03

Высокоэффективный сверхкритический флюидный экстракционный процесс: растворимость и псевдорастворимость

© Ф.М. Гумеров,[1] З.И. Зарипов,[1] Р.Р. Накипов,[1] С.В. Мазанов,[1] А.А. Сагдеев[2]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015 Казань, Россия
[2]Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) Казанского национального исследовательского технологического университета,
423578 Нижнекамск, Россия
e-mail: serg989@yandex.ru

Поступило в Редакцию 24 января 2025 г.
В окончательной редакции 21 марта 2025 г.
Принято к публикации 17 апреля 2025 г.

Приведены результаты экспериментального исследования растворимости ацетона в диоксиде углерода, осуществленного по изолинии с критической концентрацией компонентов бинарной смеси за пределами бинодали с использованием динамического метода измерения. Выявлены диапазоны давлений, в которых растворимость проявляет в одном случае регулярное, а в другом сингулярное поведение. Впервые в асимптотической близости к критической точке по мере приближения к ней установлен факт аномального роста растворимости. Обсуждены предпосылки и условия набухания предполагаемой к извлечению компоненты, явившиеся основой для новых представлений о механизме сверхкритического флюидного экстракционного извлечения применительно к системам I–II типов фазового поведения. Впервые дано разъяснение понятию псевдорастворимости. Согласно этого представления, обозначенная характеристика одновременно сочетает в себе, с одной стороны, показатели извлечения целевой компоненты в фазу экстрагента в рамках традиционных представлений о растворимости, а с другой — возможности переноса в сепаратор макроскопических объемов извлекаемой компоненты, вызванного ее набуханием в экстракторе в результате растворения в ней сверхкритического флюидного растворителя. Представлены экспериментальные данные по псевдорастворимости ацетона в диоксиде углерода на сверхкритических изобарах. При давлениях, близлежащих к его критическому значению, псевдорастворимость по величине многократно превосходит значения равновесной растворимости.

Ключевые слова: экстракция, сверхкритическое флюидное состояние, тип фазового поведения, режим полной смешиваемости, растворимость, псевдорастворимость.

DOI: 10.61011/JTF.2025.10.61353.11-25

Введение

В 80-е годы прошлого столетия численность лабораторных, пилотных и промышленных реализаций сверхкритического флюидного экстракционного процесса в сопоставлении со всеми иными процессами сверхкритических флюидных (СКФ) технологий (сушка по СКФ траектории, диспергирование и импрегнация с использованием СКФ сред, химические реакции в СКФ средах и, наконец, СКФ хроматография) была оценена, как близкая к 80 % случаев из их общего числа. Ситуация с тех пор не претерпела существенных изменений. Однако устойчивый по факту интерес к СКФ экстракционному (СКФЭ) процессу, демонстрируемый на протяжении длительного времени, пока не обернулся уровнем его исследованности, который можно было бы оценить как достаточно полный.

Имеющиеся в наличии знания по растворимости извлекаемых с помощью СКФ экстракции веществ в экстрагентах различной физико-химической природы, как ключевой характеристике эффективности обсуждаемого СКФЭ процесса, главным образом представлены в виде табличных данных. В этом случае можно остановить свое внимание на, пожалуй, наилучшем в части качества приведенных экспериментальных данных, их систематизации и структурирования, степени охвата источников информации и объема материала справочнике по растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-CO_2) [1]. При этом необходимо сразу отметить, что более 99 % его содержания посвящены бинарным системам растворяемое — растворитель V–VII типов фазового поведения согласно классификациям Кониненбурга [2] и Уильямса [3]. Менее 1 % приходится на данные по растворимости, рассчитанные на основе характеристик паровой ветви бинодали для систем I–II типов фазового поведения, которые по определению отвечают докритическому состоянию бинарной смеси. V типу фазового поведения характерны жидкофазное состояние растворяемого вещества и разрывная критическая кривая бинарной смеси, тогда как VI и VII типы фазового поведения относятся к системам с растворяемым веществом в твердофазном состоянии. Применительно к

системам с V–VII типом фазового поведения в рамках исследований растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода в подавляющем большинстве случаев применен динамический метод, широко описанный в научной литературе, включая, к примеру, и работу [4]. Схема осуществления динамического метода исследования растворимости веществ в СКФ растворителях является полным аналогом принципа реализации СКФ экстракционного процесса.

В те самые 80-гг. прошлого столетия (1985 г.) запатентовано [5] хорошо обоснованное представление, согласно которому СКФЭ процесс в случае жидкофазного состояния растворяемого вещества целесообразен лишь для систем с непрерывной критической кривой (I–II типы фазового поведения), тогда как в случае бинарных систем, критические линии которых имеют прерывный характер (V тип фазового поведения), уже рекомендуется субкритический флюидный (СбКФ) экстракционный процесс. И, в частности, установлено, что в этом случае на фазовой диаграмме вблизи критической температуры чистого растворителя может появиться дополнительная область равновесия жидкость-пар, позволяющая при использовании ее возможностей значительно снизить рабочее давление в процессе экстракции, соответствующие энергозатраты и материалоемкость технологического оборудования. При этом, по мнению авторов патента [5], эффективность экстракции, осуществляемой в СбКФ области состояния в сопоставлении с СКФЭ процессом для систем V типа фазового поведения, не снижается.

То есть термодинамическая основа СКФ экстракционного процесса для систем V типа фазового поведения в виде данных по растворимости и справочника сформирована, но сам процесс с точки зрения экономической целесообразности получается не самым выгодным. Тогда, как в случае востребованного СКФ экстракционного процесса применительно к системам I–II типов фазового поведения (высокоэффективный СКФЭ процесс), представления о растворимости полностью отсутствуют. Прямо скажем, ситуация парадоксальная, но она действительно имеет место.

Одной из ключевых предварительных процедур реализации динамического метода исследования растворимости веществ в СКФ растворителях является установление диапазона изменения расхода растворителя через измерительную ячейку, в рамках которого изменение концентрации растворяемого в растворителе, оцениваемое для одних и тех же значений давления и температуры, не выходят за пределы, определяемые величиной абсолютной погрешности результатов измерения растворимости (условное плато).

Величину обсуждаемой растворимости определяют межмолекулярные взаимодействия применительно к соответствующей физико-химической природе растворяемого и растворителя, а также термодинамические условия осуществления процесса растворения. Легко предположить, что в пределе истинные значения растворяющей способности растворителя и искомой растворимости будут установлены корректно лишь в том случае, если будут обеспечены максимально возможная площадь контакта фаз для двух участников обсуждаемого процесса и обусловленное этим насыщение растворителя растворяемым веществом. К примеру, подача СКФ растворителя в измерительную ячейку, в той или иной степени заполненную растворяемым веществом, лишь через единичное отверстие в донной части приводит к высоковероятному присутствию „мертвых“ (бесконтактных) для компонентов бинарной смеси зон и однозначно заниженному значению величины растворимости. Тогда как, мелкоячеистая сетка в донной части той же измерительной ячейки и малоразмерные стеклянные шарики в объеме растворяемого вещества обеспечивают более высокую площадь контакта фаз, значимо приближая систему к состоянию термодинамического равновесия и определяя более корректное значение измеряемой растворимости. Но, все же, более эффективная альтернатива существует.

И прежде, чем приступить к ее обсуждению, остановимся на некоторых давно знакомых определениях. Понятно, что термины: смешиваемость и растворимость не являются синонимами. Смешивающимися принято называть две компоненты, которые могут быть перемешаны друг с другом в любой пропорции, не формируя двух отдельных фаз. При этом выборочные пропорции определяют частичную смешиваемость. Если же компоненты расслаиваются, образуя межфазную границу, то речь в этом случае идет о несмешивающихся средах. При переходе от I типа фазового поведения к VII для бинарных систем по классификациям Кониненбурга [2] и Уильямса [3] смешиваемость компонентов неуклонно снижается. Под растворимостью, к примеру, компоненты A понимают ее способность до определенной концентрации образовывать истинные растворы в растворителе B.

В СКФ области бинарной системы I–II типа фазового поведения (за пределами бинодали при критическом соотношении компонентов в смеси), часто называемой областью безграничной смешиваемости, отсутствует граница раздела фаз. На самом же деле, в этом случае в рамках перехода системы из области двухфазного равновесия жидкость-пар в однофазную сверхкритическую флюидную область состояния, естественным образом проявляется и действует совершенный и условно названный авторами настоящей работы „термодинамическим“ способ перемешивания компонентов смеси, обеспечивающий ту максимально возможную площадь контакта фаз, о которой выше и было высказано. И разве можно в этом случае полагаться лишь на возможности СКФ экстракционного процесса применительно к системам V типа фазового поведения, если существует возможность, лишь благодаря изменению физико-химической природы экстрагента, а с ней и типа фазового поведения системы, осуществлять процесс в области безграничной смешиваемости, получая взамен кратно более высокую эффективность того самого экстракционного процесса. К примеру, подобный переход в рамках задач утилизации

высоко нагруженного углеводородами молибденсодержащего водного стока [6] и древесных железнодорожных шпал [7] позволил увеличить эффективность СКФЭ процесса в ~ 8 и ~ 4 раза соответственно. А экстракционность вытесняющего агента по отношению к сверхвысоковязкой нефти Ашальчинского месторождения в рамках третичной нефтедобычи и тех же представлений возросла в ~ 10 раз [8]. Широко используемые в промышленности гели, получаемые из водных растворов посредством традиционного выпаривания, имеют крайне низкое качество. Сушка по СКФ траектории с участием CO_2 наталкивается на ограниченную взаимную растворимость и смешиваемость диоксида углерода и воды (V тип фазового поведения). Но поэтапное до полного замещение воды, к примеру, на этиловый спирт или ацетон и осуществление высокоэффективного СК-CO_2 экстракционного процесса (системы CO_2-спирт и CO_2-ацетон проявляют I–II типы фазового поведения) позволяют получать высококачественные аэрогели в промышленных масштабах [9,10].

