

СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

© Гумеров Фарид Мухамедович,^{1*} Сабирзянов Айдар Назимович,¹ Гумерова Гюзель Исаевна,²
Габитов Фаризан Ракибович,¹ Максудов Рашид Наилевич,¹ Яруллин Рафинат Саматович³
и Трионг Нам Ханг¹

¹ Кафедра теоретических основ теплотехники. Казанский государственный технологический университет.

Ул. К. Маркса, 68. г. Казань 420015. Республика Татарстан. Россия. E-mail: gum@kstu.ru

² Академия управления ТИСБИ. Ул. Муштары, 13. г. Казань 420012. Республика Татарстан. Россия. E-mail: ggumerova@tisbi.ru

³ ОАО «Татнефтехиминвестхолдинг». а/я 113. Ул. Н. Ершова, 29. г. Казань 420045. Республика Татарстан. Россия.

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: сверхкритические флюиды, экстракция, химические технологии.

Резюме

Проведено теоретическое и технико-экономическое обоснование широкого использования суб- и сверхкритических флюидов в новых энерго- и ресурсосберегающих технологических процессах. Получены новые экспериментальные результаты по очистке и синтезу ряда важных промышленных систем в среде сверхкритического флюида.

Введение

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

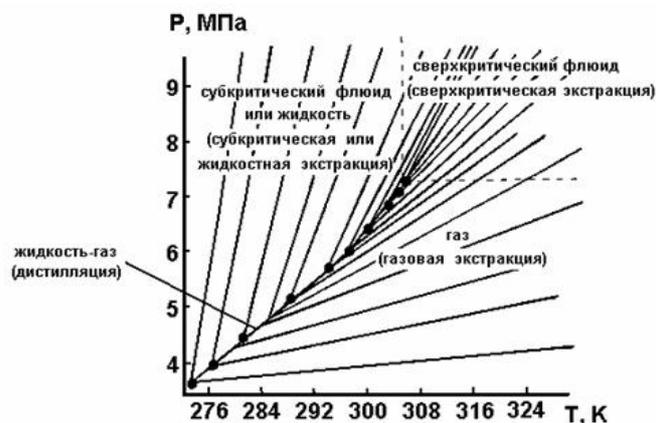


Рис. 1. P-T – фазовая диаграмма чистого диоксида углерода для различных изохор. Пунктирными линиями ограничена сверхкритическая область.

материалов с использованием сверхкритических флюидов [12].

При этом нельзя не отметить того факта, что окрестность критической точки, отличающаяся высокой температурной неустойчивостью вещества, наличием гравитационного эффекта и критической опалесценции продолжает оставаться сложнейшим для изучения объектом. Во многом, именно современные методы исследования предопределили успешность этого изучения. В частности, изучение поведения температуропроводности вещества в околочитической области стало возможным благодаря созданию лазерной техники, появлению в связи с этим возможности измерения ширины линии Релея в спектре рассеянного света [13], а также разработке интерферометрических методов исследования [14-20].

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

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

Динамическая вязкость сверхкритических флюидов менее, чем на порядок превосходит аналогичный показатель обычных газов (~100 мПа) и это имеет место в ситуации, когда плотность сверхкритических флюидов (~300-800 кг/м³), как минимум на два порядка превышает плотность последних (~1 кг/м³). Следовательно, сверхкритические флюиды обладают самыми низкими значениями кинематической вязкости. Напомним, что именно квадрат кинематической вязкости находится в обратно пропорциональной зависимости к количественной характеристике, определяющей интенсивность свободного движения.

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

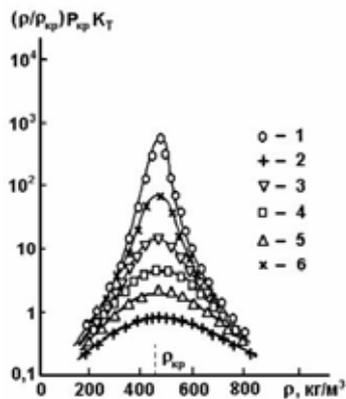


Рис. 2. Изотермическая сжимаемость сверхкритического диоксида углерода, рассчитанная на основе P, r, T данных [3]: 1 – $T = 304.35\text{K}$; 2 – 305.25K ; 3 – 307.95K ; 4 – 313.15K ; 5 – 323.15K ; 6 – 343.15K .

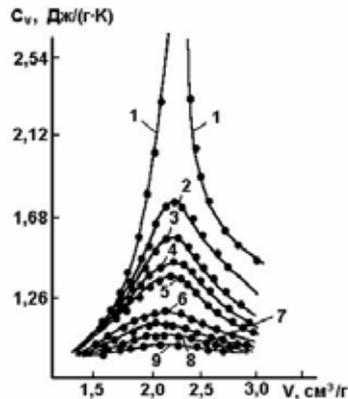


Рис. 3. Изохорная теплоемкость сверхкритического диоксида углерода по данным [4]: 1 – $T = 304.15\text{K}$; 2 – 305.15K ; 3 – 306.15K ; 4 – 307.15K ; 5 – 308.15K ; 6 – 313.15K ; 7 – 318.15K ; 8 – 333.15K ; 9 – 375.15K .

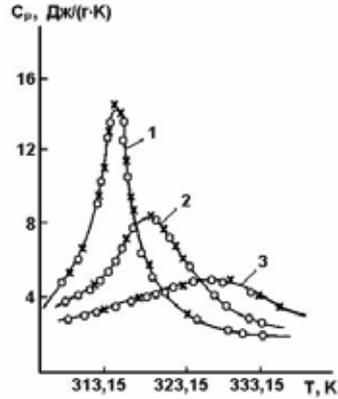


Рис. 4. Изобарная теплоемкость сверхкритического диоксида углерода по данным [5]: 1 – $P = 8.826\text{MPa}$; 2 – 9.856MPa ; 3 – 10.000MPa .

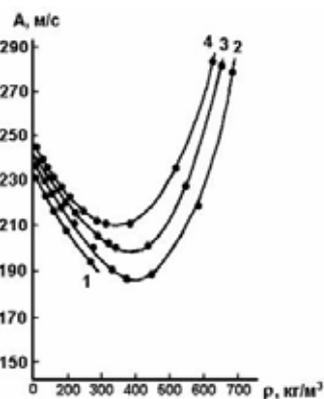


Рис. 5. Скорость звука суб- и сверхкритического диоксида углерода, рассчитанная на основе скейлингового уравнения состояния [6]: 1 – $T = 303.15\text{K}$; 2 – 308.15K ; 3 – 313.15K ; 4 – 318.15K .

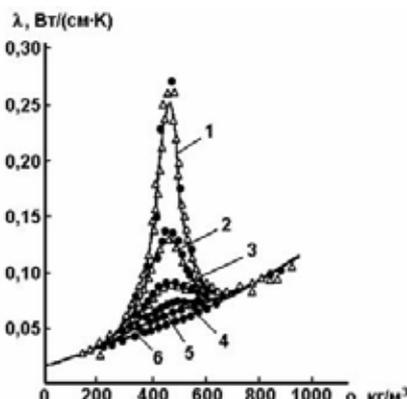


Рис. 6. Теплопроводность сверхкритического диоксида углерода (o – [7]; Δ – [8]). 1 – 304.25K ; 2 – 305.21K ; 3 – 307.92K ; 4 – 313.13K ; 5 – 323.15K ; 6 – 348.15K .

