

УДК 664.8.022  
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/108/17>

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ (СКФ)-СРЕДАХ

- ©Саздеева Г. С., ORCID: 0009-0003-5876-0758, SPIN-код: 2953-4605,  
канд. пед. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
г. Нижнекамск, Россия, [sagdeeva\\_g@mail.ru](mailto:sagdeeva_g@mail.ru)
- ©Саздеев А. А., ORCID: 0000-0001-8105-1480, канд. техн. наук, Казанский национальный  
исследовательский технологический университет,  
г. Нижнекамск, Россия, [sagdeev\\_aa@mail.ru](mailto:sagdeev_aa@mail.ru)
- ©Гарипов М. Г., ORCID: 0009-0003-6742-2726, SPIN-код: 9412-8864, канд. техн. наук,  
Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
г. Нижнекамск, Россия, [sagdeeva\\_g@mail.ru](mailto:sagdeeva_g@mail.ru)
- ©Хайретдинова А. В., ORCID: 0009-0007-9942-9323, Казанский национальный  
исследовательский технологический университет,  
г. Нижнекамск, Россия, [sagdeeva\\_g@mail.ru](mailto:sagdeeva_g@mail.ru)

## EXPERIMENTAL STUDIES OF THE SOLUBILITY OF SUBSTANCES IN SUPERCRITICAL FLUID (GFR) MEDIA

- ©Sagdeeva G., ORCID: 0009-0003-5876-0758, SPIN-code: 2953-4605, Ph.D., Kazan National  
Research Technological University, Russia, [sagdeeva\\_g@mail.ru](mailto:sagdeeva_g@mail.ru)
- ©Sagdeev A., ORCID: 0000-0001-8105-1480, Ph.D., Kazan National Research Technological  
University, Nizhnekamsk, Russia, [sagdeev\\_aa@mail.ru](mailto:sagdeev_aa@mail.ru)
- ©Garipov M., ORCID: 0009-0003-6742-2726, SPIN-code: 9412-8864, Ph.D., Kazan National  
Research Technological University, Nizhnekamsk, Russia, [sagdeeva\\_g@mail.ru](mailto:sagdeeva_g@mail.ru)
- ©Khairatdinova A., ORCID: 0009-0007-9942-9323, Nizhnekamsk Institute of Chemical  
Technology, Nizhnekamsk, Russia

*Аннотация.* В работе рассмотрена динамическая экспериментальная установка, разработанная авторами. Приведен критический анализ работы данной установки с указанием основных недостатков и путей ее усовершенствования. Одним из недостатков установки является невозможность поддержания постоянного давления в первом сборнике экстракта, что не позволяет фракционировать определенные компоненты смеси. С целью устранения этого недостатка в схему установки были включены: редуцирующий клапан, клапан высокого давления. При этом экстракционная ячейка была соединена с первым сборником экстракта через клапан высокого давления и через редуцирующий клапан соединена со вторым сборником экстракта. В результате удалось достичь более точный расход СКФ благодаря установке клапана высокого давления и редуцирующего клапана, позволяющего поддерживать необходимое постоянное давление в первом сборнике экстракта для фракционирования определенного компонента смеси. Кроме того, в ходе СКФ экстракционного процесса с использованием CO<sub>2</sub>, модифицированного соразстворителем, имеющим свойство кристаллизоваться при температуре диоксида углерода, нагнетаемого насосом высокого давления, возникает проблема самой реализации данного процесса. На всасывание насоса подается жидкий CO<sub>2</sub>, охлажденный до температуры –15°C, после насоса CO<sub>2</sub> нагнетается через трехходовой вентиль в центральную магистраль, туда же подается соразстворитель. Там соразстворитель охлаждается до температуры диоксида углерода и кристаллизуется, блокируя магистраль, что приводит к срыву реализации СКФЭ-процесса.

Данная проблема была решена путем замены трехходового вентиля на промежуточный обогреваемый сосуд для предварительного смешения диоксида углерода с соразтворителем и нагрева смеси до заданной температуры перед подачей их в экстракционную ячейку. В результате этого появилась возможность реализации СКФЭ-процесса с использованием СК СО<sub>2</sub>, модифицированного соразтворителем, который может кристаллизоваться при температуре диоксида углерода, нагнетаемого насосом высокого давления.