Но только ли безграничная смешиваемость является причиной выше приведенных кратных увеличений эффективности СКФ экстракционного процесса при переходе к системам I–II типов фазового поведения, предстоит еще разобраться. Ключевые вопросы растворимости в области безграничной смешиваемости и механизма СКФ экстракционного процесса применительно к системам I–II типа фазового поведения лишь поставлены и ожидают своего решения.

При этом авторы настоящей работы полагают сосредоточить внимание как минимум на двух особенностях или физических проявлениях, которые значимо отличают бинарные системы I–II и V типов фазового поведения. В первом случае речь идет о кластеризации в целом, представленном сольватными комплексами в области регулярного поведения и флуктуациями плотности в асимптотической близости к критическим точкам (область сингулярного поведения) бинарных систем I–II типа фазового поведения. Последние в случае систем V типа фазового поведения в связи с отсутствием критических точек на диаграмме фазового равновесия попросту отсутствуют. Второе физическое проявление, способное не только различным, но и значимым образом повлиять на результаты исследования растворимости и показатели эффективности СКФЭ процесса, заключается в существенных отличиях степени присутствия легколетучей компоненты на жидкостных ветвях диаграмм фазового равновесия бинарных систем I–II и V типов фазового поведения.

Вышеприведенные доводы инициируют углубленное осмысление, поиск и формирование иных представлений о природе движущей силы высокоэффективного СКФ экстракционного процесса (для систем I–II типов фазового поведения), впервые названной псевдорастворимостью в работе [6]. Ее численные значения никогда не являлись предметом изучения, но факты кратного увеличения эффективности СКФ экстракционного процесса, реализованного за пределами бинодали, говорят о многом и делают проблему исследования псевдорастворимости крайне актуальной. Именно она и возведена в ранг целевой авторами настоящей работы.

1. Теоретический анализ

1.1. Фазовые переходы второго рода

Фазовый переход в критической точке равновесия жидкость-пар ввиду отсутствия скачков первых производных термодинамического потенциала (удельный объем и удельная энтропия) и, как следствие, теплоты фазового превращения, но присутствия скачков вторых производных того же термодинамического потенциала (изобарная теплоемкость, изотермическая сжимаемость, коэффициент теплового расширения), относят к фазовым переходам второго рода. К ним же относят и критическую точку смешения двухкомпонентного раствора. Далее к фазовым переходам второго рода относится достаточно широкий круг на первый взгляд непохожих друг на друга фазовых переходов, в числе которых можно выделить: точку Кюри ферромагнетиков и сегнетоэлектриков, точку Нееля антиферромагнетиков, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние, сверхпроводимость ряда металлов и сплавов в определенных температурных условиях, упорядочение сплавов и наконец скачкообразное изменение симметрии кристалла, сочетающее в себе одновременно признаки фазовых переходов 1-го и 2-го родов [11].

1.2. Флуктуации плотности

В некоторых системах в рамках вышеописанных фазовых переходов и достаточно давно было экспериментально установлено аномальное рассеяние света (критическая опалесценция вблизи критических точек равновесия жидкость-пар чистого вещества с одной стороны и смешения бинарного раствора с другой), а также нейтронов вблизи точки Кюри ферромагнетиков [12–14]. Что является свидетельством присутствия, к примеру, в среде, находящейся в околокритическом состоянии, флуктуаций параметра порядка или плотности, размер которых растет по мере приближения к критической точке. По образному выражению М.А. Анисимова [15] вещество в этом состоянии подобно „газу капель“. Аномальный рост выше отмеченных флуктуаций плотности и усиление их взаимодействия по мере приближения к критической точке со стороны более высоких температур ($T > T_c$) предопределен перспективой преобразования неупорядоченной фазы в упорядоченную при переходе в докритическую ($T < T_c$) область двухфазного равновесия. Неупорядоченная и упорядоченная фазы вблизи критической точки почти не отличаются [11]. По мере приближения к критической точке неограниченно растет радиус корреляции флуктуаций плотности, по

сути, определяющий размер тех самых „капель“, при этом в области сильных флуктуаций ее величина превосходит любые линейные размеры, характеризующие силы взаимодействия частиц в веществе. К примеру, в работе [16], посвященной определению критического индекса изотермической сжимаемости γ и корреляционной длины r_c CO_2 в асимптотической близости к критической точке ($0.023\,\mathrm{K} < T - T_c < 10.0\,\mathrm{K}$) в рамках экспериментов по рассеиванию света и рентгеновского излучения получены результаты, согласно которым на критической изохоре для границ выше приведенного температурного интервала корреляционная длина составляет соответственно 60.94 и 1.303 nm при радиусе прямого межмолекулярного взаимодействия, равном всего лишь 0.15 nm. В этом случае естественно предположить, что именно поведение ансамбля флуктуаций, а не особенность межатомных взаимодействий, определяет искомые свойства и характеристики системы [11].

1.3. Изоморфизм фазовых переходов 2-го рода

Универсальный характер критических флуктуаций, эквивалентность некоторых простых моделей, описывающих фазовые переходы различной природы, позволили сделать более общее утверждение об их изоморфности [17]. И, в частности, фазовые переходы 2-го рода можно называть изоморфными, если при правильно выбранных (изоморфных) переменных термодинамические потенциалы различных систем имеют одинаковую функциональную связь с температурой и параметром порядка [15].

1.4. Сольватные комплексы или кластеры и растворимость веществ в СКФ средах

При поиске молекулярного механизма применительно к смесям, находящимся в сверхкритическом флюидном состоянии, существует гипотеза, о скоплении молекул растворителя вокруг молекул растворяемого вещества с образованием так называемых сольватных комплексов или кластеров. Многочисленные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования, включая [18–26], убедительно подтвердили их существование. И в этой связи логично предположить, что увеличение степени сольватации, ярко выраженное в непосредственной близости к критической точке (широкомасштабные флуктуации плотности), определит более высокую растворяющую способность сверхкритического флюидного растворителя/экстрагента и, как следствие, более высокую эффективность, к примеру, СКФ экстракционного процесса для систем I–II типов фазового поведения.

Придерживаясь принципа изоморфизма фазовых переходов 2-го рода и рассматривая СКФ области состояния чистых веществ и бинарных систем растворяемое — растворитель/экстрагент I–II типов фазового поведения как изоморфные, можно вполне обоснованно предположить, что в области аномального изменения свойств в данном случае бинарной системы может попасть, причем впервые, и такое важное термодинамическое свойство, как растворимость. Как следствие, эта характеристика в самом общем виде должна будет иметь составляющие, определяемые механизмами подобластей как регулярного, так и сингулярного поведения. Для чистых веществ подобласть аномального изменения свойств в околокритической области состояния ($T > T_c$) определяется следующими диапазонами изменения температуры $T = T_c\,(1.0 - 1.1)$ и плотности $\rho = \rho_c\,(0.7 - 1.3)$, где T_c и ρ_c — критическая температура и критическая плотность вещества соответственно [9].

Возвращаясь к исследованиям, посвященным сольватным комплексам и кластерам, применительно к смесям, находящимся в сверхкритическом флюидном состоянии, коротко остановимся на некоторых из них. В работе [20] приведены результаты экспериментального исследования растворимости широкого круга веществ в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-CO_2), а также на базе законов ассоциации (сольватации) получено уравнение, согласно которому именно плотность растворителя является главным фактором, определяющим величину растворимости. Более того, анализ экспериментальных данных по растворимости с использованием этого уравнения позволяет устанавливать и величину степени ассоциации сольватных комплексов (количество молекул растворителя вокруг молекулы растворяемого вещества). Согласно статье Chrastil [20], сольватокомплексы в большинстве случаев нестехиометричны и величина степени ассоциации соответственно нецелочисленна. Возможности предложенного им уравнения сопоставлены с экспериментальными данными по растворимости. Установлен факт хорошего согласия. Тем не менее автор [20] ограничивает возможности использования уравнения значениями растворимости, меньшими 100–200 g/l растворенного вещества. Величина степени ассоциации систем, изученных в температурном диапазоне 40 °C–80 °C и при давлениях до 250 atm изменялась в интервале 1.463–12.095. В контексте исследования [20] можно привести и утверждение авторов работы [23], согласно которому увеличение плотности сверхкритического флюидного растворителя увеличивает размер кластера, образованного вокруг молекулы растворенного вещества. При этом в обоих случаях вопросы кластеризации с акцентом на область асимптотической близости к критической точке не рассматривались.

Для изучения кластеризации, и в том числе в окрестности критической точки, в [25] использован метод интегральных уравнений для функций распределения. Согласно полученных результатов, по мере приближения к критической точке корреляции флуктуаций молекул растворителя вокруг молекул растворенного вещества становятся все более дальнодействующими, а сами флуктуации увеличиваются в размерах. Расчеты

с использованием метода молекулярной динамики [24] показывают, что кластеры сохраняют свою структурную целостность в течение достаточно длительного времени, являются характерными для структур сольватации вблизи критической точки и ответственны за аномальное поведение термодинамических свойств систем в обсуждаемой области состояния.

Если исходить из того, что система растворяемое-растворитель в предпочтительном варианте это все-таки бинарная смесь I–II типа фазового поведения с областью безграничной смешиваемости, то увеличение размеров сольватного комплекса, а стало быть и растворимости [20,23] с увеличением плотности СКФ растворителя, обусловленным повышением давления, наблюдается при движении в сторону, противоположную от критической точки (к примеру, по изолинии постоянной концентрации низколетучей компоненты в смеси $C_c = \text{const}$, отвечающей ее значению в условиях исчезновения границы раздела фаз). На самом деле это пример типичного поведения бинарных смесей под давлением даже вне связи с наличием критической точки на фазовой диаграмме [27]. Как следствие, подобную закономерность можно вполне обоснованно рассматривать, как проявление регулярного поведения применительно к таким характеристикам бинарной системы, как размер сольватного комплекса/кластера или растворимости вещества в СКФ растворителе в вышеперечисленных условиях (рис. 1).

