости мембран и соответственно малого расхода регенерируемой жидкости. Традиционный метод снижения вязкости этой жидкости (масла и других) в целях улучшения показателей процесса посредством повышения температуры (в некоторых случаях до 350 °С) наряду с высокой энергетикой создает угрозу термической деградации материала.

Фирмой СЕА [379, 380] разработан подход к снижению вязкости фильтруемой среды посредством использования разжижителя в сверхкритическом состоянии и на его основе сформирован процесс, хорошо адаптированный для регенерации использованных моторных масел и позволяющий их очищать от вышеназванных загрязнителей.

В частности, для экспериментов [378] были выбраны неорганические мембраны, чтобы гарантировать безотказную работу в жестких условиях эксплуатации (ультрафильтрационные мембраны фирмы «ТАМІ» и нанофильтрационные мембраны с  $\text{TiO}_2$  слоем).

Вначале проведено исследование ультрафильтрации и нанофильтрации модельной системы – полиэтиленгликолей, насыщенных сверхкритическим диоксидом углерода. На предварительном этапе эта система изучена на предмет взаимной растворимости и вязкости при различных параметрах состояния [381].

Эффект изменения вязкости при добавлении  $\text{CO}_2$  был исследован для двух видов полиэтиленгликолей с молекулярными массами соответственно 200 г/моль (ПЭГ 200) и 400 г/моль (ПЭГ 400) (рисунки 3.36 и 3.37).



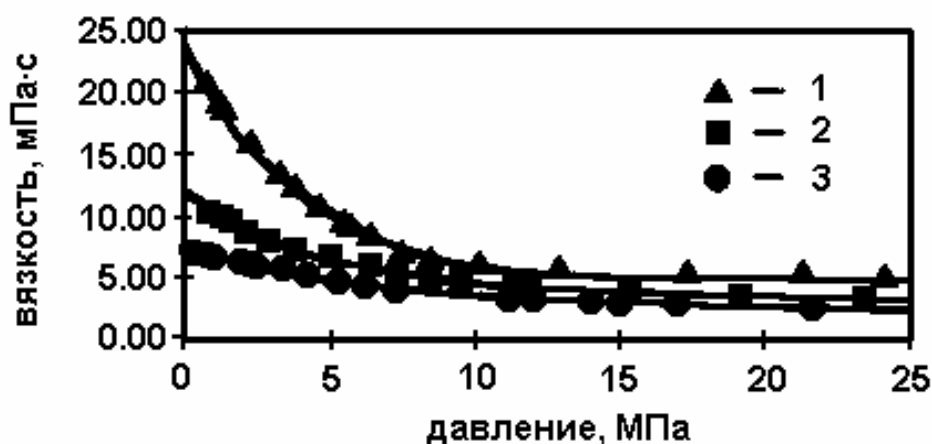


Рис. 3.36. Зависимость вязкости ПЭГ 200 от давления двуокси углерода и температуры. 1 - 40 °C; 2 - 60 °C; 3 - 75 °C.

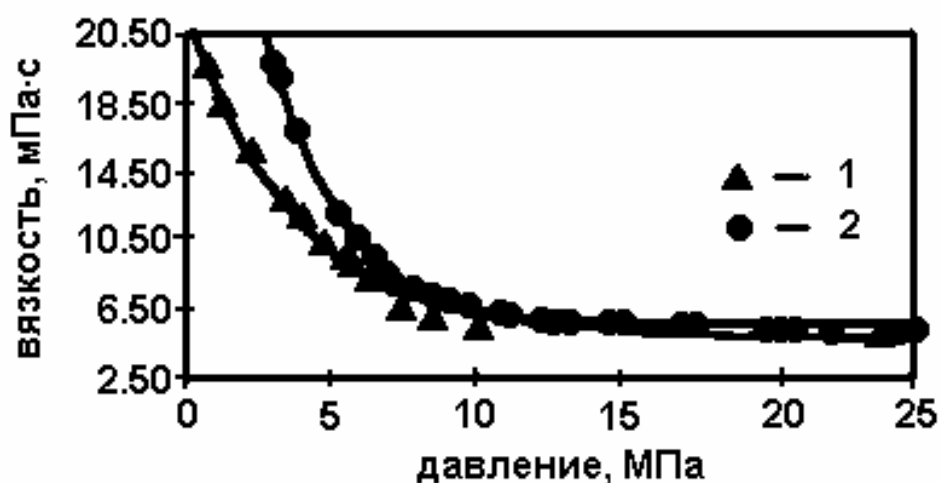


Рис. 3.37. Зависимость вязкости ПЭГ 200 и ПЭГ 400 от давления двуокси углерода. 1 - ПЭГ 200; 2 - ПЭГ 400.

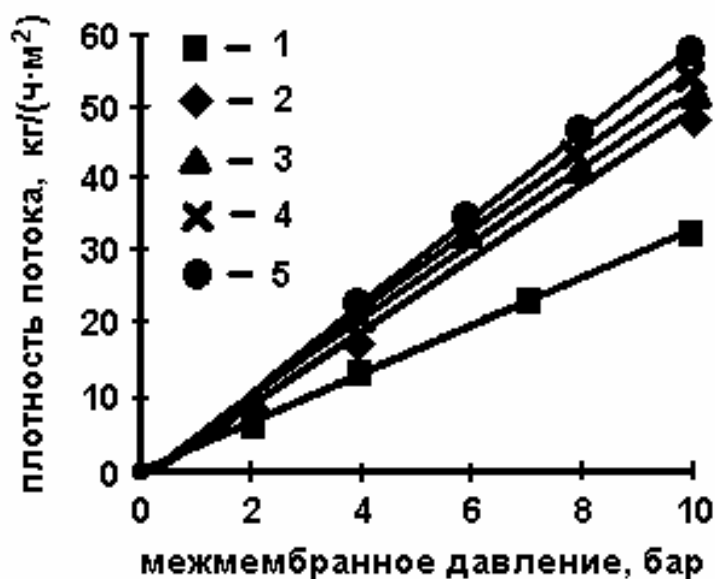
В качестве вывода по этим результатам можно отметить:

1. При увеличении давления двуокси углерода вязкость уменьшается;
2. При уменьшении температуры (приближении к критическому значению) увеличивается эффект понижения вязкости;
3. Чем выше молекулярная масса, тем выше эффект понижения вязкости.

Изначально ультрафильтрация была выполнена при 60 °C и скорости фильтрации в 6 м/с на мембране с размером пор, превосходящим характеристический размер фильтруемого материала ПЭГ 400 (20 нм по сравнению с 1-2 нм) с целью установления эффекта увеличения плотности потока через мембрану по причине снижения вязкости «фильтруемого» материала. Оказалось, что более высоким давлениям  $\text{CO}_2$  соответствуют большие плотности потоков через мембрану. В частности при  $P_{\text{CO}_2} = 180$  бар плотность потока (по сравнению с атмосферным давлением и той же температурой) удваивается (рисунок 3.38).

При этом имеются варианты увеличения до 4 раз.

Рис. 3.38. Зависимость плотности потока ПЭГ 400 через ультрафильтрационную мембрану (50 КД) от давления двуокиси углерода. 1 -  $PCO_2 = 0$  МПа; 2 -  $PCO_2 = 10$  МПа; 3 -  $PCO_2 = 12$  МПа; 4 -  $PCO_2 = 15$  МПа; 5 -  $PCO_2 = 18$  МПа.



Во второй серии опытов проведено исследование процесса фракционирования смеси ПЭГ 400 и ПЭГ 1000 с использованием нанофильтрационной мембраны (двух типов) при 60 °С, скорости фильтрации в 1 м/с. Активный слой мембраны из  $TiO_2$  в одном случае был нанесен на фильтрующую перегородку, выполненную из  $Al_2O_3$ , а в другом из  $Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2$  («ATZ»). Результаты этого исследования представлены в таблице 3.27.

Для смесей при увеличении вязкости фактор селективности при использовании фильтрующей перегородки «ATZ» меняется от 1,1 до 1,3. Под фактором селективности в рассматриваемом случае подразумевается соотношение двух отношений, а именно концентраций ПЭГ 100 и ПЭГ 400 в проникающем потоке к аналогичному отношению в удерживаемой части. Вместе с тем при 120 барах фактор селективности процесса фракционирования оказался сильно зависящим от материала фильтрующей перегородки, на которую, как было отмечено выше, был нанесен слой  $TiO_2$ . В частности, при более гидрофильном материале перегородки ( $Al_2O_3$ ) фактор селективности принял большее значение - 1,4 (по сравнению со значением 1,1 для «ATZ»).

Таблица 3.27.

**Потоки и фактор селективности фракционирования смеси ПЭГ 400 и ПЭГ 1000 с помощью нанофильтрационных мембран**

$P$ , бар	«ATZ»			$Al_2O_3$
	$P_{CO_2} = 0$ бар	$P_{CO_2} = 60$ бар	$P_{CO_2} = 120$ бар	$P_{CO_2} = 120$ бар

	Поток кг/(см <sup>2</sup> )	Селек- тивность	Поток кг/(см <sup>2</sup> )	Селек- тивность	Поток кг/(см <sup>2</sup> )	Селек- тивность	Поток кг/(см <sup>2</sup> )	Селек- тивность
5	-	-	-	-	12,40	1,03	-	-
10	-	-	6,20	1,22	14,47	1,04	2,17	1,24
20	-	-	8,27	1,20	17,57	1,11	3,07	1,36
30	5	1,23	10,34	1,21	19,64	1,06	3,61	1,49

Представленный процесс имеет очень хорошие показатели по трем специфическим характеристикам:

1. Поток и энергетический баланс;
2. Фракционирование с более чем 95 % удержанием;
3. Наличие концентрата в виде сухого остатка.

Сравнение с показателями процесса вакуумной дистилляции [378] говорит в пользу предлагаемого решения.

Следующий пример, так называемого, специфического процесса затрагивает проблему очистки металлических поверхностей и текстильных изделий, имеющих элементы, изготовленные из полимерных материалов.

Долгие годы эта процедура применительно к очистке механизмов машин, высокоточных изделий и текстиля осуществлялась с использованием углеводородных, в том числе и галоидных соединений. Последние оценки, как впрочем и более ранние показали, что их воздействие на экологию и здоровье являются источником большого риска и чрезвычайно высоких издержек. В этом смысле широко распространенный диоксид углерода перед другими растворителями имеет бесспорные преимущества: дешевизна, нетоксичность, взрыво- и пожаробезопасность и многое другое, перечисленное ранее.

Действительно, суб- и сверхкритический диоксид углерода в последующем стал изучаться и предлагаться в качестве альтернативы галоидным растворителям в процессах очистки металлических поверхностей и тканей от органических и неорганических загрязнителей [382 |386]. В частности, в работе [383] был обсужден подход к удалению масляных пятен и остатков четыреххлористого углерода с металлических поверхностей. Процедура очистки одежды от почвы была описана в патенте [386]. Однако эти и другие подходы с использованием диоксида углерода, как правило, состоящие из традиционных процессов, не всегда отвечали выдвигаемым требованиям

по быстрой обработке не металлических поверхностей и текстильных изделий. Последнему не способствовал и тот факт, что растворяющая способность диоксида углерода при ограниченных давлениях не редко уступала аналогичному показателю жидких органических растворителей.

Поэтому появились работы [387, 388], предлагавшие в качестве растворителя и другие вещества в суб- и сверхкритическом состояниях. Например, в приложении к патенту [387] описывается процесс, в котором для очистки одежды или текстиля используется сверхкритический флюид с полярной добавкой. А в работе [388] при решении проблемы очистки от различных по природе загрязнителей вместо использования целого набора растворителей применяют лишь одно вещество, состояние которого меняется от суб- до сверхкритического в результате изменения его температуры.

Во всех перечисленных случаях еще одним достаточно серьезным препятствием к промышленному применению процесса очистки плотными газами являлось то, что например, когда некоторые элементы одежды изготовленные из полимерных материалов (полиэфирные пуговицы, застежки, декоративные элементы и другие) в процессе очистки временно не удаляются, они с достаточно большой вероятностью могли быть поврежденными (появление мутности, пузырения и растрескивания поверхности).

Эта и вышеперечисленные проблемы были достаточно успешно решены в работе [389]. Согласно нее процедура очистки текстильных изделий (одежды) заключается в следующем: одежда помещается в соответствующую камеру высокого давления; далее она орошается составом предварительной обработки (отбеливатель и активатор очистки от примесей); следующий этап- заполнение камеры первой жидкостью. Первая жидкость представляет собой плотную среду в жидком или сверхкритическом состоянии ( $P_1$ ,  $T_1$ ). Авторами установлена предпочтительная область параметров состояния, так называемой, первой жидкости, в случае диоксида углерода она определяется следующими показателями: 55 | 350 бар при 0 | 100 °С или 70 | 173 бар при 20 | 60 °С. Отмечается, что в качестве первой жидкости могут быть использованы метан, этан, пропан, н-пентан, н-гексан, циклогексан, н-гептан, этилен, пропилен, метанол, этанол, изопропанол, бензол, толуол, хлортрифторметан, трихлорфторметан, перфторпро-

пан, хлордифторметан и другие. Контакт обрабатываемого материала с первой жидкостью осуществляется в аппарате сухой чистки [390]. Время обработки первой жидкостью определяется степенью и видом загрязнителя. При работе с тканями время, как правило составляет от 1 до 120 минут (предпочтительно 10 | 60 минут).

В случае наличия воды на ткани ввиду ее плохого растворения в диоксиде углерода в камеру добавляется гигроскопическая жидкость. Далее в камеру закачивается, так называемая вторая жидкость (сжатый газ) при тех же параметрах состояния ( $P_1$ ,  $T_1$ ), заменяя собой первую жидкость. Вторая жидкость имеет больший молярный объем обладает более низкой плотностью. На этапе полной замены первой жидкости на вторую может быть проведена декомпрессия, камера открыта и чистая одежда удалена.

В обсуждаемой работе [389] объектом испытаний, в том числе, явились белые и красные полиэфирные, а также прозрачные акриловые пуговицы, значительно повреждавшиеся (становились непрозрачными, на поверхности имели пузыри и трещины) при прежних подходах к очистке (в частности субкритическим  $\text{CO}_2$  при 70 барах и 22 °С; сверхкритическим  $\text{CO}_2$  при 140 барах и 40 °С или суб-сверхкритическим  $\text{CO}_2$  при 130 барах и 20 | 40 °С). При проведении процесса согласно [389] (первая жидкость - субкритический  $\text{CO}_2$  при 70 барах и 22 °С; вторая жидкость-  $\text{N}_2$  при 70 барах и 22 °С или первая жидкость - сверхкритический  $\text{CO}_2$  при 140 барах и 40 °С; вторая жидкость-  $\text{N}_2$  при 140 барах и 40 °С или первая жидкость - суб-сверхкритический  $\text{CO}_2$  при 120 барах и 40 | 20 °С; вторая жидкость -  $\text{N}_2$  при 120 барах и 20 °С) никакое повреждение пуговиц не было обнаружено.

## Глава IV

### ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Одним из этапов перехода от результатов лабораторно-экспериментальных исследований предлагаемого процесса к промышленному внедрению является технико-экономическое обоснование проекта, предполагающее оценку всех видов затрат, связанных с реализацией технологического процесса, и сравнение его результатов с показателями существующих аналогов.

Поскольку теория и практика сверхкритических технологий в настоящее время переживает лишь этап своего становления, что, в свою очередь, предопределяет неполноту существующей информации, то не представляется возможным материал настоящей главы рассмотреть в едином ключе, с единых позиций и, тем более ограничившись лишь анализом процессов переработки полимеров. Последнее отнюдь не умаляет ценности предполагаемого анализа, поскольку не вызывает сомнений тот факт, что его основные выводы будут носить столь же универсальный характер, сколь универсально к примеру околоскритическое поведение вещества.

Как отмечалось во введении, изучение возможности использования суб и сверхкритических флюидов в качестве растворителей и экстрагентов в процессах выделения очистки и фракционирования прежде всего было связано с поиском путей создания энергосберегающих и экологически безопасных методов переработки различных, включая и полимерные, материалов. Учитывая, что в подавляющем большинстве случаев используемый в суб и сверхкритическом состоянии диоксид углерода, придавал процессам однозначно естественный и экологически совместимый характер, остановимся первоначально на проблеме энергопотребления в этих процессах.

Предположение об энергосбережении в сверхкритических экстракционных процессах предельно логично основывалось на сравнении величины работы, затрачиваемой на получение сжатого газа (в предположении, об отсутствии энергетических затрат на этапе регенерации экстракта и экстрагента в сверхкритическом экстракционном процессе) с присущей традиционным подходам величиной энергопотребления на этапе той же регенерации, но связанной в этом случае с испарением органического растворителя в процессе дистилляции. К примеру работа сжатия диоксида углерода в диапазоне давлений от 6 до 20 МПа составляет 54 кДж/кг, тогда как при 20 °С и давлении насыщения теплота парообразования жидких диоксида углерода, хладона-11, аммиака и изобутана оказывается равной соответственно 155,20; 183,17; 1189,0; и 335,7 кДж/кг [391]. Энергосберегающий характер сверхкритических экстракционных процессов очевиден.

Вышеприведенное косвенное подтверждение факта предполагаемого энергосбережения можно подкрепить показателями реальных технологических процессов. В 1956 году был впервые реализован в промышленном масштабе процесс деасфальтизации тяжелой нефти путем экстрагирования асфальтенов и смол сверхкритическим пропаном (процесс ROSE). В таблице 4.1 представлено сравнение энергозатрат, имеющих место в обычном (жидкостном) и сверхкритическом вариантах реализации процесса деасфальтизации тяжелой нефти [392].

*Таблица 4.1.*

**Сравнение энергозатрат в процессах жидкостной и сверхкритической экстракций**

Процесс жидкостной экстракции	Энергозатраты приходящиеся на 1 м <sup>3</sup> загрузки	Удельная стоимость энергоносителя, у.е.	Стоимость переработки 1 м <sup>3</sup> загрузки, у.е.
Электроэнергия, кВт	17,6	0,050	0,88

*Продолжение таблицы 4.1*

Водяной пар, кг	610,0	0,018	10,98
Топливо, МДж	910,0	0,006	5,46

Охлаждающая вода, м <sup>3</sup>	37,0	0,013	0,48
Итого			17,80
Процесс сверхкритической экстракции			
Электроэнергия, кВт	17,6	0,050	0,88
Водяной пар, кг	34,0	0,018	0,61
Топливо, МДж	640,0	0,006	3,84
Итого			5,33

В процессе концентрирования водно-этанольной смеси с использованием в качестве экстрагента сверхкритического пропана (или бутана) можно получать 100 %-ную концентрацию целевой компоненты, расходуя при этом около 3400 кДж/кг, тогда как в тех же целях на осуществление процесса азеотропной дистилляции затрачивается около 10000 кДж/кг [393].

Переходя к рассмотрению всех составляющих эксплуатационных издержек и капитальных затрат, остановим свое внимание на частном случае широко распространенного процесса дегидратации на примере дегидратации изопропанола. Опережая рассмотрение экономических показателей, которые представлены в таблице 4.2 [392], процитируем главный вывод, сделанный авторами этого исследования: «... результаты, полученные методом сверхкритического экстрагирования, в дальнейшем вынуждают отказаться от использования процесса дистилляции в целях дегидратации конечного продукта».

*Таблица 4.2.*

**Сравнение экономических показателей процессов сверхкритического экстрагирования и дистилляции, используемых в целях дегидратации изопропанола.**

Показатели	Сверхкритическое экстрагирование	Дистилляция
чистота продукта, %	98,7	98,5

*Продолжение таблицы 4.2*

Стоимость предприятия, у.е.	3.540.000	2.500.000
Стоимость работы операторов, у.е.	262.000	262.000



Стоимость водяного пара, у.е./год	-	1.400.000
Стоимость электроэнергии, у.е./год	248.000	1.440
Стоимость охлаждающей воды, у.е./год	32.000	340.560
Стоимость диоксида углерода, у.е./год	30.500	-
Стоимость циклогексана, у.е./год	-	69.120
Стоимость обслуживания предприятия у.е./год	70.800	50.000
Налоги и страхование, у.е./год	70.800	50.000
Стоимость амортизации, у.е./год	354.000	250.000
Полная стоимость функционирования предприятия, у.е./год	1.036.420	2.432.12
Среднегодовая себестоимость продук- ции, у.е./м <sup>3</sup>	13,8	32,2

Аналогичный вывод делается и в работе [394]. Авторы этого исследования, посвященного вопросам проектирования установок сверхкритического экстрагирования, утверждают, что стоимость капитальных и эксплуатационных затрат установки сверхкритического экстрагирования, использующей CO<sub>2</sub> при давлении 300 бар и температуре 40 °С при продолжительности экстрагирования 12 часов, в 1,75 раза меньше той, что имеет место в процессе экстрагирования жидким диоксидом углерода при 160бар, 15 °С и длительности процесса 23 часа.

Рассмотрим подробнее результаты проектирования на примере установки дегидратации ацетона с использованием сверхкритического диоксида углерода [395]. Выбор ацетона в качестве целевой компоненты моделируемого процесса объясняется авторами исследования исключительно наличием его свойств, а также характеристик бинарного равновесия системы «ацетон-диоксид углерода». Процедуре нелинейной минимизации эксплуатационных и общих, включая капитальные, затрат была подвергнута технологическая схема, работающая в динамическом режиме, и суть процессов, протекающих в которой, заключалась в следующем: разбавленный раствор ацетона (10 % ацетона и 90 % воды) и сверхкритический диоксид углерода контактируют в противотоке в экстракторе высокого давления. В результате предпочтительного растворения ацетона в диоксиде углерода, насыщенный ацетоном экстрагент в дальнейшем расширяется в дроссельном устройстве и подается в дистилляционную колонну с

целью окончательного концентрирования целевой компоненты. При этом диоксид углерода, как это принято, подается на рецикл.

