

УДК 544.72; 541.123

СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ АЦЕТОНА ИЗ ЕГО ВОДНОГО РАСТВОРА И РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

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

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015, Россия, serg989@yandex.ru

Приведены результаты тестовых испытаний представлений о двойственной природе механизма переноса массы в сверхкритическом флюидном экстракционном процессе для бинарных систем I-II типов фазового поведения на примере задачи выделения ацетона из его водного раствора. Установлено, что мнение о предпочтительности дистилляционного разделения в сопоставлении с возможностями экстракционного процесса, реализуемого в сверхкритических флюидных условиях, некорректно и вызвано несовершенными представлениями и недооценкой возможностей экстракционного процесса. Обоснована целесообразность использования сверхкритического флюидного экстракционного процесса применительно к системам I-II типов фазового поведения в рамках задачи разделения смесей эфиров жирных кислот. Представлены результаты экспериментального исследования фазового поведения бинарной смеси «СО₂-этиловый эфир олеиновой кислоты», осуществленного при T=313.15 К. Для рассматриваемой системы установлен I-II тип фазового поведения. Также приведены результаты экспериментальной реализации сверхкритического флюидного экстракционного процесса применительно к задаче концентрирования этилового эфира пальмитиновой кислоты в смеси с этиловым эфиром олеиновой кислоты. Оригинальный подход к концентрированию работоспособен и отличается достаточно высокой динамикой процесса разделения и может быть применим для широкого спектра систем, включая и сами жирные кислоты.

Ключевые слова: биодизельное топливо, оптимизация состава, экстракция, тип фазового поведения, сверхкритическое флюидное состояние, растворимость и «псевдорстворимость».

Для цитирования: Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Накипов Р.Р., Мазанов С.В., Усманов Р.А., Фазлыев А.Р. Способ выделения ацетона из его водного раствора и разделения смесей эфиров жирных кислот // Химия растительного сырья. 2026. №2. С. 382–395. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260217678>.

Введение

Увеличение потребления углеводородного топлива при высоких темпах снижения его запасов, ощутимые экологические последствия от его использования, энергетическая зависимость значительного количества стран без собственных запасов нефти, газа и угля, а где-то и перепроизводство в сфере сельского хозяйства, сформировали закономерную тенденцию к поиску и освоению возобновляемых источников энергии и, в том числе, на основе переработки биологического сырья. К таковым относится и биодизельное топливо [1, 2], получаемое преимущественно посредством переэтерификации растительных масел (или животных жиров, включая рыбий жир) в спиртовой среде (часто метанола или этанола).

К примеру, такие страны в центральной части Африканского континента, как Бенин, Гана, Того и другие, получая на своей территории огромное количество масла произрастающего там дерева Ши, сильно зависят от ввозимого нефтяного топлива. Даже в условиях, когда значимая часть этого масла отправляется на экспорт для использования в косметологии, его остаток мог бы быть использован для получения биодизельного топлива. Присутствие собственных сырьевых ресурсов и в энергетике, как в этом случае, могло бы в перспективе стимулировать развитие экономик этих стран.

Однако по факту, при всем широком разнообразии исследовательских проектов в мире, связанных с получением биодизельного топлива, лишь малая его часть посвящена изучению возможности использования в этих целях масла дерева Ши. Подобная ситуация главным образом обусловлена высокой кинематической вязкостью этого масла ($\Sigma 55 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $T=313.15 \text{ К}$ и $P=0.1 \text{ МПа}$ для жидкой фракции), определяемой

* Автор, с которым следует вести переписку.

значимым присутствием в составе таких насыщенных жирных кислот, как стеариновая, пальмитиновая и арахидоновая (табл. 1). Как следствие, в одном из вариантов осуществления реакции переэтерификации масла дерева Ши, реализованного в сверхкритических флюидных (СКФ) условиях (среда – этанол; $T=623$ К; $P=30$ МПа; $\tau=30-60$ мин.; спирт/масло=30 : 1, 42 : 1), значения коэффициента кинематической вязкости (ν) топливной составляющей продукта той самой реакции сформировали избыточный для существующих стандартов диапазон от 8.06 до 11.71 мм²/с [3].

Существующая необходимость в удовлетворении требованиям мировых стандартов на биодизельное топливо («ASTM D-6751-02», $\nu=1.9-6.0$ мм²/с; «EN 14214», $\nu=3.5-5.0$ мм²/с) допускает в качестве возможного варианта и видоизменение составов как исходного масличного (или жирового) сырья, так и продукта самой химической реакции. Как следствие, обсуждается и возможность использования сверхкритического флюидного экстракционного (СКФЭ) процесса для оптимизации тех самых составов. При этом предметом изучения на протяжении достаточно длительного времени, с одной стороны, являлась ключевая характеристика СКФЭ процесса в лице растворимости эфиров жирных кислот (ЭЖК) и, как правило, в сверхкритическом диоксиде углерода [4–6], а с другой – исследовалось фазовое поведение бинарных систем, составленных теми же эфирами жирных кислот и CO₂ [7–12].

