03

Сверхкритическое флюидное экстракционное извлечение ацетона из его водного раствора в рамках представлений о двойственной природе механизма переноса массы

© Ф.М. Гумеров, Р.А. Усманов, З.И. Зарипов, Р.Р. Накипов, А.У. Аетов, С.В. Мазанов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015 Казань, Россия
e-mail: serg989@yandex.ru

Поступило в Редакцию 26 августа 2025 г.
В окончательной редакции 11 февраля 2026 г.
Принято к публикации 18 февраля 2026 г.

В рамках представлений о двойственной природе механизма переноса массы в сверхкритическом флюидном экстракционном процессе для систем I–II типов фазового поведения приведены результаты экспериментального исследования псевдорастворимости ацетона в диоксиде углерода, осуществленного при температуре $T = 313.15$ K и давлениях $P = 8.5–10.47$ MPa с использованием динамического метода измерения искомой величины. Исследование проведено при 10 % заполнении измерительной ячейки ацетоном и величинах объемного расхода растворителя, составляющих 0.3–2.5 ml/min. Для тридцатиминутного процесса переноса массы, осуществленного при $P = 8.5$ MPa и расходе 2.5 ml/min, установлено: вклад макропереноса в интегральную псевдорастворимость превосходит долю переноса в режиме равновесной растворимости в ~ 5 раз; превышение псевдорастворимости при обозначенном давлении в сопоставлении со значением, отвечающим $P = 10.3$ MPa, близко к двукратному. Представлены результаты реализации сверхкритического-CO_2 экстракционного процесса извлечения ацетона из его водного раствора 3.5 % и 10.0 % концентрации, осуществленного при $T = 313.15$ K, $P = 8.5$ MPa, различных расходах CO_2 и степенях заполнения экстрактора исходным раствором. Степень извлечения ацетона лишь в рамках неравновесного макропереноса в различных случаях составляет: 29.8 % за 6 min; 29.9 % за 5 min; 17.6 % за 4 min; 72.4 % за 2.5 min и, наконец, 82.6 % за 1.5 min. Приведены и результаты реализации сверхкритического-CO_2 экстракционного процесса извлечения ацетона из его водного раствора 3.5 % концентрации, осуществленного при $T = 323.15$ K в диапазоне давлений $P = 9.5–20.0$ MPa.

Ключевые слова: бинарная система, I–II тип фазового поведения, сверхкритическое флюидное состояние, экстракция, механизм переноса массы, двойственная природа, эффективность процесса.

DOI: 10.61011/JTF.2026.06.62992.214-25

Введение

Ацетон является важным и многофункциональным химическим продуктом, широко применяемым в различных отраслях промышленности. В подобной ситуации потребность в дегидратации водных растворов органических соединений и ацетона, в частности, а также в утилизации промышленных водных стоков с их содержанием распространена. Высокая энергозатратность достаточно часто применяемого дистилляционного процесса и экологические последствия от использования термического обезвреживания, сопровождающегося к тому же и потерей ценных для промышленности химических соединений, побуждают исследователей к совершенствованию существующих подходов и к разработке новых методов решения обозначенных задач.

В качестве одного из перспективных методов дегидратации водных растворов и утилизации промышленных водных стоков рассматриваются и сверхкритический флюидный (СКФ) экстракционный (СКФЭ) процессы [1,2].

За приблизительно 55-летний период времени, прошедший с момента начала (70-е гг. прошлого столетия) широкомасштабных исследований СКФ технологий и их коммерческих реализаций применительно к ключевым направлениям в лице процессов СКФ экстракции, сушки по СКФ траектории, диспергирования материалов с использованием СКФ растворителей, СКФ импрегнации, химических реакций в СКФ средах и СКФ хроматографии, ~ 80 % общего интереса (сопоставительная численность лабораторных и промышленных реализаций, а соответственно финансовых вложений, инвестиций и прочего) приходится именно на СКФ экстракционное направление. При этом, как это ни парадоксально, но за весь прошедший период времени важнейший вопрос о предпочтительном типе фазового поведения системы „извлекаемая компонента–экстрагент“ в увязке с эффективностью СКФЭ процесса был обсужден лишь дважды (а можно посчитать, что и не обсуждался вообще!). И, в частности, в патенте японских авторов, датированном 1984 г. [3], впервые было высказано мнение о том, что СКФ экстракционный процесс целесообразен лишь для систем I–II типа фазового поведения [4], причем свою

позицию они обосновывали лишь недостатками СКФЭ процесса для систем V типа фазового поведения. По утверждению авторов обозначенного патента, энергозатраты СКФЭ процесса для систем V типа фазового поведения можно существенно снизить благодаря реализации того же самого процесса, но в субкритических флюидных условиях, которые могут обеспечить прежнюю эффективность экстракционного извлечения при существенно более низких значениях давления. И, лишь по прошествии 35 с лишним лет в работах авторов настоящей работы [5–7] внимание к утверждениям, высказанным в [3], впервые трансформировалось в интерес к особенностям и достоинствам СКФ области состояния для систем I–II типа фазового поведения. Если в работе [5], благодаря переходу с V типа фазового поведения системы „целевая компонента–экстрагент“ на I–II тип фазового поведения, осуществленному посредством изменения физико-химической природы экстрагента, эффективность СКФ экстракционного процесса возросла в 7.8 раза, то в рамках [6,7] та же эффективность для реализованных условий выросла одинаково в 4 раза. Именно эти результаты, при полном отсутствии в мире каких-либо представлений о поведении растворимости в СКФ области состояния для бинарных систем I–II типов фазового поведения, а также о механизме массопереноса в рамках СКФ экстракционного извлечения и явились мотивацией к их исследованию.

Причиной сосредоточения всех предыдущих усилий лишь на системах V–VII типов в немалой степени явилось отсутствие границы раздела фаз в СКФ области состояния бинарных систем I–II типов фазового поведения, непривычное с точки зрения статического метода экспериментального исследования растворимости. Подобная ситуация, по всей видимости, возникла еще и потому, что безграничная смешиваемость и отсутствие границы раздела фаз за пределами бинодали в СКФ области состояния многими были восприняты как основания для рассмотрения смешиваемости и растворимости как синонимов. По факту же таковыми они не являются. Например, в области безграничной смешиваемости на изолинии с критической концентрацией компонентов бинарной смеси ($C_{\mathrm{cr}} = \mathrm{const}$) можно выделить две подобласти с абсолютно разной природой межмолекулярных взаимодействий, которые, как представляется, должны определить и столь же разную по величине растворимость низколетучей компоненты в газофазном растворителе в СКФ условиях. Речь, с одной стороны, идет об области, называемой асимптотической близостью к критической точке, с ее широкомасштабными флуктуациями плотности, усиливающимися по мере приближения к критической точке смешения при движении из области более высоких давлений [8]. А с другой, за пределами действия закономерностей фазового перехода II рода растворимость уже определяется действием механизма формирования сольватных комплексов [9], в рамках которого рост давления способствует увеличению степени ассоциации обозначенных структур, обусловливая тем самым увеличение обсуждаемой растворимости, т.е. в рамках одной и той же изолинии при движении, сопровождаемом в одном случае снижением давления, а в другом — его повышением, наблюдается два вызванных различными причинами роста растворимости.