Авторами работы к характеристикам процесса, наиболее значимо влияющим на экономические показатели, были отнесены температура и давление в экстракторе, рециркулирующий поток диоксида углерода, давление и обратный поток в дистилляционной колонне, а также число стадий процессов экстрагирования и концентрирования. Для обеспечения процедуры минимизации функционала некоторые из этих параметров, в частности, число вышеотмеченных стадий процессов было зафиксировано.

В таблице 4.3. представлены результаты минимизации эксплуатационных затрат для случая восстановления ацетона до 98 % содержания из исходного раствора (с вышеотмеченной концентрацией целевой компоненты), подаваемого в экстрактор с расходом 100 моль/мин. В скобках представлены, предшествовавшие итерационной процедуре значения определяющих параметров. Продемонстрировано их влияние на конечные технико-экономические показатели процесса (случаи 1 и 2).

Таблица 4.3.

**Результаты минимизации эксплуатационных затрат в процессе восстановления ацетона из водного раствора до 98 % содержания с использованием сверхкритического CO<sub>2</sub>**

Показатели	Случай 1	Случай 2
$P_{\partial}$ , атм.	65	65
$N$	1,8	1,8
$P_{э}$ , атм.	105 (80)	103 (80)
$T_{э}$ , К	350 (333)	310 (310)
$F_p$ , моль/мин	391 (772,4)	200 (400)
$F_g$ , моль/мин	27,1 (30,9)	30,1 (30,9)

Продолжение таблицы 4.3

Состав конечного продукта, мол/мин		
CO <sub>2</sub>	25,6	28,1
ацетон	9,80	9,80

H <sub>2</sub> O	3,81	1,23
Нагрев:		
нагрузка, кДж/ч	$1,25 \cdot 10^5$	$1,58 \cdot 10^5$
стоимость, у.е./год	1950	2460
Сжатие CO <sub>2</sub> :		
нагрузка, кДж/ч	$2,77 \cdot 10^4$	$1,92 \cdot 10^4$
стоимость, у.е./год	3230	2240
Охлаждение водой:		
нагрузка, кДж/ч	$1,08 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^5$
стоимость, у.е./год	180	248
Охлаждение низкотемпературным хладагентом:		
нагрузка, кДж/ч	$1,92 \cdot 10^5$	$9,71 \cdot 10^4$
стоимость, у.е./год	258000	131000
эксплуатационные затраты		
(энергопотребление), у.е./год	236000	135000
затраты на 1 кг ацетона, у.е./кг	0,92	0,47

Примечание:  $P_o$  и  $N$  – давление и норма обратного потока в дистилляционной колонне;  $P_s$  и  $T_s$  – давление и температура в экстракторе;  $F_p$  и  $F_g$  – рециркуляционный и дополнительный потоки диоксида углерода.

Смоделированная зависимость состава экстракта от операционных параметров ( $P_s$  и  $T_s$ ) для двух различных значений соотношения масс экстрагента и исходного раствора, соответственно равных 8 и 2 представлена на рисунках 4.1 и 4.2.

Рис. 4.1. Зависимость содержания ацетона в экстракте от параметров экстрагирования для соотношения масс экстрагента и исходного раствора, равного 8 [395].

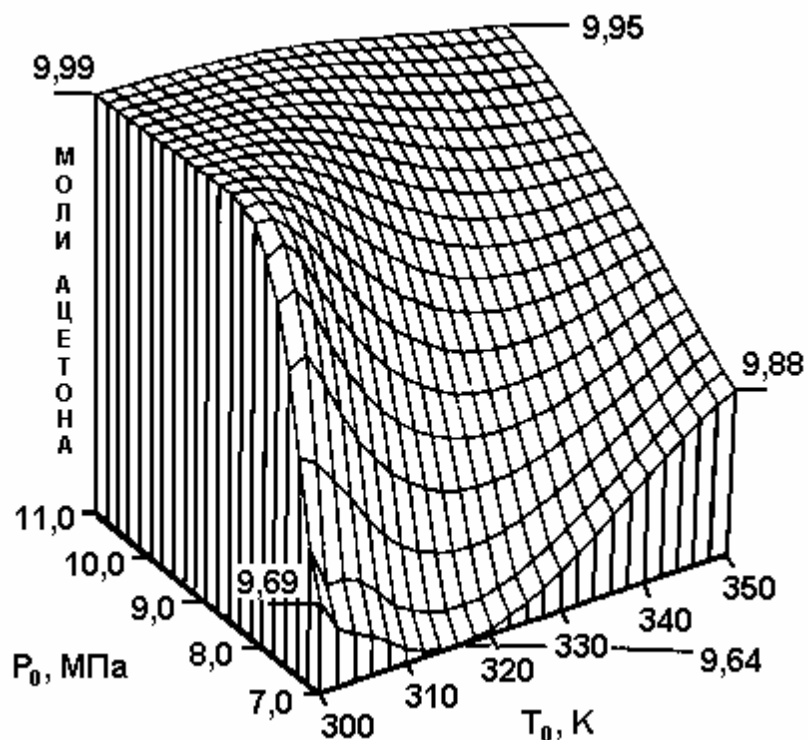
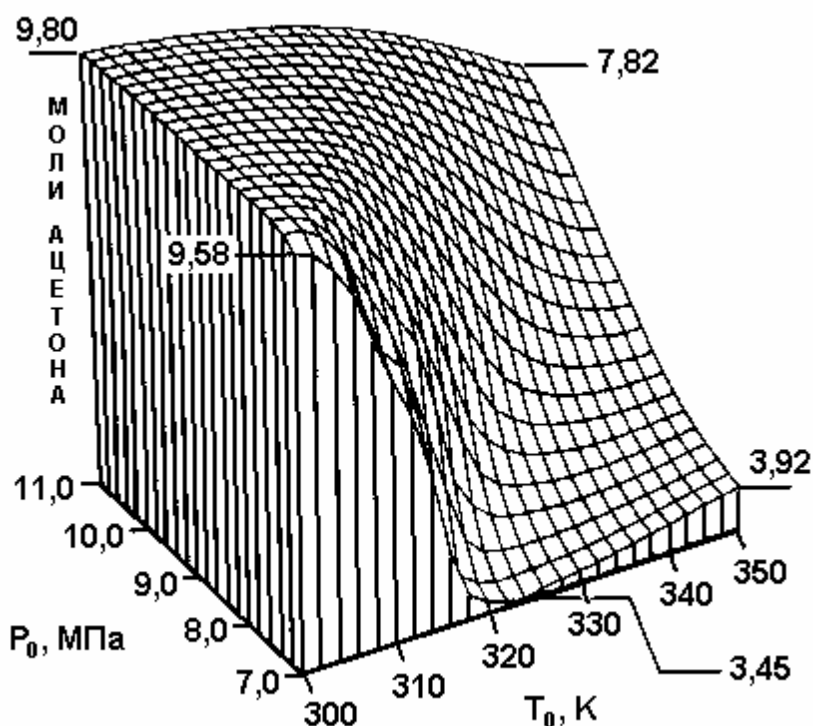


Рис. 4.2. Зависимость содержания ацетона в экстракте от параметров экстрагирования для соотношения масс экстрагента и исходного раствора, равного 2 [395].



По оценкам авторов исследования [395] сопоставление уровней энергопотребления в предлагаемой технологии и традиционных подходах однозначно указывает на конкурентоспособность сверхкритического варианта реализации процесса. Более того, в работе [396] отмечается, что если давление в дистилляционной колонне довести до

70 атм., то полностью исключается теплообмен с участием низкотемпературного хладагента и в этом случае эксплуатационные затраты в части энергопотребления составят всего лишь 0,014 у.е./кг.

Однако и в этом конкретном случае, когда вышеотмеченное изменение влечет за собой некоторое усложнение аппаратного оформления, а также вообще, как уже отмечалось, следует признать и учитывать тот факт, что процессы сверхкритического экстрагирования требуют специального некорродирующего оборудования и рассчитанного на высокие давления. Поэтому представляется крайне целесообразным не ограничиваться лишь анализом энергопотребления или эксплуатационных затрат в целом, а непременно осуществлять оценку общих, включая капитальные, издержек. В таблице 4.4 представлены капитальные затраты и общие издержки в целом для процесса дегидратации ацетона с использованием сверхкритического диоксида углерода (случай 2).

Таблица 4.4.

**Общие затраты на осуществление процесса дегидратации ацетона, с использованием сверхкритического диоксида углерода**

Показатели	Случай 2
Стоимость оборудования:	
теплообменники, у.е.	123000
экстракторы, у.е.	216000
число	2
диаметр, м	1,87
Дистилляционные колонны, у.е.	670000
число	4
диаметр, м	2,55
Компрессоры, у.е.	145000
Общие затраты, у.е./год	1309000
Стоимость 1 кг ацетона, у.е./кг	1,08

В итоге, на фоне успешной реализации процесса дегидратации изопропанола [392], приведенная в таблице 4.4, себестоимость дегидратации ацетона оказалась выше той, что имеет место для традиционной технологии. Это является доказательством того, насколько оптимизационный проект является важным этапом и инструментом для

оценки целесообразности практического применения сверхкритических экстракционных процессов в каждом конкретном случае. Вместе с тем полученный результат отнюдь не исключает возможности модификации предлагаемой технологической схемы, расширения спектра оптимизационных параметров и достижения в конечном счете положительного результата.

Очистка воды от следов токсикантов не всегда оказывается возможной при использовании классических подходов, особенно когда токсиканты не являются биоразлагающимися. Технико-экономические оценки [25] показывают, что затраты на сжигание существенно превышают расходы, связанные с использованием сверхкритической воды в аналогичных целях.

Сверхкритическое экстрагирование в целях регенерации адсорбентов, используемых в двухстадийном процессе очистки сточных вод от таких загрязнителей, как атразин, динитробутилфенол и алахлор, более чем в 2 раза снижает затраты и многократно удлиняет срок службы адсорбента [25].

Вместе с тем, подобный анализ (прямое сравнение) применительно к области переработки природных материалов растительного происхождения (предлагаемый ниже) ввиду, как правило, существенного отличия качеств получаемых продуктов и экологических последствий от реализации процессов, нельзя считать корректным и необходимо рассматривать лишь как некоторое приближение.

Говоря о качестве получаемых экстрактов, достаточно привести пример с экстрагированием ванилина из бобов [397]: ванилин, полученный сверхкритическим экстрагированием, содержит до 97 % ароматизирующих веществ против 61 %, содержащегося в экстракте, полученном в процессе экстрагирования в водном растворе спирта. Сверхкритический диоксид углерода извлекает значительно большее количество ценных компонентов хмеля, чем это имеет место в классическом варианте дихлорметаном (98,9 % альфа-кислот против 39,5 %; 94,4 % бета-кислот против 42,5 %) [398]. Более того из экстракта, получаемого в процессе жидкостного экстрагирования дихлорметаном существует потребность в удалении около 20 % остаточного растворителя [398].

В работе [399] объектом рассмотрения является предприятие, производящее пряности и лекарственные препараты. Процесс сверх-

критического экстрагирования диоксидом углерода реализован при следующих параметрах экстрагирования:  $P = 60 \text{ } | 300 \text{ бар}$ ;  $t = 20 \text{ } | 80 \text{ } ^\circ\text{C}$  и сепарации:  $P = 45 \text{ } | 150 \text{ бар}$ ;  $t = 15 \text{ } | 40 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Приведенные ниже капитальные (табл. 4.5) и эксплуатационные расходы (табл. 4.6), рассчитанные на основе цен 1988 года для оборудования, изготовленного из нержавеющей стали, формируют в итоге соответствующую стоимость производства экстрактов (табл. 4.7, 4.8).

Таблица 4.5.

#### Капитальные затраты предприятия пищевых и лекарственных экстрактов

Наименование оборудования	Давление в аппарате, бар	Стоимость оборудования, 1000 у.е.
Экстракторы	330,0	333,8
Экстракторные корзины	-	10,0
Теплообменники	240,0-330,0	55,6
Сепараторы	240,0	148,0
Сборники продукта	1,0	15,0
Продуктотранспортеры	-	1,3
Фильтры аппаратов	330,0	3,8
Возд. охладитель растворителя	69,0	28,0
Осушитель растворителя	69,0	60,0
Конденсатор	69,0	28,0
Ресивер	69,0	60,0
Вакуумнасос	-	6,1
Питательный насос	330,0	38,1
Общая стоимость оборудования	-	792,4
Общая стоимость установки	-	2800,0

В вышеотмеченном исследовании [399] представлен анализ чувствительности показателей производства к мощности предприятия (таблица 4.9).

Из таблицы 4.9 следует увеличение эффективности капиталовложений по мере возрастания размеров завода, в частности двух – и четырехкратное увеличение мощности предприятия ведет к снижению капитальных вложений соответственно на 25 % и 40 %. Эксплуатационные затраты на переработку 1 кг загрузки при четырех-

кратном увеличении мощности снижаются с 1,10 у.е. до 0,50 у.е. В итоге четырехкратное увеличение мощности вышеописанного предприятия ведет к снижению расходов на производимую продукцию в среднем на 54 %. При этом в стоимости продукции, производимой предприятием с четырехкратной мощностью, эксплуатационные затраты составляют значительную (до 87 %) долю.

Таблица 4.6

**Эксплуатационные затраты предприятия пищевых  
и лекарственных экстрактов**

Статьи расходов	1000 у.е./год	У.е./час	% от эксплуатационных затрат
Труд эксплуатационника	39,0	287,0	33,0
Труд оператора	10,0	72,0	8,0
Стоимость электроэнергии	6,0	43,0	5,0
Стоимость водяного пара	4,0	32,0	4,0
Стоимость охлаждающей воды	1,0	4,0	< 1,0
Стоимость диоксида углерода	11,0	83,0	10,0
Амортизационные отчисления	25,0	185,0	22,0
Налоги и страхование	6,0	42,0	5,0
Содержание предприятия	15,0	111,0	13,0
Общие эксплуатационные расходы	115,0	858,0	100,0

Таблица 4.7.

**Стоимость производства экстрактов специй**

Перерабатываемый материал	Время процесса, ч	Производительность, кг/ч	Стоимость процесса по экстракту, у.е./кг
Черный перец	6,0	75,0	12,8
Гвоздика	3,0	150,0	3,5
Стебли гвоздики	2,5	180,0	8,0
<i>Продолжение таблицы 4.7</i>			
Мускат	6,0	71,0	4,0
Мускатный цвет	6,0	77,0	3,9



Мускатное масло	4,0	116,0	4,5
Имбирь	6,0	83,0	23,0
Душистый перец	4,0	125,0	10,2
Александрийский лист	4,0	125,0	30,7
Тмин	4,0	109,0	4,6
Кориандр	4,0	100,0	5,0
Корица	5,0	95,0	40,4
Среднее значение	4,5	103,0	6,2

Таблица 4.8.

### Стоимость производства экстрактов лекарственных растений

Перерабатываемый материал	Время процесса, ч	Производительность, кг/ч	Стоимость процесса по экстракту, у.е./кг
Тимьян	4,0	59,0	92,3
Ромашка	5,0	46,0	57,9
Фенхель	2,0	113,0	6,4
Перечная мята	6,0	46,0	64,4
Эвкалипт	4,0	72,0	43,3
Валерьянка	4,5	70,0	35,3
Арника	7,0	27,0	113,1
Ванилин	4,5	103,0	18,7
Среднее значение	4,625	60,0	34,5

Таблица 4.9.

### Чувствительность стоимости процесса к размерам предприятия.

Объем экстрактора, л	Годовая мощность, млн.кг	Капитальные затраты, млн.у.е	Эксплуатационные затраты, у.е./час	Капитальные затраты, у.е. на т. в год	Эксплуатационные затраты по загрузке, у.е./кг
970	0,77	2,8	115	3620	1,10
1950	1,53	4,1	153	2700	0,75
2880	2,27	5,2	184	2280	0,60
3890	3,06	6,2	215	2010	0,50

В работах [400 |401] проведены технико-экономический анализ получения лекарственных препаратов в процессе жидкостного экстрагирования на АО «Татхимфармпрепараты» на примере настоек ка-

лендулы и пустырника, а также сиропа солодкового корня и последующее сопоставление с издержками вышерассмотренного производства [399]. Даже несмотря на то, что водно-спиртовые и сверхкритические флюидные экстракты различаются по фазовому состоянию, предполагаемое сопоставление имеет бесспорный смысл в плане определения перспектив существующего производства и инвестиционной привлекательности аналога.

В процессе жидкостного экстрагирования водно-этанольная смесь соответствующей концентрации подается в экстрактор предварительно заполненный растительным сырьем. Настаивание продолжается 24 часа с периодическим перемешиванием раствора. Затем насос перекачивает полученный раствор в охлаждающий теплообменник, откуда он сливается в отстойник. Отстаивание продолжается 7 | 8 часов. После отстаивания продукт разливается в бутылки и подается в фасовочный цех.

Производительность ведущего оборудования и годовой выпуск продукции составляют соответственно по настойке календулы: 0,245 кг/час и 6963 кг/год; по настойке пустырника: 0,131 кг/час и 3809 кг/год; по сиропу солодкового корня: 1,34 кг/час и 7990 кг/год. В таблице 4.10 представлены капитальные затраты и сумма амортизации оборудования [400, 401].

Таблица 4.10.

**Капитальные затраты и сумма амортизации оборудования производства лекарственных препаратов в процессе жидкостного экстрагирования**

Наименование оборудования	Количество, шт.		Стоимость аппаратов, руб.		Норма амортизации, %		Сумма амортизации, руб.	
	I-II	III	I-II	III	I-II	III	I-II	III
Экстрактор	5	1	34180	19278	16,7	13,9	5708,06	2679,64
Насос	2	1	34112,6	17036	13,9	13,9	4771,57	2319,66
Теплообменник	1	-	4431	-	9,0	-	399	-

Продолжение таблицы 4.10

Мерник	2	1	11546	5773	6,3	6,3	727	368
Сборник	1	-	4292	-	13,9	-	597	-
Отстойник	2	-	35360	-	16,7	-	5905	-

Итого:			123921	42107	-	-	18077	5363
--------	--	--	--------	-------	---	---	-------	------

I – настойка календулы; II – настойка пустырника; III – сироп солодового корня.

Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования представлены в таблице 4.11.

*Таблица 4.11.*

**Эксплуатационные затраты производства лекарственных препаратов в процессе жидкостного экстрагирования**

Статьи расходов	Затраты, 1000 руб./год			% от эксплуатационных затрат		
	I	II	III	I	II	III
Труд аппаратчика	43,9	42,5	87,8	0,037	0,033	0,006
Труд вспомогательных рабочих	4785	8934	120244	4,06	6,94	7,86
Стоимость эл./энергии	33330	35767	428183	28,31	27,78	27,98
Стоимость водяного пара	25188	27558	758727	21,39	21,40	49,57
Стоимость охл. Воды	4775	5224	159816	4,06	4,05	10,44
Амортизац. Отчисления	18078	18077	5362	15,35	14,04	0,004
Отчисления в бюджет	1862	3474	46766	1,58	2,70	3,06
Содержание предприятия	29685	29685	11343	25,21	23,05	0,74
Итого:	117747	128761	1530528	100,0	100,0	100,0

Постатейный анализ эксплуатационных затрат для традиционного и сверхкритического вариантов реализации процесса представлен на рисунках 4.3, 4.4, 4.5.

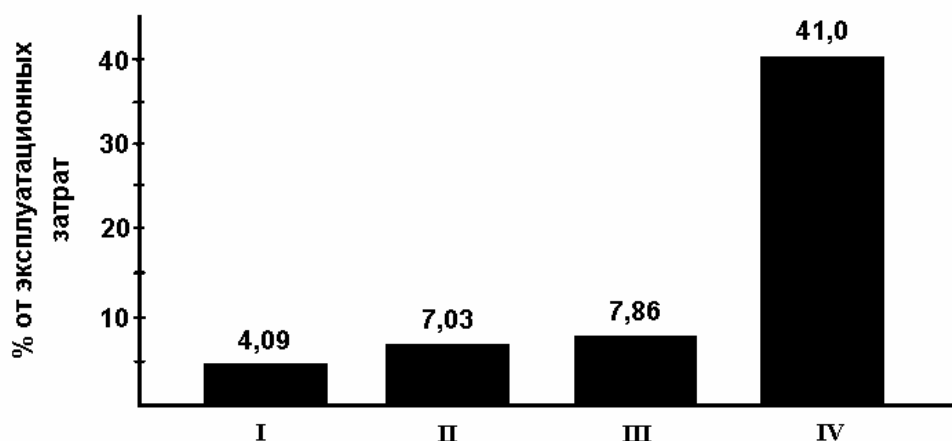


Рис. 4.3. Уровень трудовых затрат в эксплуатационных издержках производства лекарственных препаратов: IV-получение лекарственных экстрактов в процессе сверхкритического экстрагирования [399].

Уровень трудовых затрат (рис. 4.3) в эксплуатационных издержках производства, основанного на жидкостном экстрагировании гораздо ниже. Но это скорее всего связано со значительно более низким (во многие десятки раз) уровнем заработной платы в России и не может служить основанием для неприятия технологии, базирующейся на сверхкритическом экстракционном процессе.