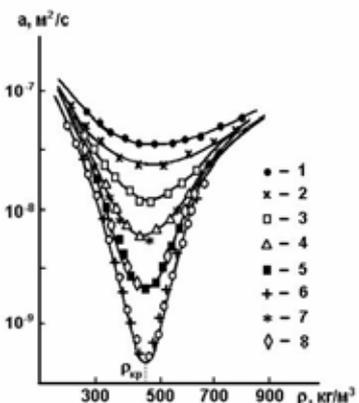


Рис. 7. Температуропроводность сверхкритического диоксида углерода по данным [9]: 1 – $T = 348.15\text{K}$; 2 – 323.15K ; 3 – 313.15K ; 4 – 307.95K ; 5 – 305.25K ; 6 – 304.25K ; 7 – 307.95K ; 8 – 305.25K .

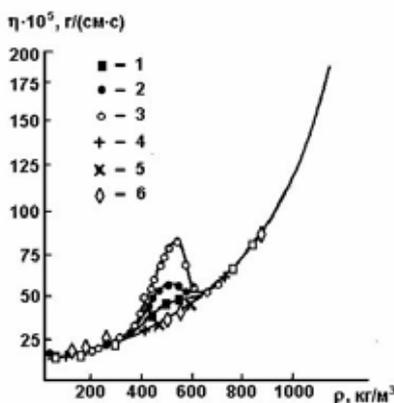


Рис. 8. Динамическая вязкость сверхкритического диоксида углерода по данным [10, 11]: 1 – $T = 307.75\text{K}$; 2 – 305.35K ; 3 – 304.25K ; 4 – 313.15K ; 5 – 323.15K ; 6 – 348.15K .

Табл. 1. Физические свойства некоторых растворителей.

растворитель	диоксид углерода	диоксид углерода	n-гептан	хлороформ	циклогексан	толуол
T/T_{sp}	1.03	1.03	0.58	0.58	0.57	0.53
$P, \text{бар}$	85	160	1	1	1	1
r/r_{sp}	0.96	1.7	2.87	2.90	2.78	2.90
$h, \text{мП}$	320	700	3000	4600	7000	4700
$D_B \cdot 10^5, \text{м}^2/\text{сек}$	27	15	4.1	3.6	2.4	3.2
$d, (\text{кал}/\text{см}^3)^{0.5}$	5.5	6.8	7.4	9.3	8.2	8.9

Примечание: d – параметр растворимости и D_B – коэффициент диффузии бензола в приведенных растворителях.

Табл. 2. Критические параметры некоторых веществ, используемых в качестве сверхкритических экстрагентов.

Вещество	Критическая температура, $T_{кр}$, К	Критическое давление, $P_{кр}$, МПа	Критическая плотность, $\rho_{кр}$, кг/м ³
метан	190.55	4.595	162.7
ксенон	289.74	5.84	1110
этилен	282.35	5.0404	214
хлортрифторэтан	302	3.87	578
диоксид углерода	304.14	7.378	467.8
этан	305.33	4.872	206.5
шестифтористая сера	318.69	3.761	734
бромтрифторметан	340	3.98	745
хлортрифторэтан	353	3.16	613
пропилен	365	4.5	233
пропан	369.82	4.247	221
аммиак	405.4	11.1	235
<i>n</i> -бутан	425.16	3.796	227.85
диэтиловый спирт	467	3.64	265
<i>n</i> -пентан	470	3.37	237
<i>n</i> -гексан	507	2.9	233
ацетон	509	4.70	278
метанол	513	8.04	272
этанол	516	6.3	276
бензол	562	4.84	302
толуол	592	4.05	319
вода	647.1	22.06	322.2

RESS (Rapid expansion supercritical solution); пропитки полимеров различными модификаторами и добавками [26].

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

Табл. 3. Сравнение энергозатрат в процессах жидкостной и сверхкритической экстракций.

	Энергозатраты, приходящиеся на 1 м ³ загрузки	Удельная стоимость энергоносителя, у.е.	Стоимость переработки 1 м ³ загрузки, у.е.
Процесс жидкостной экстракции			
электроэнергия, кВт	17.6	0.050	0.88
водяной пар, кг	610.0	0.018	10.98
топливо, МДж	910.0	0.006	5.46
охлаждающая вода, м ³	37.0	0.013	0.48
итог:			17.80
Процесс сверхкритической экстракции			
электроэнергия, кВт	17.6	0.050	0.88
водяной пар, кг	34.0	0.018	0.61
топливо, МДж	640.0	0.006	3.84
итог:			5.33

тогда как при 20° С и давлении насыщения теплота парообразования жидких диоксида углерода, хладона-11, аммиака и изобутана оказывается равной соответственно 155.20; 183.17; 1189.0; и 335.7 кДж/кг [27]. Энергосберегающий характер сверхкритических экстракционных процессов очевиден.

Вышеприведенное косвенное подтверждение факта предполагаемого энергосбережения можно подкрепить показателями реальных технологических процессов. В 1956 году был впервые реализован в промышленном масштабе процесс деасфальтизации тяжелой нефти путем экстрагирования асфальтенов и смол сверхкритическим пропаном (процесс ROSE). В табл. 3 представлено сравнение энергозатрат, имеющих место в обычном (жидкостном) и сверхкритическом вариантах реализации процесса деасфальтизации тяжелой нефти [28].

В процессе концентрирования водно-этанольной смеси с использованием в качестве экстрагента сверхкритического пропана (или бутана) можно получать 100%-ную концентрацию целевой компоненты, расходуя при этом около 3400 кДж/кг, тогда как в тех же целях на осуществление процесса азеотропной дистилляции затрачивается около 10000 кДж/кг [29].

Табл. 4. Сравнение экономических процессов сверхкритического экстрагирования и дистилляции используемых в целях дегидратации изопропанола.

Показатели	Сверхкритическое экстрагирование	Дистилляция
чистота продукта, %	98.7	98.5
стоимость предприятия, у.е.	3.540.000	2.500.000
стоимость работы операторов, у.е.	262.000	262.000
стоимость водяного пара, у.е./год	-	1.400.000
стоимость электроэнергии, у.е./год	248.000	1.440
стоимость охлаждающей воды, у.е./год	32.000	340.560
стоимость диоксида углерода, у.е./год	30.500	-
стоимость циклогексана, у.е./год	-	69.120
стоимость обслуживания предприятия, у.е./год	70.800	50.000
налоги и страхование, у.е./год	70.800	50.000
стоимость амортизации, у.е./год	354.000	250.000
полная стоимость функционирования предприятия, у.е./год	1.036.420	2.432.12
среднегодовая себестоимость продукции, у.е./м ³	13.8	32.2

тальных и эксплуатационных затрат установки сверхкритического экстрагирования, использующей CO₂ при давлении 300 бар и температуре 40° С при продолжительности экстрагирования 12 часов, в 1.75 раза меньше той, что имеет место в процессе экстрагирования жидким диоксидом углерода при 160 бар, 15° С и длительности процесса 23 часа.

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

Выбор соответствующего газа, используемого в качестве растворителя в процессе сверхкритической экстракции легко может обеспечить температурные режимы, удовлетворяющие требованию термической стабильности обрабатываемых материалов. В табл. 2 приведены критические параметры наиболее используемых сверхкритических экстрагентов.