В СКФ области состояния для систем I–II типов фазового поведения за пределами бинодали в условиях неограниченной смешиваемости компонентов отсутствует граница раздела фаз, что обеспечивает максимальную площадь контакта фаз реагентов, представленных в этом случае извлекаемой компонентой и экстрагентом. Как следствие, установление равновесия оказывается более качественным, а величина растворимости отвечает состоянию истинного насыщения экстрагента извлекаемой компонентой.

Авторами работы [10] с использованием динамического метода впервые проведены прямые измерения и установлен аномальный характер изменения растворимости ацетона в диоксиде углерода в области широкомасштабных флуктуаций плотности (асимптотическая близость к критической точке смешения компонентов бинарной смеси). Исследования проведены и в области сольватного комплексообразования.

На основе рассмотрения характера изменения объемных свойств в асимптотической близости к критической точке бинарной смеси впервые [10] установлена двойственная природа механизма переноса массы в рамках СКФ экстракционного процесса, которая и наполнила реальным образом представление о высокоэффективном СКФЭ процессе, реализуемом лишь для систем I–II типа фазового поведения. Двойственная природа механизма переноса массы, выявленная в дополнение к привычным представлениям о растворимости, в соответствующих термодинамических условиях может обеспечивать многократное превосходство возможностей СКФЭ процесса в сопоставлении с возможностями, основанными лишь на равновесной растворимости. Для охарактеризования этого интегрального эффекта в механизме переноса массы авторами настоящей работы впервые [5,10] в обиход введено понятие псевдорастворимости, сочетающее в себе как равновесную, так и неравновесную составляющие.

Возможности систем I–II типа фазового поведения применительно к СКФЭ процессам предоставляют неоспоримые преимущества перед использованием того же экстракционного процесса, но для систем V–VII типов фазового поведения, которых отличают относительно низкая смешиваемость компонентов, наличие границы раздела фаз в СКФ области состояния бинарной системы и отсутствие критической точки смешения с интересными и важными проявлениями в асимптотической близости к ней.

Прежде, чем окончательно сформулировать цели настоящего исследования, проведем короткий тестовый анализ трех публикаций, посвященных экстракционному концентрированию водных растворов, соответственно изопропанола [11] и ацетона [12,13], на предмет оценки

возможностей, предложенных авторами настоящей работы подходов и представлений [5,10], предполагаемых к использованию в рамках основной задачи — экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора.

Как уже было отмечено, наиболее используемым методом выделения органических соединений из водных растворов по-прежнему является дистилляционный процесс, который энергозатратен по причине необходимости нагревания промышленных объемов разделяемой смеси до значительных температур (80 °C–100 °C). Еще в середине семидесятых годов прошлого столетия пришло очевидное понимание того, что дальнейшее бездеятельное восприятие крайней энергозатратности этого подхода не представляется допустимым. И, в частности, в одном из патентов США [14] констатировалось, что на процессы дистилляции лишь в химической и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности расходуется около трех процентов национального энергопотребления, и это при колоссальных абсолютных показателях энергетики страны. Делается вывод о том, что даже незначительное усовершенствование процесса может явиться источником существенного энергосбережения.

Дистилляционный процесс в задаче концентрирования водного раствора изопропанола ограничен еще и азеотропным составом (87.8 mass%). В итоге замена дистилляции на субкритический флюидный экстракционный процесс с диоксидом углерода в качестве экстрагента ($t_{ex} = 18\,^{\circ}$C, $P_{ex} = 60$ bar) явилась убедительной. И, в частности, среднегодовая себестоимость продукции предприятия, мощностью 20 млн. галлонов в год (около 76 000 m^3/year) при исходной концентрации сырья в 40 mass%–42 mass% оказалась равной 13.8 \$/m^3 [11], в сопоставлении с себестоимостью процесса дистилляционного разделения 32.2 \$/m^3.

Однако последующие попытки подобным же образом решить проблему энергосбережения в процессе концентрирования водного раствора ацетона (10 % концентрации) не увенчались успехом [12,13]. Себестоимость дегидратации с использованием СКФЭ процесса превысила издержки традиционной технологии. В чем же причина подобного результата при наличии выше обсужденного аналога? Бинарные системы „CO_2-изопропанол“ [15–16] и „CO_2-ацетон“ [17–22] одинаково проявляют I–II типы фазового поведения с непрерывной критической кривой и подобластью безграничной смешиваемости в СКФ области состояния за пределами бинодали. Авторы проведенного моделирования и оценок технико-экономических показателей технологии в целом [12,13] рассмотрели два варианта термодинамических условий (P и T) осуществления СКФ экстракционного процесса: 105 bar и 350 K в одном случае и 103 bar и 310 K в другом. Остановимся лишь на втором варианте условий, который показал лучший результат. Из диаграммы фазового равновесия для системы „CO_2-ацетон“, отвечающей температуре 313.15 K, которой руководствовались и авторы обсуждаемых статей, следует, что критическое давление составляет примерно ~ 8.0 MPa (8.048 [10]; ~ 8.0 [17]; ~ 8.1 [23]). Система „CO_2–H_2O“ имеет V тип фазового поведения [24,25]. По результатам исследования [10] авторов настоящей работы режим высокоэффективного СКФ экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора при обозначенной температуре может быть успешным лишь в диапазоне $\sim 10-20$ bar от значения критического давления, усиливаясь по мере приближения к P_{cr}. Условие по давлению $P = 103$ bar [12] находится за пределами вышеприведенного диапазона, что и дает основание полагать, что недооценка потенциала СКФЭ процесса авторами этой статьи обусловлена неудачным выбором условий осуществления процесса. Таким образом, возможность успешного СКФ экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора с предпочтительными в сопоставлении с технико-экономическими показателями дистилляционного процесса сохраняется, и ее, как полагается, необходимо лишь экспериментально подтвердить.

Итак, целевыми в рамках настоящей работы являются исследования:

— псевдорастворимости ацетона в диоксиде углерода в условиях аномального изменения избыточного объема бинарной смеси в области асимптотической близости к критической точке смешения как функции расхода растворителя и степени заполнения измерительной ячейки;

— процесса СК-CO_2 экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора 3.5 % и 10 % концентраций как функции расхода экстрагента и степени заполнения экстрактора.