*Abstract.* The paper describes an experimental setup for studying the solubility of substances in SCF media and the implementation of a supercritical fluid extraction process using a pure and modified polar solvent additive. The advantages and disadvantages of this installation are analyzed, ways of improving it are indicated, leading to achieving a more accurate GFR flow rate, maintaining the necessary constant pressure in the first extract collector for fractionation of a certain component of the mixture and eliminating multiple regulation of the GFR flow rate.

*Ключевые слова:* сверхкритический флюид, растворимость, экспериментальная установка, экстракция, стирол.

*Keywords:* supercritical fluid, solubility, experimental setup, extraction, styrene.

Одним из разделов термодинамики являются представления о фазовых равновесиях в различных по составу системах. При изучении фазовых равновесий особое место занимает такое понятие, как растворимость веществ, в том числе, в сверхкритических флюидных средах. Знания о фазовых равновесиях в системах, находящихся в сверхкритическом флюидном состоянии, или составленных с участием СКФ сред, необходимы для понимания широкого спектра процессов (СКФ-экстракция, СКФ-хроматография, сушка по СКФ-траектории, СКФ-импрегнация, СКФ-диспергирование, реакции в СКФ-средах), составляющих основу инновационного технологического направления, именуемого «сверхкритическими флюидными технологиями» [1].

Экспериментальные методы, применяемые для исследования растворимости веществ в зависимости от способа насыщения раствора можно разделить на статические, циркуляционные и динамические [2].

В данной работе рассмотрена динамическая экспериментальная установка, разработанная авторами. Приведен критический анализ работы данной установки с указанием основных недостатков и путей ее усовершенствования.

#### *Материал и методы исследования*

Для исследования растворимости веществ в СКФ-средах и реализации сверхкритического флюидного экстракционного процесса с использованием чистого и модифицированного полярной добавкой растворителя/экстрагента разработана экспериментальная установка (Рисунок 1), защищенная патентами РФ на полезную модель [3, 4].

Плунжерный насос высокого давления марки “Waters P50A” обеспечивает фиксированную скорость подачи растворителя в сверхкритическом состоянии в пределах 1-50 г/мин под давлением до 60 МПа. Для нормальной работы насоса необходимо обеспечить подачу жидкого диоксида углерода на контуре всасывания. Сжижение газа происходит в холодильнике и непосредственно в насосе и обеспечивается циркуляцией хладагента в рубашке охлаждения насоса и межтрубном пространстве холодильника. Температура, до

которой холодильный агрегат 4 охлаждает хладагент ( $-5^{\circ}\text{C}$ ), контролируется с помощью хромель-копелевой термопары, установленной в холодильнике.

Подача соразтворителя из емкости осуществляется плунжерным насосом высокого давления марки «LIQUPUMP 312/1» через трехходовой вентиль в общую магистраль. Насос позволяет регулировать подачу соразтворителя в диапазоне 0,01-9,99 мл/мин, тем самым устанавливая необходимую концентрацию (2-10%) модификатора в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Для предотвращения возврата  $\text{CO}_2$  и соразтворителя обратно в насосы используются обратные клапаны.