В случае работ [24,25] интерес авторов главным образом сосредоточен на кластеризации в непосредственной близости к критической точке. Даже если мы рассматриваем бинарную систему как бесконечно разбавленный раствор и концентрируемся на фазовой диаграмме чистого вещества, то можно двигаться к критической точке, к примеру, как это принято при оценке величин критических индексов, по критической изохоре. То есть плотность остается неизменной, температура падает, снижается и давление. Понимая, что такое движение сопровождается увеличением радиуса корреляций и развитием широкомасштабных флуктуаций плотности, констатируем иную мотивацию или механизм аномальной кластеризации с явно выраженным сингулярным оттенком, присущим фазовым переходам 2-го рода.

Как было отмечено выше, подобное поведение системы по мере приближения к критической точке со стороны более высоких температур ($T > T_c$) предопределено перспективой преобразования неупорядоченной фазы в упорядоченную при переходе в докритическую ($T < T_c$) область двухфазного равновесия. Напомним, что неупорядоченная и упорядоченная фазы вблизи критической точки почти не отличаются [11]. В случае использования фазовой диаграммы для бинарной системы I–II типов фазового поведения движение к критической точке по изолинии $C_c = \text{const}$ сопровождается снижением как давления, так и плотности (рис. 1). То есть механизм и закономерности области сингулярного поведения [24,25] принципиально отличаются от тех, что присущи для областей регулярного поведения [20,23].

1.5. Набухание низколетучей компоненты в рамках сверхкритического флюидного экстракционного процесса

Еще одним важным и никогда не рассматривавшимся ранее отличием бинарных систем с непрерывной и разрывной критическими кривыми, способным существенно повлиять на результат сопоставления их возможностей в рамках участия в СКФ экстракционном процессе, является концентрация легколетучей компоненты (растворителя/экстрагента) на жидкостной ветви, к примеру, „$P - x, z$“ диаграммы фазового равновесия. Приведем ее значения для некоторых бинарных систем I–II и V типов фазового поведения, имеющим прямое или косвенное отношение к водным стокам ПАО „Нижнекамскнефтехим“ и ПАО „Казаньоргсинтез“ (табл. 1).

Химическая теория рассматривает процесс растворения, включая и газов в жидкости, как образование смеси неустойчивых химических соединений переменного состава, сопровождающееся тепловым эффектом и изменением объема системы. Прежде чем развить важную тему об изменении объема, отметим, что наибольшее влияние на величину растворимости газов в жидкостях оказывает природа растворяемого и растворителя. Величина этой растворимости зависит и от давления газа над жидкостью, а также площади контакта фаз. За малым исключением растворимость газов в жидкостях с нагревом уменьшается.

Учитывая, что растворяющийся в жидкости газ должен занять некий объем в той самой жидкости, сразу вспоминается понятие „свободного объема“ $V - b$, введенного еще Ван-дер-Ваальсом. Если величина молярного объема жидкости V очевидным образом зависит от параметров состояния, то применительно к объему, занимаемому молекулами жидкости b, отметим лишь то, что в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса, качественно верно описывающего парожидкостное равновесие и определяющего параметры критической точки, он имеет статус постоянной.

В рамках настоящей работы объем молекул низколетучей компоненты обсуждаемых бинарных смесей (табл. 2) рассчитан с использованием квантово-химического метода и программы „Gaussian 09“, реализующей метод DFT с функционалом плотности B3LYP с базисным набором 6–311++g(df, p).

Даже, несмотря на то что значения величин в табл. 2 с изменением параметров состояния, включая температуру и давление, будут меняться, ценность информации концептуального и сопоставительного плана не будет утрачена. Приведем лишь несколько примеров выше отмеченных изменений. И, в частности, в случае ацетона в условиях одного из опытов ($t = 40\,^\circ\text{C}$, $P = 10\,\text{MPa}$), который будет описан в экспериментальной части, величина $V - b$ уже составит $9.953\,\text{cm}^3/\text{mol}$. В работе [37]

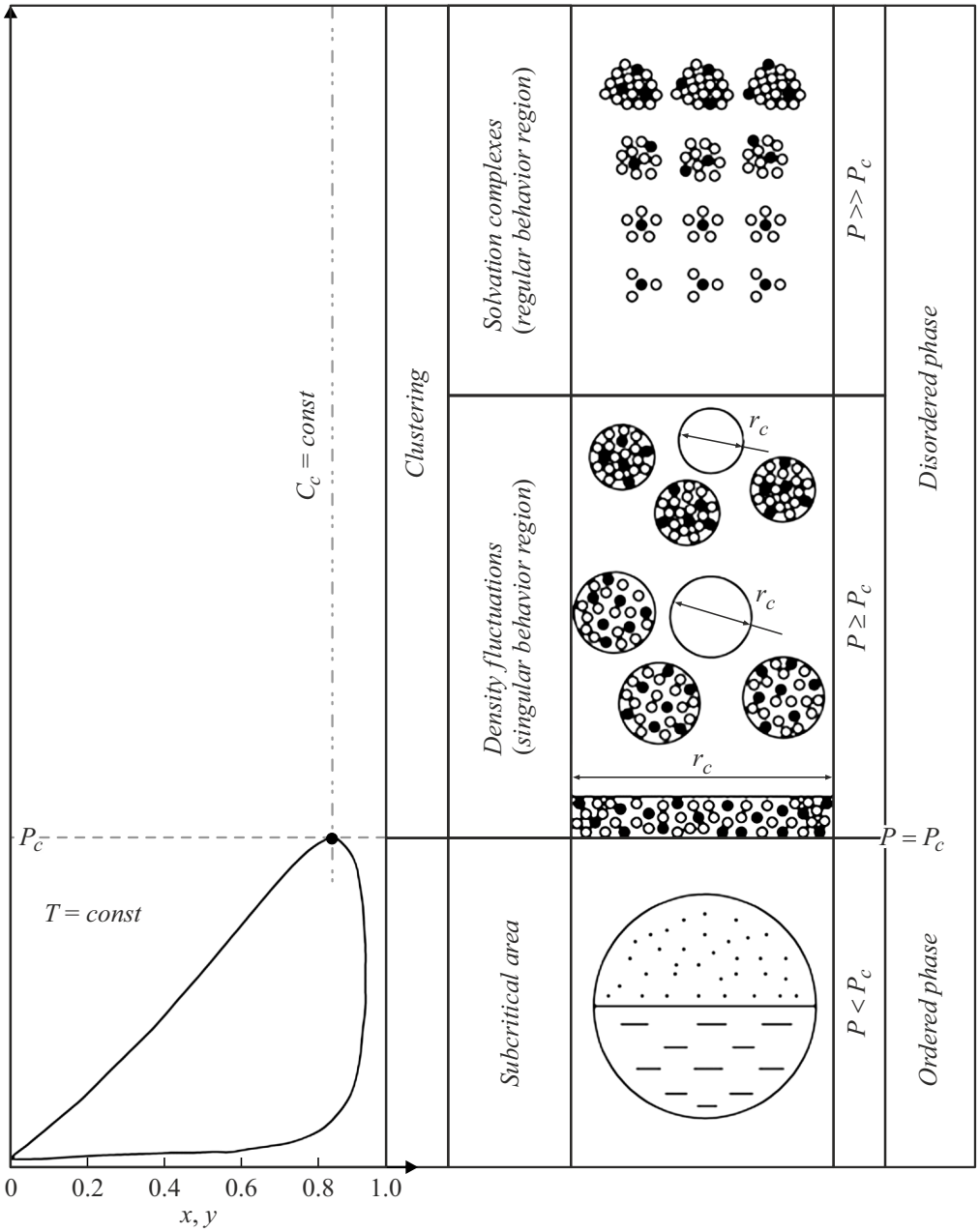

Рис. 1. Схематическое представление кластеризации в бинарной смеси I–II типов фазового поведения в СКФ области состояния при движении к критической точке по изолинии C_c = const из области более высоких давлений. P_c — критическое давление.

свободный объем жидкостей при различных давлениях оценен по гиперакустическим данным и установлено, что с увеличением давления и молекулярной массы спиртов объем микропустот между молекулами жидкости уменьшается.

Не проводя полного анализа результатов, представленных в табл. 1 и 2, а к ним мы будем возвращаться и на этапе обсуждения экспериментальных данных, остановимся лишь на показателях ацетона и бинарной системы, составленной ацетоном и диоксидом углерода, которые являются объектами изучения в настоящей работе. И, в частности, совместное рассмотрение величин концентрации легколетучей компоненты на жидкостной ветви бинодали (0.91–0.93) и свободного объема (8.88 cm^3/mol), который является минимальным в сопоставлении со значениями для иных жидкостей (табл. 2), указывают на то, что при столь высокой x_{CO2} и минимальном $V - b$ ацетон с растворенным в нем диоксидом углерода будет очень сильно увеличиваться в объеме или набухать. При правильном сочетании объема низколетучей компоненты в экстракторе, конструкции и размерных характеристик экстрактора, а также наличия насадки в нем можно добиться режима, когда равновесная растворимость в данном случае ацетона

Таблица 1. Концентрация легколетучей компоненты некоторых бинарных систем на жидкостной ветви „$P - x, z$“ диаграммы фазового равновесия

Система	T, K	P, MPa	x_{max}, mole fr.	Ссылка
I–II типы фазового поведения				
CO_2 — ацетофенон	313.15 328.15 348.15	81.0 115.0 165.0	0.803 0.806 0.888	[28]
CO_2 — стирол	328 333 343 353	100 108 130 137	0.97 0.95 0.92 0.90	[29]
CO_2 — 1-фенилэтанол	303.15 313.15 323.15	91 126 161	0.89 0.91 0.90	[30]
CO_2 — толуол	323.0 343.0	86.6 114.74	0.883 0.9217	[31] [32]
CO_2 — ацетон	291.15 298.16 303.13 308.15 313.13	52.7 58.2 62.7 71.7 73.9	0.910 0.935 0.9197 0.9336 0.9083	[33]
CO_2 — *n*-декан	319.0 344.3	89.77 127.4	0.986 0.924	[32]
CO_2 — этанол	291.15 298.17 303.12 308.11 313.14	54.5 61.3 66.3 71.7 79.2	0.8301 0.8302 0.8280 0.8257 0.8208	[33]
V тип фазового поведения				
CO_2 — фенол	373.15 423.15	107 115	0.26 0.22	[34]
CO_2 — 2-фенилэтанол	313.1 323.1	224.0 244.1	0.559 0.618	[35]
CO_2 — пропиленгликоль	398.2 423.2 453.2	300 300 300	~ 0.18 ~ 0.18 ~ 0.18	[36]

в СК-CO_2 будет существенно дополнена объемным уносом целевой компоненты, насыщенной диоксидом углерода, в сепаратор, как результат выше отмеченного набухания. В этом, по сути, и кроется основной посыл не обсуждавшегося ранее, а стало быть, неизвестного механизма увеличения эффективности СКФ экстракционного процесса применительно к системам I–II типов фазового поведения. При этом, если посмотреть на характеристики систем V типа фазового поведения (табл. 1) и низколетучих компонентов в их составе (табл. 2), то можно легко понять, что вышеотмеченное набухание там будет незначительным и эксперимент это убедительно подтверждает.