Энергетические затраты в традиционном подходе (рис. 4.4) составляют более 50 %, они особенно велики в случае производства сиропа солодового корня (87,99 %). В сверхкритическом варианте реализации процесса эти затраты оказываются в 5 | 8 раз меньшими. Данный факт существенно увеличивает коммерческую привлекательность сверхкритического экстракционного процесса в связи с постоянным ростом цен на энергоносители в России.

Более высокий уровень амортизационных отчислений для сверхкритической экстракционной установки (рис. 4.5) объясняется дороговизной соответствующего оборудования.

В итоге себестоимость конечного продукта для настойки календулы составляет - 134,54 руб/кг; для настойки пустырника – 210,67 руб/кг и для сиропа солодового корня – 839,68 руб/кг. Учитывая, что расчет себестоимости продукции АО «Татхимфармпрепараты» был осуществлен при соотношении рубля и условной единицы как 6:1, можно сделать следующие выводы:

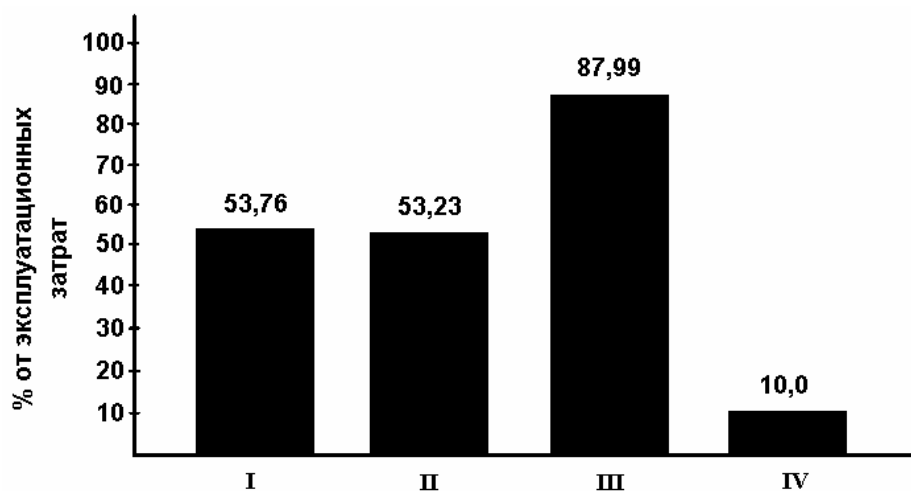


Рис. 4.4. Уровень энергетических затрат в эксплуатационных издержках производства лекарственных препаратов.

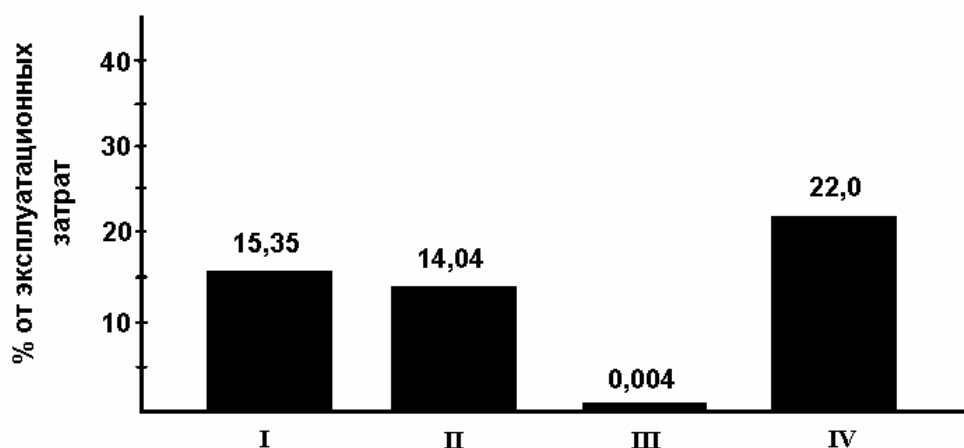


Рис. 4.5. Уровень амортизационных отчислений в эксплуатационных затратах производства лекарственных препаратов.

- в данном конкретном случае значения себестоимости продукции, полученной в процессе жидкостного экстрагирования, находятся в диапазоне изменения аналогичного показателя сверхкритических флюидных экстрактов;

- более высокая производительность по целевой компоненте и однозначно более высокое качество продукции присущие новому подходу и в этом случае позволяют утверждать об инвестиционной привлекательности сверхкритических экстракционных процессов.

В работе [402] представлена экономическая оценка эффективности промышленного производства очищенного лецитина и растительного масла из, так называемого, необработанного пластичного лецитина содержащего 65 % лецитина и 35 % растительного масла. Оценка проведена для случая использования для этой цели сверхкри-

тического диоксида углерода, в процессе реализованном в 100 литровом экстракторе при 70 °С и 69,0 МПа с периодичностью действия 1 цикл/час.

Лецитин встречается во многих живых организмах. Основным источником лецитина - соевое масло. Лецитин коммерчески представлен примерно в 40 видах от неочищенных масляных экстрактов до высокоочищенных продуктов. Различие видов определяется различными путями переработки и что естественно, по разному оценивается. Лецитины имеют широкую сферу применения. Они используются в пищевой промышленности; при обработке кожи, текстиля; в производстве красок, резины, мыла, косметики; входят в состав смазочных масел и другое.

Традиционное промышленное производство лецитина в основном основано на использовании в качестве исходного продукта семян, в особенности сои. Находят применение для этой цели, хотя и в меньшей степени, хлопок, кукуруза, подсолнух и рапс. Сегодня коммерческий лецитин производится посредством отжатия зернового масла, представляющего собой смесь растительного масла и лецитина. В процессе очистки эта смесь смешивается с горячим гексаном. Далее результирующий раствор с целью удаления зерновых хлопьев, протеина и металлических примесей фильтруется. Удаление гексана осуществляется в процессе дистилляции. Полученный таким образом лецитин, называется пластическим и в дополнение к основной компоненте содержит значительное количество жирных кислот и триглицеридов. Для удаления последних используется процесс экстрагирования ацетоном. Причем этот этап является одним из самых важных в лецитиновой технологии.

В итоге: традиционная технология получения лецитина многостадийна, протекает при повышенных температурах, как следствие, требуются значительные капитальные и эксплуатационные затраты и наконец получающийся продукт содержит значительную долю таких небезопасных растворителей, как гексан и ацетон. И это при том, что 25 | 30 % всего производимого лецитина используется в производстве маргарина; 25 | 30 % идет на получение шоколада и мороженого; при решении проблемы питания животных лецитин находит широкое применение при изготовлении заменителя молока для телят [402].

Вышеперечисленные проблемы (включая рентабельность производства) могут быть успешно решены в случае использования для этой цели процесса экстрагирования сверхкритическим диоксидом углерода. В результате осуществления этого процесса из пластичного лецитина получается нежирный лецитиновый порошок и растительное масло. Вышеотмеченный порошок имеет примерно в 10 раз большую рыночную стоимость. Экономия от получения нежирного лецитина в процессе сверхкритического экстрагирования диоксидом углерода представлена в виде показателей таблицы 4.12. Более высокое качество растительного масла получаемого с использованием диоксида углерода определяется прежде всего отсутствием в нем остаточного ацетона.

*Таблица 4.12.*

**Экономические показатели процесса обезжиривания лецитина с использованием сверхкритического диоксида углерода.**

Показатели	Количественная оценка
Число циклов в день	24
Число рабочих дней в году	250
Расход сырья в цикле, кг	90
Стоимость сырья, у.е./кг	0,44
Выработка лецитина кг/день	1404
Рыночная цена, у.е./кг	4,5
Суточная продажа, у.е./день	6318
Ежегодная продажа, у.е./год	$1,58 \cdot 10^6$
Капитальные затраты, у.е.	$1,5 \cdot 10^6$
<b>Эксплуатационные затраты:</b>	
Электроэнергия, у.е./день (45 кВт; 0,07 у.е./кВт·ч.)	75,6
Диоксид углерода, у.е./день (60 кг/ч; 0,05 у.е./кг)	72,0
Вода технологич., у.е./день (300 кг; 0,063 у.е./кг)	4,5
Операторы и персонал, у.е./день (7 человек; 14 у.е./час)	784,0
Арендная плата, у.е./день (2000 фут. <sup>2</sup> ; 7,5 у.е./фут. <sup>2</sup> /год)	60,0
Итого, у.е./день	996,1
Эксплуатационные затраты на 1 кг, у.е./кг	0,71
Эксплуатационные затраты на 1 кг продукции, вкл. затраты на сырье у.е./кг	1,39

Коментируя таблицу 4.12, можно отметить, что из 10 кг пластичного лецитина (стоимостью 0,44 у.е./кг) можно получить 3,3 кг салатного масла (стоимостью 0,44 у.е./кг) и 6,7 кг нежирного лецитина (стоимостью 4,5 у.е./кг); как следствие при стоимости исходного материала и готовой продукции, оцениваемых соответственно в 4,4 у.е. и 31,6 у.е., на 1 кг пластичного лецитина без учета капитальных и эксплуатационных затрат формируется прибыль в 2,72 у.е. А если учесть, что в год может быть переработано 540 тонн исходного материала и по этой причине сформировано 1468800 у.е. прибыли, а также принять во внимание капитальные и эксплуатационные затраты, то напрашивается однозначный вывод: предлагаемый путь очистки пластичного лецитина очень выгоден.

Следует также отметить, что направление использования сверхкритических флюидов в данной проблеме не ограничивается лишь этим. В нежирном лецитине, полученном в сверхкритическом флюидном процессе содержится около 20 % фосфатидилхолина [403]. Фосфатидилхолин находит широкое применение в качестве капсулирующего материала в фармакологии, а также имеет и другие применения в фармацевтике. Не менее выгодный экономический аспект выделения фосфатидилхолина с помощью сверхкритической флюидной хроматографии представлен в таблице 4.13 [402].

Таблица 4.13.

**Экономические показатели процесса очистки фосфатидилхолина.**

Показатели	Количественная оценка
Число рабочих дней в году	250
Объем колонны, л	50
Расход сырья, кг/день	166,65
Рыночная цена, у.е./кг	425
Суточная продажа, у.е./день	7000
Ежегодная продажа, у.е./год	$1,58 \cdot 10^6$
Капитальные затраты, у.е.	$2,0 \cdot 10^6$
Эксплуатационные затраты:	
Электроэнергия, у.е./день (45 квт; 0,07 у.е./квт ч)	67,2



Продолжение таблицы 4.13

Диоксид углерода, у.е./день (60 кг/ч; 0,05 у.е./кг)	36,0
Вода технологич., у.е./день (200 кг; 0,063 у.е./кг)	3,0
Операторы и персонал, у.е./день (6 человек; 16 у.е./час)	768,0
Арендная плата, у.е./день (2500 фут <sup>2</sup> ; 11,5 у.е./фут <sup>2</sup> /год)	115,0
Итого, у.е./день	989,2
Эксплуатационные затраты на 1 кг готовой продукции, у.е./кг	59,41
Эксплуатационные затраты на 1 кг готовой продукции, вкл. затраты на сырье, у.е./кг	81,91

В канадском центре «St. Hyacinthe Food Research and Development» разработана технология получения практически неполоманных низкокалорийных орехов в результате удаления из сырого материала от 27 % до 32 % масла в процессе сверхкритического экстрагирования диоксидом углерода [404]. Проведенный технико-экономический анализ позволил сделать вывод о высоком рыночном потенциале предлагаемой технологии и, что маркетинговый риск вовлечения капиталов в это производство очень низок. Подробнее остановимся на этом анализе [404].

По существующим оценкам [404, 405] каждый год в Канаде и США для продовольственного использования обрабатывается соответственно порядка 70000 тонн орехов. До 65 % орехов перерабатывается в ореховое масло. В соответствии с рекомендациями научных комитетов Канады и США по диетологии калорийный вклад жира в здоровой диете не должен превышать 30 % [406, 407]. В то время, как обычные орехи имеют в своем составе масло, отвечающее за 70 % калорий. В этом смысле низкокалорийные орехи более уравновешены в части калорий и лучше удовлетворяют требованиям диеты для потребителей орехов. Им свойственен больший срок хранения и они меньше залеживаются.

Начиная с шестидесятых годов и по существу безуспешно исследователи пытались разработать приемлемый процесс для производства неполоманных низкокалорийных орехов. При этом для решения этой проблемы было использовано два подхода: экстрагирование масла органическим растворителем и механический отжим.

Использование н-гексана в качестве экстрагента (как это ранее имело место для извлечения масла из масличных семян) естественным образом предполагало очистку обработанных (освобожденных от значительной части масла) орехов от остаточного растворителя до допустимого его содержания менее 0,5 ppm. Однако, необходимые для этого чрезмерная длительность процесса очистки, высокие температурные режимы в нем, плохо влияли на органолептические свойства обезжиренных орехов, вкус и внешний вид продукта. Все это стало причиной коммерческого неприятия процесса с использованием н-гексана.

Согласно другого подхода орехи с 5 % влажностью сначала подвергались механическому отжиму, в результате чего удавалось избавиться от 50 % до 80 % масла. Выжатые орехи затем вымачивались в горячей воде в попытке достигнуть первоначального внешнего вида. Однако в результате этой процедуры значительная часть орехов раскалывалась (12 | 43 %), расщеплялась (4 | 46 %), а 5 % таких компонентов, как сахар и белки, оставалось в воде [404]. При этом обезжиренные орехи меняли цвет и аромат. Разработанный сверхкритический экстракционный процесс позволяет успешно получать неполоманные низкокалорийные орехи высокого качества, хорошего внешнего вида, вкуса и присущего натуральному продукту хруста [208].

Проведен [404] подробнейший анализ рентабельности предприятия, основанного на сверхкритическом экстракционном процессе и рассчитанного на производство 1000 тонн в год низкокалорийных орехов, а также 200 тонн в год холодно-отжатого орехового масла с использованием рабочего объема 16000 литров (4 экстрактора по 4000 л каждый). Капитальные затраты для такого производства, размещаемого на 200 м<sup>2</sup> по ценам июня 1991 года оценены в 6,1 млн. у.е. Годовой объем продажи готовой продукции и чистый годовой доход оценены соответственно в 3,49 млн. у.е. и 0,76 млн. у.е.

Проведен анализ чувствительности рентабельности производства к мощности предприятия (компьютерное моделирование предприятия с рабочим объемом 8000 литров и капитальными затратами 4 млн. у.е. выявило ситуацию, граничащую с нерентабельностью производства), стоимости исходного сырья и готовой продукции, годовому доходу и т.д. Проведено сравнение рентабельности установок мощностью 16000 л и размещенных в трех различных странах: США

(высокая оплата труда; низкий кредитный процент; высокий налог на корпоративный доход); Индии (низкая оплата труда, высокий кредитный процент, низкий налог на корпоративный доход) и Канаде со средними для двух предыдущих стран показателями. Результаты этого сравнения [404] представлены в таблице 4.14.

В Индии минимальная рассрочка платежа, стало быть мал период, в течении которого инвестиции могут быть подвергнуты риску. В США и Канаде, отличающихся высоким уровнем заработной платы, чтобы конкурировать с производством размещенным в Индии, необходимо иметь большие мощности. И наконец, общий вывод - предлагаемый процесс высоко рентабелен, в особенности в рыночных условиях Индии.

Таблица 4.14.

**Сравнение рентабельности установок,  
размещенных в различных странах.**

Индивидуальные предпосылки	Базо- вый случай	США	Канада	Индия
Основные предпосылки:				
Ставка нормы дохода, %	40,00	40,00	30,00	20,00
Стоимость содержания, %	20,00	20,00	35,00	50,00
Дебет инвестиций	2,00	3,00	2,00	1,00
Проценты по дебету, % год	15,00	9,00	12,00	15,00
Калькуляционные статьи и предполагаемая стоимость:				
Стоимость сырого материала, у.е./кг	0,85	0,85	0,85	0,75
Стоимость низкокалорийных орехов, у.е./кг	3,00	3,00	3,00	2,75
Стоимость орехового масла, у.е./кг	3,00	3,00	3,00	2,75
Стоимость орехового масла, у.е./кг	300,00	250,00	250,00	300,00
Число рабочих дней в году, дней/год	20,00	20,00	15,00	3,00
Оплата труда, у.е./ч	0,05	0,08	0,05	0,08
Стоимость электроэнергии, у.е./кВт-ч				
Стоимость переработки (процент от общей стоимости переработки, %):				

Продолжение таблицы 4.14

Оплата труда, %	33,67	32,10	26,55	6,54
Энергозатраты, %	14,19	19,07	14,92	25,92
Постоянные расходы, %	52,14	48,84	58,53	67,54
Рентабельность:				
Посленалоговый доход по акциям, млн. у.е.	3,76	2,78	4,03	6,62
Посленалоговый доход по общим капит. издержкам, млн. у.е.	4,43	2,07	4,03	7,29
Платежи по акциям, %	40,90	42,42	44,47	59,00
Платежи по общим капит. издержкам, %	24,05	17,98	23,16	30,38
Рассрочка платежа, годы (по акциям)	2,93	2,71	2,54	1,88
Рассрочка платежа, годы (по общим капит. издержкам)	5,82	8,57	6,17	4,47

На рисунке 4.6 [404] представлена зависимость величины посленалогового дохода и процента платежей от стоимости сырья для двух различных мощностей (8000 л и 16000 л) производства.

По оценкам автора исследования только в Европе и Северной Америке, где проживает около 700 млн. человек и потребление на душу населения низкокалорийных орехов в среднем составляет 100 т/год, спрос может быть охарактеризован цифрой 70000 тонн/год. Поскольку производство на проанализированном предприятии удовлетворяет менее чем 2 % рыночного спроса, то маркетинговый риск вовлечения капиталов в это производство, как это уже было отмечено в начале обсуждения, крайне низок.

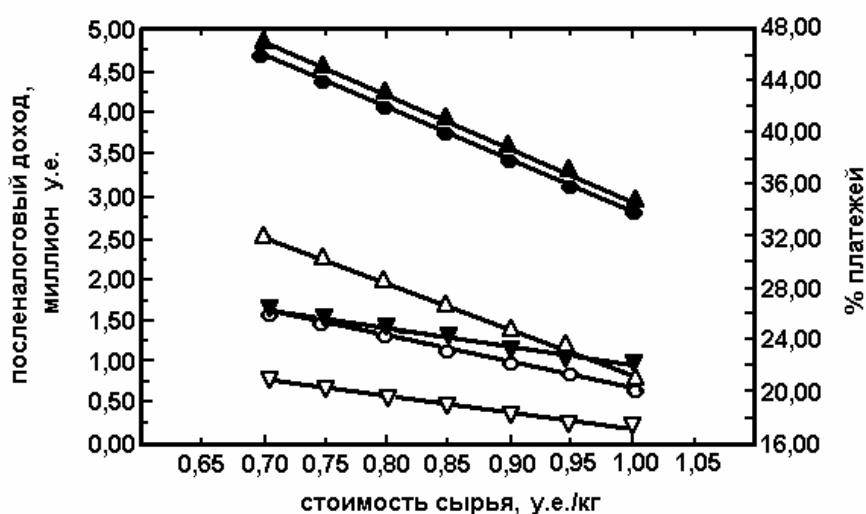


Рис. 4.6. Эффект стоимости сырья на посленалоговый доход (○ - 8000 л; ● - 16000 л), процент платежа по акциям (△ - 8000 л; ▲ - 16000 л) и процент платежа по общим капитальным издержкам (▽ - 8000 л; ▼ - 16000 л).

В таблицах 4.15 и 4.16 представлены соответственно результаты оценки себестоимости выработки твердой продукции в мелко измельченном виде по методу сверхкритического антирастворителя и покраски синтетических волокон также с использованием сверхкритического флюидного состояния.

*Таблица 4.15.*

**Технико-экономические показатели процесса выработки кристаллов по методу сверхкритического антирастворителя [408]**

Показатели	Случай 1	Случай 2
Подача антирастворителя, кг/кг	3,0	2,0
Подача 10% концентрации материнского раствора, кг/ч	125,0	250,0
Массовое соотношение антирастворителя и материнского раствора	3/1	2/1
Годовой рабочий фонд, ч/год	8400	8400
Степень выхода кристаллов, %	90,0	90,0
Выработка продукции, т/год	67,9	117,0
Капитальные затраты, у.е.	$1,25 \cdot 10^6$	$1,25 \cdot 10^6$
Эксплуатационные издержки:		
Лабораторные издержки, у.е./кг (25 у.е./ч; 210000 у.е./год)	3,09	1,80
Стоимость энергоносителей, у.е./кг	1,26	1,01
Стоимость антирастворителя, у.е./кг (0,25 у.е./кг)	0,17	0,17
Налоги, страхование, выплата инвестору, у.е./кг	3,68	2,13
Себестоимость продукта, у.е./кг	8,20	5,11

Зависимость себестоимости получаемых кристаллов от степени их выхода в процессе осаждения, соотношения масс антирастворителя и материнского раствора, а также мощности по материнскому раствору представлена на рисунке 4.7 [408].

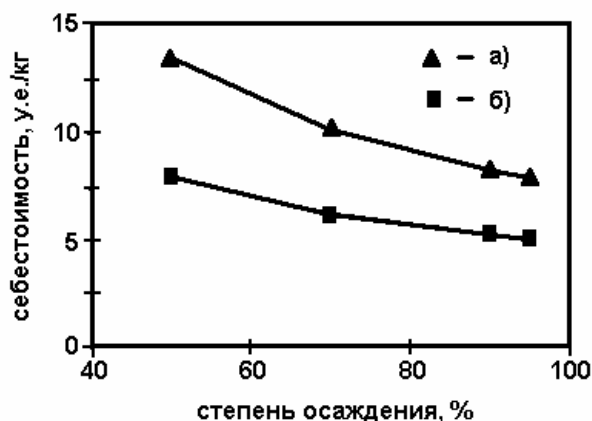


Рис. 4.7. Зависимость себестоимости продукции от степени осаждения: а) случай 1; б) случай 2.