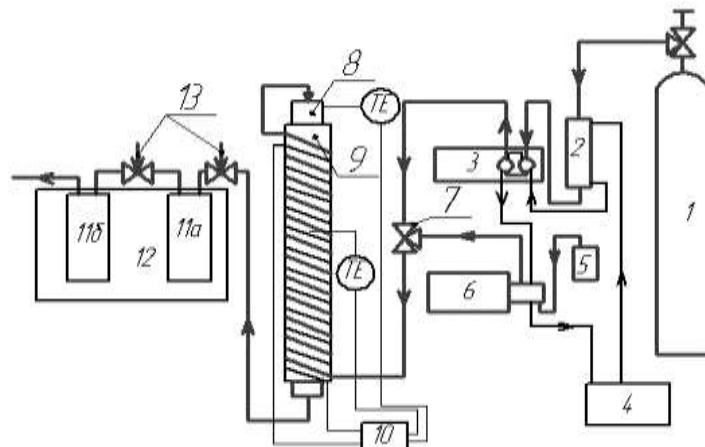


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для исследования растворимости и характеристик СКФЭ процесса: 1 – баллон с углекислым газом, 2 – холодильник, 3 – насос высокого давления «Waters P50A», 4 – холодильный агрегат, 5 – емкость для соразтворителя, 6 – насос высокого давления «LIQUPUMP 312/1», 7 – трехходовой вентиль, 8 – экстракционная ячейка, 9 – теплообменник, 10 – электронный измеритель-регулятор 2TRM1, 11a, 11b – сборники экстракта, 12 – термостатическая ванна, 13 – дроссельные вентили

Экстракционная ячейка 8 представляет собой сосуд высокого давления, разделенный на две части. В одной части осуществляется экстракция твердых веществ, в другой части — экстракция жидких веществ. Ячейка установлена в теплообменник 9, представляющий собой толстостенную медную трубу, на которую по спирали в специальные пазы уложен нагревательный кабель и трубопровод, где происходит предварительный нагрев подаваемого для экстракции растворителя. Ячейка снабжена двумя датчиками температуры, один из которых расположен непосредственно на корпусе ячейки, другой — на теплообменнике.

Сборники экстракта, представляющие собой сосуды высокого давления, внутри которых расположены сменные гильзы для экстракта, размещены в термостатической ванне. Дроссельные вентили, выполняющие функции рестриктора, позволяют фракционировать смеси путем изменения давления.

Для определения степени извлечения продуктов уплотнения производят взвешивание отработанного катализатора до и после эксперимента на электронных весах «САРТО ВЛТ-150-П» с погрешностью измерений  $\pm 10^{-6}$  кг.

Основными элементами экспериментальной установки являются две экстракционные ячейки высокого давления, одна из которых предназначена для исследования растворимости твердых веществ и для осуществления процесса регенерации твердого катализатора, другая — для экстракции жидких веществ, представляющая собой сосуд равновесия с капиллярной трубкой. В сосуд устанавливается стакан с исследуемым веществом, при этом СК флюид проходит через капиллярную трубку до дна и движется вверх через исследуемый образец,

насыщая его флюидом. В данной ячейке в отличие от первой уплотнение капиллярных трубок с корпусом ячейки осуществляется по системе «конус-конус».

Одним из недостатков данной установки с подобными ячейками является отсутствие возможности исследования растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода при переходе из твердого состояния в жидкое, так как измерения растворимости жидких и твердых веществ проводятся в разных частях экстракционной ячейки. С целью исключения этого недостатка установка была усовершенствована за счет установления в экстракционную ячейку модернизированного цилиндрического стакана, а именно, стакана с глухим дном, в верхней части которого имеются отверстия для выхода сверхкритического флюида с растворенным в нем исследуемым веществом, сетчатый фильтр и ниппель, в который через резьбовое соединение вставлена трубка для подачи сверхкритического диоксида углерода на дно стакана под исследуемое вещество. Благодаря такой конструкции цилиндрического стакана и ниппеля при повышении температуры до температуры плавления вещества исключается его вытекание из стакана и обеспечивается максимальный контакт сверхкритического диоксида углерода с исследуемым веществом. Данное техническое решение защищено патентом РФ [5], где схематически изображена усовершенствованная конструкция цилиндрического стакана и ниппеля в сборе.

К другим недостаткам данной установки можно отнести следующее:

- невозможность поддержания постоянного давления в первом сборнике экстракта, что не позволяет фракционировать определенные компоненты смеси;

- отсутствие возможности поддержания и контроля точного расхода сверхкритического флюида (СКФ), проходящего через исследуемый образец, что не позволяет проводить более качественную экстракцию. Как известно, именно определенный расход СКФ обеспечивает необходимую степень насыщения сверхкритического растворителя в исследуемом образце.