Только в США с 1976 по 1997 г.г., зарегистрировано более 800 патентов на процессы или устройства, предполагающие использование суб- или сверхкритических флюидов в том или ином качестве, включающих в том числе процессы очистки реагирующих мономеров; полимеризации в сверхкритических условиях; управления кинетикой кристаллизации в среде сверхкритического флюида; экстракции остаточных растворителя, катализатора, мономеров и олигомеров; фракционирования; рекристаллизации полимеров по методу сверхкритического антирастворителя; микронизации по принципу

Предположение об энергосбережении в сверхкритических экстракционных процессах предельно логично основывалось на сравнении величины работы, затрачиваемой на получение сжатого газа (в предположении, об отсутствии энергетических затрат на этапе регенерации экстракта и экстрагента в сверхкритическом экстракционном процессе) с присущей традиционным подходам величиной энергопотребления на этапе той же регенерации, но связанной в этом случае с испарением органического растворителя в процессе дистилляции. К примеру работа сжатия диоксида углерода в диапазоне давлений от 6 до 20 МПа составляет 54 кДж/кг,

Переходя к рассмотрению всех составляющих эксплуатационных издержек и капитальных затрат, остановим свое внимание на частном случае широко распространенного процесса дегидратации на примере дегидратации изопропанола. Опережая рассмотрение экономических показателей, которые представлены в табл. 4 [28], процитируем главный вывод, сделанный авторами этого исследования: «...результаты, полученные методом сверхкритического экстрагирования, в дальнейшем вынуждают отказаться от использования процесса дистилляции в целях дегидратации конечного продукта».

Аналогичный вывод делается и в работе [30]. Авторы этого исследования, посвященного вопросам проектирования установок сверхкритического экстрагирования, утверждают, что стоимость капи-

Ниже будет представлен ретроспективный анализ результатов исследований, проведенных авторами настоящей работы в направлении использования сверхкритического флюидного состояния в процессах разделения смесей органических соединений, очистки сточных вод, концентрирования гидролизного глицерина, выделения окиси этилена из его водного раствора и этерификация триглицеридов жирных кислот.

Теоретическое обоснование

Проведен критический анализ преимуществ и недостатков существующих экспериментальных и теоретических методов исследования растворимости и коэффициент фазового распределения низколетучих веществ в системе жидкость – сверхкритический флюид. Показано, что в настоящее время отсутствуют надежные методы обобщения и прогнозирования растворимости низколетучих веществ в сверхкритических флюидах.

Описание поведения растворимости проводится в рамках модели [31], получаемой из условия равенства химических потенциалов растворяемого вещества в конденсированной и флюидной фазах. При этом предполагается, что растворяемое вещество в конденсированной фазе является чистым и несжимаемым, а раствор во флюидной фазе разбавленным:

$$\ln y = \ln(P_v / P) - \ln \phi_2 + PV_m / RT \quad (1)$$

где y – растворимость вещества в мольных долях, P_v – давление насыщенных паров растворяемого вещества при данной температуре, P – давление в системе, ϕ_2 – коэффициент летучести растворяемого вещества во флюиде, V_m – приведенный мольный объем чистого растворяемого вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – температура системы. Последний член в правой части уравнения (1) учитывает влияние давления на химический потенциал конденсированной фазы.

Коэффициенты летучести растворяемых веществ ϕ_2 были рассчитаны по уравнению состояния Соава [32]:

$$\ln \phi_i = (Z - B)B_i / B - \ln(Z - B) + \ln(1 + B / Z) \left[B_i / B - 2 \sum_j y_j a_{ij} / a \right] A / B \quad (2)$$

где y_i – концентрация i -го компонента в любой из сосуществующих фаз, для которой вычисляется коэффициент летучести ϕ_i , j – номер другого компонента, взаимодействие с молекулами которого учитывается при расчете ϕ_i , $Z = Pv/RT$, $A = aP/R^2T^2$, $B = bP/RT$, v – удельный объем.

Параметры уравнения Соава [32] a и b рассчитываются следующим образом:

$$b = \sum_j \sum_i y_i y_j b_{ij} \quad , \quad a = \sum_j \sum_i y_i y_j a_{ij} \quad , \quad (3)$$

$$b_{ii} = 0,086664 RT_{кpi} / P_{кpi} \quad , \quad (4)$$

$$b_{ij} = (1 - \eta_{ij}) \sqrt{b_{ii} b_{jj}} \quad , \quad (5)$$

$$a_{ii} = \alpha(T) \cdot 0,42748 RT_{кpi}^2 / P_{кpi} \quad , \quad (6)$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{кpi}}} \right) \right]^2 \quad , \quad (7)$$

$$m_i = 0,480 + 1,574 \omega_i - 0,176 \omega_i^2 \quad , \quad (8)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad , \quad (9)$$

где y_i, y_j – мольные доли компонентов бинарной системы в любой из сосуществующих фаз;

$T_{кpi}$ – критическая температура компонента; $P_{кpi}$ – критическое давление компонента;

ω_i – фактор ацентричности компонента;

k_{ij}, η_{ij} – параметры бинарного межмолекулярного взаимодействия, которые позволяют количественно оценить дисперсионные силы и определяются путем минимизации отклонений экспериментальных значений растворимости от рассчитанных по модели (1).

$$F = \sum_{j=1}^N \sqrt{\frac{(y^{расч} - y^{эксн})_j^2}{N}} \quad , \quad (10)$$

где F – минимизируемая функция, N – количество экспериментальных точек.

Для описания коэффициента фазового распределения применен метод расчета точки начала испарения при постоянных значениях температуры и давления [32]. Описание процесса испарения основано на использовании материального баланса и условия термодинамического равновесия системы по любому компоненту:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad (11)$$

$$y_i = K_i x_i \quad (12)$$

где F, L, V – это количество молей соответственно во всей системе, жидкой и флюидной фазах;

z_i, x_i, y_i – это мольные доли i -го компонента соответственно во всей системе, жидкой и флюидной фазах;

K_i – это коэффициент фазового распределения i -го компонента между жидкой и флюидной фазами.

Совместное рассмотрение уравнений (11) и (12) и введение коэффициента испарения $\beta = V/F$ определяет условие испарения:

$$f(\beta) = -1 + \sum K_i x_i = -1 + \sum \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 \quad (13)$$

Полученное значение коэффициента испарения позволяет определять состав равновесных фаз:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)}, \quad (14)$$

$$y_i = K_i x_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} x_i \quad (15)$$

Для расчетов парциальных коэффициентов летучести в жидкой фазе ϕ_i^L и фазе сверхкритического флюида ϕ_i^V используется кубическое уравнение состояния Соава (уравнения (2)-(9)). Эмпирические параметры бинарного межмолекулярного взаимодействия, получаемые для компонентов тройной системы при описании коэффициента фазового распределения, отличаются от соответствующих параметров, получаемых для бинарных систем, т.к. позволяют косвенно учесть влияние третьего компонента, т.е. количественно оценить ориентационные (индукционные) силы взаимодействия, определяющие селективность процесса растворения.

С точки зрения количественной оценки энергетических затрат при проведении процесса флюидной экстракции важным является установление области параметров состояния, оптимальной для разделения исходной смеси заданного состава. Возможность проведения сверхкритической или субкритической экстракции определяется, соответственно, непрерывным или прерывным характером критической линии бинарной системы растворитель – растворимое вещество.