Таблица 4.16.

### Технико-экономические показатели процесса окраски полимерных волокон [304].

Показатели	Случай 1	Случай 2
Размер установки, м <sup>3</sup>	1,0	2,0
Производительность, кг/год	$0,6 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$
Персонал, чел.	2	2
Капитальные затраты, у.е.	$1,85 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$
Потребление энергии, кВт·ч/кг	6,2	6,2
Потребление CO <sub>2</sub> , кг/кг	0,5	0,5
Выплата инвестору, %	10,0	10,0
Срок амортизации, лет	5,0	5,0
Себестоимость процесса окраски, у.е./кг	2,0	1,5

Установки высокого давления дороже установок, реализующих традиционный подход. Однако, в сверхкритическом варианте, благодаря меньшей длительности процесса и большей производительности, одни и те же мощности могут быть реализованы в меньшем рабочем объеме, а стало быть и с меньшими капитальными вложениями. Эксплуатационные издержки в новом процессе оказываются меньшими, поскольку в этом случае отпадает необходимость в обработке технологической воды, чистке и сушке окрашенного материала. Такое отсутствие некоторых стадий обработки еще в большей степени снижает необходимые капиталовложения. Сверхкритическая флюидная покраска приемлема для экологии и особенно важна для территорий с редкой и дорогой водой.

Многие из вышеописанных производств не являются оптимальными с точки зрения эффективности расходов. В подавляющем

большинстве случаев проекты этих производств не являются результатом многофакторного моделирования (физического и математического) и соответствующей оптимизации по издержкам. Это связано в первую очередь с тем, что технологическое направление, использующее суб и сверхкритическое состояние растворителей, находится на этапе своего становления и требует многосторонних исследований. Вместе с тем можно указать на некоторые пути оптимизации этих процессов: это ( в том числе уже отмеченные) увеличение мощности предприятия, выбор оптимальных параметров экстрагирования и наилучшего соотношения масс обрабатываемого материала и растворителя, а также использование соразтворителя в процессе экстрагирования и пульсации давления, подбор соответствующего цикла и конструкций технологических аппаратов, принципа удаления экстрагируемых компонентов и многое другое.

Исследования, проведенные в работе [409] показали, что в случае использования диоксида углерода в качестве растворителя сочетание сверхкритического экстрагирования и сверхкритической сепарации ведет к большим затратам энергии на реализацию процесса, нежели это имеет место в случае использования вслед за сверхкритическим экстрагированием субкритической сепарации. Поэтому в Германии серийные заводы экстрагирования в большинстве своем оснащены субкритическими сепараторами. Этой схеме свойственно в дополнение к традиционному теплообменнику, расположенному после компрессора, наличие таких элементов, как конденсатор и испаритель, расположенных соответственно до и после сепаратора.

Аналогичное мнение высказывается и в работе [410], где для исключения чрезмерных эксплуатационных затрат этап сепарации предлагается перевести со сверхкритического варианта на использование таких процессов, как вакуумная дистилляция, адсорбция, абсорбция и мембранное разделение.

Минимизация общих эксергетических потерь в сверхкритическом экстракционном цикле, использующем в качестве экстрагента диоксид углерода, лежит в основе утверждения [411] о большей эффективности и экономичности насосного (в противовес компрессорному) цикла. Вышеотмеченный анализ о котором речь шла и во второй главе, был осуществлен при следующих допущениях: насосный цикл всегда начинается на кривой насыщения жидкости; компрессорный

цикл – на кривой насыщения пара; сепарация начинается на субкритической изобаре в состоянии насыщенного пара.

Энергетические и эксергетические характеристики насосного цикла представлены на рисунке 4.8; где 12-процесс подачи экстрагента насосом высокого давления; 23-теплообмен, обеспечивающий температурные режимы процесса экстрагирования; 34-процесс экстрагирования и расширения в дроссельном вентиле; 45-сепарация с



теплообменом; 51-конденсация экстрагента. При этом характеристики на рисунке 4.8 получены для фиксированных значений температуры экстрагирования в 100 °С и давления сепарации в 7 МПа.

Осуществлена минимизация общих эксергетических потерь в цикле. Ее результаты представлены в виде поверхности минимальных эксергетических потерь для насосного цикла (рисунок 4.9).

Сравнение линий равных эксергетических потерь для насосного и компрессорного циклов выявило преимущества насосного цикла. По мнению авторов этого исследования эксергетические потери не могут рассматриваться как единственный фактор при выборе условий экстрагирования и сепарации, и надлежит принимать во внимание, уже отмеченные нами растворимость и выход целевой компоненты; соотношение масс экстрагента и экстракта; тепло- и массообменные характеристики процесса; размеры оборудования; непрерывность процесса и т.д.

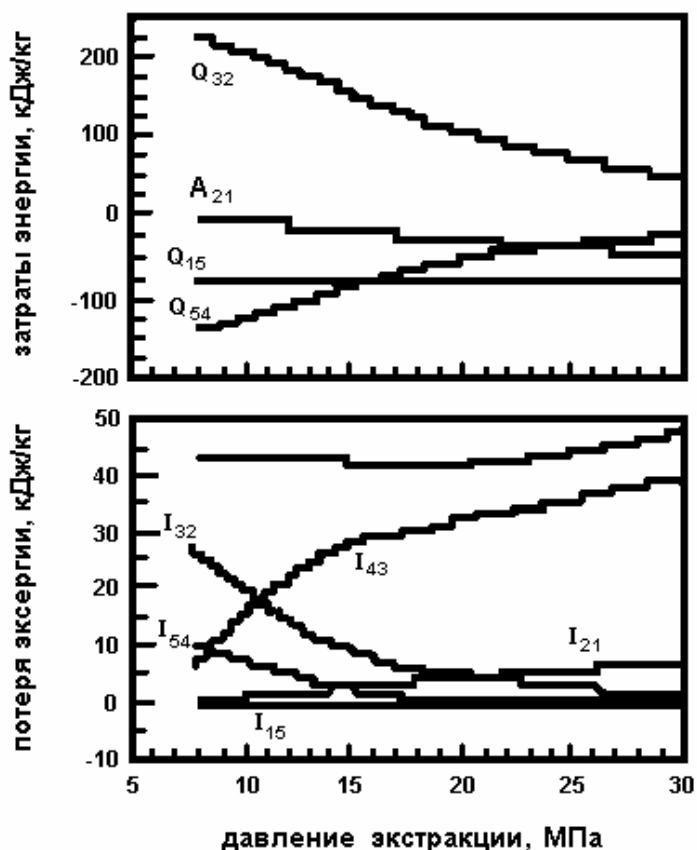


Рис. 4.8. Энергетические и эксергетические характеристики насосного цикла [411].



Рис. 4.9. Поверхность минимальных эксергетических потерь для сверхкритического флюидного экстракционного насосного цикла.

Используемые средства регенерации тепла также снижают энергетические затраты [409]. Ниже будут представлены результаты расчетов энергетических затрат, имеющих место в случае переработки хмеля. При этом можно указать на следующие характеристики предприятия: мощность – 15 т в сутки; параметры экстрагирования:  $P = 300$  бар и  $t = 60$  °С; параметры сепарации:  $P = 60$  бар и  $t = 20$  °С; массовый расход диоксида углерода – 10 кг/ч на 1 кг хмеля; время экстрагирования – 4 ч.

Сравнение потребления энергии для различных вариантов осуществления процесса сверхкритического экстрагирования хмеля представлено на рисунке 4.10, где  $l$  – потребление энергии в виде механической работы;  $q_1$  и  $q_2$  – потребление энергии в виде подводимой и отводимой теплот, приходящихся на 1 кг хмеля. Механическая работа – это работа компрессора (или компрессоров в случае использования теплового насоса в целях регенерации тепла). Вариант «А» - процесс сверхкритического экстрагирования без регенерации тепла; вариант «В» - процесс сверхкритического экстрагирования с регенерацией тепла посредством использования теплового насоса между конденсатором и испарителем; вариант «С» - процесс сверхкритического экстрагирования с регенерацией тепла посредством установления теплового насоса между конденсатором, теплообменником и испарителем.

Регенерация тепла значительно снижает количество подводимой и отводимой теплот, в то же время увеличивая механическую работу.

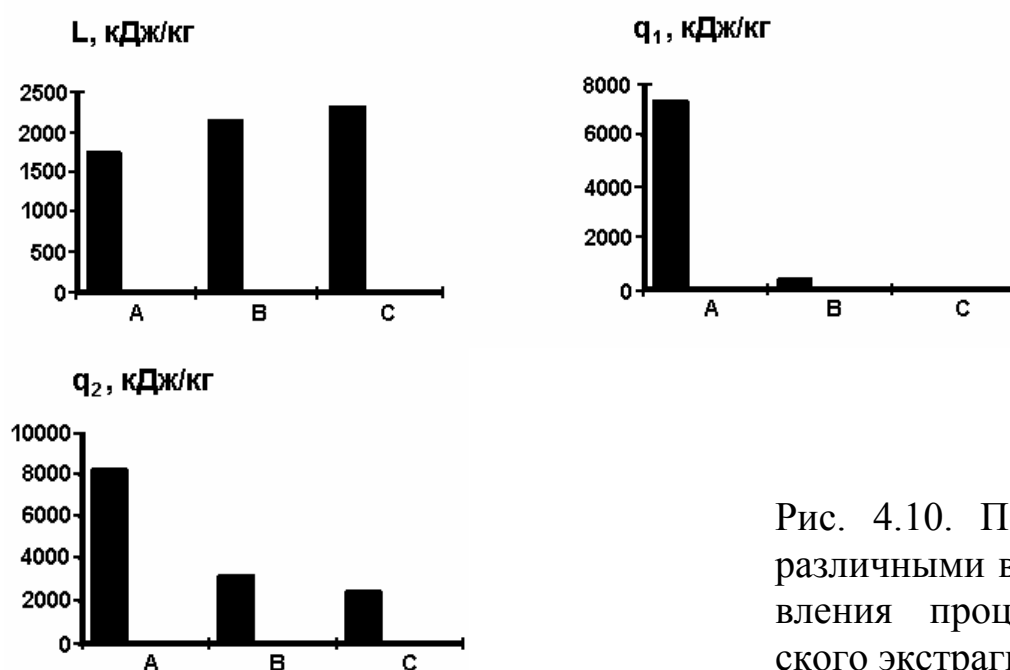


Рис. 4.10. Потребление энергии различными вариантами осуществления процесса сверхкритического экстрагирования хмеля.

На рисунке 4.11 представлена энергетическая затратность в целом различных вариантов сверхкритического экстрагирования хмеля. Стоимость видов энергии, положенная в основу расчетов имела следующие значения: механическая работа – 0,13 у.е./кВт·ч; подводимая теплота – 36,0 у.е./МДж, отводимая теплота – 67,0 у.е./МДж.

Таким образом, в варианте «С» более высокое качество получаемого продукта дополняется энергосберегающим характером процесса (по сравнению с традиционным аналогом).

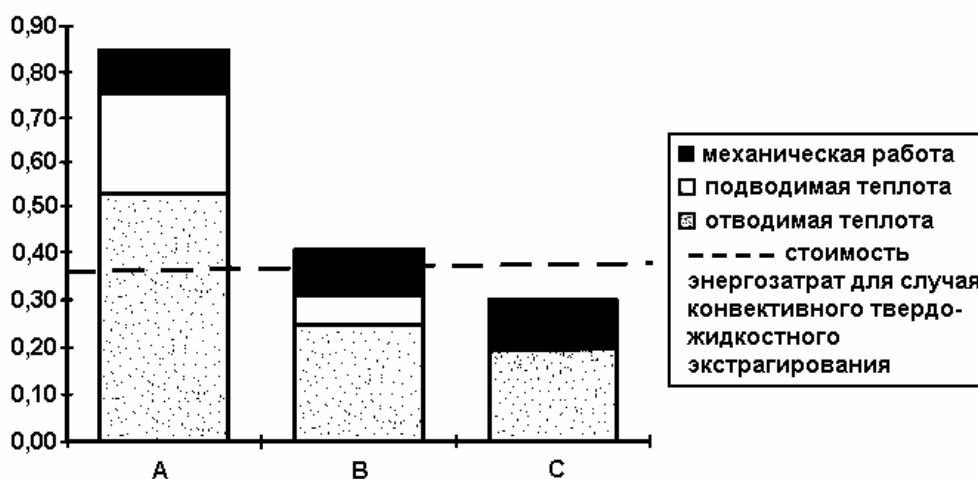


Рис. 4.11. Стоимость энергозатрат для различных вариантов реализации процесса сверхкритического экстрагирования хмеля.

Влияние сорастворителя на эффективность процесса и экономические показатели убедительно показано в работе [412], на примере процесса сверхкритического экстрагирования грибковых липидов (таблица 4.17). Стоимостные оценки в этой работе сделаны для оборудования из нержавеющей стали по ценам 1993 года.

Общим и, вместе с тем особо выраженным для случаев реализаций в пищевой промышленности, является факт высокой стоимости оборудования или, другими словами капитальных затрат, связанных с одной стороны с высоким давлением, а с другой - с агрессивностью экстрагентов и требованиями их чистоты, предопределяющими необходимость использования нержавеющей стали для изготовления аппаратов и коммуникаций технологической схемы. Именно последнее, особенно, когда речь идет о малотоннажных установках [412], является причиной более высокой стоимости экстрактов, полученных методом сверхкритического экстрагирования (таблица 4.18).

На аналогичное положение вещей в случае сверхкритического экстрагирования липидов указывается в обзорной информации [391], полностью посвященной получению липидов из растительного и микробиологического сырья. Вместе с тем отмечается и тот факт, что качество липидов получаемых методом сверхкритического экстрагирования, значительно выше. Подтверждением являются результаты работы [26], где констатируется следующее: в случае сверхкритического экстрагирования диоксидом углерода потери белков и степень их денатурации оказываются меньшими, чем при экстрагировании изопропанолом.

Таблица 4.17.

**Анализ стоимости осуществления процесса сверхкритического экстрагирования грибковых липидов [412]**

Показатели	CO <sub>2</sub> (экстрагент)	CO <sub>2</sub> + 10 % этанола (экст- рагент с сора- створителем)	CO <sub>2</sub> + 10 % этанола без эта- па вакуумной сушки
Температура экстрагирования, °C	50,0	60,0	60,0
Давление экстрагирования, бар	608,0	200,0	200,0
Расход экстрагента, кг/мин	13,0	15,5	15,5
Время процесса, мин	212,0	93,0	93,0
Стоимость экстракторов, у.е.	$1,626 \cdot 10^6$	$0,43 \cdot 10^6$	$0,43 \cdot 10^6$
Стоимость сепараторов, у.е.	$1,082 \cdot 10^6$	$0,332 \cdot 10^6$	$0,332 \cdot 10^6$
Стоимость компрессоров, у.е.	$1,5 \cdot 10^6$	$1,572 \cdot 10^6$	$1,572 \cdot 10^6$
Стоимость теплообменников, у.е.	$0,162 \cdot 10^6$	$0,07 \cdot 10^6$	$0,07 \cdot 10^6$
Стоимость вакуумной сушки, у.е.	$0,488 \cdot 10^6$	$0,488 \cdot 10^6$	0
Общие фиксированные затраты + 18 % дополнит., у.е.	$5,724 \cdot 10^6$	$3,401 \cdot 10^6$	$2,824 \cdot 10^6$
Оборотный капитал, у.е.	$0,572 \cdot 10^6$	$0,341 \cdot 10^6$	$0,282 \cdot 10^6$
Общее вложение капитала, у.е.	$6,296 \cdot 10^6$	$3,741 \cdot 10^6$	$3,107 \cdot 10^6$
Стоимость сырых материалов, у.е.	$1 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$
Стоимость труда рабочих, у.е.	$3,02 \cdot 10^5$	$3,02 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$
Стоимость содержания и ремонта оборудования, у.е.	$5,72 \cdot 10^5$	$3,41 \cdot 10^5$	$2,82 \cdot 10^5$

Продолжение таблицы 4.17

Стоимость дополнительных работ, у.е.	$1,65 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^5$
Налоги, страхование, у.е.	$7,84 \cdot 10^5$	$5,52 \cdot 10^5$	$4,71 \cdot 10^5$
Амортизация, у.е.	$5,72 \cdot 10^5$	$3,40 \cdot 10^5$	$2,82 \cdot 10^5$
Зарплата служащих, у.е.	$6,21 \cdot 10^5$	$4,34 \cdot 10^5$	$3,71 \cdot 10^5$
Общие эксплуатационные затраты, у.е.	$3,167 \cdot 10^6$	$2,146 \cdot 10^6$	$1,828 \cdot 10^6$
Погашение инвестиций, %	20	20	20
Налог на прибыль, у.е.	$6,87 \cdot 10^5$	$4,08 \cdot 10^5$	$3,39 \cdot 10^5$
Прибыль + 34 %, у.е.	$1,041 \cdot 10^6$	$0,618 \cdot 10^6$	$0,514 \cdot 10^6$
Обязательный доход, у.е.	$4,157 \cdot 10^6$	$2,764 \cdot 10^6$	$2,342 \cdot 10^6$
Производительность, кг/год	19390	22533	22533
Себестоимость, у.е./кг	214,0	123,0	104,0

По мнению большинства авторов работ, перспективы поступательного развития сверхкритических технологий, особенно в области переработки пищевых продуктов, однозначно положительны. Это мнение представляется еще более убедительными, если учесть, что в последние годы появляются законы, предписывающие запрет к использованию некоторых органических растворителей в экстракционных процессах пищевой и фармацевтической отраслей промышленности, таких как бензол, этилацетат, хлорид метилена и другие. Все более строгими становятся нормы, касающиеся допустимого содержания остаточного растворителя в конечном продукте, и все чаще возникают ситуации, когда традиционные (классические) методы оказываются неспособными им удовлетворить.

*Таблица 4.18.*

**Анализ стоимости осуществления процесса жидкостного  
экстрагирования грибковых липидов**

Показатели	
Температура в экстракторе, °С	32,0
Расход воды, кг/мин	0,726
Расход липида, кг/мин	0,046
Расход изопропанола, кг/мин	0,038
Расход гексана, кг/мин	0,02
Стоимость экстрактора, у.е.	81000
Стоимость дистилляционной колонны, у.е.	173000
Стоимость теплообменника, у.е.	90000
Стоимость сепаратора, у.е.	4000

*Продолжение таблицы 4.18*

Стоимость мешалок, у.е.	4000
-------------------------	------

Общая стоимость оборудования у.е.	352000
Общие фикс. Затраты +18 % непредв. Обстоятельств, у.е.	415000
Оборотный капитал, у.е.	42000
Общие вложения капитала, у.е.	457000
Стоимость сырых материалов, у.е.	213000
Оплата труда операторов, у.е.	230000
Стоимость содержания, ремонта оборудования, у.е.	42000
Стоимость дополнительных работ операторов, у.е.	45000
Налоги и страхование, у.е.	203000
Амортизация (на 10 лет), у.е.	42000
Стоимость охраны окружающей среды, у.е.	12000
Зарплата администрации, организация продажи продукции, у.е.	160000
Общие эксплуатационные затраты, у.е.	747000
Погашение инвестиций, %	20
Налогообложение прибыли, у.е.	50000
Прибыль (+ 34 % к ст. Налога), у.е.	76000
Обязательный доход, у.е.	823000
Годовая производительность, кг/год	22080
Себестоимость готовой продукции, у.е./кг	37,0

Поэтому безвредность, как правило, используемого диоксида углерода, является определяющим фактором даже в аналогичных вышеприведенному случаях, когда стоимость процесса в сверхкритических условиях значительно превышает ту, которая имеет место при использовании органического растворителя в процессе жидкостного экстрагирования. Типичным примером является и процесс декофеинизации кофе, стоимость которого в классическом варианте исполнения с использованием в качестве экстрагента хлорида метилена, уступает издержкам, внедренного ныне по существу всеми ведущими фирмами, сверхкритического варианта реализации процесса [413 |424]. К примеру только в 1988 г. Американская компания «General Foods» переработала 23000 тонн кофе в целях ее декофеинизации. Высочайшее качество продукта отличает использование сверхкритического экстракционного процесса. Аромат и внешний вид в этом случае очень близки к тому, что свойственно недекофеинизированному кофе.

В таблицах 4.19 и 4.20, а также на рисунках 4.12 и 4.13 соответственно представлены результаты оценки капитальных и эксплуата-

ционных затрат на заводе, перерабатывающем (97 % декофеинизация) 32 тонны в день зеленых колумбийских зерен кофе «Арабика» [425]. Проведено сопоставление показателей с характеристиками альтернативных случаев (16,0 т/день и 64,0 т/день). Вышеуказанные издержки оценены без учета возможности восстановления и продажи кофеина и для следующих экстракционных и сепарационных условий:  $P_3 = 14 \text{ | } 35 \text{ МПа}$ ;  $t_3 = 70 \text{ | } 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau_3 = 6 \text{ | } 12 \text{ ч}$ ;  $P_{cen} = 5 \text{ | } 10 \text{ МПа}$ ;  $t_{cen} = 15 \text{ | } 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Таблица 4.19.