С целью устранения этих недостатков в схему установки были включены: редукционный клапан, клапан высокого давления и счетчик газа. При этом экстракционная ячейка была соединена с первым сборником экстракта через клапан высокого давления и через редукционный клапан соединена со вторым сборником экстракта, на выходе из которого установлен счетчик газа. В результате удалось достичь более точный расход СКФ благодаря установке клапана высокого давления, а также прибора учета расхода газа, приводящего объем нагретого газа к объему газа в нормальных условиях, и редукционного клапана, позволяющего поддерживать необходимое постоянное давление в первом сборнике экстракта для фракционирования определенного компонента смеси.

Следующим недостатком данной установки, как было отмечено выше, являлось необходимость постоянного регулирования расхода СКФ для поддержания заданного давления с помощью дроссельного вентиля, в связи температурными колебаниями подаваемого растворителя на всас насоса высокого давления. С целью устранения этого недостатка устройство было снабжено чиллером, хладагент которого охлаждает холодильник и головки насосов высокого давления. Благодаря установке чиллера, обеспечивающего повышенную производительность теплообмена и минимальную инерционность колебания температуры хладагента, в отличие от холодильного агрегата на базе бытового холодильника, удалось добиться достижения постоянного заданного давления в ячейке и устранения многократного регулирования расхода СКФ.

Усовершенствованная экспериментальная установка за счет установки редукционного клапана, клапана высокого давления, счетчика газа и чиллера была также запатентована [6].

Кроме того, в ходе СКФ экстракционного процесса с использованием диоксида углерода, модифицированного соразстворителем, имеющим свойство кристаллизоваться при

температуре диоксида углерода, нагнетаемого насосом высокого давления, возникает проблема самой реализации данного процесса. На всасывание насоса подается жидкий  $\text{CO}_2$ , охлажденный до температуры  $-15^\circ\text{C}$ , после насоса  $\text{CO}_2$  нагнетается через трехходовой вентиль в центральную магистраль, туда же подается соразтворитель. Там соразтворитель охлаждается до температуры диоксида углерода и кристаллизуется, блокируя магистраль, что приводит к срыву реализации СКФЭ процесса. Данная проблема была решена путем замены трехходового вентиля на промежуточный обогреваемый сосуд для предварительного смешения диоксида углерода с соразтворителем и нагрева смеси до заданной температуры перед подачей их в экстракционную ячейку. В результате этого появилась возможность реализации СКФЭ- процесса с использованием СК  $\text{CO}_2$ , модифицированного соразтворителем, который может кристаллизоваться при температуре диоксида углерода, нагнетаемого насосом высокого давления. Среди соразтворителей, имеющих температуру кристаллизации выше  $-15^\circ\text{C}$ , можно выделить следующие вещества: этиленгликоль ( $-12.6^\circ\text{C}$ ), трет-аллиловый спирт ( $-9.1^\circ\text{C}$ ), анилин ( $-5.98^\circ\text{C}$ ), капроновая кислота ( $-3.9^\circ\text{C}$ ), 1-хлорнафталин ( $-2.3^\circ\text{C}$ ), 1.8-цинеол ( $1.3^\circ\text{C}$ ), бензол ( $5.53^\circ\text{C}$ ), циклогексан ( $6.55^\circ\text{C}$ ), муравьиная кислота ( $8.25^\circ\text{C}$ ) и др.

На данную установку также был получен патент на изобретение [7], где более подробно описана сущность изобретения и схематически изображен общий вид описываемой установки.

#### Результаты и обсуждение

Для подтверждения достоверности получаемых результатов выполнены контрольные измерения растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода при различных давлениях (Рисунок 2). Кроме того, растворимость стирола, измеренная в рамках контрольных испытаний на созданной экспериментальной установке, описана с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона и трех подгоночных параметров.