Примером успешной реализации этого механизма, пусть даже без полных представлений о нем, является промышленно реализованный процесс сушки аэрогелей по СКФ траектории, в рамках которого на последнем этапе часто именно ацетон удаляется сверхкритическим диоксидом углерода из высокопористой матрицы [9]. К процессам, эксплуатирующим этот механизм в качестве элемента некоего общего подхода, можно отнести также вытеснение третичной нефти сжатыми газами, выделение масел зерновых культур с использованием СКФ экстракционного процесса и некоторые другие, в рамках которых целевая компонента, насыщаясь сжатым газом, набухая и „объемно“ покидая твердофазную мат-

Таблица 2. Свободный объем низколетучей компоненты бинарных смесей из табл. 1 при $t = 25\,^\circ$C и $P = 0.1$ MPa

Низколетучая компонента	μ, g/mol	ρ, g/cm^3	V, cm^3/mol	b, cm^3/mol	$V - b$, cm^3/mol
Ацетофенон $C_6H_5COCH_3$	120.40	1.0281	116.890	97.272	19.618
Стирол $C_6H_5CHCH_2$	104.15	0.906	114.956	105.413	9.543
1-Фенилэтанол $C_6H_5CH(OH)CH_3$	122.17	1.017	120.128	86.943	33.185
Толуол $C_6H_5CH_3$	92.14	0.86694	106.282	77.017	29.265
Ацетон CH_3COCH_3	58.08	0.7899	73.528	64.647	8.88
n-Декан $C_{10}H_{22}$	142.29	0.730	194.918	150.824	44.094
Этанол C_2H_5OH	46.069	0.78945	58.356	45.756	12.60
Фенол C_6H_5OH	94.11	1.07	87.953	74.876	13.077
2-Фенилэтанол $C_6H_5CH_2CH_2(OH)$	122.17	1.017	120.128	112.684	7.444
Пропиленгликоль $CH_2(OH)CH(OH)CH_3$	76.09	1.0363	73.425	56.923	16.502

Примечание. V — молярный объем жидкости; b — объем молекул жидкости (по Ван-дер-Ваальсу); $V - b$ — свободный объем жидкости.

рицу, заметно усиливает эффективность этих процессов. При этом надо обратить внимание и на важный аспект подобной постановки, заключающийся в том, что речь все же предпочтительно идет о задачах, в которых предполагаемая к удалению целевая компонента в исходном сырье представлена значительным образом. К примеру, в процессе сушки аэрогелей по СКФ траектории предполагаемый к СКФ экстракционному извлечению наполнитель твердофазной матрицы представлен ацетоном (в частном случае) на все 100 %.

И, наконец, разъяснение механизма СКФ экстракционного извлечения для систем I–II типов фазового поведения позволяет объяснить и суть такой характеристики, как псевдорастворимость, впервые введенной авторами настоящей работы в [6]. Из вышеизложенного псевдорастворимость сочетает в себе равновесную составляющую в лице традиционной растворимости и неравновесную, которая обусловлена объемным уносом целевой компоненты в экстрактор. Как следствие, псевдорастворимость в целом целесообразно квалифицировать как неравновесную характеристику (технологический параметр), определяющую, в том числе и эффективность СКФ экстракционного процесса для систем I–II типов фазового поведения.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы и методы

При исследовании растворимости ацетона и псевдорастворимости ацетофенона (АФ), этилбензола (ЭБ), 1-фенилэтанола (1-МФК) и пропиленгликоля в сверхкритическом диоксиде углерода использованы:

— диоксид углерода первого или высшего сорта с содержанием CO_2 не менее 99.5 %;

— ацетон марки ЧДА с содержанием основного вещества не менее 99.85 %;

— ацетофенон (метилфенилкетон) с содержанием основного вещества не менее 93 %;

— этилбензол с содержанием основного вещества не менее 93 %;

— 1-фенилэтанол (альфа-метилбензиловый спирт; 1-метилфенилкарбинол) марки ЧДА с содержанием основного вещества не менее 98 %;

— пропиленгликоль (1,2-пропандиол) марки ЧДА с содержанием основного вещества не менее 98 %.

Исследование фазового равновесия и состояния системы CO_2-ацетон в асимптотической близости к термодинамической критической точке проведено на экспериментальной установке с использованием оптической ячейки высокого давления (рис. 2).

2.2. Методика проведения исследований

Предварительно промытая ячейка 1 с целью удаления паров растворителя и атмосферного воздуха „высушивается“ вакуумным насосом. Затем производится разогрев ячейки до заданной температуры с использованием системы термостатирования, состоящей из датчика и регулятора температуры ТРМ202, а также электронагревателя. Для минимизации тепловых потерь внешняя поверхность ячейки покрыта слоем теплоизоляции. После выхода на заданный температурный режим производится заполнение ячейки низколетучим жидкофазным компонентом (ацетон) предполагаемой бинарной смеси с использованием шприцевого насоса. Итоговое количество жидкофазной компоненты в ячейке определяется весовым методом. После установления теплового равновесия с помощью насоса *5* подается легколетучая компонента (CO_2). При этом подача осуществляется до момента достижения состояния насыщения в данном

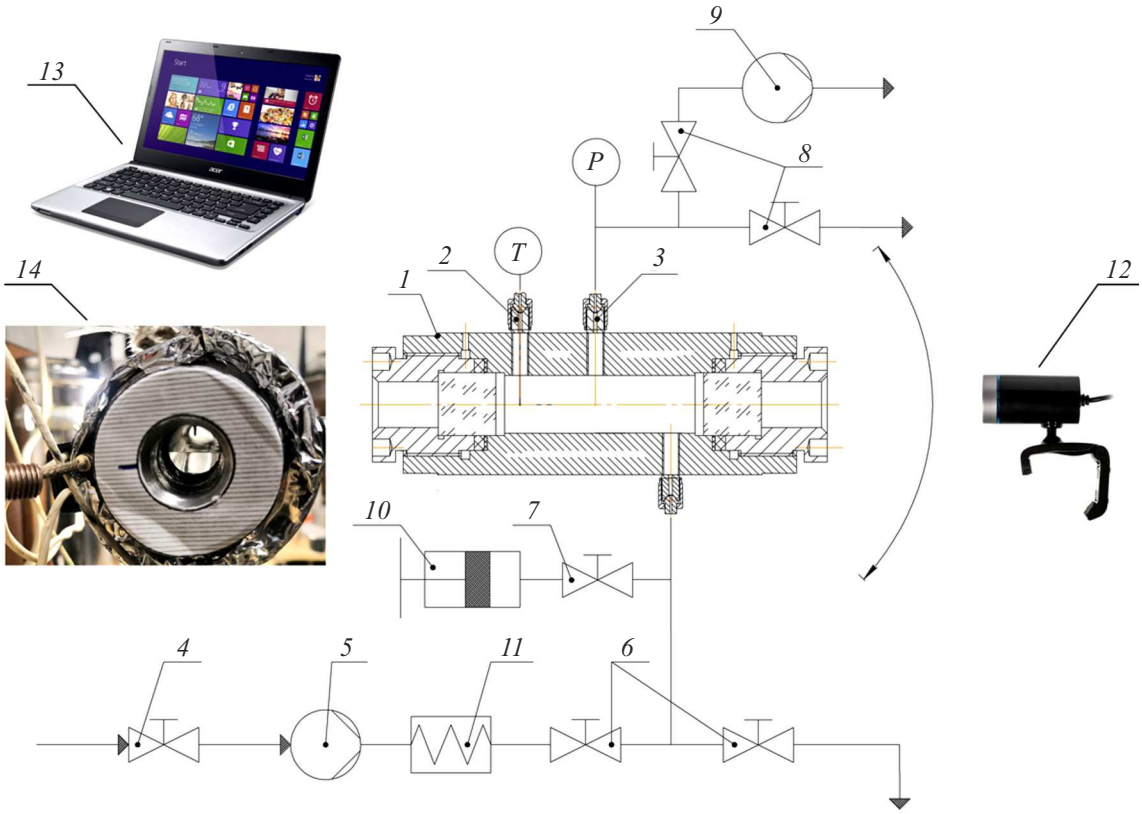

Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления: *1* — оптическая ячейка; *2* — датчик температуры (термопара); *3* — датчик давления; *4* — вентиль подачи газа; *5* — насос высокого давления; *6*, *7*, *8* — вентили; *9* — вакуумный насос; *10* — шприцевой насос; *11* — теплообменник; *12* — видеокамера; *13* — ноутбук; *14* — фрагмент изображения оптической ячейки.

случае ацетона диоксидом углерода. Подача газа сопровождается интенсивным перемешиванием содержимого ячейки путем ее вращения под углом $\pm 45^\circ$ относительно линии горизонта смотрового окна. После достижения состояния насыщения и заданного давления система выдерживается в течение 30 min.