#### Капитальные затраты процесса декофеинизации кофе

Мощность предприятия, т/день.	Капитальные затраты	
	млн. у.е.	у.е./фунт /год
16,0	16,2	1,40
32,0	22,0	0,95
64,0	34,5	0,74

Рис. 4.12. Чувствительность капитальных затрат к мощности предприятия.

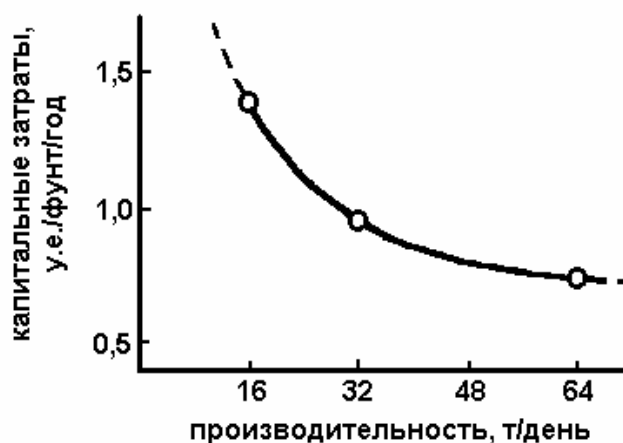


Таблица 4.20.

#### Эксплуатационные затраты процесса декофеинизации кофе

Показатели.	Мощность предприятия, т/день		
	16,0	32,0	64,0
Электроэнергия, $10^3$ у.е./год (2000кВт; $4,3 \cdot 10^{-2}$ у.е./кВт·ч)	430	680	1085
Пар, $10^3$ у.е./год (10,2 МВт; $4,6$ у.е./ $10^6$ кДж)	675	1350	2700
Холодная вода, $10^3$ у.е./год ( $1,95 \cdot 10^{-2}$ у.е./м <sup>3</sup> )	90	175	350
Диоксид углерода, $10^3$ у.е./год (1,1т/ч; $4,85 \cdot 10^{-2}$ у.е./кг)	210	415	835
Технологическая вода, $10^3$ у.е./год (0,26 у.е./м <sup>3</sup> )	5	10	20
Промежуточный итог, $10^3$ у.е./год	1410	2630	4990
Труд оператора, $10^3$ у.е./год (2 человека; 15 у.е./ч)	340	340	340
Контролер, $10^3$ у.е./год (25 % труда оператора)	85	85	85
Промежуточный итог, $10^3$ у.е./год	425	425	425
Техническое обслуживание, $10^3$ у.е./год (4 % от капит. затрат)	650	880	1380
Налоги и страхование, $10^3$ у.е./год (1,5% от капит. затрат)	240	330	520
Руководство заводом, $10^3$ у.е./год (25 % труда оператора)	85	85	85
Промежуточный итог, $10^3$ у.е./год	975	1295	1985
Общие эксплуатационные затраты, $10^3$ у.е./год	2810	4350	7400

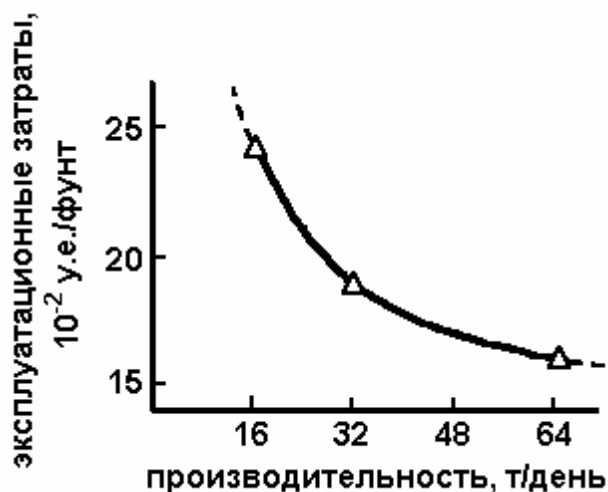


Рис. 4.13. Зависимость эксплуатационных затрат от мощности предприятия.

Большая часть эксплуатационных издержек приходится на энергоносители и технологические среды. В частности стоимость пара и электроэнергии составляет около половины всех эксплуатационных затрат. Снижение мощности предприятия ниже определенного базового показателя влечет за собой резкий рост капитальных и эксплуатационных затрат.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По образному выражению видного ученого – исследователя критического состояния вещества М.А.Анисимова [2]: "...явления, происходящие в окрестности критической точки могут поразить воображение любого. Достаточно представить объект в котором взаимная диффузия компонентов практически прекращается, звук полностью затухает, пройдя расстояние, равное всего лишь нескольким длинам волн, лазерный луч диффузно рассеивается, не успевая выйти из оптической кюветы, становятся бесконечно большими теплоемкость и изотермическая сжимаемость, а тепловой импульс не рассеивается в течение многих часов или даже суток...".

Уже сейчас можно высказать нечто подобное о возможностях, которые кроются в области использования суб- и сверхкритических флюидов в различных сферах производственной деятельности. Речь идет о новом подходе в технологии, за которым в будущем без сомнения может иметь место далеко не один успех или результативное решение проблем выработки принципиально новых, особочистых материалов; экологической безопасности и малоотходности технологических процессов; энергосбережения.

Сосредотачиваясь на сфере переработки полимерных материалов, можно отметить, что значительная часть из приведенных в данной работе решений традиционных задач на новой основе реализованы лишь в лабораторных условиях и ожидают своего часа в плане широкомасштабного внедрения. Но при всем этом уже имеет право на существование мнение, основанное на реальных фактах, о том, что временной интервал между проводимыми исследованиями и промышленным внедрением стремительно сокращается.

Проведенный анализ недвусмысленно указывает и на тот факт, что суб- и сверхкритические экстракционные процессы не являются

панацеей для всех конкретных случаев и, по всей видимости, их использование является целесообразным, прежде всего там, где традиционные подходы оказываются неспособными удовлетворить все возрастающим требованиям. С этим в связи с особой остротой встает проблема разработки методологии и аналитического аппарата предварительной оценки возможностей нововведения, а именно физического и математического моделирования вышеуказанных процессов на условиях минимизации эксплуатационных и капитальных затрат при их реализации.

Очевидным является то, что суб- и сверхкритические экстракционные процессы далеко не являются лишь модификацией традиционных подходов и поэтому требуют к себе серьезного отношения ( по временному и финансовому критериям ) в равной степени, как на этапе лабораторного исследования, так и на последующих этапах проектирования соответствующего оборудования и наконец внедрения. Достаточно взглянуть на рекламный проспект Швейцарской фирмы «SITEC» (приложение), изготавливающей пилотные установки для реализации суб- и сверхкритических экстракционных процессов, а также вспомнить эксперименты, выполненные при участии LIMP CNRS в рамках программы «Ариан» в космосе [10], чтобы понять и осознать отмеченную серьезность отношения к обсуждаемой проблеме в странах с передовой технологией.

Материал данного научного издания подготовлен в рамках выполнения договоров с АО «НКНХ», АО «НЭФИС», деятельности ПНИЛ и сотрудничества с лабораторией инженерии материалов и высоких давлений национального центра научных исследований Франции (LIMP CNRS) в 1995-2000 гг.

# SITEC

## Supercritical Fluid Processing

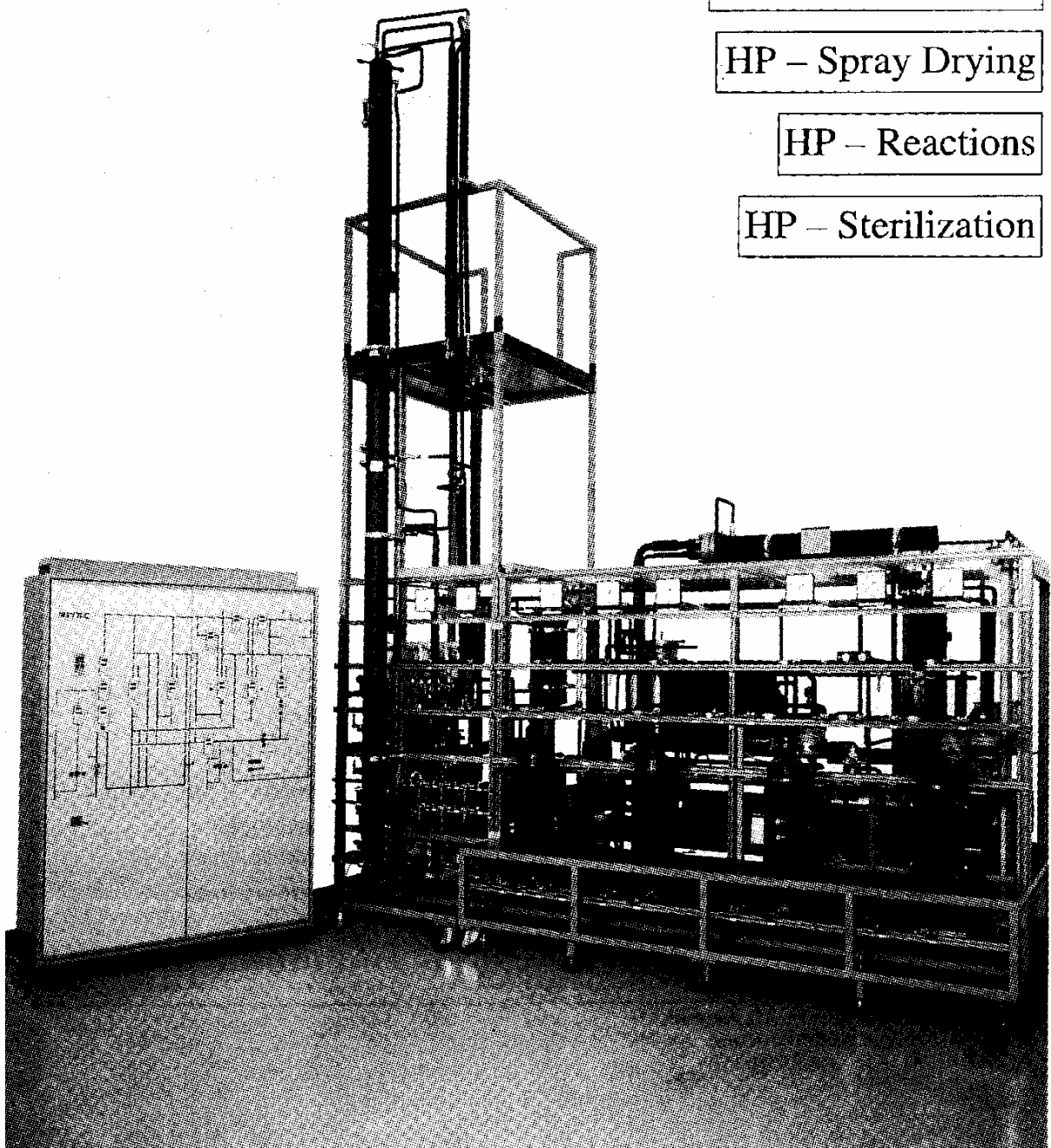
Supercritical Extraction

HP – Micronization

HP – Spray Drying

HP – Reactions

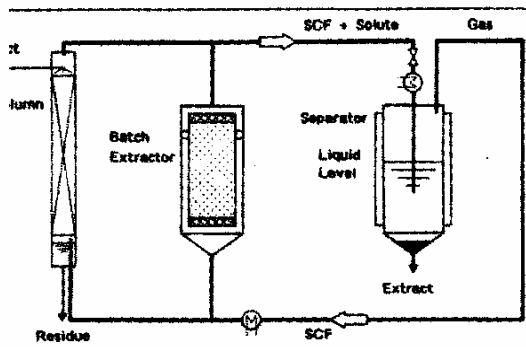
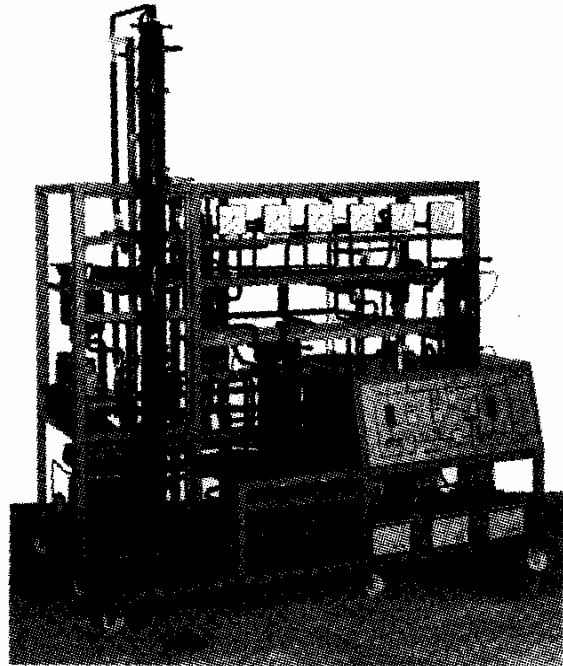
HP – Sterilization



## Supercritical Extraction

### Advantages

- Low temperature process
- High selectivity
- No residues in the extract
- Simple recovery of solvent, e.g. by pressure reduction
- Solvent characteristics adjustable over a wide range (pressure, temperature, modifier)
- Non-toxic solvents (like CO<sub>2</sub>)
- High mass transfer rates based on high diffusion coefficients
- Good penetration into solid matrices due to zero surface tensions
- Low energy process
- Chemically inert solvents



### Standard designs

- Max. operating pressure: 300, 500, 700 bar
- Max. operating temp.: 80, 120, 150, 200 °C
- CO<sub>2</sub> flow: 18, 30, 100 l/h
- Extractor capacity: 1, 2, 4, 6, 10, 20, 50 liter
- Column int. diameter: Ø 38, 50, 65 mm
- Internal length: 2, 3, 4, 5 m

### Features

- Continuous extraction of liquids
- Batch extraction of solids
- Closed CO<sub>2</sub> cycle
- Contaminant free recirculation of supercritical solvent
- High performance separation step
- Precise temperature and pressure controls
- Continuous discharging of column residue

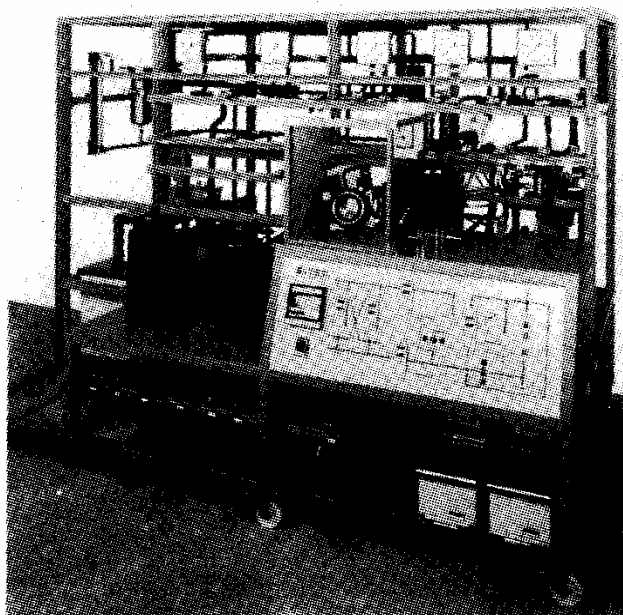
### Options

- Multivessel design
- Fractionated separation
- Modifier system
- Data acquisition system
- Preparation for RETROFIT, for additional extractors, separators etc.
- Continuous recovery of extract

## Supercritical Extraction

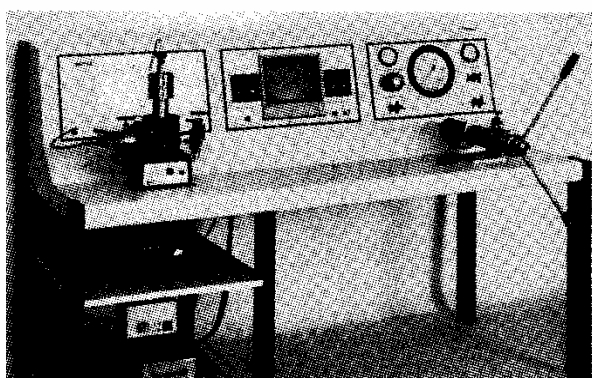
### Applications

- Production and transfer of natural flavours
- Production of natural extracts, e.g. hops, caffeine, spices
- Production of active agents for pharmaceuticals and cosmetics, e.g. from camomile, garlic, valerian
- Degreasing of catalysts
- Degreasing of microchips
- Degreasing of medical implants
- Extraction of monomers from polymers
- Production of essential oils from blossoms, leaves and roots, e.g. from mint, galbanum, orris root
- Regeneration of molecular sieves
- Fractionation of natural oils, e.g. separation of polyunsaturated fatty acids
- Decontamination of soil
- Production of natural colours, e.g. oleoresins, carotene, bixins



*Pilot Unit for the Batch Extraction of Solids*

## Phase Equilibria Apparatus



*Phase Equilibria Apparatus 500 bar/120°C*

### Features

- Stirred phase equilibria cell with counterbalance piston
- Precise pressure and temperature control
- Optical observation of phase boundaries

### Options

- External recirculation of liquid and gas phase
- Larger cell capacities
- Sight glasses up to Ø 28 mm

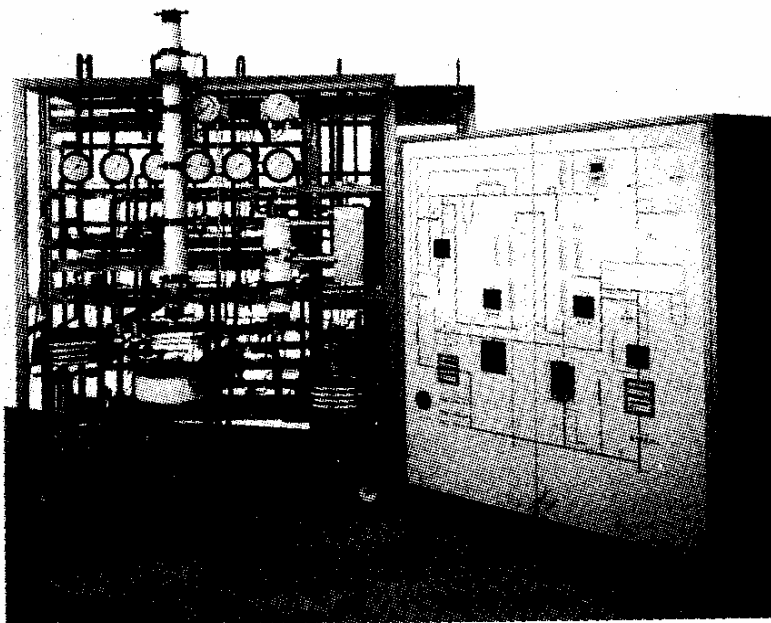
## Supercritical Fluid Reactions

### Advantages

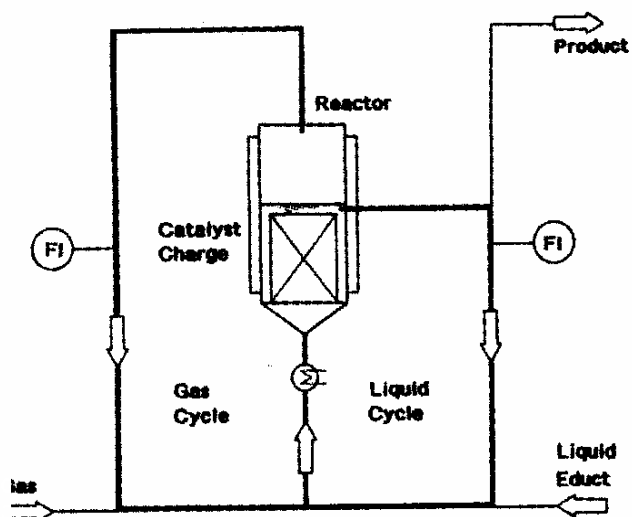
- High selectivity
- Enhanced conversion rates
- Smaller reactors
- Higher catalytic activity
- Homogeneous reactions because of unlimited solubility of reactants

### Investigated Types of High Pressure Reactions

- Polymerizations
- Isomerizations
- Oxidations
- Catalytic reactions
- Enzymatic reactions
- Synthesis reactions
- Hydrolysis



*Pilot Unit for Continuous High Pressure Reactions*



### Features

- External recirculation of liquid and gas
- Measurement of recycled mass flows
- Continuous topping of product
- Automatic compensation of educt losses
- Max. reaction conditions: 300 bar/250 °C

### Options

- Several reactor types such as slurry reactors, recirculation reactors, downflow column reactors
- Higher reaction temperatures and pressures

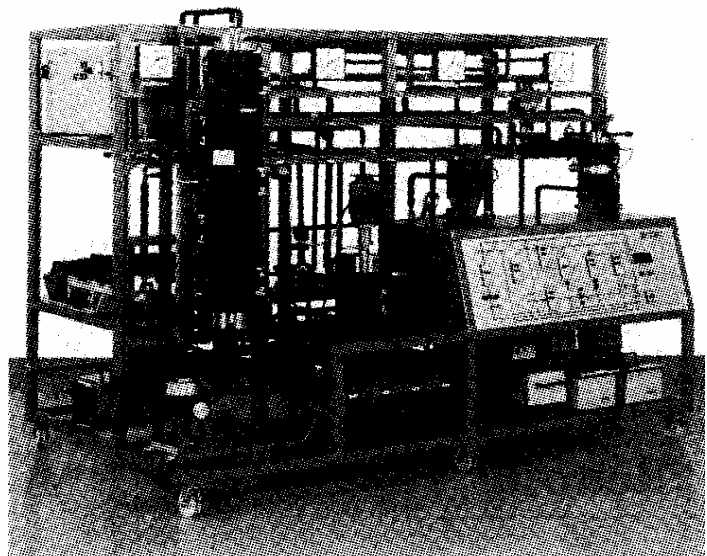
## HP-Micronization and Spray Drying

### Advantages

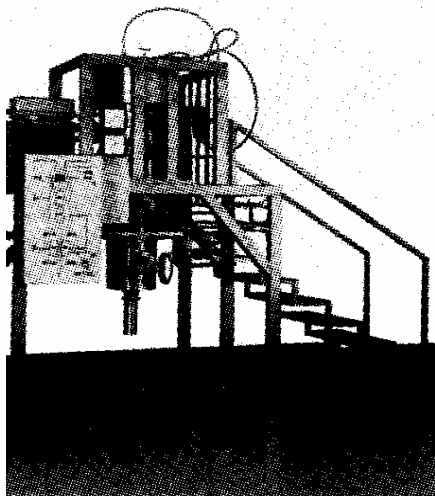
production of very fine powders  
production of very uniform powders  
shape and size of crystals changeable  
wide range by modifying process  
parameters