В настоящее время не представляется возможным говорить о практическом использовании неаналитических уравнений состояния для расчетов фазового поведения многокомпонентных систем в критической области. Вместе с тем для многокомпонентных систем разработаны надежные методы описания широкой окрестности критических точек на базе уже известных и отвечающих многим требованиям аналитических уравнений [33]. В окрестности произвольной точки свободная энергия Гельмгольца может быть разложена в ряд Тейлора:

$$[A - A_0 - \sum_{i=1}^N \mu_{i0} \Delta n_i]_{T_0, V_0} = \frac{1}{2!} \sum_j \sum_i (\partial^2 A / \partial n_j \partial n_i) \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{3!} \sum_k \sum_j \sum_i (\partial^3 A / \partial n_k \partial n_j \partial n_i) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \dots O(\Delta n^4) \quad (16)$$

Условием стабильности в рассматриваемой точке является положительность этой величины при произвольных изменениях Δn . Стабильность сохраняется, если квадратичная форма в уравнении (16) является положительно определенной. В предельной точке стабильности ($T_0, V_0, n_{10}, n_{20}, \dots, n_{N0}$) квадратичная форма является положительно полуопределенной. Отсюда следует, что стабильность в этом случае определяется свойствами кубической формы и членами разложения более высоких порядков. Необходимым условием достижения предела стабильности в рассматриваемой точке является то, что матрица Q с элементами q_{ij} имеет детерминант, равный нулю

$$q_{ij} = (\partial^2 A / \partial n_j \partial n_i), \quad (17)$$

$$Q = \text{Det}(Q) = 0, \quad (18)$$

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

$$Q \cdot \overline{\Delta n} = 0. \quad (19)$$

Определение критической точки как предельного стабильного состояния требует положительной полуопределенности квадратичной формы, откуда можно найти вектор $\overline{\Delta n}$, удовлетворяющий уравнению (19). Подстановка этого вектора в уравнение (16) сохраняет первый член разложения и приводит к исчезновению кубического члена

$$C = \sum_k \sum_j \sum_i (\partial^3 A / \partial n_k \partial n_j \partial n_i) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (20)$$

Совместное решение уравнений (18)-(20) определяет критическую точку многокомпонентного раствора.

Экспериментальная часть

В настоящей работе созданы две экспериментальные установки [34-36] для исследования фазового равновесия и распределения веществ в системе жидкость – сверхкритический флюид в широком интервале давлений и температур. Изучено несколько промышленных систем, проведена очистка целевых продуктов [35, 37-48].

Схема экспериментальной установки, реализующей статическую схему процесса сверхкритической флюидной экстракции, представлена на рис. 9. Установка позволяет проводить опыты при давлениях до 100 МПа, в диапазоне температур 293-473К. Температура в сосуде равновесия (9) поддерживается с помощью нихромовых подогревателей, подключенных к лабораторным автотрансформаторам, с погрешностью ± 0.01 К. Температура измеряется хромель-алюминевыми термопарами с погрешностью ± 0.05 К. Давление в опыте поддерживается и измеряется грузопоршневым манометром класса точности 0.02. Для увеличения поверхности контакта фаз в системе жидкость – сверхкритический флюид проводится их перемешивание, которое осуществляется качанием сосуда равновесия с частотой 2 оборота в минуту. Для интенсификации перемешивания в сосуд помещается шарик с отверстиями. Перед отбором пробы на анализ производится отстой автоклава в течение 1 часа для сепарирования сосуществующих фаз. Относительная среднеквадратическая погрешность метода измерения растворимости составляет 2.5%.

Схема циркуляционной экспериментальной установки приведена на рис. 2. Циркуляционная установка позволяет проводить процесс сверхкритической флюидной экстракции в диапазоне температур 293-473К и давлений до 35 МПа. Рабочее давление экстрагента поддерживается регулятором давления (5) с погрешностью ± 0.04 МПа. Измеряется давление в экстракторе и сепараторе образцовыми манометрами (15) и (16) с погрешностью ± 0.07 МПа. Заданная температура процесса сверхкритической флюидной экстракции поддерживается термостатирующей ванной (21), в которую погружен корпус экстрактора (1). Погрешность поддержания температуры процесса находится в пределах ± 0.05 К. Температура флюида в экстракторе измеряется хромель-алюминевыми термопарами Т2 и Т3, введенными непосредственно в исследуемую среду через корпус аппарата с использованием специальных уплотнительных устройств. Погрешность измерения температуры оценивается в пределах ± 0.1 К. Для интенсификации массообмена в экстракторе предусмотрена нерегулярная насадка из нержавеющей стали. Для предотвращения механического уноса жидкости потоком экстрагента в верхней части экстрактора размещен жалюзийный инерционный каплеуловитель. Расход экстрагента регулируется вентилем (12) в пределах 0.1-0.4 кг/ч. Количество экстрагента, пропущенного через разделяемую смесь, оценивается весовым методом, для чего приемный баллон (10) установлен на электронные весы (13), по которым определяется вес баллона до и после процесса экстракции с погрешностью ± 0.025 кг. Количество исходного раствора и рафинада, полученного после процесса экстракции, определяется взвешиванием на электронных аналитических весах с погрешностью $\pm 10^{-5}$ кг. Растворимость и коэффициент фазового распределения низколетучих веществ в системе жидкость – сверхкритический флюид определяются из уравнения материального баланса. Максимальные значения относительной погрешности полученных опытных данных оцениваются для растворимости в 7.2%, а для коэффициент фазового распределения в 14.2%.

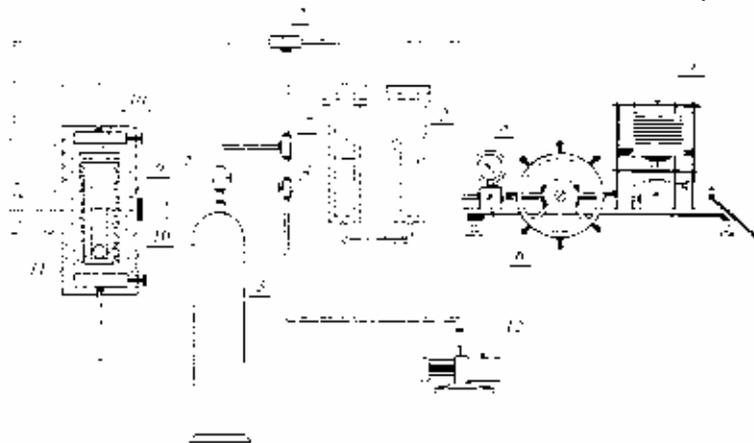


Рис. 9. Схема статической экспериментальной установки. 1 – грузопоршневой манометр МП-600; 2 – пережимные сосуды; 3 – баллон с экстрагентом; 4-6, 10 – вентили высокого давления; 7 – тройник; 8 – образцовый манометр; 9 – автоклав высокого давления с теплоизоляцией; 11 – шарик, 12 – вакуумный насос.