Факт достижения состояния равновесия в термодинамической системе устанавливается одним или двумя контрольными опытами с помощью отбора проб на анализ или по отсутствию изменения давления в оптической ячейке. После достижения равновесного состояния в оптической ячейке перемешивание образца прекращается. Процесс достижения фазового равновесия контролируется системой видео наблюдения, включающей внешнюю камеру и монитор ПК. Программа записи данных с экрана запускает и одновременную запись показаний температуры и давления в оптической ячейке высокого давления. Для наблюдения и количественной оценки характера перемещения границы раздела фаз на торцевой зажимной гайке вокруг смотрового окна ячейки установлен реперный диск с горизонтальными линиями равного шага. Конструкция оптической ячейки обеспечивает возможность взятия проб на анализ, как жидкой, так и газовой фаз.

Отбор и анализ проб осуществляется следующим образом: перед отбором пробы проводится взвешивание пробоотборника на электронных весах с точностью ± 0.001 g; далее пробоотборник подсоединяется к соответствующей коммуникации оптической ячейки, где полуоборотный микровентиль обеспечивает быстрый отбор пробы; для разделения отобранной пробы на газовую и жидкую фазы пробоотборник охлаждается, а затем легколетучая газофазная компонента медленно выпускается. Унос растворенного вещества при выпуске газа предотвращается установкой уловителя на выходе пробоотборника. Ввиду ограниченности рабочего объема оптической ячейки в результате отбора пробы исходная равновесная концентрация значимо меняется, поэтому повторный анализ пробы, как правило, возможен только после повторения самой процедуры установления равновесного состояния.

Для исследования растворимости и псевдорастворимости ацетона в сверхкритическом CO_2 (в области безграничной смешиваемости за пределами бинодали) использована экспериментальная установка (рис. 3, *a*), реализующая динамический метод измерения. Для ис-

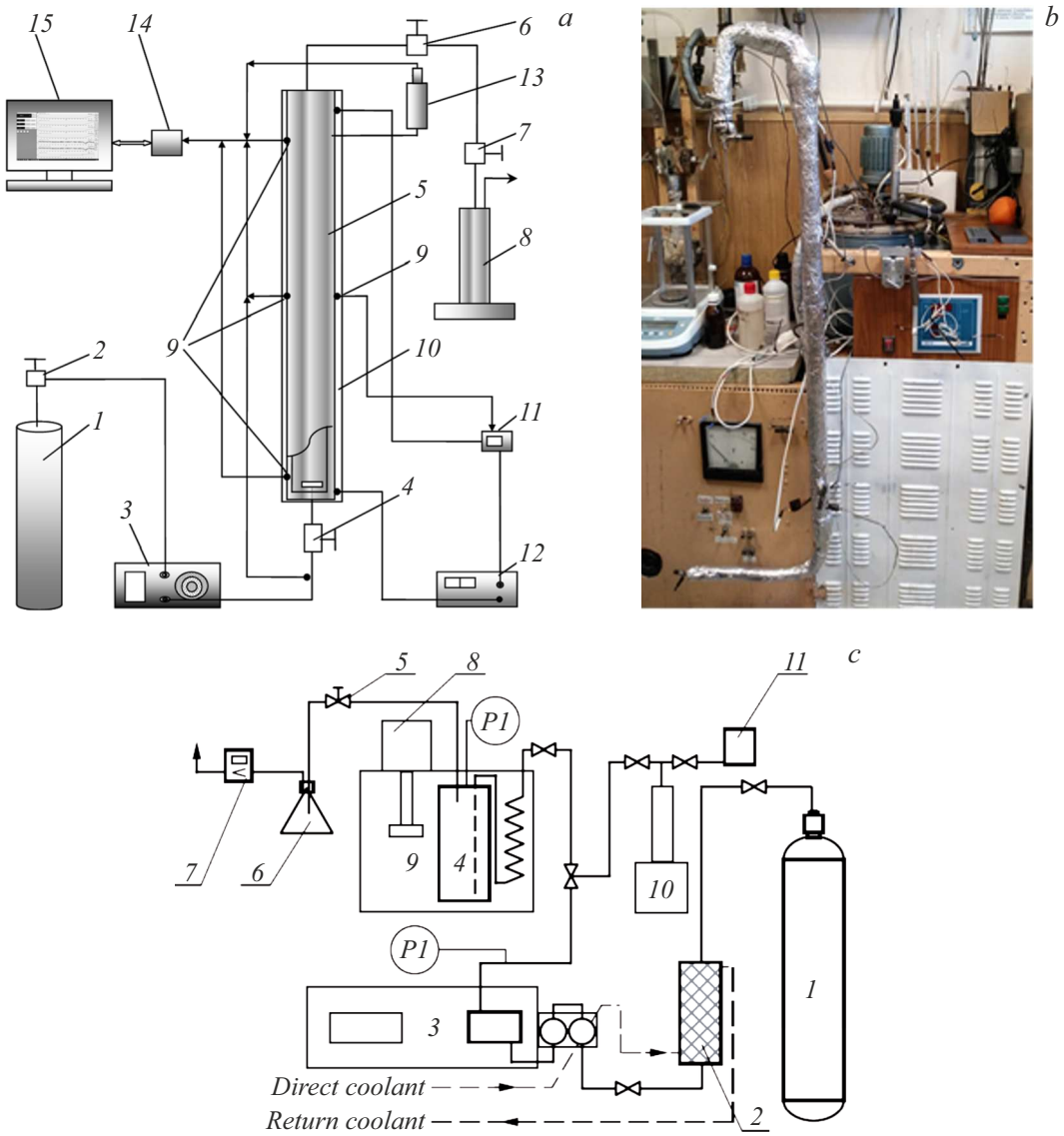

Рис. 3. Схема экспериментальной установки для исследования растворимости веществ в СКФ растворителях (*a*), ее внешний вид (*b*) и схема экстракционной установки (*c*). *a* — *1* — баллон с газом; *2* — вентиль газовый; *3* — насос жидкостной; *4* — входной вентиль ячейки; *5* — ячейка растворимости; *6* — выходной вентиль; *7* — регулирующий вентиль; *8* — сепаратор; *9* — датчик температуры (термопара); *10* — нагреватель; *11* — регулятор температуры; *12* — блок питания; *13* — тензометрический датчик давления; *14* — АЦП; *15* — персональный компьютер. *c* — *1* — баллон с CO_2; *2* — теплообменник; *3* — плунжерный насос для CO_2; *4* — экстракционная ячейка; *5* — дросселирующее устройство; *6* — сборник экстракта; *7* — газовый расходомер; *8* — нагреватель; *9* — термостат; *10* — насос для сорастворителя; *11* — емкость для сорастворителя.

следования растворимости и псевдорастворимости ацетофенона, этилбензола, 1-фенилэтанола и пропиленгликоля в сверхкритическом CO_2 использована экспериментальная установка (рис. 3, *c*), также реализующая динамический метод измерения.

Экспериментальная установка (рис. 3, *a*) позволяет исследовать растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах в диапазоне температур 300–373 K и интервале давлений 8–25 MPa. Установка включает в себя систему создания и поддержания давления, систему регулирования и поддержания температуры, измерительную ячейку и систему измерения и регистрации массы экстракта. Система создания давления включает баллон *1* с CO_2 объемом 10 l и насос *3* высокого давления марки „Supercritical 24“, который обеспечивает расход жидкого CO_2 в пределах 0.01–24 ml/min в диапазоне давлений 0–10000 psi (689.48 bar). Система регулирования и поддержания температуры состоит из электронагревателя *10*, термопары ТХА (хромель-алюмель) и измерителя-регулятора ТРМ-1. Система измерения и регистрации массы экстракта включает электронные лабораторные весы с автоматической записью марки ОКБ „Веста“ (точность измерения 0.001 g) и персональный компьютер *15*.

2.3. Методика проведения исследований

Предварительно промытая ячейка *5* с целью удаления паров растворителя и атмосферного воздуха „высушивается“ вакуумным насосом. Предварительно рассчитанный объем исследуемой жидкости с помощью дозатора заливается в измерительную ячейку через выходной регулирующий вентиль *6*, при закрытом вентиле *4*. Количество жидкофазной компоненты в ячейке определяется весовым методом. Растворитель в лице диоксида углерода из баллона *1* поступает в насос высокого давления *3*, где предварительно сжижается, и подается в СКФ состоянии в ячейку растворимости с расходом 0.8–1.0 ml/min под давлением ниже давления эксперимента. Затем подключается система термостатирования, включающая датчик и регулятор температуры *11* марки ТРМ-1 „Овен“ и электронагреватель *10*. Как следствие, производится разогрев ячейки до заданной температуры.

Для минимизации тепловых потерь внешняя поверхность ячейки теплоизолирована. После выхода на заданный температурный режим производится подкачка сверхкритического флюидного растворителя до запланированного в эксперименте значения давления. Подача газа сопровождается интенсивным перемешиванием содержимого ячейки, также, как и при исследовании фазового равновесия, путем ее вращения под углом $\pm 45^\circ$ относительно линии горизонта смотрового окна. После достижения состояния насыщения и заданного давления система выдерживается в течение 30 min. Факт достижения состояния равновесия в термодинамической системе устанавливается по отсутствию изменения давления в ячейке. После достижения равновесного состояния в ячейке перемешивание образцов прекращается. Давление в ячейке контролируется с помощью тензометрического датчика давления *13*. Равномерность температурного поля контролируется хромель-алюмелевыми термопарами *9* с фиксацией температуры аналоговым цифровым преобразователем на персональном компьютере *15*. Затем после открытия вентиля *6* и выходного регулирующего вентиля *7* СКФ раствор поступает в сепаратор *8*, где происходит разделение газовой и жидкой фаз. Постоянство расхода СКФ растворителя с растворенным веществом обеспечивается тонкими регулирующими возможностями вентиля *7*. Сепаратор *8* находится на платформе электронных лабораторных весов с автоматической записью показаний весов на персональный компьютер. По информации о кинетике изменения массы устанавливаются параметры периода времени, в рамках которого соблюдается режим равновесного растворения в данном случае ацетона в СК-CO_2. Окончательный результат по извлеченному из измерительной ячейки ацетону получается после взвешивания всей измерительной ячейки на весах марки „CAS CUX-4200H“.