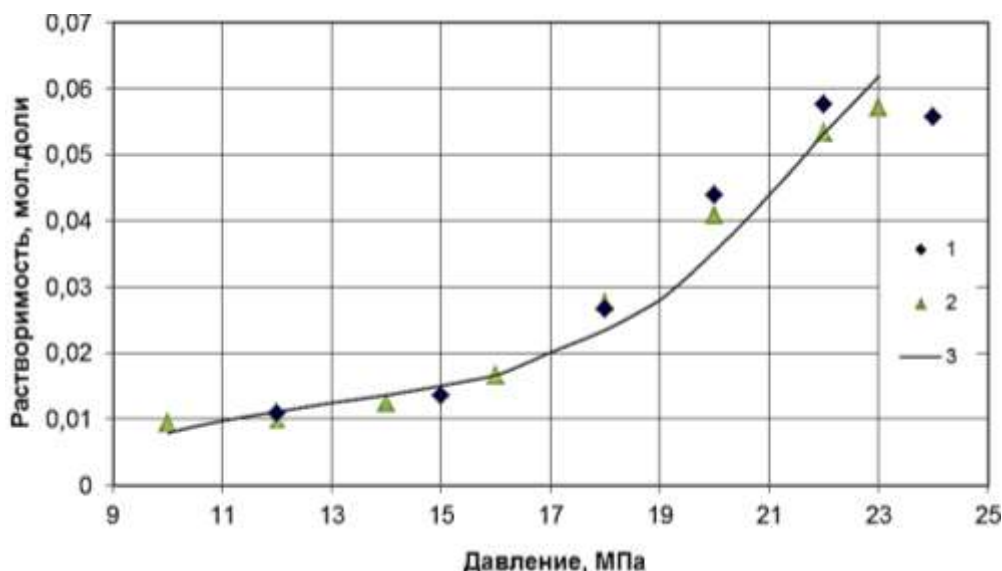


Рисунок 2. Результаты растворимости стирола в СК- $\text{CO}_2$  при  $T=323\text{ K}$ : 1 данные работы [8]; 2 – экспериментальные данные настоящей работы; 3 – экспериментальные данные, описанные согласно уравнению состояния Пенга-Робинсона

Как видно из графика, значения растворимости стирола, полученные в настоящей работе, коррелируют в пределах суммарной погрешности результатов измерений с экспериментальными данными, полученными другими авторами в работе [8].

#### *Заключение*

В работе описана экспериментальная установка для исследования растворимости веществ в СКФ-средах и реализации сверхкритического флюидного экстракционного процесса с использованием чистого и модифицированного полярной добавкой растворителя. Проанализированы достоинства и недостатки данной установки, указаны пути ее усовершенствования, приводящие к достижению более точного расхода СКФ, поддержанию необходимого постоянного давления в первом сборнике экстракта для фракционирования определенного компонента смеси и устранению многократного регулирования расхода СКФ. А также замена трехходового вентиля на промежуточный обогреваемый сосуд для предварительного смешения диоксида углерода с соразтворителем и нагрева смеси до заданной температуры перед подачей их в экстракционную ячейку позволила реализацию СКФЭ-процесса с использованием СК CO<sub>2</sub>, модифицированного соразтворителем, который может кристаллизоваться при температуре диоксида углерода, нагнетаемого насосом высокого давления. Результаты контрольных измерений растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода при различных давлениях подтверждают достоверность получаемых результатов на данной установке.