### Applications

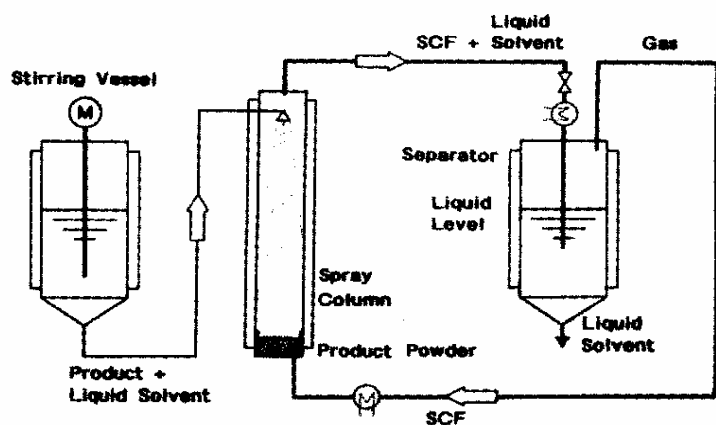
mulation of pharmaceutical products  
recovery of active agents  
production of colour pigments



*Multipurpose Pilot Unit for HP-Micronization and Spray Drying as well as for the Extraction of Solids*



*Enrobing Unit for Spray Drying and Enrobing*



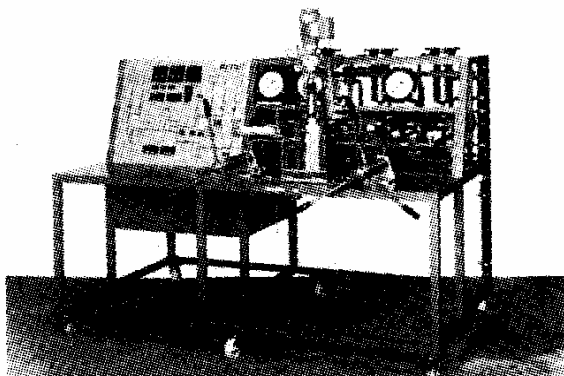
### Standard designs

operating pressure: 300, 500 bar  
operating temp.: 80, 120, 150, 200 °C  
flow: 18, 30, 100 l/h  
in int. diameter: Ø 90, 110, 160, 300 mm  
total length: 1, 2 m

### Options

- Semi-continuous discharging of solid products
- Diamond nozzle set

## Supercritical Water Oxidation (SCWO)



*Pilot Unit for Supercritical Water Oxidation*

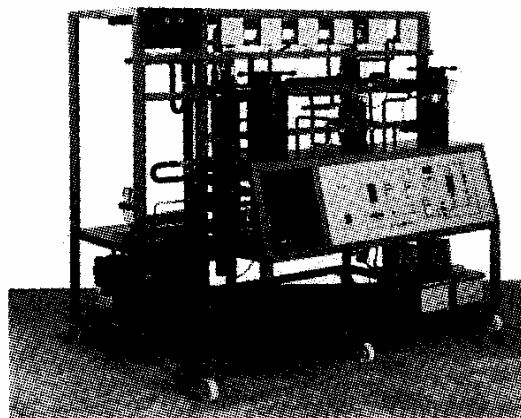
### Features

- Reaction pressure: 1,000 bar
- Reaction temperature: 700 °C
- Stirred autoclave with sight glasses
- Metering of educts without any pulsation

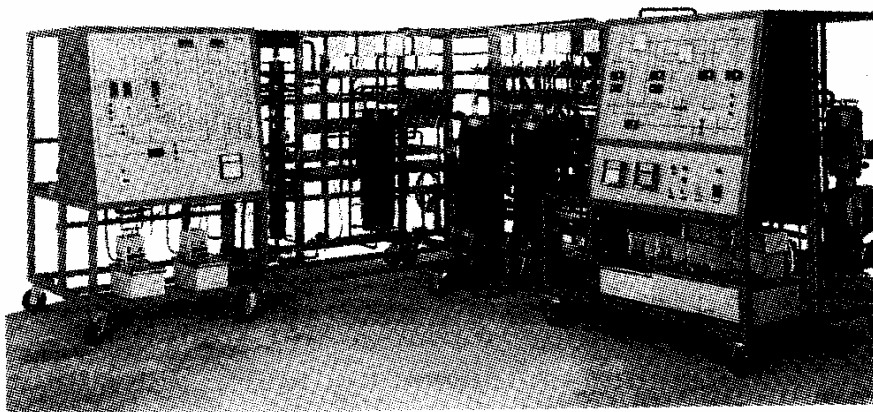
## Retrofit

Technical upgrading and extension of existing High Pressure Pilot Units

- Modifier systems
- Additional extractors
- Additional fluid/fluid extraction systems
- Higher CO<sub>2</sub> mass flows
- Isobaric processing
- Additional fractionation steps



*Prepared for RETROFIT, for the addition of a Fluid / Fluid Extraction System*



### RETROFIT for

- isobaric processing
- continuous fluid saturation with water
- co-solvent treatment



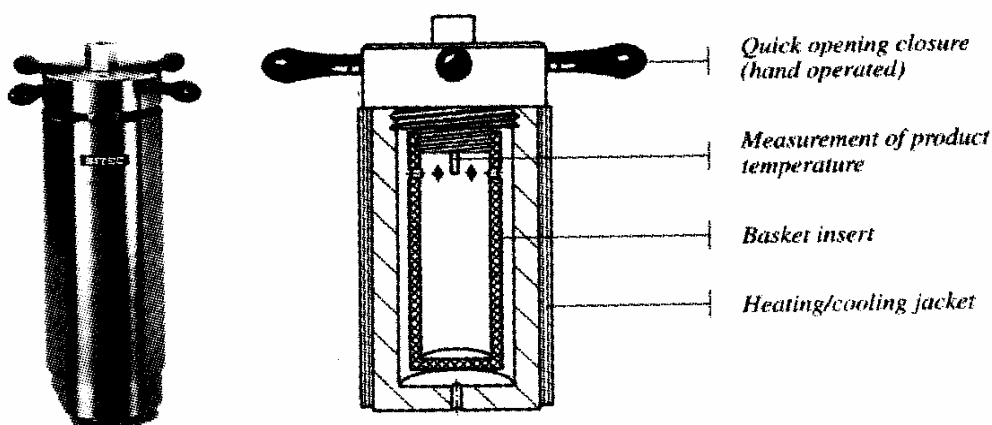
## HP-Sterilization

### Advantages

- No thermal degradation of the product
- No influence on vitamin content of the product
- No change of natural flavours
- No adulteration of food taste
- No influence on product colour

### Applications

- Sterilization of food
- Sterilization of pharmaceutical products
- Inactivation of microorganisms
- Inactivation of enzymes



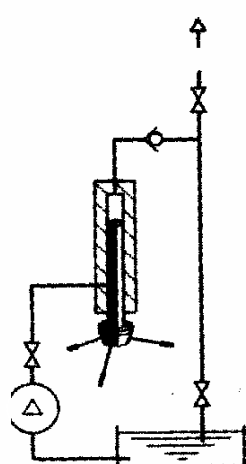
Sterilization Cell with basket insert

### Features

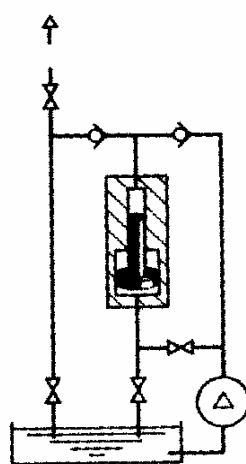
- Precise temperature and pressure measurement
- Digital indication of sterilization pressure and product temperature
- Hand operated closure
- High capacity sterilization cell (50 ml)

### Options

- Multivessel design
- Sterilization cell with window units
- Internal heating/cooling

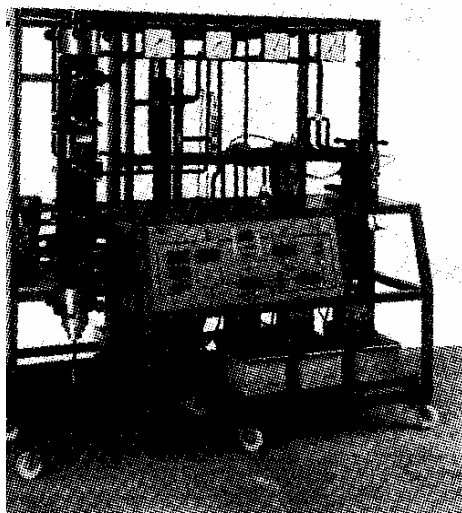


Desk-Top Model for  
HP-Sterilization 7,000 bar



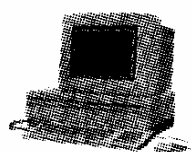
Laboratory Model for  
HP-Sterilization 7,000/10,000 bar

## Further General Options for SITEC Units



- Mass flow meters for CO<sub>2</sub> and liquid products
- Camera systems
- Semi-continuous charging and discharging of solid products
- Explosion-proof design

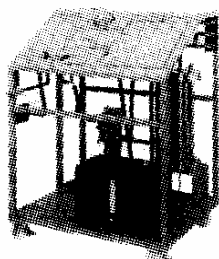
### Data Acquisition System



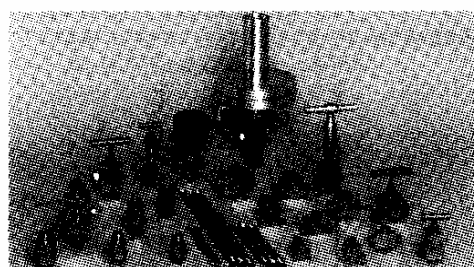
#### Features

- Acquisition of all relevant process data
- Automatic and safe storing on your PC
- Easy interpretation, using your own software
- On-line indication of error messages and alarms

## High Pressure Systems and Components



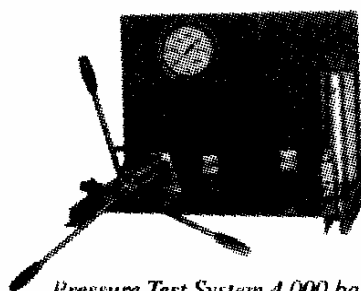
*Pressure Intensifier up to 10,000 bar*



*HP Valves, Fittings, Tubing, Optical Cells, etc.*



*High Pressure Opposed Piston Pump 2,000 bar*



*Pressure Test System 4,000 bar*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Hannay J.B., Hogarth J.*// Proc. R. Soc. London. 1879. V. 29. P. 324
2. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М. "Наука". 1987. 272 С.
3. *Gudrum K.* Dissertation. Ruhr-Universitat Boshum. 1986. 163 P.
4. *Амирханов Х.И., Полихрониди Н.Г., Алибеков Б.Г., Батырова Р.Г.*// Теплоэнергетика. 1971. № 12. С. 59.
5. *Crow J.A., Foley J.P.*// J. High Resolution Chromatography. 1989. V. 12. P. 467.
6. *Новиков И.И., Трелин Ю.С.*// Теплоэнергетика. 1962. № 2. С. 79.
7. *Brushi L., Torzo G.*// Phys. Lett. A. 1983. V. 98. P. 265.
8. *Абдулагатов И.М., Расулов С.М., Абдурахманов И.М.*// ЖФХ. 1991. Т. 65. С. 1306.
9. *Becker H., Grigull U.*// Wärme-und Stoffobertragung. 1978. V. 11. P. 9.
10. *Mayrath J.E., Magee J.W.*// J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 21. P. 499.
11. *Michels A., Botzen A., Schuurman W.*// Physica. 1957. V. 23. P. 95.
12. *Юркин В.Г.*// Успехи химии. 1995. Т. 64. № 3. С. 237.
13. *Бенедек Д.*// Усп. Физ. Наук. 1972. Т. 106. Вып. 3. С. 481.
14. *Хауф В., Григуль У.* Оптические методы в теплопередаче. М. "Мир". 1973. 238 С.
15. *Амирханов Д.Г., Усманов А.Г., Норден П.А.*// ИФЖ. 1974. Т. 27. № 3. С. 476.
16. *Gumerov F.M., Amirkhanov D.G., Usmanov A.G., Le Neindre B.*// Intern. J. Thermophysics. 1991. V. 12. № 1. P. 67.
17. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Усманов А.Г.*// ИФЖ. 1991. Т. 61. № 4. С. 605.
18. *Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М., Кружилин Г.Н., Усманов А.Г.*// Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 6. С. 1366.
19. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Усманов А.Г.*// Сибирск. физ.-техн. журн. 1992. Вып. 5. С. 116.
20. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Усманов А.Г.*// Теплофиз. выс. температур. 1993. Т. 31. № 4. С. 556.
21. *King M.B., Kassim K., Bott T.R.*// Fluid Phase Equilib. 1983. V. 10. P. 249.
22. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л. "Химия". 1982. 592 С.
23. *Johnston K.P.* Supercritical fluid science and technology. Am. Chem. Soc. 1982. 592 С.
24. *Garrabos Y., Le Neindre B., Subra P., Cansell F., Pommier C.*// Ann. Chim. Fr. 1992. V. 17. № 1. P. 55.
25. *Пичугин А.А., Тарасов В.В.*// Успехи химии. 1991. Т. 60. № 11. С. 2412.

26. *Cansell F., Petiter J.-P.* Fluides supercritiques et materiaux. France. LIMHP CNRS. 1995. 327 P.
27. *Гумерова Г.И.*// Вестник Казанского государственного технологического университета. 1998. № 1. С. 129.
28. *Кричевский И.Р.* Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов. М. "Химия". 1975. 120 С.
29. *Bartle K.D., Clifford A.A., Jafar S.A., Shilstone G.F.*// J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. № 4. P. 713.
30. *Gitterman M., Procaccia I.*// J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 5. P. 2648.
31. *Чеканская Ю.В., Иомтев М.В., Мушкина Е.В.*// ЖФХ. 1964. Т. 38. С. 1173.
32. *Жузе Т.П.* Сжатые газы как растворители. М. "Наука". 1974. 111 С.
33. *Liau I.S., McHugh M.A.*// Supercritical Fluid Technology. Amsterdam. 1985. P. 415.
34. *Bereus A.R., Huvar G.S.*// Supercritical fluid science and technology. Am. Chem. Soc. 1989. Ch.14. P. 207.
35. *Mc Hugh M.A., Krukoni V.J.* Supercritical fluid extraction. Principles and practice. 2<sup>nd</sup> ed. Butterworth-Heinemann. 1989. Chap. 5.
36. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б.* Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л. "Химия". 1982. 240 С.
37. *Темперли Г., Роулинсон Дж., Раишбрук Дж.* Физика простых жидкостей. М. "Мир". 1971. 308 С.
38. *McMillan W.G., Mayer J.E.*// J.Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
39. *Kirkwood J.G., Buff F.P.*// Ibid. 1951. V. 19. № 6. P. 774.
40. *Hill T.L.*// J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 18. P. 4885.
41. *Levelt Sengers J.M.H.*// J. Supercrit. Fluids. 1991. № 4. P. 215.
42. *Harvey A.H.*// J.Phys. Chem. 1991. V. 94. P. 8403
43. *Stanley H.E.* Introduction to phase transitions and critical phenomena. 1971. Clarendon Press. Oxford. 419 P.
44. *Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Azevedo G.T.* Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 2<sup>nd</sup> ed. Prentice Hall. Inc.: Engelwood Cliffs. NJ. 1986.
45. *Hildebrand J.H., Scott R.L.* The Solubility of Nonelectrolytes. 3<sup>rd</sup> ed. NY. Reinhold Publ. Corp. 1950. 488 P.
46. *Giddings J.C.*// Science. 1968. V 162. P. 67.
47. *McHugh M.A., Krikonis V.J.* Supercritical fluids// Encyclopedia of polymer science and engineering. № 4. 1989. V. 16. P. 368.
48. *Fedors R.F.*// Polym. Eng. Sci. 1974. V. 14. P. 472.
49. *Barton A.F.M.* CRS Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters. 2<sup>nd</sup> ed.: CRS Press: Boca Raton. FL. 1991.
50. *Guigard S.E., Stiver W.H.*// Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 3786.
51. *Ма ИИ.* Современная теория критических явлений. М. "Мир". 1980. 295 С.
52. *Van Wasen., Schneider G.M.*// J. Phys. Ghem. 1980. V. 84. P. 229.
53. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М. "Наука". 1982. 382 С.
54. *Чеканская Ю.В., Чаитов М.В., Мушкина Е.В.*// ЖФХ. 1962. Т. 36. С. 1177.

55. Кричевский И.Р.// ЖФХ. 1967. Т. 41. С. 1332.
56. Кричевский И.Р., Хусаинова Ш.Р., Макаревич Л.А.// Доклады АН СССР. 1972. Т. 206. С. 888.
57. Розен А.М. ЖЭТФ. 1969. Т. 29. С. 494.
58. Charnley A., Cook D., Ewald A.H., Rowlinson J.S. Equilibrium of phases in solution.-Collegue sur les changements de phase (Ste' de chimie physique). Paris. 1952.
59. Ewald A.H., Jepson W.B., Rowlinson J.S.// Discuss. Faraday Soc. 1953. V. 15. P. 238.
60. Lehman H., Ruschitzky E.// Chem. Techn. 1966. V. 18. P. 5.
61. Bartle K.D., Clifford A.A., Shilstone G.F.// J. Supercrit. Fluids. 1992. № 5. P. 220.
62. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х ч. Ч. 1. М. "Мир". 1989. 304 С.
63. Soave G.S.// Chem. Eng. Science. 1972. V. 27. P. 1197.
64. Bartle K.D., Clifford A.A., Shilstone G.F.// J. Supercrit. Fluids. 1989. № 2. P. 30.
65. Сабирзянов А.Н., Мингалеев Н.З., Гумеров Ф.М.// Вестник Казанского технологического университета. 1998. № 2. С. 78.
66. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Аляев В.А., Усманов А.Г.// Вестник Казанского технологического университета. 1998. № 1. С. 48.
67. Sabirzianov A.N., Akhounov A.R., Goumerov F.M. Solubility of components of crude glycerine in supercritical carbon dioxide. Proceedings of 15<sup>th</sup> European Conference on Thermophysical Properties. Wurzburg. Germany. Sept. 5-9. 1999.
68. Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М., Марту Ф., Ле Нейндр Б.// Тез.докл. XII Международной Конференции молодых ученых по химии и химической технологии. Москва. 1998. С. 89.
69. Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М.// Вестник Казанского технологического университета. 1999. № 1-2. С. 50.
70. McHugh M.A., Paulaitis M.E.// J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. P. 326.
71. Krukoni V.J., Kurnik R.T.//J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. P. 247.
72. Kurnik R.T., Reid R.C.// Fluid Phase Equilib. 1982. V. 8. P. 93.
73. Dobbs J.M., Wong J.M., Johnston K.P.// J. Chem. Eng. Data. 1986. V. 31. P. 303.
74. Dobbs J.M., Wong J.M., Laheire R.J., Johnston K.P.// Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. P. 56.
75. Fulton J.L., Blitz J.P., Tingey J.M., Smith R.D.// J. Phys. Chem. 1989 V. 93. P. 4198.
76. Lemert R.M., Fuller R.A., Johnston K.R.// J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6021.
77. Kim S., Johnston K.P.// AIChE J. 1987. V. 33. P. 1603.
78. Brennecke J.F., Eckert C.A.// In Symposium Series 406. American Chemical Society. Washington. DC. 1989. P. 14.
79. Lemert R.M., Johnston K.P.// Ind. Chem. Res 1991. V. 30. № 6. P. 1222.
80. Aksnes G., Albriksen P.// Acta Chem. Scand. 1968.V. 22. P. 1866.
81. Markl H.// Mikrochim. Acta. 1981. P. 107.
82. Munson C. J., King C.J.// Ind. Eng. Chem. Proces Des. Dev. 1984. V. 23. P. 109.
83. Roddy J. W., Coleman C.E.// Ind. Eng. Chem. Fundam. 1983. V. 22. P. 51.
84. Wardell J.M., King C.J.// J. Chem. Eng. Data. 1978. V. 23. P. 144.
85. Mathias P.M., Copeman T.W.// Fluid Phase Equilib. 1983. V. 13. P. 91.

