

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
- ©Саздеев А. А., ORCID: 0000-0001-8105-1480, канд. техн. наук, Казанский национальный
исследовательский технологический университет,
г. Нижнекамск, Россия, 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
- ©Хайретдинова А. В., ORCID: 0009-0007-9942-9323, Казанский национальный
исследовательский технологический университет,
г. Нижнекамск, Россия, 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
- ©Sagdeev A., ORCID: 0000-0001-8105-1480, Ph.D., Kazan National Research Technological
University, Nizhnekamsk, Russia, 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
- ©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 CO₂, модифицированного соразтворителем, имеющим свойство кристаллизоваться при температуре диоксида углерода, нагнетаемого насосом высокого давления, возникает проблема самой реализации данного процесса. На всасывание насоса подается жидкий CO₂, охлажденный до температуры –15°C, после насоса CO₂ 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 СО₂, 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°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 CO_2 . Для предотвращения возврата CO_2 и соразтворителя обратно в насосы используются обратные клапаны.

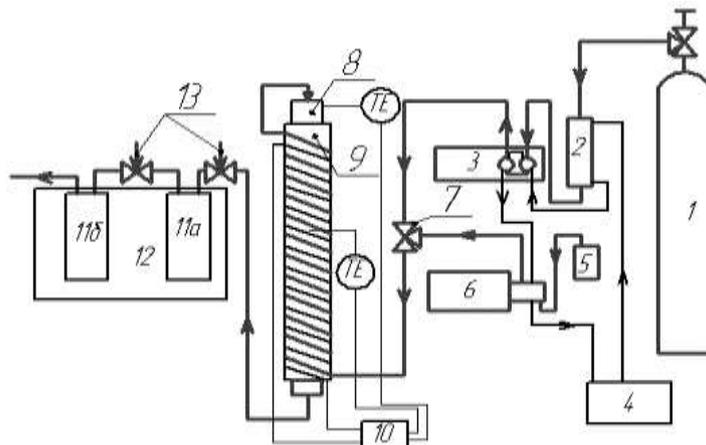


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для исследования растворимости и характеристик СКФЭ процесса: 1 – баллон с углекислым газом, 2 – холодильник, 3 – насос высокого давления «Waters P50A», 4 – холодильный агрегат, 5 – емкость для соразтворителя, 6 – насос высокого давления «LIQUPUMP 312/1», 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 соразтворителем, имеющим свойство кристаллизоваться при

температуре диоксида углерода, нагнетаемого насосом высокого давления, возникает проблема самой реализации данного процесса. На всасывание насоса подается жидкий CO_2 , охлажденный до температуры -15°C , после насоса 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 CO_2 , модифицированного соразтворителем, который может кристаллизоваться при температуре диоксида углерода, нагнетаемого насосом высокого давления. Среди соразтворителей, имеющих температуру кристаллизации выше -15°C , можно выделить следующие вещества: этиленгликоль (-12.6°C), трет-аллиловый спирт (-9.1°C), анилин (-5.98°C), капроновая кислота (-3.9°C), 1-хлорнафталин (-2.3°C), 1.8-цинеол (1.3°C), бензол (5.53°C), циклогексан (6.55°C), муравьиная кислота (8.25°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.

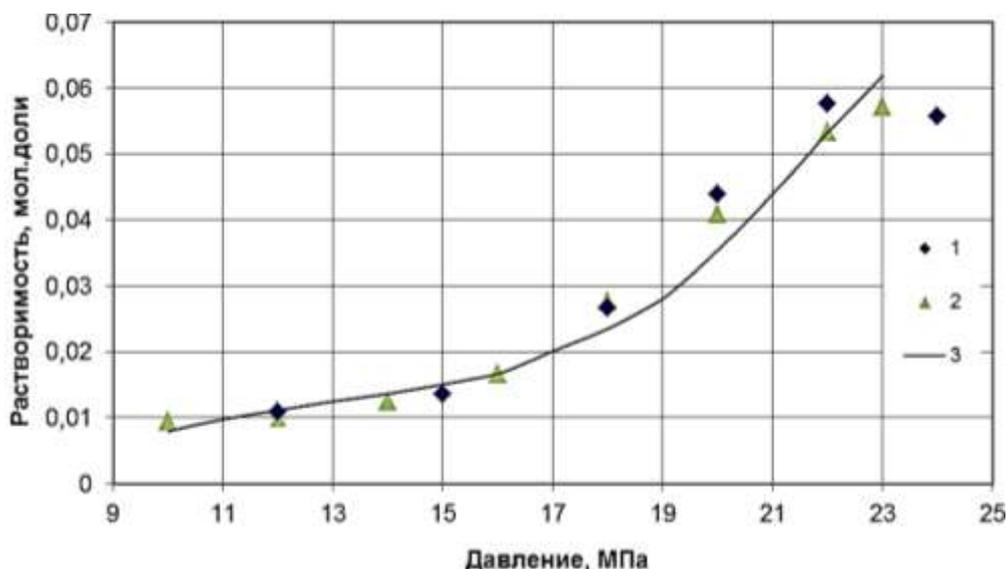


Рисунок 2. Результаты растворимости стирола в СК- CO_2 при $T=323\text{ K}$: 1 данные работы [8]; 2 – экспериментальные данные настоящей работы; 3 – экспериментальные данные, описанные согласно уравнению состояния Пенга-Робинсона

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 CO₂, 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>