1. Экспериментальная часть. Материалы и методы

При исследовании „псевдорастворимости“ ацетона в диоксиде углерода и СК-CO_2 экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора 10 % концентрации использованы:

— ацетон марки ЧДА с содержанием основного вещества не менее 99.85 vol.% ($n_D^{20} = 1.359$, $\rho_4^{25} = 789.2$ kg/m^3), АО „Вектон“;

— вода, полученная в стеклянном бидистилляторе типа БС ($n_D^{20} = 1.3329$, $\rho_4^{25} = 997.1$ kg/m^3);

— диоксид углерода, согласно ГОСТ 8050-85, с содержанием CO_2 не менее 99.5 vol.%, ООО „Снабтехмет“.

Учитывая, что динамический метод исследования растворимости веществ в сверхкритических флюидных растворителях, реализованный в [10], является полным прототипом способа осуществления СКФЭ процесса, и в этом качестве он был использован в рамках задач уже настоящей работы. Соответственно схема установки и подробное описание методики проведения исследований приведены в [10]. При этом в рамках настоящей работы исследования проводились в двух различных лабораториях на установках, конструкции которых отвечали схеме и методике проведения исследований, описанным

в работе [10]. Отличия установки №2 заключались лишь в фирме-производителе жидкостного насоса (Китай) для перекачки диоксида углерода и характеристиках экстрактора: внутренний объем экстрактора той же цилиндрической формы в этом случае составляет 90 ml. Причем 20 ml данного объема в донной части занимают стеклянные шарики диаметром 3.0 mm, предназначенные для обеспечения равномерной по сечению экстрактора обработки жидкофазной загрузки газофазным экстрагентом и увеличения площади контакта фаз, способствующей в итоге улучшению массообмена.

Для исходного водного раствора ацетона и рафината, как результата экстракционного извлечения целевой компоненты из обрабатываемого раствора, проводится оценка величины ХПК (химическое потребление кислорода при окислении органических соединений). Снижение концентрации ацетона в рафинате в результате его экстракционного извлечения из исходного раствора приводит к снижению и химического потребления кислорода на окисление уже лишь остатков ацетона, позволяя тем самым по величине изменения ХПК проводить и косвенную оценку степени снижения концентрации ацетона в его водном растворе.

Анализ химического потребления кислорода, как одной из важных характеристик при оценке эффективности окисления загрязнений водных стоков, проведен с использованием анализатора „Эксперт-003-ХПК“ (тип фотометрический с термореактором на 26 проб в соответствии с ГОСТ 31859-2012 „Вода. Метод определения химического потребления кислорода“).

Сущность метода измерения ХПК заключается в обработке пробы воды серной кислотой и бихроматом калия при заданной температуре в присутствии сульфата серебра (катализатора окисления) и сульфата ртути (II), используемого для снижения влияния хлоридов. Значение ХПК в заданном диапазоне концентраций оценивается посредством измерения оптической плотности исследуемого раствора при заданном значении длины волны 430 или 605 nm (в зависимости от диапазона измерения) и последующего использования градуировочной зависимости оптической плотности раствора от значения ХПК.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Псевдорастворимость ацетона в диоксиде углерода

Важным проявлением сверхкритической флюидной области состояния бинарных систем I–II типов фазового поведения является аномальный характер изменения избыточного объема бинарной смеси в асимптотической близости к критической точке смешения компонентов. На рис. 1 приведен характер изменения избыточного молярного объема бинарной смеси „CO_2-ацетон“ на изолинии с критической концентрацией в СКФ области

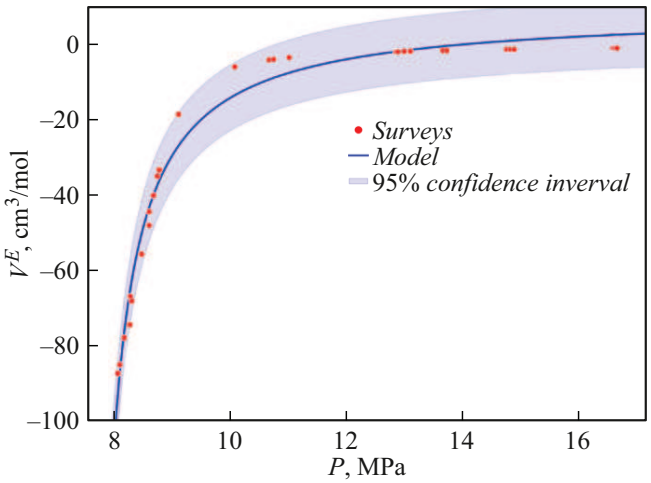


Рис. 1. Избыточный молярный объем бинарной смеси „CO_2-ацетон“ в СКФ области состояния на изолинии с критической концентрацией: $T = 313.7$ K, $P_{cr} = 8.048$ MPa, $C_{cr} = 0.022$ mol. part.

состояния, рассчитанного по соотношению (1) с использованием базы данных по термодинамическим свойствам программного продукта NIST [26]. Расчеты проведены для диаграммы фазового равновесия, отвечающей температуре 313.7 K, применительно к значениям критического давления $P_{cr} = 8.048$ MPa и критической концентрации ацетона в бинарной смеси $C_{cr} = 0.022$ mol. part, установленным в [10]:

$$V^E = \left[\frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{\rho_{comp}}\right] - \left[\left(\frac{x_1 \cdot M_1}{\rho_1}\right) + \left(\frac{x_2 \cdot M_2}{\rho_2}\right)\right], \quad (1)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли диоксида углерода и ацетона в смеси; M_1 и M_2 — молекулярные массы диоксида углерода и ацетона; ρ_1 и ρ_2 — плотности диоксида углерода и ацетона в соответствующих термодинамических условиях; ρ_{comp} — плотность смеси при тех же условиях.

Аномальный характер изменения избыточного объема бинарной смеси, определяющий присутствие макромолекулярной составляющей в механизме переноса массы в рамках СКФ экстракционного процесса для систем I–II типов фазового поведения, заметным образом проявляется лишь в узком диапазоне изменения давления (~ 2.0 MPa) в окрестности его критического значения. При этом менее значимые проявления наблюдаются вплоть до ~ 12 MPa уже для абсолютного значения давления.

Не менее важны и представления о характере изменения избыточного объема обсуждаемой смеси во всем диапазоне изменения концентрации x_{CO_2} легколетучей компоненты в „жидкоподобных“ и „газоподобных“ фазах СКФ области состояния за пределами бинодали (рис. 2).