Применительно к работам по растворимости необходимо сразу отметить, что тенденции, прослеживаемые в них, достаточно четко отражают не самые совершенные представления, существовавшие в предыдущие годы вплоть до начала 20-х годов нынешнего столетия. И, в частности, при рассмотрении процесса растворения для бинарных систем «растворяемое/растворитель» для самого широкого спектра изменения степени взаимной смешиваемости компонентов, принадлежность к СКФ условиям осуществления того самого процесса одинаково определялась сопоставлением соответствующих T и P с критическими параметрами лишь растворителя при полном игнорировании растворяемого вещества и того факта, что для систем I-II типов фазового поведения подобное является в принципе некорректным. Напомним о существовании перечня достаточно широкого спектра фазовых переходов второго рода [13, 14], в котором наряду с критическими явлениями «жидкость-пар» для чистого вещества, переходом жидкого гелия в сверхтекучее состояние, сверхпроводимостью ряда металлов и сплавов в определенных температурных условиях, скачкообразным изменением свойств симметрии вещества в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках и др., вполне самостоятельно, оправданно и полноправно представлен и переход для бинарного раствора, имеющего критическую точку смешения со своими важными индивидуальными особенностями и проявлениями.

С термодинамической точки зрения прежние представления могут быть оправданы лишь для бинарных систем с разрывной критической кривой, применительно к которым паровая и жидкостная ветви на фазовой P - x , y диаграмме не имеют общей критической точки смешения (к примеру, V тип фазового поведения согласно [15]). Ошибочность прежних представлений применительно к системам I-II типов фазового поведения проиллюстрируем на примере результатов работы [4], где для систем «CO₂-метиловый эфир олеиновой кислоты» (метилолеат) и «CO₂-этиловый эфир олеиновой кислоты» (этилолеат) именно I-II типов фазового поведения [9, 10] с непрерывной критической кривой и наличием критической точки на фазовой P - x , y диаграмме, приводятся результаты исследования растворимости, как определяют авторы, в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-CO₂), а по факту относятся к докритическим условиям паро-жидкостного равновесия для обозначенных бинарных систем со свойственными им особенностями межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 1. Жирнокислотный состав рафинированного масла дерева Ши (жидкая фракция) компании «Karel Hadek» [3]

Наименование жирной кислоты	Массовая доля жирной кислоты (% к сумме жирных кислот)
Гексадекановая (пальмитиновая)	3.6
Гексадеценовая (пальмитолеиновая)	0.1
Октадекановая (стеариновая)	27.5
Октадеценовая (олеиновая)	56.8
Октадекадиеновая (линолевая)	9.7
Октадекатриеновая (линоленовая)	0.2
Эйкозановая (арахиновая)	1.2
Эйкозеновая (гондоиновая)	0.5
Соединения незфирной структуры	0.4

Чем же чревата подобная подмена? В работе [16] авторов настоящей статьи впервые сформулированы представления о механизме переноса массы в рамках СКФЭ процесса для систем I-II типов фазового поведения и его двойственной природе (принципиально отличные от таковых для V типа фазового поведения); впервые приведены результаты экспериментального исследования равновесной термодинамической растворимости и ранее [17–19] введенной характеристики, названной авторами «псевдорастворимостью», с установлением аномального характера их изменения в асимптотической близости к критической точке смешения бинарной системы «экстрагент-извлекаемая компонента» и, наконец, высказано мнение об итоговой предпочтительности тех самых систем I-II типов фазового поведения при осуществлении СКФЭ процесса с введением понятия высокоэффективный сверхкритический флюидный экстракционный процесс. Достаточно привести пример с промышленно реализованным в США и Венгрии процессом вытеснения третичной нефти сверхкритическим диоксидом углерода: в работе [19] впервые показана предпочтительность пропана в сопоставлении с диоксидом углерода в обозначенном процессе и связана она, главным образом с тем, что CO_2 с широко представленными в нефти парафинами, к примеру $\text{C}_2\text{-C}_{37}$, формирует весь спектр типов фазового поведения, начиная с I по VII, тогда как пропану с теми же парафинами свойственны лишь более предпочтительные I и II типы фазового поведения, которые и способствуют повышенной в целом экстрактивности пропанового процесса, достигающей в определенных условиях десятикратного превышения.