#### *Список литературы:*

1. Амирханов Д. Г., Гумеров Ф. М. Термодинамические основы сверхкритических флюидных технологий. Казань: КГТУ, 2009. 357 с.
2. Гумеров Ф. М., Сабирзянов А. Н., Гумерова Г. И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2007. 336 с.
3. Сагдеев К. А., Гумеров Ф. М. Патент на полезную модель №99340 RU. Установка для исследования растворимости веществ с использованием сверхкритических флюидов. Оpubл. 20.11.2010. Бюллетень №32.
4. Сагдеев К. А., Сагдеев А. А., Каюмов Р. А. Патент на полезную модель №133012 RU. Установка для исследования экстракционных процессов с использованием растворителей в сверхкритическом состоянии. Оpubл. 10.10.2013. Бюллетень №28.
5. Сагдеев А. А., Хазипов М. Р. Патент на полезную модель №204404 RU. Устройство для измерения растворимости веществ при переходе из твердого состояния в жидкое в сверхкритическом флюиде. Оpubл. 24.05.2021. Бюллетень №15.
6. Сагдеев А. А., Хазипов М. Р. Патент на полезную модель №195514 RU. Устройство для измерения растворимости веществ и их смесей в сверхкритическом флюиде. Оpubл. 30.01.2020. Бюллетень №4.
7. Сагдеев А. А., Хазипов М. Р. Патент на изобретение №2784729 RU. Установка для реализации сверхкритического экстракционного процесса с использованием различных соразтворителей. Оpubл. опубл.29.11.2022. Бюллетень №34.
8. Ashour I., Almehaideb R., Fateen S. E., Aly G. Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equations of state // Fluid phase equilibria. 2000. V. 167. №1. P. 41-61. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00314-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00314-3)

#### *References:*

1. Amirkhanov, D. G., & Gumerov, F. M. (2009). Termodinamicheskie osnovy sverkhkriticheskikh flyuidnykh tekhnologii. Kazan'. (in Russian).

2. Gumerov, F. M., Sabirzyanov, A. N., & Gumerova, G. I. (2007). Sub- i sverkhkriticheskie flyuidy v protsessakh pererabotki polimerov. Kazan'. (in Russian).
3. Sagdeev, K. A., & Gumerov, F. M. (2010). Patent na poleznuyu model' №99340 RU. Ustanovka dlya issledovaniya rastvorimosti veshchestv s ispol'zovaniem sverkhkriticheskikh flyuidov. Opubl. 20.11.2010. Byulleten' №32. (in Russian).
4. Sagdeev, K. A., Sagdeev, A. A., & Kayumov, R. A. (2013). Patent na poleznuyu model' №133012 RU. Ustanovka dlya issledovaniya ekstraktsionnykh protsessov s ispol'zovaniem rastvoritelei v sverkhkriticheskom sostoyanii. Opubl. 10.10.2013. Byulleten' №28. (in Russian).
5. Sagdeev, A. A., & Khazipov, M. R. (2021). Patent na poleznuyu model' №204404 RU. Ustroistvo dlya izmereniya rastvorimosti veshchestv pri perekhode iz tverdogo sostoyaniya v zhidkoe v sverkhkriticheskom flyuide. Opubl. 24.05.2021. Byulleten' №15. (in Russian).
6. Sagdeev, A. A., & Khazipov, M. R. (2020). Patent na poleznuyu model' №195514 RU. Ustroistvo dlya izmereniya rastvorimosti veshchestv i ikh smesei v sverkhkriticheskom flyuide. Opubl. 30.01.2020. Byulleten' №4. (in Russian).
7. Sagdeev, A. A., & Khazipov, M. R. (2022). Patent na izobretenie №2784729 RU. Ustanovka dlya realizatsii sverkhkriticheskogo ekstraktsionnogo protsessa s ispol'zovaniem razlichnykh sorastvoritelei. Opubl. 29.11.2022. Byulleten' №34. (in Russian).
8. Ashour, I., Almehaideb, R., Fateen, S. E., & Aly, G. (2000). Representation of solid-supercritical fluid phase equilibria using cubic equations of state. *Fluid phase equilibria*, 167(1), 41-61. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00314-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00314-3)

Работа поступила  
в редакцию 19.10.2024 г.

Принята к публикации  
25.10.2024 г.

*Ссылка для цитирования:*

Сагдеева Г. С., Сагдеев А. А., Гарипов М. Г., Хайретдинова А. В. Экспериментальные исследования растворимости веществ в сверхкритических флюидных (СКФ)-средах // Бюллетень науки и практики. 2024. Т. 10. №11. С. 133-139. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/108/17>

*Cite as (APA):*

Sagdeeva, G., Sagdeev, A., Garipov, M. & Khairtdinova, A. (2024). Functions of a Complex Variable with a Large Parameter and Construction of Regions. *Bulletin of Science and Practice*, 10(11), 133-139. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/108/17>