В условиях избыточного заполнения экстрактора низколетучей компонентой, реального присутствия жидкофазного слоя в условиях эксперимента и ограниченного

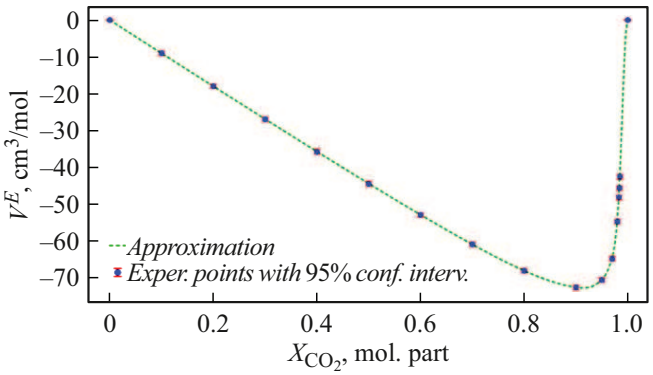


Рис. 2. Избыточный объем смеси „CO_2-ацетон“ на сверхкритической изобаре $P = 8.31$ MPa при $T = 313.15$ K.

расхода экстрагента (CO_2), который не способен быстро насытить ацетон во всем объеме его жидкофазной части, наблюдается стратификация жидкофазного слоя по плотности. В результате исходная система „жидкость–газ“ в динамическом процессе преобразуется в систему „жидкость^1–жидкость^2–газ“ с изменяющимся во времени положением границы раздела двух жидких фаз. Первая жидкость в этом случае представлена ацетоном с низкой концентрацией в нем CO_2 и свойствами, близкими к исходному ацетону в условиях эксперимента, тогда как вторая жидкофазная составляющая по мере все большего насыщения диоксидом углерода может иметь значимо больший избыточный объем смеси и заметно отличную плотность. И рис. 2 свидетельствует об этом.

Подобное представление хорошо согласуется с результатами работы [27], в рамках которой применительно к системе „диоксид углерода–вода–ацетон“ при температурах $T = 293-333$ K и давлениях $P = 1.8-9.5$ MPa изучен вопрос существования тройного равновесия „жидкость^1–жидкость^2–пар“ (L_1L_2v). Например, при $T = 333.22$ K и $P = 8.992$ MPa более тяжелая жидкая фаза L_1 ($\rho = 988.0$ g/l) с предпочтительным содержанием воды имеет состав (mol. part): $x_{CO_2} = 0.026$; $x_{H_2O} = 0.938$; $x_{C_3H_6O} = 0.036$. Тогда, как более легкую, но опять-таки жидкую фазу L_2 ($\rho = 707.0$ g/l), отличает существенно иное содержание компонентов смеси ($x_{CO_2} = 0.787$; $x_{H_2O} = 0.056$; $x_{C_3H_6O} = 0.157$) лишь с незначительным присутствием воды, обусловленным V типом фазового поведения системы „CO_2–H_2O“ и отсутствием склонности последней к „набуханию“. Именно, вторая жидкая фаза L_2 в рамках ее наличия и состава и определяет возможности СКФЭ процесса в рамках представлений о двойственной природе механизма переноса массы в задаче извлечения в данном случае ацетона диоксидом углерода. При этом, согласно [20], например, при $T = 323$ K и $P = 7.11$ MPa объем жидкой фазы в данном случае бинарной системы „CO_2-ацетон“, увеличивается на 260 % в сопоставлении с объемом ацетона при той же температуре и атмосферном давлении, т. е. в подобных условиях, повторимся, сформированы все возможности для извлечения ацетона на принципах псевдорастворимости, обсужденных в работе [10].

Экспериментальное исследование псевдорастворимости ацетона в CO_2 проведено в условиях аномального изменения избыточного объема смеси „CO_2-ацетон“ при различных значениях расхода экстрагента и степени заполнения экстрактора, а также при итоговой возможности сопоставления их потенциала с возможностями условий, реализованных в работе [12], по результатам которой и был сделан неутешительный вывод о превосходстве дистилляционного разделения в задаче выделения ацетона из его водного раствора. На рис. 3 приведены примеры кинетики изменения массы сепаратора в рамках исследования, проведенного при $T = 313.15$ K,

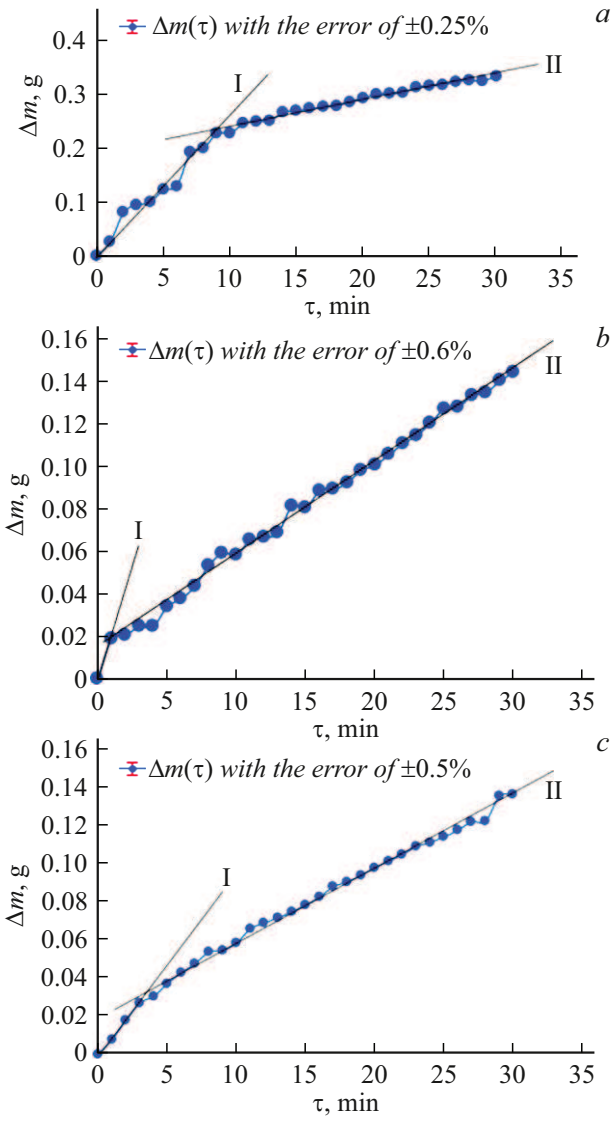


Рис. 3. Кинетика изменения массы сепаратора в рамках исследования псевдорастворимости ацетона в CO_2 (ЭУ №2): $T = 313.15$ K; расход $CO_2 = 2.5$ ml/min; степень заполнения $V_L = 10$ %; давление (P): *a* — 8.5; *b* — 9.5; *c* — 10.3 MPa. I — режим неравновесного макропереноса; II — режим равновесной растворимости.