86. *Heidemann R.A., Prausnitz J.M.*// Proc. Nath. Acad. Sci. 1976. V. 73. P. 1773.
87. *Hu Y., Azevedo E., Luedecke D., Prausnitz J.M.*// Fluid Phase Equilib. 1984. V. 17. P. 303.
88. *Walsh J.M., Ikonomou G.D., Donohue M.D.*// Fluid Phase Equilib. 1987. V.33. P.295.
89. *Peng D.Y., Robinson D.B.*// Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. V. 15. P. 867.
90. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. М. Серия "Теоретическая физика". 1976. Т. 5. 584 С.
91. *Munoz F., Li T.W., Chimowits E.H.*// AIChE J. 1995. V. 41. № 2. P. 389.
92. *Williams D.F.*// Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. № 11. P. 1769.
93. *Liphard K.G., Schneider G.M.*// J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. P. 805.
94. *Moradinia J., Teja A.S.*// J. Supercrit. Fluids. Am. Chem. Soc. 1987. Ch.11. P.130.
95. *Rowlinson J.S., Richardson M.J.*// Adv. Chem. Phys. 1959. V. 2. P. 85.
96. *Pitzer k.S., Curl R.F.*// J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2369.
97. *Chueh P.L., Prausnitz J.M.*// Ind. Eng. Chem. Fundam. 1967. V. 6. P. 492.
98. *Tsonopoulos C.*// Am. Chem. Soc. 1979. P. 143.
99. *Chueh P.L., Prausnitz J.M.*// AIChE J. 1967. V. 13. P. 1099.
100. *Hiza M.J., Duncan A.G.*// AIChE J. 1970. V. 16. P.733.
101. *Robinson R.L., Hiza M.J.*// Adv. Cryog. Eng. 1975. V. 20. P. 218.
102. *Fender B.E.F., Halsey G.D.*// J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1881.
103. *Kaul B.K., Prausnitz J.M.*// AIChE J. 1978. V. 24. P. 223.
104. *D'Avila S.G., Kaul B.K., Prausnitz J.M.*// J. Chem. Eng. Data. 1976. V. 21. P. 488.
105. *Bradley H., King A.D.*// J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 1189.
106. *King A.D.*// J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 4083.
107. *Bradley H., King A.D.*// J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 2851.
108. *Najour G.C., King A.D.*// J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 2851.
109. *King A.D., Robertson W.W.*// J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1453.
110. *Prausnitz J.M., Chueh P.L.*// Prentice-Hall. Englewood-Clijts. № 1. 1968.
111. *Coan C.R., King A.D.*// J. Chromatogr. 1969. V. 44. P. 429.
112. *Абдулагатов И.М., Абдулкадырова Х.С., Дадашев М.Н.* Теплофиз. выс. температур. 1993. Т. 31. № 5. С. 830.
113. *Абдулагатов И.М., Абдулкадырова Х.С., Дадашев М.Н.*// Теплофиз. выс. температур. 1994. Т. 32. № 2. С. 299.
114. *Усманов А.Г.*// В сб. АН СССР "Теплопередача и тепловое моделирование". 1959. С. 298.
115. *Усманов А.Г., Большов В.П.*// В сб. АН СССР "Теплопередача и тепловое моделирование". 1959. С. 313.
116. *Усманов А.Г., Бережной А.Н.*// ЖФХ. 1963. Т. 37. С. 179.
117. *Нафиков Э.М., Усманов А.Г.*// Труды Каз. хим. Технол. ин.-та. 1964. Вып. XXXII. С. 17.
118. *Мухамедзянов Г.Х., Усманов А.Г.*// Инженерно-физический журнал. 1967. Т. 13. С. 177.
119. *Sabirzianov A.N., Goumerov F.M.* Generalization of solubility of organic pollutions of waste water in supercritical carbon dioxide. Proceedings of 15<sup>th</sup> European Conference on Thermophysical Properties. Wurzburg. Germany. Sept. 5-9. 1999.

120. *Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М.*// Теоретические основы химической технологии. 2000. В печати.
121. *Алтунин В.В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. М. "Изд-во стандартов". 1975. 546 С.
122. *Thomes R.H.P., Harrison R.H.*// J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. № 1. P. 1.
123. *Sabirzanov A.N., Maxoudov R.N., Goumerov F.M.* Extraction of organic substances from diluted aqueous solutions by supercritical carbon dioxide. Proceedings of 2<sup>nd</sup> European Congress of Chemical Engineering. Montpellier. France. Oct. 5-7. 1999.
124. *Sabirzianov A.N., Marteau Ph., Goumerov F.M., Le Neindre B.* Solubility of ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol and tetraethylene glycol in supercritical fluids. Proceedings of International Symposium of Extraction Processes in XXI Century. Moscow. Russia. Dec. 12-18. 1999.
125. *King M.B., Mubarak A., Kim J.D., Bott T.R.*// J. Supercrit. Fluids. 1992. <sup>1</sup> 5. P. 296.
126. *Koga Y., Iwai Y., Hata Y., Vamamoto M., Arai Y.*// Fluid Phase Equilib. 1996. № 125. P. 115.
127. *Foster N.R., Yun S.L.J., Ting S.S.T.*// J. Supercrit. Fluids. 1991. № 4. P.127.
128. *Van Leer R.A., Paulaitis M.E.*// J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. P. 257.
129. *Tan C.S., Yarn S.J., Hsu J.H.*// J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. P. 23.
130. *Weng W.L., Lee M.J.*// Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P. 2769.
131. *Kaminishi G.I., Takano S., Yokoyama C., Takahashi S.*// Fluid Phase Equilib. 1989. V. 52. P. 365.
132. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х ч. Ч. 2. М. "Мир". 1989. 360 С.
133. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Габитов Ф.Р., Тарзиманов А.А., Усманов Р.А.* Экспериментальная установка для исследования растворимости органических жидкостей в сжатых газах. Деп. ВИНТИ. № 405-B96 от 6.02.96.  
*Tarzimanov A.A., Shagiahmetov R.A., Sabirzianov A. N., Gabitov F.R., Goumerov F.M.* Solubility of supercritical and subcritical carbon dioxide in the water. Proceedings of 13<sup>th</sup> International Conference on the Properties of Water and Steam. Toronto. Canada. Sept. 12-16. 1999.
134. *F.M.*
135. *Kestin I., Sengers J.V.*// J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. P.305.
136. Patent DE. 3424614 C 2. 1984.
137. *Hicks C.P., Young C.I.*// Chem. Rev. 1975. V. 75. P. 119.
138. *Schneider G.M.*, Chemical Thermodynamics. Vol. 2. Chap.3. Specialist Periodical Reports. Chem. Soc. London. 1978.
139. *Dohrn R., Brunner G.*// Fluid Phase Equilib. 1995. V. 106. P. 213.
140. *Huron M.J.*// Chem. Eng Sci. 1976. V. 31. P. 837.
141. *Peng D.Y., Robinson D.B.*// AIChE J. 1977. V. 23. № 2. P. 137.
142. *Reid R.C., Beeble B.L.*// AIChE J. 1977. V.23. № 5 P. 726.
143. *Van Ness H.C., Abbott M.M.*// AIChE J. 1979. V. 25. № 4. P. 645.
144. *Heidemann R.A., Khalil A.M.*// AIChE J. 1980. V. 26. № 5. P. 769.
145. *Циклис Д.С.* Техника физико- химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М. "Химия". 1976. 432 С.

146. Шагуахметов Р.А. Исследование вязкости, плотности масел и влияния растворенного газа на величину вязкости при давлениях до 100-200 МПа. Дисс. на соиск. Уч. ст. Канд. техн. наук. 1981. Казанский хим.-технол. ин-т. Казань. 167 С.
147. Marteau Ph., Tobaly P., Ruffier-Meray V., Barreau A.// Fluid Phase Equilib. 1996. V. 119. P. 213.
148. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М. "Мир". 1982. 328 С.
149. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа. М. "Высш. Шк.". 1989. 384 С.
150. Jinno K., Saito M.// Analytical Sciences. 1991. V.7. P. 361.
151. Unger K.K., Roumeliotis P.// J. Chromatogr. 1987. V. 403. P. 63.
152. Stahl E., Shilz W., Fresenius Z.// Anal. Chem. 1976. V. 280. P. 99.
153. Wright B.R., Frue S.R., McMinn D.G., Smith R.D.// Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 640.
154. Saito M., Hondo T., Yamauchi Y., Kuwajima M., Tanigawa E., Senda M. Proceedings of 11<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Chromatography. Gifu. Japan. 1986.
155. Saito M., Sugiyama K., Hondo T., Senda M., Tohei S. Abstracts of papers. International HPLC Symposium. Kyoto. Japan. 1985. P. 84.
156. Sugiyama K., Saito K., Hondo T., Senda M.// J. Chromatogr. 1985. V. 332. P. 107.
157. Sugiyama K., Saito M., Wada A., Senda M., Tohei S.// Pittsburgh Conference Abstracts. 1986. № 541.
158. Imahashi T., Yamauchi Y., Saito M.// Bunseki Kagaki. 1989. V. 38. P. 79.
159. Hondo T., Saito M., Senda M.// Bunseki Kagaki. 1986. V. 35. P. 316.
160. Saito M., Hondo T.// Yukagaki. 1986. V. 35. P. 273.
161. Ильин А.П., Ахунов А.Р., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Аляев В.А., Гумеров Ф.М.// Вестник Казанского технологического университета. 1999. № 1-2. С. 74.
162. Абдулагатов И.М., Абдулкадырова Х.С., Дадашев М.Н.// Теплофиз. выс. температур. 1994. Т. 32. С. 299.
163. Smith R.L.Jr., Kanno M., Inomata H., Arai K. Energy analysis of supercritical fluid carbon dioxide extraction and cleaning processes// P. 175.
164. Kotas T.J. The Energy Method of Thermal Plant Analysis. Butterworths. London. 1985.
165. Ильин А.П., Ахунов А.Р., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Аляев В.А., Гумеров Ф.М.// Вестник Казанского технологического университета. 1999. №1-2. С. 84.
166. King M.B., Mubarak A., Kim J.D., Bott T.R.// J. Supercrit. Fluids. 1992. № 5. P. 296.
167. Marentis R.T., Vance S.W.// Amer. Chem. Soc. 1989. P. 525.
168. Marentis R.T.// ACS Symposium Series. № 366. Amer. Chem. Soc. 1988. P. 138.
169. Koerner J.P.// The Amer. Soc. Of Mach. Eng. <sup>1</sup> 4. 1988. V. 148. P. 89.
170. Bhaskar C.K.O., Yener M.S., Tuan D.Q., Hsu J., Rizvi S.S.H.// JAOCS. 1996. V.73. № 2. P. 233.
171. US. Patent. US. 4.061.566.
172. McClellan A.K., Bauman E.G., McHugh M.A.// Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam - Printed in the Netherlands. 1985. P. 161.



173. *Flory P.J.*// Cornell University Press. Ithaca. N.Y. 1971. Chap XII.
174. *Huggins M.*// J. Phys. Chem. 1942. V. 46. P. 151.
175. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М. "Мир". 1982. 368 С.
176. *Kiran E., Xiong Y., Zhurang W.*// J. Supercrit. Fluids. 1993. № 6. P. 193.
177. *Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A.*// J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3507.
178. *Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A.*// J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3515.
179. *Simha R., Somcynsky T.*// Macromolecules. 1969. V. 2. P. 341.
180. *Somcynsky T., Simha R.*// J. Appl. Phys. 1971. V 42. P. 4545.
181. *Dee G.T, Walsh D.J.*// Macromolecules. 1988. V. 21. P. 811.
182. *Dee G.T, Walsh D.J.*// Macromolecules. 1988. V. 21. P. 815.
183. *Kleintjens A.L., Koningsveld R.*// Coll. Polym. Sci. 1980. V. 258. P. 711.
184. *Kleintjens A.L.*// Fluid Phase Equilib. 1983. № 10. P. 183.
185. *Sanchez I.C., Lacombe R.H.*// Nature. 1974. V. 252. P.381.
186. *Sanchez I.C., Lacombe R.H.*// J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 2352.
187. *Lacombe R.H., Sanchez I.C.*// J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 2568.
188. *Wedgeworth J.B., Glover C.J.*// Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2268.
189. *Kilpatrick P.K., Chang S.*// Fluid Phase Equilib. 1986. V. 30. P. 49.
190. *Kiszka M.B., Meilchen M.A., McHugh M.A.*// J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. P. 583.
191. *Sanchez I.C.*// Academic Press. N.Y. 1978. Chap. III.
192. *Hasch B.M., Meilchen M.A., Lee S., McHung M.A.*// J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1992. V. 30. P. 1365.
193. *Hasch B.M., Meilchen M.A., Lee S., McHung M.A.*// J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1993. V. 31. P. 429.
194. *West B.L., Bush D., Brantley N. H., Vincent M.F., Kazarian S.G., Eckert C.A.*// Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 3305.
195. *Panayiotou C., Sanchez I.C.*// Macromolecules. 1991. V. 24. P. 6231.
196. *Krukoni V.J.* Processing of polymers with supercritical fluids// Polymer News. 1985. V. 11. P. 7.
197. *Haqiwarra M., Mitsui H., Machi S., Kaqiya T.J.*// Polym. Sfi: Part A-1. 1968. V. 6. P. 603.
198. US. Patent. US. 3.294.772.
199. Sumitomo French Patent 1.524.533.
200. US. Patent. US. 3.522.228.
201. *Sertage W.GJr., Daois P., Schenck H.U., Denzinger W., Hartman H.* Canadian Patent 1.274.942.
202. EPA 0301532A.
203. *Hartmann H., Denzinger W.* Canadian Patent 1.262.995.
204. *Terry R.E., Zaid A., Angelos C., Whitman D.Z.*// Energy Proq. 1988. № 8. C. 48.
205. *Sanat S.K., Suter U.W., Reid R.C.*// Fshuid Phaqe Equilib. 1986. V. 29. P. 373.
206. EPA .88112198.2.
207. US. Patent. US. 4.748.220.
208. US. Patent. US. 5.328.972.
209. *Kendall J.Z., Dc Simone J.M.*// The 4<sup>th</sup> international Symposiuv on Supercritical Fluids. May 11-14. Sendai. Japan. 1997. P. 771.

210. *De Simone J.M., Guan Z., Elsbern C.S.*// Science. 1992. V. 257. P. 945.
211. *Guan Z., Elsbernd C.S., DeSimone J.M.*// Polym.Prepr.(Am.Chem.Sjc., Div. Polym.Chem.). 1992. V. 34. P. 329.
212. *Kapellen K.K., Mistele C.D., De Simone J.M.*// Macromolecules. 1996. V. 29. P. 495.
213. *Clark M.R., De Simone J.M.*// Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3002.
214. *Romack T.J., Mauru E.E., De Simone J.M.*// Macromolecules. 1995. V. 28. P. 912.
215. *Romack T.J., De Simone J.M., Treat T.A.*// Macromolecules. 1995. V. 28. P. 8429.
216. *Romack T.J., De Simone J.m.*// Polym. Mater. Sci. End. 1996. V. 47. P. 428.
217. *Van Bramer D.J., Shiflett M.B., Yokozeki A.* US. Patent. US. 5.345.013.
218. *Kumar S.K., Suter U.W.*// Polym. Preprint. 1987. V. 28. P. 286.
219. US. Patent. US. 5.382.623.
220. US. Patent. US. 5.506.317.
221. *Romack T.J., Kipp B.E., De Simone J.M.*// Macromolecules. 1995. V. 28. P. 8432.
222. *Kipp B.E., Romack T.J., De Simone J.M.*// Polym. Mater. Sci. End. 1996. V. 74. P. 264.
223. *Шифрина В.С., Самосатский Н.Н.* Полиэтилен. Л. "Госхимиздат". 1961. 176 С.
224. *Lambert S.M., Paulaitis M.E.*// J. Supercrit. Fluids. 1991. V. 4. № 1. P. 15.
225. US. Patent. US. 3.966.981.
226. *Трущелёв Г.И., Плаксунов Т.К.* Способ удаления растворителя из раствора полиэтилена// Авторское свидетельство СССР. 1977. № 687817.
227. US. Patent. US. 4.306.058.
228. Germ. Patent. DE. 333.23.040.
229. Jap. Patent. JP 1.89.595.
230. US. Patent. US. 4.695.621.
231. US. Patent. US. 4.703.105.
232. US. Patent. US. 4.695.621.
233. *McClellan A.K., Bauman E.G., McHugh M.A.*// Supercritical Fluid Technology. Amsterdam. 1985. P. 161.
234. Fr.Patent. FR. 87-02.114.
235. US. Patent. US. 4.703.105.
236. *Scholsky K.M., O'Connor K.M., Weiss C.S.*// J. Of Applied polymer science. 1987. V. 33. P. 2925.
237. US. Patent. US. 4.842.743.
238. Eur. Patent. EP. 0.300.153.
239. US. Patent. US. 4.902.780.
240. World Patent. WO. 91-09.826.
241. Jap. Patent. JP. 3.37.30.06.
242. Br. Patent. GB. 2.242.434.
243. Jap. Patent. JP. 3.14.65.29.
244. Fr. Patent. FR. 2.699.544.
245. Jap. Patent. JP. 6.22.00.14.
246. World Patent. WO. 93-12.161.
247. Jap. Patent. JP. 6.27.93.19.
248. US Patent. US 5.229.486.

249. *Champault C., Cordinet C., Herbreteau B. Zafosse M., Dreux M.*// Proceedings of the 5<sup>th</sup> Meeting on Supercritical fluids. Materials and Natural products processing. March 23-25. Nice. France. 1998. P. 217.
250. US. Patent. US. 5.194.582.
251. *Perre C., Lumia G., Carles M.*// Proceeding of the 5<sup>th</sup> Meeting on Supercritical fluids Materials and Natural product processing. March 23-25. Nice. France. 1998. P. 149.
252. *Вольфсон С.И., Гарифуллин Ф.А., Шульман З.П.*// Препринт № 21. АН БССР. Ин-т тепло- и массообмена им. А.А. Ёёёёââ. 1986. 50 Ё.
253. *Гуль В.Е.* Структура и прочность полимеров. Ё. "Ёёёёÿ". 1978. 328 Ё.
254. *Бертенев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М. "Химия". 1979. 288 С.
255. *Шифрина В.С., Самосатский Н.Н.* Полиэтилен. Л. "Госхимиздат". 1961. 176 С.
256. Eur. Patent. EP. 0.234.932 B1.
257. *Watkins J.J., Krukoni V.J., Condo P.D., Pradhan D.Jr.*// J. Supercrit. Fluids. 1991. V. 4. № 1. P. 24.
258. *Dimitrov K., Boyadzhiev Z., Subra P., Tufeu R., Cansell F.*// 4<sup>th</sup> meeting on supercritical fluids/ INSA. Villeurbanne. France. 1997. P. 169.
259. *Cansell F., Botella Ph., Garrabos Y., Six J.Z., Gnanon Y., Tufeu R.*// 4<sup>th</sup> meeting on supercritical fluids/ INSA. Villeurbanne. France. 1997. P. 75.
260. *Meilchen M.A., Kulikowski K.J., McHugh M.A.*// Polymer Preprint. Am. Chem. Soc. 1990. V. 31. 1. P. 671.
261. *Daneshvar M., Gulari E.*// Supercritical fluid science and technology. Am. Chem. Soc. 1989. Ch. 6. P. 72
262. US. Patent. US. 5.264.536.
263. *Platt J.A., McHugh M.A.*// J. Supercrit. Fluids. 1996. V. 9. № 1. P. 61.
264. *Senger-Elsbernd C., De Simone J.M., Hellstern A.M., Smith S.D., Gallagher P.M., Krukoni V.J., McGrath J.E.*// Polymer preprintes. Am.Chem.Soc. 1990. V. 31. № 1. P. 673.
265. *Dixon D.J., Johnston K.P., Bodmeier R.A.*// AIChE Journal. V. 39 (1193). P. 127.
266. *Hannay J.B., Hogarth J.*// Proc.Royal.Soc. (London) 1880. V. 30. P. 178.
267. *Armellini F.J., Jefferson W. Tester, Hong G.T.*// J. Supercrit. Fluids. 1994. V. 7. № 3. P. 147.
268. *Reverchon E., Donsi G., Gorgoglione D.*// J. Supercrit. Fluids. 1993. V. 6. № 4. P. 241.
269. *Ohgani K., Kobayashi H., Katayama T., Hirokawa N.*// J. Supercrit. Fluids. 1990. V. 3. № 3. P. 103.
270. *Mohamed R.S., Halverson D.S., Debenedetti P.G., Prudhomme R.K.*// Supercritical fluid science and technology. Ch. 23. 1989. P. 355.
271. *Smith R.D., Udseth H.D.*// Supercritical fluid technology. Amsterdam. 1985. P. 191.
272. *Courtecuisse V.G., Bocquent J.F., Chhor K., Pommier C.*// J. Supercrit. Fluids. 1996. V. 9. № 4. P. 222.
273. *Tom J.W., Debenedetti P.G.*// J. Supercrit. Fluids. 1994. V. 7. № 1. P. 9.
274. *Debenedetti P.G., Tom J.W., Kwauk X., Yeo S.D.*// Fluid Phase Equilib. 1993. V. 82. P. 311.