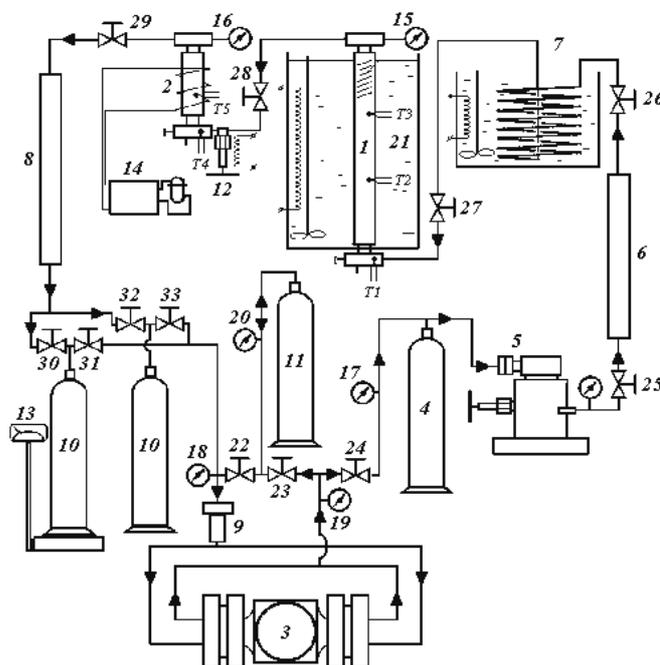


Рис. 10. Схема проточной экспериментальной установки. 1 – экстрактор; 2 – сепаратор; 3 – мембранный компрессор; 4 – резервный баллон; 5 – редуктор; 6 – фильтр-осушитель; 7 – нагреватель; 8 – осушитель; 9 – фильтр тонкой очистки; 10 – приемные баллоны; 11 – промежуточные баллоны; 12 – дроссельный вентиль; 13 – весы; 14 – холодильник; 15-20 – манометры; 21 – термостатирующая ванна; 22-33 – вентили; Т1-Т5 – термопары.

Результаты и дискуссия

В настоящей работе получены новые результаты по очистке ряда химических продуктов методом сверхкритической флюидной экстракции. Очистка данных продуктов традиционными методами сталкивается с большими трудностями.

Экспериментальная реализация процесса выделения тетраэтиленгликоля (ТТЭГ) из кубовой смеси с моно- (МЭГ), ди- (ДЭГ) и триэтиленгликолем (ТЭГ) методом сверхкритической флюидной экстракции проводилась одной порцией сверхкритического CO₂ на статической установке. Опыты проведены вдоль изотермы 308 К в диапазоне давлений от 8.5 до 35 МПа и отношении масс CO₂ и обрабатываемой смеси равном 25. Результаты представлены в табл. 5.

Анализ составов образцов проводился на хроматографе «Агат» с пламенно-ионизационным детектором. Погрешность оценивается в пределах 0.2% масс. Наблюдается концентрирование ТТЭГ во флюидной фазе, а легких МЭГ и ДЭГ – в рафинате. Полученный результат не является максимальным, так как объем ячейки не позволяет варьировать в широких пределах отношение масс экстрагента и обрабатываемой смеси и одновременно отбирать пробы рафината в количестве, достаточном для прецизионного анализа. Однако, полученный результат указывает на принципиальную возможность выделения ТТЭГ из смеси кубового остатка методом СФЭ.

Селективность флюидной экстракции смесей, компоненты которых имеют различную полярность молекул, может быть повышена, а энергозатраты снижены путем введения в фазу экстрагента полярного соразтворителя. Во второй серии опытов в сверхкритический CO₂ был добавлен метанол (3.5% масс.). Соотношение масс экстрагента и обрабатываемой смеси осталось равным 25. Результаты опытов представлены в табл. 6.

Видно, что добавление в фазу экстрагента 3.5% масс. метанола позволило повысить селективность процесса экстракции по отношению к ТТЭГ и добиться наилучшего результата при более низком давлении, чем при использовании чистого CO₂.

Табл. 5. Результат экстракции кубовой смеси производства ОЭ АО «Нижнекамскнефтехим» сверхкритическим CO₂.

Т, К	Р, МПа	Фаза	Содержание, % масс.			
			МЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ТТЭГ
Исходная смесь		жидкость	0.02	6.76	85.11	8.02
308	8.5	флюид	0.08	6.06	84.83	8.78
308	10	флюид	0.06	6.20	84.33	8.04
308	20	жидкость	0.36	7.75	84.59	7.04
308	30	жидкость	0.28	7.48	85.28	6.74

Показана принципиальная возможность концентрирования глицерина и разделения жирных кислот методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием в качестве экстрагента сверхкритического CO₂[35,38].

Для определения возможности проведения суб-, либо сверхкритической экстракции неочищенного гидролизованного глицерина были рассчитаны критические кривые бинарных систем: CO₂ – стеариновая кислота, CO₂ – пальмитиновая кислота, CO₂ – олеиновая кислота, CO₂ – глицерин по уравнению состояния Соава с нулевыми параметрами бинарного межмолекулярного взаимодействия. Непрерывный характер критических линий указывает на необходимость проведения сверхкритической экстракции загрязнителей гидролизованного глицерина в диапазоне давлений $1 < P/P_{кр} < 5$.

Принципиальная возможность концентрирования глицерина методом сверхкритической флюидной экстракции подтверждена экспериментально на статической установке (табл. 7).

Анализ состава рафината проведен методом жидкостной хроматографии на приборе Цвет-100 с пламенно-ионизационным детектором по методике ЦЛ-275. Погрешность оценивается в пределах 0.1% масс.

Для повышения эффективности процесса сверхкритической флюидной экстракции и с целью использования опытных данных для разработки пилотной установки вторая серия опытов по концентрированию глицерина была проведена на циркуляционной установке (табл. 8). Соотношение масс сверхкритического CO₂ и неочищенного глицерина задавалось постоянным и равнялось 20.

Анализ состава рафината проведен согласно ГОСТ 7482-96 с погрешностью 0.05% масс.

Максимальное содержание глицерина в рафинате для обеих изотерм соответствует давлению 17.5 МПа. Для интенсификации процесса концентрирования глицерина была увеличена температура в процессе экстрагирования до 353К, отвечающая более высокому значению давления насыщенных паров наиболее трудноизвлекаемого компонента сырого глицерина – воды. В итоге при параметрах процесса: T = 353К; P = 17.5 МПа; соотношении масс экстрагента и обрабатываемого сырья 150:1, содержание глицерина в рафинате было доведено до 94.7%. Это содержание глицерина соответствует высшему сорту глицерина, выпускаемому в АО «Нэфис».

На статической установке экспериментально подтверждена принципиальная возможность очистки высоконагруженных углеводородами промышленных сточных вод (ВУПСВ) методом сверхкритической флюидной экстракции. Экстракция одной порцией флюида при давлении 10 МПа, температуре 308 К и соотношении масс сверхкритического CO₂ и обрабатываемой смеси 70:1 в течение 1 часа позволило повысить содержание воды с 70.21 до 96.31% масс.

Для повышения эффективности процесса сверхкритической флюидной экстракции и с целью использования опытных данных для разработки пилотной установки вторая серия опытов по очистке ВУПСВ проведена на циркуляционной установке (табл. 9) при температуре 313К. Рафинат, полученный при температуре 313К, давлении 10 МПа и соотношении масс сверхкритического CO₂ и образца ВУПСВ равно 35 отвечает требованиям по предварительной очистке и может быть отправлен на дальнейшую биологическую очистку [37, 39, 44, 48].

Табл. 9. Результат очистки сточной воды завода СПС АО «Нижнекамскнефтехим» методом сверхкритической флюидной экстракции по циркуляционной схеме при температуре 313К.