Касательно работы установки, изображенной на рис. 3, *b*, принцип ее функционирования и методика измерения подробно описаны в работе [38]. Добавим лишь то, что экстракционная ячейка *4* цилиндрической формы, изготовленная из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, имеет внутренний диаметр, равный 30 mm, и высоту 195 mm, что определяет ее внутренний объем, равный 137.8 ml.

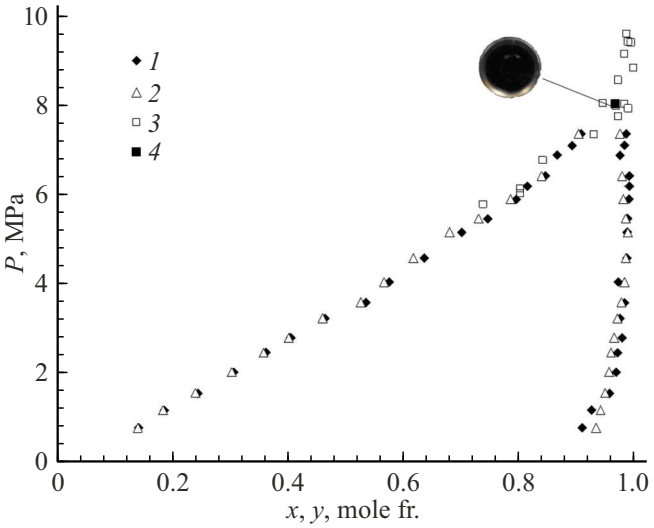

Рис. 4. Диаграмма фазового равновесия бинарной системы CO_2-ацетон ($T = 313.15$ K), дополненная результатами замеров, уточняющих положение критической точки и факт отсутствия границы раздела фаз на изолинии с критической концентрацией компонентов смеси (табл. 3): *1* — [39]; *2* — [40]; *3* — настоящая работа; *4* — критическое давление $P_c = 8.048$ (настоящая работа).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Растворимость

В рамках исследования растворимости ацетона в СК-CO_2, реализуемого в условиях безграничной смешиваемости за пределами бинодали (изолиния с критической концентрацией компонентов бинарной смеси) предполагается:

— исследование диаграммы фазового равновесия системы CO_2-ацетон с целью выявления работоспособности экспериментального стенда (рис. 2) и соответствующей методики через сопоставление собственных результатов с литературными данными;

— проведение замеров характеристик фазового равновесия вблизи вершины бинодали с целью уточнения значения критического давления применительно к выбранной температуре;

— оценка фазового состояния на предмет отсутствия границы раздела фаз для условий на изолинии с критической концентрацией компонентов смеси, применительно к которым предполагается исследование растворимости.

Результаты исследований, проведенных в рамках вышеперечисленных подзадач, представлены на рис. 4. При определении критической точки для бинарной системы

Таблица 3. Растворимость ацетона в диоксиде углерода в области безграничной смешиваемости СКФ состояния

T, K	P, MPa	C_0, mol. fr.	y, mol. fr.	T, K	P, MPa	C_0,mol. fr.	y, mol. fr.
313.68	8.08	0.0273	0.075	314.13	10.75	0.0189	0.026
313.85	8.11	0.0299	0.059	313.60	11.02	0.0175	0.022
313.64	8.19	0.0287	0.051	313.87	12.86	0.0178	0.024
313.20	8.28	0.0259	0.039	313.44	12.89	0.0173	0.023
313.28	8.29	0.0283	0.037	313.66	13.00	0.0159	0.022
313.23	8.31	0.0273	0.041	313.28	13.11	0.0180	0.022
313.71	8.49	0.0262	0.034	313.74	13.67	0.0167	0.021
313.51	8.62	0.0252	0.033	313.52	13.73	0.0159	0.022
313.86	8.62	0.0227	0.034	313.36	14.76	0.0167	0.023
313.78	8.69	0.0228	0.027	313.35	14.83	0.0166	0.022
313.23	8.76	0.0210	0.026	313.73	14.89	0.0166	0.022
313.73	8.79	0.0218	0.026	313.74	16.59	0.0145	0.018
314.04	10.09	0.0206	0.022	313.57	16.62	0.0154	0.017
313.34	10.68	0.0185	0.023	313.82	16.67	0.0157	0.016

Примечание. C_0 — исходная концентрация ацетона в CO_2.

CO_2-ацетон наблюдалось явление критической опалесценции, показанной на рисунке в виде темного силуэта в смотровом окне.

Неопределенность в оценке концентраций легколетучей компоненты бинарной смеси на жидкостной и паровой ветвях бинодали составляют $\sim 0.1\,\%$ и до $10.0\,\%$ соответственно. Критическое давление по результатам проведенного исследования принято равным 8.048 MPa ($T = 313.15$ K).

По результатам предварительных исследований выявлен диапазон значений расхода растворителя (до 0.3 ml/min) через измерительную ячейку в рамках динамического метода исследования изучаемой величины, который обеспечивает получение равновесной концентрации ацетона в диоксиде углерода в условиях эксперимента.

На рис. 5 приведена кинетика извлечения ацетона диоксидом углерода в режиме растворимости для одного из условий, реализованных в СКФ области состояния. Именно на базе характеристик линейного участка с этого графика и значения расхода растворителя рассчитывается искомая величина.

На рис. 6 представлены данные по растворимости ацетона в диоксиде углерода, рассчитанные на основе характеристик паровой ветви бинодали для докритической области состояния по результатам различных авторов, а также экспериментальные данные, полученные авторами настоящей работы в области безграничной смешиваемости за пределами бинодали на изолинии критической концентрации ацетона в смеси (табл. 3). По причине

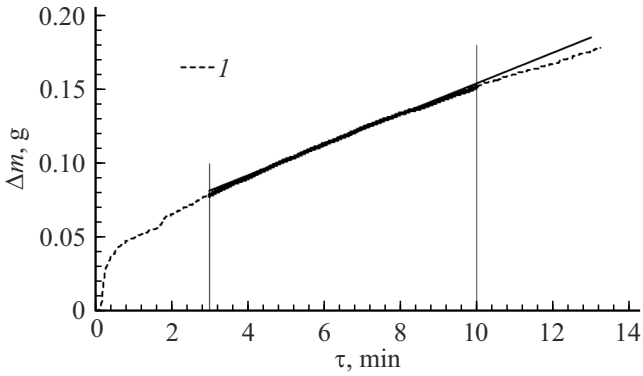

Рис. 5. Кинетика извлечения ацтона сверхкритическим диоксидом углерода в режиме растворимости, осуществленном при $T = 313.47$ K, $P = 14.77$ MPa и расходе CO_2, равном 0.3 ml/min: *1* — экспериментальная кривая; сплошная утолщенная линия — расчетный участок.

некоторого несовершенства измерительного стенда ту самую изолинию в исследованном диапазоне изменения параметров состояния строго выдержать не удалось.

Сверхкритическая флюидная область состояния ($P \geq P_c$) изучаемой смеси по аналогии с теорией критических явлений для чистых веществ [9,15] представлена двумя важными подобластями: регулярного поведения ($P \geq\sim 10$ MPa) и асимптотической близости к критической точке ($P_c \leq P \leq\sim 10$ MPa), сочетающей в себе вклады как регулярного, так и сингулярного поведения исследуемого свойства.

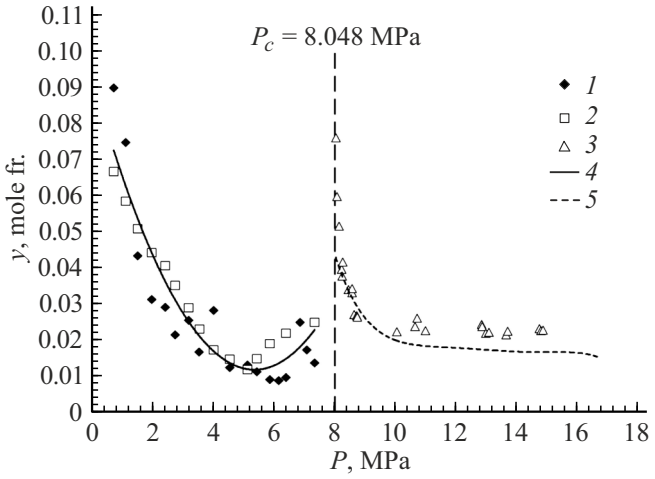

Рис. 6. Концентрация ацетона в смеси с диоксидом углерода на паровой ветви бинодали и растворимость ацетона в диоксиде углерода в сверхкритической флюидной области состояния при $T = 313.15$ K: *1* — [39]; *2* — [40]; *3* — (табл. 3); *4* — усредняющая кривая; *5* — C_0 (табл. 3).

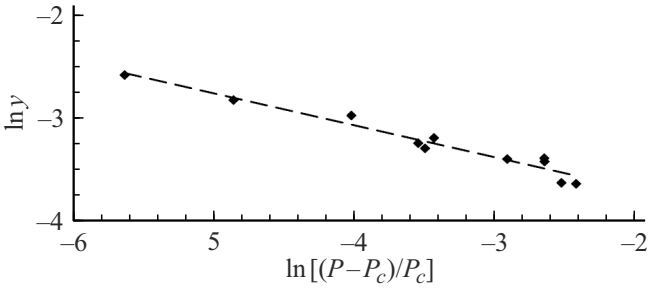

Рис. 7. Растворимость ацетона в диоксиде углерода на изолинии критической концентрации C_c компонентов бинарной смеси при $T \approx 313.15$ K (табл. 3).

В рамках той же аналогии с подходами, реализованными для однокомпонентных систем, и, учитывая, что изолинию критической концентрации компонентов бинарной смеси в области безграничной смешиваемости можно рассматривать как нестрогий аналог критической изохоры, поведение растворимости „y“ в асимптотической близости к критической точке по результатам настоящих исследований описано (рис. 7) степенной зависимостью (*1*) общепринятой[13–15] формы.