Таблица 1. Условия и результаты исследования „псевдорастворимости“ (Y^*) ацетона в диоксиде углерода для случая 10 %-го заполнения ацетоном экстракционной ячейки

№	ЭУ, №	T, K	P, MPa	V_L, %	V_{textCO_2}, ml/min	τ_{dwell}, min	τ_{proc}, min	Y^*, mol. part
1	2	313.15	8.50	10.00	2.5	30	30	0.0036
2	2	313.15	8.50	10.00	2.5	30	8	0.0092
3	2	313.15	9.50	10.00	2.5	30	30	0.0015
4	2	313.15	10.30	10.00	2.5	30	30	0.0014
5	2	313.15	8.50	10.00	0.5	30	30	0.0180
6	2	313.15	9.50	10.00	0.5	30	30	0.0150
7	2	313.15	10.30	10.00	0.5	30	30	0.0145
8	1	313.15	8.51	13.50	0.3	600	30	0.0520
9	1	313.15	8.45	13.22	0.3	0	30	0.0360
10	1	313.15	9.55	13.17	0.3	0	30	0.0310
11	1	313.45	9.62	13.17	0.3	0	30	0.0240
12	1	313.45	10.47	13.17	0.3	0	30	0.0270

Примечание. τ_{dwell} — длительность выдержки термодинамической системы в условиях, близких к условиям планируемого эксперимента; τ_{proc} — длительность процесса псевдорастворения.

значениях давления 8.5 (рис. 3, *a*), 9.5 (рис. 3, *b*) и 10.3 MPa (рис. 3, *c*) и величине расхода CO_2 2.5 ml/min с использованием экстракционной установки (ЭУ) №2.

Для развитого макропереноса в рамках режима псевдорастворимости (Y^*) часто характерен ступенчатый характер изменения массы на кинетической кривой (рис. 3, *a*).

Результаты исследования псевдорастворимости ацетона в диоксиде углерода для случая исходного 10 %-ного заполнения экстракционной ячейки ацетоном приведены в табл. 1.

С приближением значения давления к его критическому значению (8.048 MPa) в условиях области развитого аномального изменения избыточного объема обсуждаемой смеси „CO_2-ацетон“ искомая величина Y^* возрастает. Степень извлечения в режиме псевдорастворимости возрастает и с увеличением длительности контакта взаимодействующих в процессе фаз, реализуемом посредством снижения величины расхода растворителя. Напомним, что в рамках реализации динамического метода исследования растворимости веществ в СКФ средах, основные измерения предваряют контрольные опыты, позволяющие установить оптимальное значение расхода растворителя, обеспечивающее максимальную степень насыщения растворителя растворяемым веществом. В то же время неравновесной составляющей псевдорастворимости (макроперенос) нужны высокие расходы растворителя (CO_2), чтобы в термодинамических условиях аномального изменения избыточного объема смеси „CO_2-ацетон“ быстро сформировать „набухшую“ фазу с высокой концентрацией растворителя ($x_{CO_2} = 0.8-0.9$ mol. part). Для установления более четких представлений о влиянии расхода растворителя на перенос массы в рамках представлений о двойственной природе его механизма нужны предметные и более глубокие по сути исследования.

Применительно к значимости процедуры предварительной выдержки термодинамической системы в условиях, близких к условиям планируемого эксперимента, проводимого в целях и стабилизации давления, можно привести два экспериментальных результата, которые обосновывают необходимость также более глубокого изучения вопроса. И, в частности, с одной стороны (поз. 8–9, табл. 1), более высокой длительности выдержки (10 h) отвечает значимо большая величина псевдорастворимости, а с другой, если обратиться к рис. 4, то можно видеть, что при том же растворении и в близких термодинамических условиях, в течение 25–30 min степень извлечения ацетона в процессах с выдержкой и без таковой становится одинаковой. Заключить в этом случае можно лишь то, что в отличие от равновесной растворимости (табулируемая величина), строго определяемой термодинамическими условиями осуществления процесса растворения (T, P) и физико-химической природой растворяемого вещества и растворителя, псевдорастворимость, как неоднократно отмечалось в работе [10], представляет собой неравновесный параметр технологического толка, зависящий и от некоторых иных характеристик процесса, влияние которых в настоящей работе не рассматривалось.

Согласно поз. 1 и 4 (табл. 1), псевдорастворимость ацетона в диоксиде углерода при $P = 8.5$ MPa более чем в два раза превосходит ту, которая отвечает условиям ($T = 313.15$ K, $P = 10.3$ MPa), для которых осуществ-

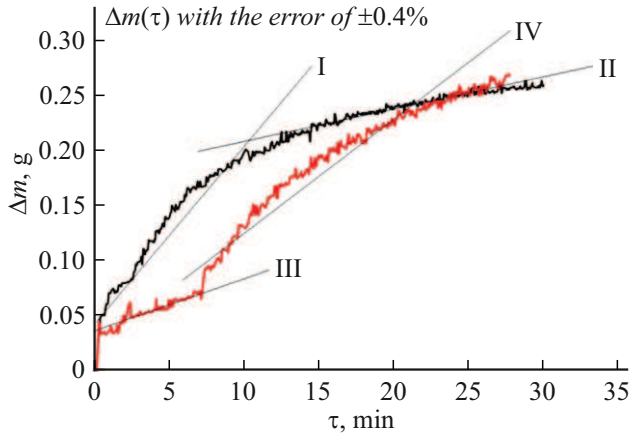


Рис. 4. Кинетика изменения массы сепаратора в рамках исследования псевдорастворимости ацетона в CO_2: $T = 313.35$ K; расход $CO_2 = 0.3$ ml/min; степень заполнения $V_L = 10$ %; ЭУ №1; I — неравновесный режим макропереноса в процессе с выдержкой ($P = 8.14$ MPa); II — перенос в режиме растворимости в процессе с выдержкой ($P = 8.14$ MPa); III — перенос в режиме растворимости в процессе без выдержки ($P = 8.43$ MPa); IV — неравновесный режим макропереноса в процессе без выдержки ($P = 8.43$ MPa).

лено моделирование процесса СКФ экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора [12]. Более того, если из кинетики изменения массы сепаратора для того же давления в 8.5 MPa (рис. 3, *a*) выделить временной участок лишь макропереноса (I) ацетона в сепаратор длительностью ~ 8 min (поз. 2, табл. 1), то обсуждаемое превосходство становится пятикратным. Добавим, что реализация непрерывного процесса в режиме макропереноса по представлениям авторов технически возможна. Это дает основание полагать, что условия реализации СКФЭ процесса в [12], принятые в отсутствие представлений о двойственной природе механизма переноса массы для систем I–II типов фазового поведения, равно как и последующий вывод о предпочтительности дистилляционного разделения в сопоставлении с возможностями обсуждаемой экстракции, с высокой вероятностью ошибочны.