P, МПа	Масса CO ₂ /масса воды	Ацетон	X	Изо-пропил бензол	Пропиленгликоль	Ацето-фенон	ДМФК	Фенол
Исходный раствор		0.13	0.045	0.019	2.29	0.0068	0.7	0.19
8	35	0.035	0.0023	0.004	1.31	0	0	0.048
9	35	0.042	0.0003	0	2.23	0	0.024	0
10	35	0.052	0	0	3.81	0	0	0

Повышенным вниманием к сверхкритическим флюидам, как к средам для химических реакций, ознаменованы последние десятилетия в области сверхкритических флюидных технологий. В настоящее время уже выявлены многообещающие возможности и перспективы использования сверхкритических флюидов в гомогенном и гетерогенном катализе; в процессах полимеризации, окисления, синтеза материалов и других.

Перспективность использования сверхкритических флюидов в качестве сред для проведения химических реакций обусловлена тем, что сверхкритический флюид ввиду высокой сжимаемости, обладает большим свободным объемом, который может быть заполнен молекулами газа. Например, появляется возможность достигать концентраций водорода и азота в 10-20 раз больших по сравнению с концентрациями в традиционных растворителях, используемых в качестве сред для химических реакций [49]. Практически полная смешиваемость газов в условиях повышенной концентрации, ведет к резкому увеличению скорости протекания химической реакции. Сокращение требуемого времени контакта реагентов в сверхкритической среде также обусловлено низкой вязкостью и высокой диффузионной способностью последней. Все это позволяет заменить статические реакторы периодического действия на проточные реакторы непрерывного действия, имеющие меньшие габариты, более высокие показатели по производительности, энергосбережению, автоматизации и безопасности. Можно утверждать, что процессы синтеза в сверхкритических средах имеют принципиальные технологические преимущества.

В одной из предыдущих работ авторов [44], экспериментально на проточной установке (рис. 1) было установлено, что в рамках погрешности опыта в диапазоне температур T = 313-323 К и давлений P = 9.20 МПа, коэффициент распределения стирола в системе “вода – стирол – сверхкритический CO₂” равен нулю.

Табл. 6. Результат экстракции кубовой смеси производства ОЭ АО «Нижнекамскнефтехим» сверхкритическим CO₂, модифицированным 3.5% масс. метанола.

T, К	P, МПа	Фаза	Содержание, % масс.			
			МЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ТТЭГ
Исходная смесь		жидкость	0.02	7.26	84.75	6.65
308	8	флюид	0.01	6.90	80.23	9.88
308	9	флюид	0.01	6.63	81.74	8.18
308	10	флюид	0.03	6.58	81.70	9.01
308	12	жидкость	0.07	7.40	82.45	7.21
308	15	жидкость	0.04	7.41	83.04	6.45

Табл. 7. Результат очистки гидролизованного глицерина АО «Нэфис» методом сверхкритической флюидной экстракции по статической схеме.

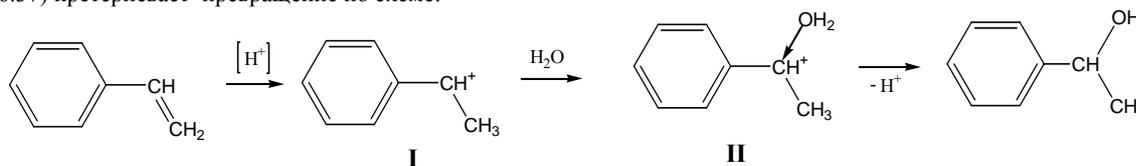
T, К	P, МПа	Масса сверхкритического CO ₂ Масса неочищенного глицерина	Содержание глицерина в рафинате, % масс.
		Нечищенный глицерин	84.0
308	10	27	86.3
308	10	92	88.2
308	15	78	85.9

Табл. 8. Результат очистки гидролизованного глицерина АО «Нэфис» методом СФЭ по циркуляционной схеме.

P, МПа	9.6	11	12.5	17.5	20
T, К	Содержание глицерина в рафинате, % масс.				
313	88.1	88.3	88.7	88.8	87.5
323	88.3	88.5	88.5	89.0	88.6

Анализ составов фаз показал, что исходный стирол полностью превращается в α -фенилэтиловый спирт [50]. Таким образом, можно заключить, что синергизм, наблюдаемый в многокомпонентных системах “жидкость – сверхкритический флюид”, может иметь физическую [2], либо химическую природу.

По нашему мнению, стирол в присутствии кислых реагентов, каковым является сверхкритический CO_2 , ($\text{pK}_a \text{H}_2\text{CO}_3=6.37$) претерпевает превращение по схеме:



На первой стадии идет образование карбкатиона (I), который в дальнейшем образует комплекс с молекулой воды (II) и далее, с отщеплением протона – образуется α -фенилэтиловый спирт. Как видно из представленной схемы – налицо кислый катализ реакции гидратации стирола. Реакция облегчается тем, что образуется устойчивый карбкатион (I), который и определяет направление реакции. Тогда как гидратация этилена, как известно из литературы, протекает в жестких условиях с применением сильных кислот (H_2SO_4) или над Al_2O_3 при высоких температурах. α -Фенилэтиловый спирт является важным продуктом для парфюмерной промышленности.

Резкий рост потребления углеводородного топлива, на фоне высоких темпов снижения его запасов и ощутимых экологических последствий от его применения, вызвал вполне обоснованную тенденцию в науке и технологии к поиску и освоению возобновляемых источников энергии [51-53].

Результаты, достигнутые в Бразилии по переработке биомассы и перспективы выработки биодизельного топлива в США, оцениваемые в 30% и более от объемов традиционного дизельного топлива, говорят о возможностях этого подхода, заключающихся прежде всего в том, что это возобновляемый источник энергии, а во-вторых, экологические последствия от его применения минимизированы. Достаточно указать на отсутствие серы, а также констатировать факт его биоразложения в почве в течение всего лишь 2-х месяцев. Вместе с тем, несмотря на уже достаточно широкое распространение этого вида топлива в мире, объемы его производства остаются относительно незначительными. Одной из причин этого является себестоимость биодизельного топлива, превышающая аналогичную характеристику традиционного дизельного топлива. По этой причине государственные дотации на производство биодизельного топлива в Европе, впрочем, как и во всем мире, дополняются широкомасштабными исследованиями и поиском путей его удешевления.

По мнению ряда научных групп Германии, Японии, Австралии, перспектива решения этой задачи возможна на путях использования сверхкритического флюидного состояния с одной стороны в качестве растворителя-экстрагента [54], а с другой, в качестве среды для химической реакции [55, 56].

В частности, в работе [54] эфиры жирных кислот, получаемых в результате традиционной переэтерификации, осуществленной в присутствии гомогенного (или гетерогенного) катализатора, выделяются из реакционной смеси с глицерином и остаточным метанолом, с использованием суб- или сверхкритического экстракционного процесса. Отмечаются высокий выход и исключительная чистота целевого продукта.

В ином подходе, как было отмечено, сверхкритическое флюидное состояние используется в качестве среды для химической реакции. Причем, если в [55] метанолиз в среде сверхкритического диоксида углерода предполагает использование катализатора, то в [56] осуществлен безкаталитический метанолиз в среде сверхкритического метанола ($T_{кр} = 513.0 \text{ K}$; $P_{кр} = 8.04 \text{ МПа}$). Аналогичный подход ранее был реализован и японскими учеными. Единый вывод по последним двум исследованиям заключался в следующем: процесс в сверхкритических условиях оказывается более простым, чем традиционный процесс – так как он не требует катализатора, необходимого, по сути, лишь для удаления метанола. Выход продукта выше в сверхкритических условиях, следовательно реакция завершается быстрее. В нижеследующей таблице приведены достоинства этого подхода, в дополнение к которым, еще можно отметить повышенную экологическую безопасность и снижение энергозатрат.