Разброс экспериментальных точек вблизи усредняющей зависимости обусловлен как вариацией значений температуры (предполагающейся неизменной для всего массива точек), так и погрешностью (неопределенностью) результатов экспериментального исследования искомой растворимости:

$$y_{Cc} = 0.0135\Big(\frac{p - p_c}{p_c}\Big)^{-0.308}. \qquad (1)$$

3.2. Псевдорастворимость

Высокая концентрация легколетучей компоненты бинарной системы I–II типов фазового поведения на прилегающем к критической точке участке жидкостной ветви бинодали и высокие избыточные объемы той же смеси в достаточно узком диапазоне давлений (до $\sim 10 - 15$ bar) вблизи его критического значения в СКФ области состояния проявляются в виде чрезмерного набухания ацетона как результата растворения в нем диоксида углерода.

В лабораторных экспериментах с использованием оптической ячейки высокого давления постоянного объема можно наблюдать как при достаточно значимых ($\sim 30 - 50\,\%$) исходных объемах ацетона в оптической ячейке высокого давления граница раздела фаз в процессе насыщения его диоксидом углерода с той или иной скоростью движется к потолочной части обечайки цилиндрической ячейки, выходя в дальнейшем и за ее пределы. В итоге растворитель или экстрагент в подобных случаях с одной стороны переносит целевую компоненту в сепаратор, основываясь на принципе традиционной растворимости, а с другой способствует еще большему переносу того же ацетона и в тот же сепаратор в рамках некоего подобия принципу „парлифта“, изначально связанному с набуханием целевой компоненты исходного сырья. При этом, как уже было отмечено, в случае систем V типа фазового поведения, характеризуемых низкой концентрацией легколетучей компоненты на жидкостной ветви диаграммы фазового равновесия, а также невысокими значениями избыточного объема смеси в условиях осуществления СКФ экстракционного процесса, эффект абухания минимален, а „превышение рабочего объема экстрактора“ не наблюдается вообще.

Продемонстрируем влияние вышеотмеченного фактора на ключевые характеристики эффективности СКФЭ процесса применительно к системам V и I–II типов фазового поведения с низколетучими компонентами, представляющими водный сток ПАО „Нижнекамскнефтехим“ (рис. 8).

Результаты, полученные для системы CO_2-пропиленгликоль (рис. 8, *a*), как прототипа всех иных частных случаев систем V типа фазового поведения, четко демонстрируют тот факт, что в этом случае динамический метод обеспечивает возможность получения равновесного значения растворимости, определяемой лишь природой растворяемого и растворителя, а также термодинамическими условиями осуществления процесса растворения. Тогда, как применительно к системам I–II типа фазового поведения (рис. 8, *b*) динамический метод определяет получение характеристики, которая зависит в данном случае и от степени заполнения измерительной ячейки/экстрактора извлекаемой компонентой. Таким образом, эта характеристика приобретает статус технологического параметра при этом, демонстрируя более высокие

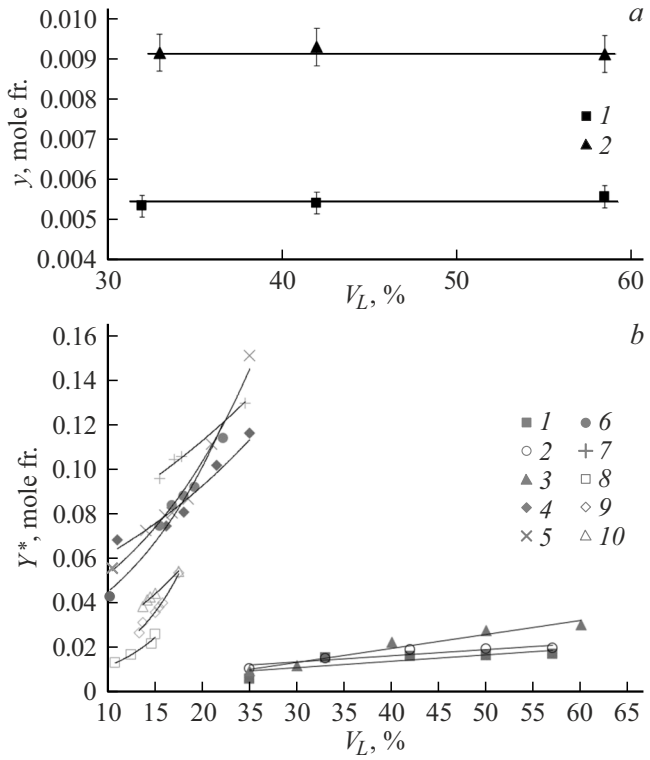

Рис. 8. Растворимость пропиленгликоля (*a*) и псевдорастворимость метилфенилкарбинола, ацетофенона и этилбензола (*b*) в диоксиде углерода как функция степени заполнения V_L экстракционной ячейки растворяемым веществом в рамках динамического метода исследования растворимости при $T = 318$ K: *a* — *1* — 15; *2* — 20 MPa; линии — усреднение по методу наименьших квадратов; *b* — *1* — 12 (1-МФК); *2* — 15 (1-МФК); *3* — 20 (1-МФК); *4* — 10 (АФ); *5* — 12 (АФ); *6* — 15 (АФ); *7* — 20 (АФ); *8* — 15 (ЭБ); *9* — 24 (ЭБ); *10* — 30 MPa (ЭБ); линии — усреднение по методу наименьших квадратов.

потенциальные возможности СКФ экстракционного процесса для систем I–II типа фазового поведения.

На рис. 9 приведена кинетика извлечения ацетона диоксидом углерода в режиме псевдорастворимости для одного из условий, реализованных в СКФ области состояния. Именно на базе характеристик „линейного“ участка (диапазон времен от 0 до 50 min) с этого графика и значения расхода растворителя рассчитывается искомая величина. Волнообразный характер этого участка обусловлен особенностью механизма макропереноса в техническом устройстве.

В табл. 4 и на рис. 10 приведены результаты исследования псевдорастворимости (Y^*) ацетона в диоксиде углерода, осуществленного в сверхкритической флюидной области состояния.

Обращают на себя внимание выделяющиеся по величине значения избыточных объемов изучаемой смеси в непосредственной близости к термодинамической критической точке бинарной смеси в СКФ области состояния.

Сопоставление результатов, представленных в табл. 3 и 4, указывает на то, что в определенных термодинами-

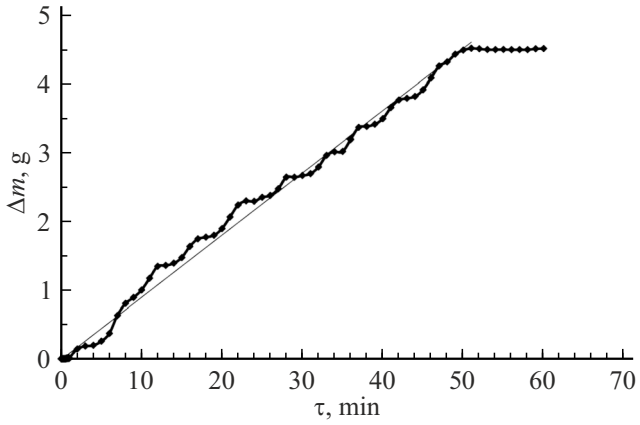

Рис. 9. Кинетика извлечения ацетона сверхкритическим CO_2 в режиме псевдорастворимости: $T = 313.0$ K, $P = 14.7$ MPa, расход $CO_2 = 1.0$ ml/min, степень заполнения экстракционной ячейки $V_L = 39\,\%$ ацетоном (экстрактор: $d_{in} = 10$ mm, $h = 1.273$ m).

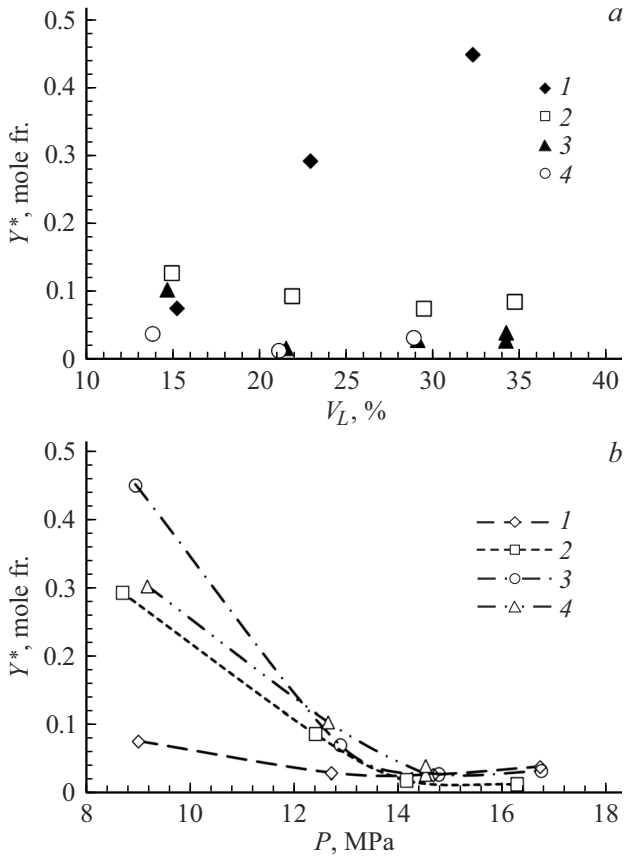

Рис. 10. Псевдорастворимость ацетона в диоксиде углерода в СКФ области состояния как функция степени заполнения V_L экстракционной ячейки (*a*) и как функция давления для различных степеней заполнения экстракционной ячейки (*b*) при $T \approx 313.7$ K: *a* — *1* — 8.85; *2* — 12.63; *3* — 14.5; *4* — 16.55 MPa (табл. 4); *b* — *1* — 14.55 %; *2* — 21.79 %; *3* — 29.13 %; *4* — 34.62 % (табл. 4).