275. *Petersen R.C., Matson D.W., Smith R.D.*// Polymer engineering and science. 1987. V. 27. № 22. P. 1692.
276. *Bocquet J.F.*// Fluides supercritiques et materiaux. 1995. P. 190.
277. *Matson D.W., Petersen R.C., Smith R.D.*// J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 1919.
278. *Perrut M.*// Fluides supercritiques et materiaux. 1995. P. 142.
279. *Matson D.W., Petersen R.C., Smith R.D.*// Mater. Zett. 1986. V. 4. P.429.
280. *Chang C.J., Randolph A.D.*// AIChE J. 1989. V. 35. P. 1876.
281. *Reverchon E., Pallado P.*// J. Supercrit. Fluids. 1996. V. 9. № 4. P. 311.
282. US. Patent. US. 5.412.027.
283. *Berrens A.R., Huvard G.S., Korsmeyer R.W., Kunig F.W.*// J. of Applied Polym.Sci. 1992. V. 46. P. 231.
284. US. Patent. US. 4.598.006.
285. Hercules. Brevet US. 4.678.684.
286. Hercules. Brevet US. 4.598.006.
287. Hercules. Brevet US. 4.678.684.
288. Jap. Patent. JP. 3.177.407.
289. US. Patent. US. 5.340.614.
290. World Patent. WO. 94-18.264.
291. Weyerhaenser. Brevet US. 5.169.687.
292. *Gastinger M., Van Oost H., Fymard P., Masson D.*// Fluides supercritiques et materiaux. 1995. P. 301.
293. *Knittel D., Saus W., Schollmeyer E.*// Chem.Ing.Tec. 1994. V. 66. № 5. P. 683.
294. *Knittel D., Gebert B., Saus W., Buschmann H.J., Scholl-Meyer E.*// Textile Res.J. 1994. V. 64. № 7. P. 371.
295. *Krukonis V.J.* Proceeding of the 1 st Symposium on Supercritical fluids. Nice. Oct. 17-19. 1989. Ed.M.Perrut. INPZ. Nanci. P. 542.
296. *Wagner R.A., Krukonis V.J., Coffey M.P.* Mat.Res.Soc.Symp. 1988. P. 121.
297. Battelle Memorial Inst., Brevet US. 5.28.723.
298. Battelle Memorial Inst., Brevet US. 4.734.277.
299. Battelle Memorial Inst., Brevet US. 4.734.451.
300. Battelle Memorial Inst., Brevet US. 4.582.731.
301. US. Patent. US. 5.508.060.
302. US. Patent. US. 4.552.786.
303. *Galladgher-Wetmore P.* Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Symp. On Supercrit. Fluids. Strasbourg. Oct. 17-19. 1994. tome 3. P. 253.
304. *Bork M.*// Proceeding of the 5<sup>th</sup> Meeting and Natural Products Processing. March 23-25. 1998. Nice. P. 387.
305. *Яковлев Ф.Д.* Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л. "Химия". 1981. 352 С.
306. *Охрименко Л.С., Верхованцев В.В.* Химия и технология пленкообразующих веществ. Л. "Химия". 1978. 392 С.
307. *Ламбурн Р.* Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. Л. "Химия". 1991. 512 С.
308. *Mandel F.S.*// The 4<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical fluids. May 11-14.

- Sendai. Japan. 1997. P. 493.
309. US. Patent. US. 1.522.352.
  310. US. Patent. US. 4.061.566.
  311. Regeneration of organic-laden adsorbent// Supercritical fluids processing: Emerging opportunities. Emerging technologies № 15. New Jersey. 1985. P. 106.
  312. *Wright B.W., Wright Ch.W., Gale R.W., Smith R.D.*// Anal. Chem. 1987. V. 59. № 1. P. 38.
  313. *Fillippi R.P., Robey R.J.* Supercritical fluid regeneration of adsorbents. EPA-600/54-83-038. Washington: EPA. 1983.
  314. *Mc Nally Many E.P., Wheeler J.R.*// J. Chromotogr. 1988. V. 44-7. P. 53.
  315. *Chung-Sung Tan, Din-Chung Zion.*// Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V. 28. № 8. P. 1222.
  316. *Bracey W., Akman U., Sunol A.K.*// J. Supercrit. Fluids. 1991. V. 4. № 1. P. 60.
  317. *Srinivasan M.P., Mc Coy B.J.*// J. Supercrit. Fluids. 1991. V. 4. № 1. P. 69.
  318. Eur. Patent. EP. 0.412.053.A2.
  319. *Ching-Chih Zai, Chung-Sung Tan.*// Fluid Phase Equilib. 1995. V. 111. P. 127.
  320. *Barth D., Chouchi D., Della Porta G., Reverchon E., Perrut M.*// J. Supercrit. Fluids. 1994. V. 7. № 3. P. 177.
  321. *Vallee G., Barth D.*// 4<sup>th</sup> meeting on supercritical fluids. INSA. Villeurbanne. France. 1997. P. 99.
  322. *Mayewski W., Perrut M., Goupy M.*// 4<sup>th</sup> meeting on supercritical fluids. INSA. Villeurbanne. France. 1997. P. 111.
  323. *Заношиков А.П.* Нитроцеллюлоза. М. "Оборонгиз". 1950. 372 С.
  324. *Тарчевский И.А., Марченко Г.Н.* Биосинтез и структура целлюлозы. М. "Наука". 1985. 280 С.
  325. *Мадьякин Ф.П.* Эфиры целлюлозы. Свойства и применение. Казань. "Изд-во КГТУ". 1998. 124 С.
  326. *Chahal D.S., Mc Guire S., Pikor H., Noble G.*// Proceedings of the 2<sup>nd</sup> World Congress of chemical Engineering. Monreal. Canada. Oct. 4-9. 1981. P. 150.
  327. *Dale B.E., Moreira M.J.*// Biotechnology and Bioengineering Symp. 1982. V. 12. P. 31.
  328. *Zheng Y, Zin H.M., Wen J., Cao N., Yu X., Tsao G.T.*// Biotechnology Letters. 1995. V. 17. P. 845.
  329. *Kim Y.C., Lee H.S.*// Proceeding of the 5<sup>th</sup> Meeting on Supercritical fluids. Material and Natural products processing. March 23-25. Nice (France). 1998. P. 99.
  330. *Machado Ana S.R., Sardinha R.M.A., De Azevedj E.G., De Ponte M.N.*// J. Supercrit. Fluids. 1994. V. 7. № 2. P. 87.
  331. *Calimli C., Olcay A.*// Holzforschung. 1978. V. 32. P. 7.
  332. *Goto M., Smith J.M., Mc Coy B.J.*// Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. № 2. P. 282.
  333. *Beer R., Peter S.*// Supercritical Fluid Technology. Eds.: Elsevier Science Publishers. Amsterdam. 1985. 285 P.
  334. *Johnston K.P., Haynes C.*// AIChE J. 1987. V. 33. P. 2017.
  335. *Koll P., Bronstrup B., Metzger J.O.*// Chemical Engineering at supercritical fluid conditions. Eds.: Ann. Arbor Science. MI. 1983. 315 P.

336. *Li L., Kiran E.A.* Kinetic model for supercritical delignification of wood. Presented at the AIChE National meeting. Washington. DC. 1988.
337. *Li L., Kiran E.*// Tappi J. 1989. April. P. 183.
338. *Shafizadeh F.*// J. Anal.Appl.Pirol. 1982. V. 3. P. 283.
339. *Antal M.J.* Biomass pyrolysis: A Review of the literature part 1-carbohydrate pyrolysis// Advances in solar energy. Eds.: American solar energy society Inc. 1982. 350 P.
340. *Koll P., Metzger J.O.* Thermal degradation of cellulose and chitin in supercritical acetone// Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 1978. V.17. P. 754-755.
341. *Goto M., Hortacsu O., Mc Coy B.J.*// Ind. Eng. Chem.Res. 1990. V. 29. <sup>1</sup> 7. P. 1091.
342. *Bradbury A.G.W., Sakai Y., Shafizadeh F.*// J.Appl.Polym.Sci. 1979. V. 23. P. 3271.
343. *Antal M.J., Friedman H.L., Rogers F.E.*// Combust.Sci.Technol. 1980. V. 21. P. 141.
344. *Kadymela B.M.*// The 4<sup>th</sup> International Symposium on supercritical fluids. May 11-14. 1997. Sendai. Japan. V. B. P. 547.
345. *Tomoaki M.*// The 4<sup>th</sup> International Symposium on supercritical fluids. May 11-14. 1997. Sendai. Japan. V. B. P. 563.
346. *Sakaki T.*// The 4<sup>th</sup> International Symposium on supercritical fluids. May 11-14. 1997. Sendai. Japan. V. B. P. 579.
347. US. Patent. US. 5.009.746.
348. US. Patent. US. 4.308.200.
349. US. Patent. US. 4.493.797.
350. US. Patent US. 4.675.198.
351. US. Patent. US. 5.512.231.
352. US. Patent. US. 5.328.934.
353. *Arai K.*// The 4<sup>th</sup> International symposium on supercritical fluids. May 11-14. Sendai. Japan. 1997. P. 739.
354. *Gronwald P., Kunz U., Hoffmann U.*// II European Congress of Chemical Engineering ECCE2 - Montpellier. Oct. 5-7. 1999. P. 108 (1-8).
355. *Houser T.J., Zhou Y., Lin X.*// J. Supercrit. Fluids. 1996. V. 9. № 2. P. 106.
356. *Townsend S.H., Abraham M.A., Huppert G.L., Klein M.T., Paspek S.C.*// Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. № 1. P. 143.
357. *Hirth T., Heck L., Michelfelder B., Schweppe R.*// Rev. High pressure Sci. Technol. 1998. V. 7. P. 1375.
358. *Griffith J.W.* Destruction of toxic organic materials by supercritical water oxidation// M.S.Thesis. The University of Texas at Austin. Austin. TX. 1993. 259 P.
359. *Konthasamy A.* Supercritical water oxidation of four selected priority pollutants// M.S.Thesis. The University of Texas at Austin. Austin. TX. 1993. 189 P.
360. *Barner H.E., Huang C.Y., Gonson T.* Supercritical water oxidationan Engineering technology// Preprins AICHEMA'91. Frankfurt-Main. 1991.
361. *Savage P.E., Martino C., Brock E., Mizan T.*// Rev. High pressure Sci. Technol. 1998. V. 7. P. 1371.
362. *Antal M.J., Brittain A., De Almeida C., Ramayya Roy J.C.*// Supercritical Fluids: Chemical and Engineering Principles and Applications. Squires T.G., Paulatis M.E. Eds. ACS Symposium Serie: 329; American Chemical Society: Washington DC. 1987. P. 77.

363. *Balbuena P.B., Jonston K.P., Rossky P.J.*// J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2689.
364. *Boock L.T., La Marca C., Klein M.T.*// Endeavour. 1993. V. 17. P. 180.
365. *Jin L.* Catalytic oxidation of 1,4-dichlorobenzene in gas phase and in supercritical water// Ph.D.Dissertation. The University of Tulsa. Tulsa. OK. 1991. 153 P.
366. *Jin L., Shah Y.T., Abraham M.A.*// J. Supercrit. Fluids. 1990. V. 3. P. 233.
367. *Krajnc M., Levec J.*// App.Catal.B: Environ. 1994. V. 3. P. 101.
368. *Lee D.S., Gloyne E.F., Li L.*// J. Supercrit. Fluids. 1990. V. 3. P. 249
369. *Rice S.F., Steeper R.R., La Jeunesse C.A.* Destruction of representative Navy Wastes using supercritical Water oxidation// SAND 94-8203. Sandia National Laboratory CA. 1993.
370. *Shanableh A.M.* Subcritical and supercritical water oxidation of industrial. Excess activated sludge// Ph.D.Dissertation. The University of Texas at Austin. Austin. TX. 1990.
371. *Shaw R.W., Brill T.B., Eckert C.A., Franck E.U.*// Chem.Eng.News. 1991. Dec. V. 23. P. 26.
372. *Svensson P., Look N.S.*// Chem.Technol.Eur. 1995. V. 2. P. 16.
373. *Ding Z.Y., Frisch M.A., Li L., Gloyne E.F.*// Ind.Eng.Chem.Res. 1996. V. 35. № 10. P. 3257.
374. *Savage P.E., Gopalan S., Mizan T.I., Martino Ch.J., Brock E.E.*// AIChE J. 1995. V. 41. № 7. P. 1723.
375. *Foy B.R., Waldthausen K., Sedillo M.A., Buelon S.J.*// Environ.Sci.Technol. 1996. V. 30. № 9. P. 2790.
376. *Neumann U.* Konstruktionsmethodische Vorgehensweise zur Entwicklung verfahrenstechnischer Maschinen und Anlagen am Beispiel eines «Reaktionsverdichters» für das Recycling von Kunststoffen durch den Einsatz von überkritischem Wasser// Ph D-thesis. ISBN3-931986-54-3. TU Clausthal. Germany. 1996.
377. US. Patent. US. 5.233.021.
378. *Schrive L., Gourgonillon D., Sarrade S.*// II European Congress of Chemical Engineering ECCE2. Oct. 5-7. Montpellier. 1999. P. 108 (1-8).
379. CEA Patent. EN. 97/04619.
380. CEA Patent. EN. 99/02558.
381. *Gourgonillon D.*// These de doctorat. Universite de Montpellier II. 1999. 150 P.
382. *Mortyl K.M.*// Report by Rockwell International for U.S.Department of Energy. RFP-4150. Jan. 1988. P. 1.
383. *Mortyl K.M.* Cleaning metal substrates using liquid / supercritical fluids carbon dioxide// NASA Tech. Briefs MFS-29611. 1979.
384. "Supercritical Fluids"// Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3<sup>rd</sup> edition. 1978. Supplement Volume. P. 875.
385. "Carbon Dioxide"// Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3<sup>rd</sup> edition. 1978. V. 4. P. 725.
386. US. Patent. US. 4.012.194.
387. German PA 3904514.
388. PCT/US. 89/04674.

389. US. Patent. US. 5.370.742.
390. US. Patent. US. 5.267.455.
391. *Банашек В.Э., Бугаева О.П., Солодков В.В. и другие*// Обзорная информация. 1989. Вып. 5. 36 С.
392. Supercritical fluids processing. Emerging technologists. № 15. New Jersey. 1985. 185P.
93. *Brignole E.A., Skjold-Icrgensen S. Fredensluna A.A.*// Supercritical fluid technology. 1985. P. 87.
394. *Tadanoki A.*// Kagaky Kogaky. 1988. V. 52. № 7. P. 502.
395. *Cygnazowicz M.Z., Seider W.D.*// Ind. Engchem. Res. 1989. V. 28. № 10. P. 1497.
396. *Cygnazowicz M.Z., Seider W.D.*// In. Proc.Int.Symp.Supercrit.Fluids.Perru M. Ed.Societe Francais de Chenue. Nice. France. 1988. P. 153.
397. *Nguyen K., Barton P., Spenser J.S.*// J. Supercrit. Fluids. 1991. V. 4. № 1. P. 40.
398. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. М. "Недра". 1981. 165 С.
399. *Novak R.A., Robey R.J.*// Supercritical fluid science and technology. Am. Chet. Soc. 1989. P. 511.
400. *Гумерова Г.И., Фатыхова Л.Г.*// Научн. Практ. конф. КФЭИ. Казань. 2000. С. 95.
401. *Гумерова Г.И., Семенова А.В.*// V межд. Конф. "Методы кибернетики химико-технологических процессов". Казань. 1999. С. 261.
402. *Chodia Z., White C.M.*// The 4<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids. May 11-14. Sendai. Japan. 1997. P. 489.
403. *Tanno H. Zetithin*// Ullmann,s Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5<sup>th</sup> Edition. CCH Publishers. 1985. V. A15. P. 293.
404. *Passey C.A.*// Supercritical fluid processing of food and biomaterials. Eds. Rizvis S.H. New York. USA. 1994. P. 223.
405. *Clark J.H., Clark J.S.* The economic potential of peanuts for Southern Ontario// Report prepared by the Ontario Regional Development Branch. Agricultur. Canada. 1984.
406. *Clydesdale F.M., Francis F.Y.*// Food. Nutrition and Health. AVI. Westport. CT. 1985. P. 231
407. Health and Welfare Canada. Nutrition Recommendation. The Report of the Scientific Review Committee. Dept of Supply and Services. Cat. № H49-42/1990 E.
408. *Weber A., Tschernjaew J., Berser Th., Bork M.A.*// Proceedings of the 5<sup>th</sup> Meeting on Supercritical fluids. Material and Natural products processing. March 23-25. Nice. France. 1998. P. 281.
409. *Eggers R., Sievers U.*// Supercritical fluid science and technology. Am. Ckem. Soc. 1989. P. 478.
410. *Brunner G.*// Proceedings of the 5<sup>th</sup> Meeting on supercritical fluids. Material and Natural products processing. March 23-25. Nice. France. 1998. P. 413.
411. *Smith R.I. Jr., Kanno M., Inomata H., Arai K.*// Proceeding of the 5<sup>th</sup> Meeting on supercritical fluids. Material and Natural products processing. March 23-25. Nice. France. 1998. P. 175.
412. *Cygnarowich-Provost M., O'Brien D.J., Boswell R.T., Kurantz M.J.*// J. Supercrit. Fluids. 1995. V. 8. № 1. P. 51.



- 413. US. Patent. US. 3.843.824.
- 414. US. Patent. US. 4.246.291.
- 415. US. Patent. US. 4.251.559.
- 416. US. Patent. US. 4.260.639.
- 417. US. Patent. US. 4.472.442.
- 418. US. Patent. US. 4.728.525.
- 419. US. Patent. US. 4.820.537.
- 420. US. Patent. US. 4.911.941.
- 421. US. Patent. US. 5.089.280.
- 422. US. Patent. US. 5.114.728.
- 423. US. Patent. US. 5.288.511.
- 424. US. Patent. US. 4.247.570.
- 425. *Leyers W.E., Novak R.A., Linning D.A.*// Proceedings 2<sup>nd</sup> International Symposium on Supercritical fluids. Boston. Massachusetts. May 20-22. 1991. P. 261.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
Введение .....	6
<b>Глава I. Растворимость веществ в сверхкритических флюидах ....</b>	<b>14</b>
1.1 Эмпирические методы описания растворимости .....	15
1.2 Теоретические методы описания растворимости .....	18
1.2.1 Силы межмолекулярного взаимодействия в разбавленных флюидных растворах .....	21
1.2.2 Молекулярно-статистические исследования разбавленных растворов .....	29
1.2.3 Теория регулярных растворов Скотчарда-Гильдебранда .....	36
1.2.4 Гипотеза подобия растворимости веществ в сверхкритических флюидах .....	42
1.2.5 Применение закона соответственных состояний для прогнозирования растворимости .....	48
1.2.6 Применение уравнений состояния для расчета бинарной растворимости .....	51
1.2.7 Повышение растворяющей способности сверхкритических флюидов путем добавления соразтворителей .....	55
1.3 Распределение веществ и синэргетический эффект в системах жидкость - сверхкритический флюид .....	64
1.4 Работа, теплота и изменения объема в процессах растворения и выделения веществ .....	69
1.5 Применение закона соответственных состояний для обобщения и прогнозирования растворимости.....	72
1.6 Энтропийный метод обобщения растворимости веществ в сверхкритических флюидах .....	80
1.7 Классификация фазовых диаграмм бинарных систем .....	89
1.7.1 Расчет критических параметров многокомпонентных систем ..	95
<b>Глава II. Экспериментальные методы исследования растворимости веществ в сверхкритических флюидах .....</b>	<b>101</b>
2.1 Статический метод .....	102
2.1.1 Насыщение раствора .....	102
2.1.2 Анализ состава насыщенного раствора .....	107
2.1.2.1 Весовой метод .....	107

2.1.2.2	Спектроскопический метод .....	108
2.2	Динамический метод .....	116
2.2.1	Насыщение раствора .....	116
2.2.2	Анализ состава насыщенного раствора .....	118
2.2.2.1	Хроматографический метод .....	118
2.3	Циркуляционные методы сверхкритической флюидной экстракции.....	124
2.3.1	Сверхкритические экстракционные циклы .....	125
2.3.2	Эксергетический анализ сверхкритических экстракционных циклов .....	127
2.3.3	Циркуляционная экспериментальная установка для исследова- ния растворимости жидкостей в сверхкритических флюидах.....	131
2.3.4	Технологическое применение процессов сверхкритической флюидной экстракции .....	135
2.3.4.1	Классификация промышленных установок и требования к их изготовлению .....	136
2.3.4.2	Интенсификация СФЭ процессов в промышленных установках	140
2.3.4.3	Комбинирование СФЭ процессов с другими технологически- ми процессами .....	144
<b>Глава III. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров .....</b>		<b>151</b>
3.1	Фазовое поведение в системе полимер - сверхкритический флюид .....	151
3.1.1	Теория полимерных растворов Флори – Хаггинса .....	152
3.1.2	Теория решеточного флюида Санчиса-Лякомба .....	155
3.1.2.1	Расчет кривых фазового равновесия .....	160
3.2	Очистка реагирующих мономеров .....	171
3.3	Полимеризация в суб- и сверхкритических условиях .....	172
3.4	Управление кинетикой кристаллизации полимера в среде сверхкритического флюида .....	179
3.5	Очистка полимеров от остаточных мономеров, олигомеров, катализатора и растворителя .....	181
3.6	Фракционирование полимеров с использованием сверхкрити- ческих флюидов .....	192
3.7	Осаждение полимеров из раствора по методу сверхкритиче- ского антирастворителя .....	205
3.8	Переработка полимеров по методу RESS .....	208
3.9	Пропитка полимеров наполнителями и модификаторами в суби сверхкритических условиях .....	218
3.10	Изготовление мембран и модификация полимерных поверхно- стей .....	231
3.11	Покраска полимерных волокон и формирование порошковых покрытий .....	231

3.12	Регенерация полимерных адсорбентов .....	237
3.13	Переработка целлюлозы и её производных .....	240
3.14	Конверсия полимеров .....	251
3.15	Специфические процессы и технологии .....	257

<b>Глава IV. Экономические аспекты суб- и сверхкритических экстракционных процессов .....</b>	<b>265</b>
Заключение .....	300
Приложение .....	301
Литература .....	309