Табл. 10. Сравнение традиционного и сверхкритического методов метанолиза в целях получения биодизельного топлива.

Показатели	Традиционный метод	Синтез в сверхкритическом метаноле
Продолжительность реакции	1-6 час.	до 240 с
Условия реакции	0.1 МПа, 30-65 °С	35 МПа, 350 °С
Катализатор	Кислотный или основной	Отсутствует
Превращения свободных жирных кислот	Продукты омыления	Сложные метиловые эфиры
Выход	97%	98.5%
Подлежит удалению при очистке топлива	Метанол, катализатор и продукты омыления	Метанол
Схема процесса	Более сложная	Простая

Описанный в ведении метанолиз в сверхкритических условиях метанола был реализован и в настоящей работе [57]. Для реализации данного процесса был изготовлен автоклав, объемом 5 мл (рис. 11). Он представляет собой толстостенную, глухую с одного конца трубку с оребрением. Открытый конец заглушался уплотнительной полулинзой, которую прижимала накидная гайка.

Процесс безкаталитического метанолиза осуществляли следующим образом. Автоклав закрепляли вертикально открытым концом вверх; затем загружали рапсовое масло и метанол (молярное соотношение 1:42). Вещества загружали до полного заполнения объема автоклава, для исключения присутствия воздуха в смеси.

Для метанолиза требуется быстрое доведение параметров метанола до сверхкритических. Данные параметры достигались путем помещения автоклава в оловянную баню (температура 450-480 °С) на 10-240 с. Далее, в целях быстрого прекращения реакции, автоклав помещали в водяную баню при комнатной температуре. После того, как автоклав остывал, его содержимое сливали в стеклянную пробирку для отстаивания и анализа. При отстаивании смесь разделялась на два жидких слоя (рис. 12). Верхний содержал смесь сложных метиловых эфиров с метанолом, а нижний – глицерин с метанолом. Эти два слоя разделяли путем переливания верхнего слоя в другую пробирку. Далее разделение сложных метиловых эфиров от метанола осуществляли путем дистилляции. Состав сложных метиловых эфиров (табл. 11) определяли хроматографическим методом на приборе «Хромасс» (USA), детектор – ультрафиолетовый, капиллярные колонки.

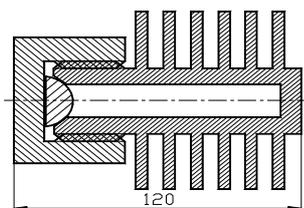


Рис. 11. Автоклав высокого давления.



Рис. 12. Образцы, полученные в результате осуществления процесса безкаталитической переэтерификации триглицеридов жирных кислот (рапсовое масло) в среде сверхкритического метанола. Характеристики образцов представлены в табл. 11.

Шестой образец метиловых эфиров содержал также 8.01% метиловых эфиров миристиновой кислоты.

Табл. 11. Выход сложных метиловых эфиров при метанолизе в сверхкритических условиях и классическом методе получения.

№ образцов	Состав исходного продукта, г		Температура процесса, К	Давление, МПа	Длительность процесса, сек	Метиловые эфиры, %						
	Рапсовое масло	Метанол				Пальмитиновой кислоты	Стеариновой кислоты	Олеиновой кислоты	Линоленовой кислоты	Линолевой кислоты	Арахидиновой кислоты	Эруковой кислоты
1	1.801	3.218	723		240	4.62	17.91	66.70	2.02	—	2.60	6.06
2	1.616	2.926	723		100	2.38	7.64	24.85	56.15	—	1.43	7.52
3	1.597	3.181	723		20	8.44	9.67	57.32	4.21	10.66	3.47	6.20
4	1.784	3.058	723	>200	10	12.19	3.54	51.44	7.09	19.29	1.99	4.43
5	1.838	3.339	753		10	5.86	11.45	62.56	3.35	10.61	2.23	3.91
6	1.796	3.403	753		20	3.20	5.81	25.65	16.43	37.47	—	3.40
7	1.806	3.363	753		100	9.15	2.40	55.90	4.81	19.27	2.89	5.54
			Классический метод			8.98	24.17	24.81	—	8.55	14.01	19.46

Заключение

Итак, речь идет о новом подходе в технологии, не ограниченном отраслевыми границами, за которым в будущем без сомнения, может иметь место далеко не один успех или результативное решение проблем выработки принципиально новых, особо чистых материалов; экологической безопасности и малоотходности технологических процессов; энергосбережения. Несмотря на то, что значительная часть результатов решения традиционных задач на новой основе реализована лишь в лабораторных условиях и ожидает своего часа в плане широкомасштабного внедрения, уже сейчас имеет право на существование мнение, основанное на реальных фактах, о том, что временной интервал между проводимыми исследованиями и промышленным внедрением стремительно сокращается.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку настоящей работы, выполненной в рамках гранта РФФИ №03-03-32361.

Литература

[1] J.V. Hannay, J. Hogarth. *Proc.R.Soc. London*. **1879**. Vol.29. 324p.
 [2] Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука. **1987**. 272с.
 [3] Gudrum K. Dissertation. *Ruhr-Universitat Boshum*. **1986**. 163p.
 [4] Амирханов Х.И., Полихрониди Н.Г., Алибеков Б.Г., Батырова Р.Г. *Теплоэнергетика*. **1971**. №12. С.59.
 [5] J.A. Crow, J.P. Foley. *J. High Resolution Chromatography*. **1989**. Vol.12. P.467.
 [6] Новиков И.И., Трелин Ю.С. *Теплоэнергетика*. **1962**. №2. С.79.
 [7] L. Brushi, G. Torzo. *Phys.Lett.A*. **1983**. Vol.98. P.265.
 [8] Абдулагатов И.М., Расулов С.М., Абдурахманов И.М. *ЖФХ*. **1991**. Т.65. С.1306.
 [9] H. Becker, U. Grigull. *Warme-und Stoffobertragung*. **1978**. Vol.11. P.9.
 [10] J.E. Mayrath, J.W. Magee. *J.Chem. Thermodyn*. **1989**. Vol.21. P.499.
 [11] A. Michels, A. Botzen, W. Schuurman. *Physica*. **1957**. Vol.23. P.95.
 [12] Юркин В.Г. *Успехи химии*. **1995**. Т.64. №3. С.237.
 [13] Бенедек Д. *Усп. физ. наук*. **1972**. Т.106. Вып.3. С.481.
 [14] Хауф В., Григуль У. Оптические методы в теплопередаче. М.: Мир. **1973**. 238с.
 [15] Амирханов Д.Г., Усманов А.Г., Норден П.А. *ИФЖ*. **1974**. Т.27. №3. С.476.
 [16] F.M. Gumerov, D.G. Amirhanov, A.G. Usmanov, B. Le Neindre. *Intern.J.Thermophysics*. **1991**. Vol.12. P.67.
 [17] Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Усманов А.Г. *ИФЖ*. **1991**. Т.61. №4. С.605.
 [18] Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М., Кружилин Г.Н., Усманов А.Г. *Докл. АН СССР*. **1991**. Т.320. №6. С.1366.
 [19] Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Усманов А.Г. *Сибирск. физ.-техн. журн*. **1992**. Вып.5. С.116.
 [20] Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Усманов А.Г. *Теплофиз. выс. температур*. **1993**. Т.31. №4. С.556.
 [21] M.V. King, K. Kassim, T.R. Bott. *Fluid Phase Equilib*. **1983**. Vol.10. P.249.
 [22] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. **1982**. 592с.
 [23] K.P. Johnston. Supercritical fluid science and technology. *Am.Chem.Soc*. **1982**. 592с.
 [24] Y. Garrabos, B. Le Neindre, P. Subra, F. Cansell, C. Pommier. *Ann.Chim.Fr*. **1992**. Vol.17. No.1. P.55.
 [25] Пичугин А.А., Тарасов В.В. *Успехи химии*. **1991**. Т.60. №11. С.2412.
 [26] F. Cansell, J.-P. Petitot. Fluides supercritiques et materiaux. *France. LIMHP CNRS*. **1995**. 327p.
 [27] Банашек В.Э., Бугаева О.П., Солодков В.В. и другие *Обзорная информация*. **1989**. Вып.5. С.36.
 [28] Supercritical fluids processing. Emerging technolgis. *New Jersey*. **1985**. № 15. P.185.
 [29] E.A. Brignole, S. Skjold-Icrgensen, A.A. Fredensluna. *Supercritical fluid technology*. **1985**. P.87-88.
 [30] A. Tadanoki. *Kagaky Kogaky*. **1988**. Vol.52. No.7. P.502.
 [31] K.D. Bartle, A.A. Clifford, G.F. Shilstone. Estimation of solubilities in supercritical carbon dioxide: a correlation for Peng-Robinson interaction parameters. *J. Supercritical Fluids*. **1992**. No.5. P.220.
 [32] S.M. Walas. Phase Equilibria in Chemical Engineering. *Boston: Butterworth Publ*. **1985**. 379p.
 [33] R.A. Heidemann, A.M. Khalil. The calculation of critical points. *AIChE J*. **1980**. Vol.26. No.5. P.769-779.
 [34] Ильин А.П., Ахунов А.Р., Сабирзянов А.Н., Максудов Р.Н., Аляев В.А., Гумеров Ф.М. Циркуляционная экспериментальная установка для исследования растворимости жидкостей в сверхкритических флюидах. Вестник Казанского технологического университета. **1999**. №1-2. С.74-77.