Таблица 4. „Псевдорастворимость“ ацетона в диоксиде углерода в СКФ области состояния

T, K	P, MPa	V_L, %	V_E, ml/mol	Y^*, mol. fr.
313.59	8.97	15.12	−34.27	0.076
313.96	12.68	14.82	−2.75	0.029
313.99	14.64	14.55	−1.64	0.027
313.71	16.69	13.70	−1.54	0.038
Среднее значение степени заполнения 14.55 %				
314.15	8.67	22.86	−49.37	0.293
314.13	12.38	21.80	−5.97	0.087
313.51	14.12	21.45	−1.33	0.019
314.01	16.25	21.03	−0.67	0.013
Среднее значение степени заполнения 21.79 %				
313.43	8.92	32.29	−26.42	0.450
313.48	12.85	29.45	−4.59	0.070
313.31	14.74	29.08	−1.60	0.028
313.53	16.71	28.86	−1.33	0.032
Среднее значение степени заполнения 29.13 %				
313.49	9.15	35.34	−24.99	0.302
313.49	12.62	34.72	−5.86	0.104
313.44	14.49	34.20	−1.68	0.027
313.60	14.49	34.23	−2.27	0.040
Среднее значение степени заполнения 34.62 %				

Примечание. V_E — избыточный объем смеси (превышение объема идеального раствора) согласно „REFPROP“ version 10.0. NIST (США). 2018 [41].

ческих условиях осуществления процесса растворения значения псевдорастворимости кратно превосходят равновесную растворимость (рис. 6, 10, a), определяя большую эффективность сверхкритического флюидного экстракционного процесса, реализованного по механизму, предполагающему значимое набухание растворяемого вещества в объеме экстрактора.

Если в случае широко распространенных систем V типа фазового поведения растворяющая способность СКФ растворителя/экстрагента и, как следствие, эффективность СКФЭ процесса увеличиваются лишь с ростом давления, то применительно к системам I–II типов фазового поведения эффект псевдорастворимости с ростом давления, наоборот, падает, проявляясь лишь в узкой области более низких давлений вблизи его критического значения для бинарной системы (рис. 10, b). Таким образом, появляется еще один важный фактор энергоэффективности СКФЭ процесса для систем I–II типов фазового поведения, обусловленный меньшей металлоемкостью технологического оборудования и меньшей энергетикой силовых установок.

Заключение

Впервые в асимптотической близости к критической точке на примере бинарной системы CO_2-ацетон I–II типа фазового поведения в условиях безграничной смешиваемости за пределами бинодали установлен аномальный характер изменения растворимости низколетучей компоненты в сверхкритическом флюидном растворителе. И, в частности, в узком диапазоне давлений по мере приближения к критической точке по изолинии с критическим значением концентрации компонентов смеси наблюдается многократное увеличение равновесной концентрации в данном случае ацетона в диоксиде углерода. Однако перечень факторов, определяющих повышенную эффективность сверхкритических флюидных экстракционных процессов, реализованных применительно к системам I–II типа фазового поведения, далеко не ограничивается лишь этим. Авторами работы установлено, что в СКФ условиях для обсуждаемой бинарной смеси $(T, P \geq P_c)$, в определенном диапазоне изменения концентрации низколетучей компоненты в области

превышения ею критического значения ($C \geq C_c$), чрезмерное набухание в данном случае ацетона в результате растворения в нем CO_2 может способствовать формированию режима превышения рабочего объема экстрактора и, как следствие, самопроизвольному перемещению макроскопических объемов СКФ раствора в сепаратор. При этом необходимо отметить, что для бинарных систем V типа фазового поведения подобный режим ввиду низкой концентрации легколетучей компоненты на жидкостной ветви фазового равновесия и отсутствия заметного набухания раствора в условиях СКФ области состояния, не наблюдается вообще.

Существование интегрального эффекта от действия перечисленных факторов явилось основанием для введения нового термина, названного псевдорастворимостью. Если традиционная растворимость как ключевая равновесная характеристика для бинарных систем является свойством, то псевдорастворимость не является таковой, будучи лишь характеристикой эффективности (технологический параметр) СКФЭ процесса для систем I–II типов фазового поведения. Существенно более высокие значения псевдорастворимости в сопоставлении с общепринятой растворимостью недвусмысленно указывают на предпочтительность СКФ экстракционного процесса, осуществленного применительно к системам I–II типа фазового поведения.

Благодарности

Авторы статьи считают своим приятным долгом высказать слова благодарности д.т.н., профессору Р.А. Усманову и к.х.н. А.И. Курдюкову за помощь, оказанную в процессе проведения исследований.

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] R.B. Gupta, J.-J. Shim. *Solubility in supercritical carbon dioxide* (CRC Press. Taylor & Francis Group., 2007)
[2] P.H.V. Konynenburg, R.L. Scott. Philos. Trans. R. Soc., **298**, 495 (1980). DOI: 10.1098/rsta.1980.0266
[3] D.F. Williams. J. Chem. Eng. Sci., **36**, 1769 (1981).
[4] Ф.М. Гумеров, А.А. Сагдеев, Д.Г. Амирханов. *Растворимость веществ в сверхкритических флюидных средах* (LAP Lambert, Germany, 2016)
[5] O. Kazunari, K. Takashi. *Verfahren zur herstellung eines extraktes* (Patentschrift, DE 34 24 614 C2, 1985)
[6] 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]
[7] 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 of Russia, **24** (9), 4 (2020). DOI: 10.18412/1816-0395-2020-9-4-10]
[8] Ф.М. Гумеров, З.И. Зарипов, В.Ф. Хайрутдинов, Д.И. Сагдеев. ТОХТ, **57** (1), 48 (2023). DOI: 10.31857/S0040357123010050 [F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, V.F. Khairutdinov, D.I. Sagdeev. Theor. Found. Chem. Eng., **57** (1), 45 (2023). DOI: 10.1134/S0040579523010050]
[9] Ф.М. Гумеров. *Сверхкритические флюидные технологии, учебник для вузов* (Дань, СПб., 2022)
[10] Н.В. Меньшутина. Chem. J., **9**, 34 (2019).
[11] А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, М., 1975)
[12] И.Л. Фабелинский. *Молекулярное рассеяние света* (Наука, М., 1965)
[13] Г. Стенли. *Фазовые переходы и критические явления* (Мир, М., 1973)
[14] Т. Камминс, Э. Пайк. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов* (Мир, М., 1978)
[15] М.А. Анисимов. *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, М., 1987)
[16] D.S. Cannell, J.H. Lunacek. J. de Physique, **33**, 1 (1972).
[17] М.А. Анисимов, А.В. Воронель, Е.Е. Городецкий. ЖЭТФ, **60** (3), 1117 (1971).
[18] A.H. Ewald, W.B. Jepson, J.S. Rowlinson. Disc. Faraday Soc., **19**, 238 (1953).
[19] E.U. Franck. Z. Physik. Chem., **6**, 345 (1956).
[20] J. Chrastil. J. Phys. Chem., **86**, 3016 (1982). DOI: 10.1021/j100212a041
[21] C.A. Eckert, D.H. Ziger, K.P. Johnston, T.K. Ellison. Fluid Phase Equilib., **14**, 167 (1983). DOI: 10.1016/0378-3812(83)80122-8
[22] S. Kim, K.P. Johnston. Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 1206 (1987). DOI: 10.1021/ie00066a024
[23] O. Kajimoto, M. Futakami, T. Kobayashi, K. Yamasaki. J. Phys. Chem., **92**, 1347 (1988). DOI: 10.1021/j100316a066
[24] I.B. Petsche, P.G. Debenedetti. J. Chem. Phys., **91**, 7075 (1989). DOI: 10.1063/1.457325
[25] H.D. Cochran, L.L. Lee. *Solvation structure in supercritical fluid mixtures based on molecular distribution functions. Ch. 3. in Johnston K.P., Penninger J.M.L. Supercritical science and technology* (ASC Symp. Series, Washington, 1989)
[26] J. Freitag, S. Kato. J. of Supercritical Fluids, **43**, 398 (2008). DOI: 10.1016/j.supflu.2007.07.007
[27] М.Г. Гоникберг. *Высокие и сверхкритические давления в химии* (Наука, М., 1968)
[28] W.-L. Weng, M.-J. Lee. Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 2469 (1992). DOI: 10.1021/ie00012a022
[29] S. Peper, V. Haverkamp, R. Dohrn. J. Supercritical Fluids, **55**, 537 (2010). DOI: 10.1016/j.supflu.2010.09.014
[30] T. Gamse, R. Marr. J. Chem. Eng. Data, **46**, 117 (2001). DOI: 10.1021/je990306p

[31] M.J. Lazzaroni, D. Bush, J.S. Brown, C.A. Eckert. J. Chem. Eng. Data, **50** (1), 60 (2005). DOI: 10.1021/je0498560
[32] L.F. Zilnik, M. Grilc, J. Levec, S. Peper, R. Dohrn. Fluid Phase Equilibria, **419**, 31 (2016). DOI: 10.1016/j.fluid.2016.03.010
[33] C.-Y. Day, C.J. Chang, C.-Y. Chen. J. Chem. Eng. Data, **41** (4), 839 (1996). DOI: 10.1021/je960049d
[34] V. Margon, U.S. Agarwal, C.J. Peters, G. de Wit, J.M.N. van Kasteren, P.J. Lemstra. J. Supercritical Fluids, **27**, 25 (2003). DOI: 10.1016/S0896-8446(02)00214-0
[35] J.A. Lopes, D. Chouchi, M.N. da Ponte. J. Chem. Eng. Data, **48** (4), 847 (2003). DOI: 10.1021/je025600n
[36] M. Skerget, D. Cucek, Z. Knez. J. Supercritical Fluids, **95**, 129 (2014). DOI: 10.1016/j.supflu.2014.08.019
[37] Б.Н. Бурханов, А.А. Усаров, Ф.Н. Темиров. Golden Brain. Multidisciplinary Sci., **1** (10), 115 (2023).
[38] Р.А. Каюмов, А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, А.А. Петухов, Ф.М. Гумеров. Сверхкритические флюиды. Теория и практика, **7** (1), 3 (2012).
[39] T. Adrian, G. Maurer. J. Chem. Eng. Data, **42** (4), 668 (1997). DOI: 10.1021/je970011g
[40] 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
[41] 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)