2.2. Сверхкритическое флюидное экстракционное извлечение ацетона из его водного раствора

Обозначенный процесс в рамках первой части программы исследования реализован применительно к исходным водным растворам ацетона 10 % [12] и 3.5 % (промышленный водный сток ПАО „Казаньоргсинтез“) концентраций для низкозатратных температурных (313.15 K) и барических (8.5 MPa) условий. В последнем случае внимание остановлено на значении давления, отвечающем области аномального изменения избыточного объема бинарной смеси „CO_2-ацетон“, предпочтительность которого установлена по вышеприведенным результатам исследования псевдорастворимости ацетона в диоксиде углерода.

На рис. 5, 6 приведены примеры кинетики изменения массы сепаратора в рамках СК-CO_2 экстракционного

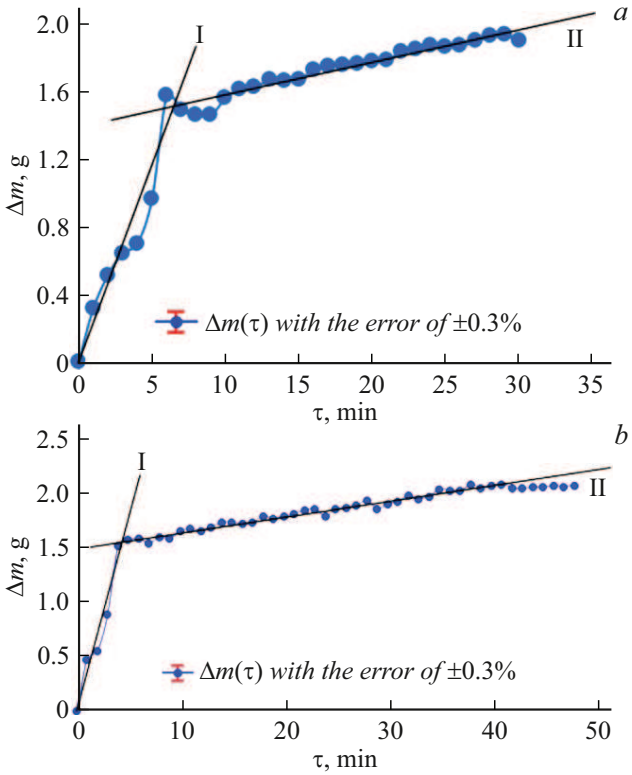


Рис. 5. Кинетика изменения массы сепаратора в рамках осуществления СК-CO_2 экстракционного извлечения ацетона из его 10 %-го водного раствора (ЭУ №2): $T = 313.15$ K; $P = 8.5$ MPa; расход $CO_2 = 0.5$ ml/min; степень заполнения V_L: *a* — 95 %, *b* — 94 %; τ_{dwell}: *a* — 30, *b* — 48 min. I — неравновесный режим макропереноса; II — перенос в режиме равновесной растворимости.

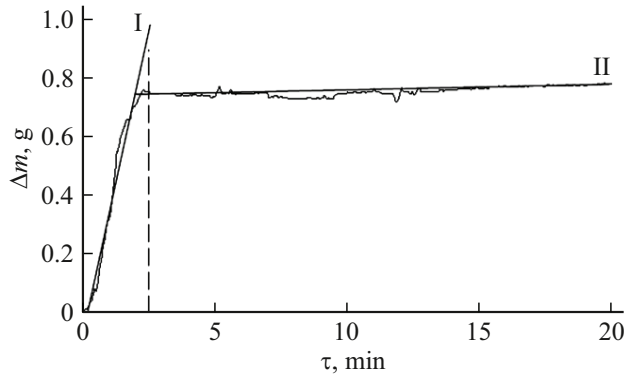


Рис. 6. Кинетика изменения массы сепаратора в рамках осуществления СК-CO_2 экстракционного извлечения ацетона из его 3.5 %-го водного раствора: $T = 314.60$ K; $P = 8.86$ MPa; $\tau_{dwell} = 20$ min; расход $CO_2 = 0.4$ ml/min; степень заполнения $V_L = 30$ %; ЭУ №1; I — неравновесный режим макропереноса; II — перенос в режиме равновесной растворимости. Неопределенность составляет ±0.25 %.

Таблица 2. Условия и результаты процесса СК-CO_2 экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора, осуществленного в области аномального изменения избыточного объема смеси „CO_2-ацетон“

№	ЭУ	C_{init}, vol.%	T, K	P, MPa	V_L, %	V_{CO2}, ml/min	Режим переноса*	τ_{proc}, min	Extracting rate, %
1	№ 2	10	313.15	8.50	95	0.5	III	100	51.9
2	№ 2	10	313.15	8.50	95	0.5	I	6.5	29.8
3	№ 2	10	313.15	8.50	94	0.5	III	40	39.3
4	№ 2	10	313.15	8.50	94	0.5	I	5.0	~ 30.0
5	№ 2	10	313.15	8.50	98	1.5	III	100	31.4
6	№ 2	10	313.15	8.50	98	1.5	I	34	24.5
7	№ 2	10	313.15	8.50	90	1.0	III	90	47.7
8	№ 2	10	313.15	8.50	90	1.0	I	4	17.6
9	№ 1	3.5	314.60	8.86	30	0.4	III	20	75.3
10	№ 1	3.5	314.60	8.86	30	0.4	I	$\sim$2.5	72.4
11	№ 1	3.5	315.59	8.93	30	0.4	III	40	94.9
12	№ 1	3.5	315.59	8.93	30	0.4	I	$\sim$1.5	82.6

Примечание. I — неравновесный режим макропереноса; III — режим „псевдорастворимости“, предполагающий двойственную природу механизма переноса массы (наряду с переносом массы в режиме растворимости включает и макроперенос).

извлечения ацетона из его водного раствора в соответствующих термодинамических и технологических условиях. При этом важно отметить, что процессы реализованы лишь для одной заливки в экстрактор исходного и предполагаемого к обработке сырья (водный раствор ацетона). Учитывая, что трубка, соединяющая экстрактор и сепаратор, имеет свое начало в верхнем (потолочном) фланце того самого экстрактора, можно заключить, что макроперенос „набухшей“ фазы смеси целевой компоненты с диоксидом углерода в случае именно с этим несовершенным экстрактором будет несколько ограничен в своих предельных возможностях. Но эта проблема вполне решаема для установок иного исполнения. Представления об осуществлении непрерывного процесса в режиме макропереноса у авторов статьи также существуют.