- [35] Сабирзянов А.Н., Ахунов А.Р., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М. Концентрирование глицерина в смеси с жирными кислотами и водой методом сверхкритической флюидной экстракции *ТОХТ*. **2001**. Т.35. №3. С.265-269.
- [36] Максудов Р.Н., Новиков А.Е., Трemasов Е.Н., Гумеров Ф.М. Экспериментальная установка для проведения процессов сверхкритической флюидной экстракции с использованием жидкого соразворителя. Вестник Казанского технологического университета. **2004**. №1-2. С.168-172.
- [37] F.M. Gumerov, A.N. Sabirzjanov, R.N. Maxoudov. Extraction of organic substances from diluted aqueous solution by supercritical carbon dioxide. Proc. II Europ. Congr. Of Chem. Engineering. *Montpellier. France*. **1999**. P.5-12.
- [38] A.N. Sabirzjanov, A.R. Akhunov, F.M. Gumerov. Solubility of components of grude glycerine in supercritical carbon dioxide. Proc. XV European Conf. on Thermophys. properties. *Wurzburg. Germany*. **1999**. P.18-23.
- [39] A.N. Sabirzjanov, F.M. Gumerov. Generalization of solubility of organic pollutions of waste water in supercritical carbon dioxide. Proc. XV European Conf. on Thermophys. properties. *Wurzburg. Germany*. **1999**. P. 4-31.
- [40] A.A. Tarzimanov, A.R. Shagiahmetov, A.N. Sabirzjanov, F.R. Gabitiv, F.M. Gumerov. Solubility of the supercritical and subcritical carbon dioxide in the water. Proc. XIII Intern. Conf. of the Properties of water and steam. *Toronto. Canada*. **1999**. P.93-99.
- [41] A.N. Sabirzjanov, Ph. Marteau, F.M. Gumerov, B. Le Neindre. Solubility of ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol and tetraethylene glycol in supercritical fluids. Proc. Intern. Symp. "Extraction processes in XXI century". *Moscow. Russia*. **1999**. P.256-263.
- [42] Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. *Казань: изд-во Фэн*. **2000**. 328с.
- [43] Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М. Обобщение растворимости низколетучих жидкостей в сверхкритических флюидах. *ТОХТ*. **2001**. Т.35. №2. С.138-141.
- [44] Сабирзянов А.Н., Ильин А.П., Ахунов А.Р., Гумеров Ф.М. Коэффициент фазового распределения примесей в системе жидкость-сверхкритический флюид. *ТОХТ*. **2001**. Т.35. №5. С.492-496.
- [45] Сабирзянов А.Н., Маргу Ф., Гумеров Ф.М., Ле Нейдр Б. Фазовые равновесия триэтиленгликоля и тетраэтиленгликоля со сверхкритическим пропаном. *ТОХТ*. **2001**. Т.35. № 6, С. 610-616.
- [46] Сабирзянов А.Н., Ильин А.П., Ахунов А.Р., Гумеров Ф.М. Растворимость воды в сверхкритическом диоксиде углерода. *ТВТ*. **2002**. Т.40. №2. С.231-234.
- [47] Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И., Ахунов А.Р., Габитов Ф.Р. Разделение водного раствора окиси этилена методом сверхкритической экстракции. *ТОХТ*. **2002**. Т.36. №5. С.503-505.
- [48] Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М., Максудов Р.Н., Габитов Ф.Р. Фазовое равновесие в системе водный раствор фенола-сверхкритический диоксид углерода. *ЖФХ*. **2004**. Т.78. №8. С.1438-1442.
- [49] Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии Соросовский образовательный журнал. **1999**. №10. С.36-41.
- [50] F.M. Gumerov, A.N. Sabirzjanov, G.I. Gumerova, F.R. Gabitov, V.G. Nikitin, R.A. Gazizov. Supercritical fluid as a medium for chemical reaction. Proceeding of the 9th Meeting on Supercritical fluids. *Triest (Italy)*. **2004**. P.4.
- [51] Z. Cvengrosova, J. Cvengros, M. Hronec. Rapeseed oil ethyl esters as arternative fuels and their quality control. *Petroleum and coal*. **1997**. Vol.39. P.36-40.
- [52] K.S. Tyson. Biodiesel Research Progress 1992-1997. *NREL Colorado. USA*. **1998**. 301p.
- [53] Биодизель вплотную подошел к российским границам. *Нефть и капитал*. **2002**. №1. С.72-74.
- [54] S. Peter, R. Ganswindt, E. Weidner. Method for producing fatty acid esters. *US Patent 6.211.390.B1*
- [55] M.A. Jackson, J.W. King. Methanolysis of seed oils in flowing Supercritical Carbon Dioxide. *JAOS*. **1996**. Vol.73. No.3. P.353-356.
- [56] A.K. Khan. Biodiesel kinetics and catalyst development. Thesis the University of Queensland. *Brisbane. Australia*. **2002**. P.39.
- [57] Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Газизов Р.А., Никитин В.Г., Тарзиманов А.А., Гумерова Г.И., Сабирзянов А.Н., Яруллин Р.С. Перспектива использования сверхкритического флюидного состояния в процессе получения биодизельного топлива. Материалы международной конференции «Возобновляемая энергетика 2003». *С.-Петербург*. **2003**. С.97-103.