Во всех трех приведенных примерах (рис. 5, 6) значимо представлен вклад макропереноса, как важной составляющей интегрального переноса массы (псевдорастворимость) в рамках осуществлении СКФЭ процесса для систем I–II типов фазового поведения.

В рамках кинетики изменения массы, приведенной на рис. 5, *a*, извлечение ацетона в режиме макропереноса составляет 29.8 % от исходного значения за 6.5 min. То же самое извлечение, согласно рис. 5, *b*, составляет ~ 30 % за 5 min. И, наконец, рис. 6 отвечает степень извлечения, оцениваемая в ~ 70 % в процессе длительностью 2.5 min.

Рис. 5, *b* можно дополнить комментарием в части реализации обсуждаемого СКФЭ процесса: на 41-й min взамен прежнего расхода экстрагента 0.5 ml/min был установлен расход 1.0 ml/min; ввиду произошедшего снижения длительности контакта фаз равновесная экстрактивность процесса на последующем семи-восьмиминутном временном отрезке, как это хорошо видно из рисунка, несколько снизилась.

В табл. 2 приведены и иные условия и результаты осуществления процесса СК-CO_2 экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора в обозначенных выше условиях.

Результаты на участках действия неравновесного режима макропереноса (поз. 2, 4, 8, 10, 12) при условии наличия возможности его непрерывного поддержания при осуществлении процесса могут кардинальным образом изменить представления о возможностях СКФ экстракционных процессов, реализуемых для систем I–II типов фазового поведения. Процессы, реализованные при меньших значениях расхода экстрагента (0.4–0.5 ml/min), очевидно, более эффективны. И тем не менее последнее слово, как представляется, будет за моделированием и технико-экономической оптимизацией процесса, учитывающей и временной фактор. Нижеследующие результаты охватывают более широкий диапазон изменения давления, как это обычно принято для систем с разрывной критической кривой и, в частности, V типа фазового поведения. Напомним, что в теории и практике сверхкритических флюидных технологий [1,2] к предпочтительным относят процессы, которые реализуются в диапазоне $P = (1–2)P_{cr}$; считаются приемлемыми процессы, осуществляемые в диапазоне изменения давления $P = (1–5)P_{cr}$, и, наконец, процессы с рабочими давлениями $P = (1–10)P_{cr}$

Таблица 3. Условия осуществления и результаты СКФ экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора с использованием CO_2 (ЭУ № 2)

T, K	P, MPa	V_0, ml	C_0, mass%	V_{CO2}, ml/min	τ_{proc}, min	Δm, mass%	COC_0, mgO_2/l	ΔCOC, %
323.15	9.5	30	3.5	1.0	15	47.43	541	47.05
323.15	10.0	30	3.5	1.0	78	27.33	541	25.14
323.15	10.5	30	3.5	1.0	11	30.97	541	28.83
323.15	11.5	30	3.5	1.0	10	13.91	541	13.47
323.15	11.5	30	3.5	1.0	10	8.95	541	8.78
323.15	15.0	30	3.5	1.0	7	30.38	541	27.30
323.15	20.0	30	3.5	1.0	5	37.14	541	26.12

Примечание. V_0 — исходный объем водного раствора ацетона в экстракторе; C_0 — исходная концентрация ацетона в водном растворе; Δm — итоговое изменение массы сепаратора в рамках осуществленного процесса; COC_0 — ХПК исходного водного раствора ацетона; ΔCOC — итоговое изменение ХПК рафината.

считаются избыточно энергозатратными. К последним относят и СКФЭ процесс с диоксидом углерода для извлечения масел зерновых культур (кунжут, рапс и др.) или орехов, реализуемый в том числе, и при давлении ~ 700 bar.

Результаты экспериментального исследования СК-CO_2 экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора в иных термодинамических условиях приведены в табл. 3. При этом необходимо обратить внимание на тот факт, что измерения проведены при температуре $T = 323.15$ K, для которой значение критического давления бинарной смеси „CO_2-ацетон“, согласно [20], составляет $P_{cr} \sim 8.9$ MPa.

Из сопоставления степеней итогового изменения массы сепаратора и ХПК рафината, а также при учете присутствия некоторой неопределенности (погрешность) в результатах измерений, можно сделать вывод о том, что в подавляющем большинстве случаев Δm отвечает степени извлечения ацетона из его водного раствора, искаженной лишь незначительным присутствием воды в экстракте (за исключением двух точек, полученных при давлениях 15 и 20 MPa). Что касается вышеотмеченной неопределенности (погрешности), то для традиционных четырех замеров ХПК применительно к одному и тому же образцу рафината, полученному в рамках СКФ экстракционного извлечения, например, при $P = 10.0$ MPa, были получены следующие значения: 520, 525, 515 и 500 mgO_2/l.

На рис. 7 приведена барическая зависимость степени извлечения ацетона из его водного раствора по результатам оценки величины химического потребления кислорода (ХПК; Chemical Oxygen Consumption, COC) рафината, полученного после осуществления СК-CO_2 экстракционного процесса (табл. 3). Подобные зависимости получены и для систем „этан–ацетон“, „фреон R404A–ацетон“ и „пропан/бутановая смесь–ацетон“, которые явятся предметом отдельных публикаций. Интересным и в то же время закономерным является тот факт, что эта

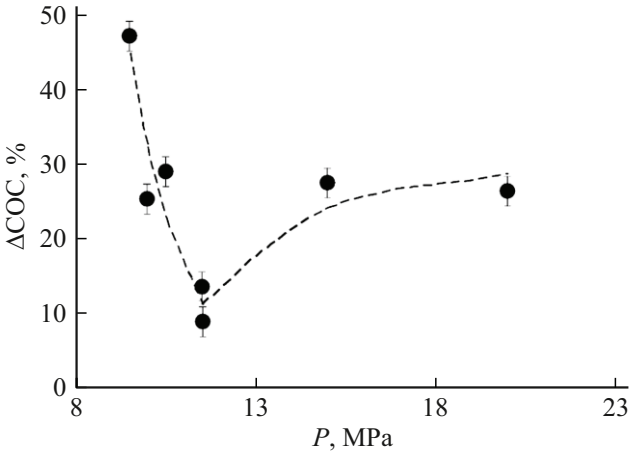


Рис. 7. Степень извлечения ацетона из его водного раствора по результатам оценки величины ХПК рафината, полученного после осуществления СК-CO_2 экстракционного процесса (табл. 3). Неопределенность составляет ± 5 %.

зависимость где-то повторяет характер аналогичных зависимостей по результатам исследования растворимости ацетона в CO_2 [10] и частично по результатам оценок величины избыточного объема бинарной смеси „CO_2–ацетон“ (рис. 1), проведенных в СКФ области состояния на изолинии с критической концентрацией.

Заключение

Представления о двойственной природе механизма переноса массы в СКФЭ процессах для систем I–II типов фазового поведения [10] открывают новые возможности для совершенствования как традиционных, так и современных сверхкритических флюидных технологий прежнего исполнения. Неравновесный макроперенос при осуществлении экстракционного процесса, и это

реальность, может существенным образом повысить его эффективность.

Процесс с макропереносом, в своей основе реализованный на установке периодического действия применительно к задаче СКФ экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора, имеет реальную перспективу быть осуществленным и в непрерывном режиме.

В противовес привычному пути повышения эффективности СКФ экстракционных процессов (для систем с разрывной критической кривой) через увеличение растворяющей способности экстрагента посредством повышения давления, предложен способ не только более эффективный по сути, но и предполагающий минимизацию давления при движении к той самой эффективности. Например, оптимальный диапазон давлений для осуществления высокоэффективного СК-CO_2 экстракционного процесса (в рамках задачи извлечения ацетона из его водного раствора), реализуемого при комфортной для промышленных технологий температуре 40 °C, оценивается, как 8.1−8.5 MPa. По имеющейся у авторов статьи информации, аналога СКФ процесса с участием диоксида углерода, промышленно реализованного в обозначенном диапазоне давлений, пока и не существует.

В заключение приведен краткий перечень результатов настоящей статьи, которые отвечают требованиям научной новизны:

— впервые получены кинетические кривые для переноса массы в СКФ экстракционном процессе для систем I−II типов фазового поведения с четко выраженным селективным присутствием временных диапазонов переноса массы в режимах равновесной растворимости и неравновесного макропереноса;

— впервые установлен и обсужден характер влияния величины расхода экстрагента на неравновесный макроперенос в рамках осуществления СКФ экстракционного процесса для систем I−II типов фазового поведения;

— впервые обсужден вопрос целесообразности предварительного этапа насыщения исходной среды газофазным растворителем в рамках осуществления СКФ экстракционного процесса для систем I−II типов фазового поведения посредством физического моделирования.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-19-00117-П).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Ф.М. Гумеров. *Сверхкритические флюидные технологии*, учебник для вузов (Лань, СПб., 2022)

[2] Ф.М. Гумеров. *Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность* (Изд-во АН РТ, Казань, 2019)

[3] O. Kazunari, K. Takashi. *Verfahren zur herstellung eines extraktes* (Patentschrift, DE 34 24 614 C2, 1985)

[4] D.F. Williams. J. Chem. Eng. Sci., **36**, 1769 (1981).

[5] Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, З.И. Зарипов. ТОХТ, **55** (3), 273 (2021). DOI: 10.31857/S0040357121030076 [F.M. Gumerov, V.F. Khairutdinov, Z.I. Zaripov. Theor. Found. Chem. Eng., **55** (3), 348 (2021). DOI: 10.1134/S0040579521030076]

[6] В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, И.Ш. Хабриев, Р.Ф. Габитов, М.И. Фарахов, Ф.Р. Габитов, З.И. Зарипов. Экология и промышленность России, **24** (9), 4 (2020). DOI: 10.18412/1816-0395-2020-9-4-10 [V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.Sh. Khabriev, R.F. Gabitov, M.I. Farakhov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov. Ecology and Industry Russ., **24** (9), 4 (2020). DOI: 10.18412/1816-0395-2020-9-4-10]

[7] Ф.М. Гумеров, З.И. Зарипов, С.В. Мазанов, Р.Р. Накипов, И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, А.У. Аетов, Р.А. Усманов. Сверхкритические флюиды. Теория и практика, **17** (4), 3 (2022).

[8] А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, М., 1975)

[9] J. Chrastil. J. Phys. Chem., **86**, 3016 (1982). DOI: 10.1021/j100212a041

[10] Ф.М. Гумеров, З.И. Зарипов, Р.Р. Накипов, С.В. Мазанов, А.А. Сагдеев. ЖТФ, **95** (10), 1995 (2025).

[11] *Supercritical fluids processing: emerging opportunities. Emerging technologies*. (New Jersey, 1985)

[12] M.Z. Cignarowicz, W.D. Seider. Ind. Eng. Chem. Res., **28** (10), 1497 (1989). DOI: 10.1021/ie00094a011

[13] M.Z. Cignarowicz, W.D. Seider. *Optimal design of supercritical extraction processes*. In. Proc. Int. Symp. Supercrit. Fluids. Perru M. Ed. (Societe Francais de Chemie, Nice, France, 1988)

[14] R.P. De Filippi, E. Vivian. *Process for separating organic liquid solutes from their solvent mixtures* (US 4.349.415, 1982)

[15] C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geana. J. Chem. Eng. Data, **48** (6), 1384 (2003). DOI: 10.1021/je034027k

[16] W. Khalil, C. Coquelet, D. Richon. J. Chem. Eng. Data, **52** (5), 2032 (2007). DOI: 10.1021/je700321s

[17] C.-Y. Day, C.J. Chang, C.-Y. Chen. J. Chem. Eng. Data, **41** (4), 839 (1996). DOI: 10.1021/je960049d

[18] A. Bamberger, G. Maurer. J. Chem. Thermodyn., **32**, 685 (2000). DOI: 10.1006/jcht.1999.0641

[19] J. Chen, W. Wu, B. Han, L. Gao, T. Mu, Z. Liu, T. Jiang, J. Du. J. Chem. Eng. Data, **48**, 1544 (2003). DOI: 10.1021/je034087q

[20] M.J. Lazzaroni, D. Bush, J.S. Brown, C.A. Eckert. J. Chem. Eng. Data, **50** (1), 60 (2005). DOI: 10.1021/je0498560

[21] B. Fabian, G. Horvai, A. Idrissi, P. Jedlovszky. J. CO_2 Utilization, **34**, 465 (2019). DOI: 10.1016/j.jcou.2019.07.001

[22] Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. *Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров* (ФЭН, Казань, 2000)

[23] C.J. Chang, C.-Y. Day, C.-M. Ko, K.-L. Chiu. Fluid Phase Equilib., **131**, 243 (1997). DOI: 10.1016/s0378-3812(96)03208-6

[24] А.Ю. Намиот. *Фазовые равновесия в добыче нефти* (Недра, М., 1976)

[25] A.N. Sabirzyanov, A.P. Il'in, A.R. Akhunov, F.M. Gumerov. High Temperature, **40** (2), 203 (2002). DOI: 10.1023/A:1015294905132
[26] E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. Mc Linden. *NIST Standard Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties* (REFPROP, version 10.0. Standard Reference Data Program. National Institute of Standards and Technology, Gaithershung, 2018)
[27] M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer. J. Supercritical Fluids, **7**, 245 (1994). DOI: 10.1016/0896-8446(94)90011-6