Возвращаясь к вопросу о растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода, но уже эфиров жирных кислот, представленных этилпропионатом, этилбутиратом и этилвалератом [6], можно констатировать, что и в этой работе представления о важности типов фазового поведения бинарных систем «растворяемое/растворитель» для качественной интерпретации данных по растворимости также отсутствуют. Как следствие, можно заключить, что приведенные в работе [6] результаты пока не готовы быть основанием для формирования выводов об экономической целесообразности осуществления, к примеру, СКФ экстракционного извлечения изученных эфиров из той или иной смеси. Тогда как представления о двойственной природе механизма переноса массы при осуществлении СКФЭ процесса для систем с непрерывной критической кривой вполне могли бы явиться основой для разработки оригинального подхода к разделению жидкофазных смесей. И, в частности, макроперенос, как составляющая интегрального переноса массы в рамках обсуждаемого понятия «псевдорастворимость», имеющий в своей основе аномальный характер изменения избыточного объема смеси «экстрагент-извлекаемая компонента» в области асимптотической близости к критической точке смешения, имеет прямое отношение лишь к конкретной компоненте той или иной исходной смеси, подлежащей выделению или извлечению. То есть селективность извлечения в этом, возможно, редком случае напрямую определяется параметрами критической точки смешения и условиями в области асимптотической близости к ней, реализуемыми в процессе. В этом и заключается суть оригинального подхода к процессу разделения.

Прежде чем сформулировать цели настоящего исследования, проведем короткий тестовый анализ двух публикаций, посвященных экстракционному концентрированию водных растворов, соответственно, изопропанола [20] и ацетона [21, 22], на предмет оценки возможностей предложенных авторами настоящей статьи подходов и представлений [17–19], предполагаемых к использованию в рамках основной задачи – экстракционного разделения смесей эфиров жирных кислот.

Наиболее используемым методом выделения органических соединений из водных растворов по-прежнему является дистилляционный процесс, который энергозатратен по причине необходимости нагревания промышленных объемов разделяемой смеси до значительных температур ($80\div 100\text{ }^\circ\text{C}$). Еще в середине семидесятых годов прошлого столетия пришло очевидное понимание того, что дальнейшее бездельное восприятие крайней энергозатратности этого подхода не представляется возможным. И, в частности, констатировалось [23], что в те самые годы в США на процессы дистилляции лишь в химической и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности расходовалось около трех процентов национального энергопотребления и это при колоссальных абсолютных показателях энергетики страны. Делается вывод о том, что даже незначительное усовершенствование процесса может явиться источником существенного энергосбережения.

Дистилляционный процесс в задаче концентрирования водного раствора изопропанола еще и ограничен азеотропным составом (87.8%масс). В итоге, замена дистилляции на субкритический флюидный экстракционный процесс с диоксидом углерода в качестве экстрагента ($t_s=18\text{ }^\circ\text{C}$, $P_s=60\text{ бар}$) явилась убедительной. И, в частности, среднегодовая себестоимость продукции предприятия, мощностью 20 млн галлонов в

год (около 76000 м³/год) при исходной концентрации сырья в 40–42% масс, оказалась равной 13.8 \$/м³ [20], в сопоставлении с себестоимостью процесса дистилляционного разделения в 32.2 \$/м³.

Однако последующие попытки подобным же образом решить проблему энергосбережения в процессе концентрирования водного раствора ацетона не увенчались успехом [21, 22]. Себестоимость дегидратации с использованием СКФЭ процесса превысила издержки традиционной технологии. В чем же причина подобного результата при наличии выше обсужденного аналога? Дело в том, что бинарные системы «СО₂-изопропанол» [24, 25] и «СО₂-ацетон» [26] проявляют I–II типы фазового поведения с непрерывной критической кривой и подобластью безграничной смешиваемости в СКФ области состояния за пределами бинодали. Авторы проведенного моделирования и оценок технико-экономических показателей технологии в целом [21, 22] рассмотрели два варианта термодинамических условий (P и T) осуществления СКФ экстракционного процесса: 105 бар и 350 К в одном случае и 103 бар и 310 К в другом. Остановимся лишь на втором варианте условий, который показал лучший результат. Из диаграммы фазового равновесия для системы «СО₂-ацетон», отвечающей температуре 313 К, которой руководствовались и авторы обсуждаемых статей, следует, что критическое давление (ввиду отсутствия точек на вершине бинодали) составляет около ~80 бар. Режим высокоэффективного СКФ экстракционного извлечения для той самой системы реализуется лишь в диапазоне ~10–20 бар от $P_{кр}$ (усиливаясь по мере приближения к $P_{кр}$) и, если быть до конца точным, то условие $P=103$ бар [21] находится за пределами этого диапазона. Как следствие, возможность успешной СКФ экстракционной дегидратации водного раствора ацетона с предпочтительными (в сопоставлении с показателями дистилляционного процесса) технико-экономическими показателями сохраняется, и которую, как полагается, необходимо лишь экспериментально подтвердить.

В итоге, целями для настоящей статьи являются: с одной стороны экспериментальное подтверждение предполагаемой успешности режима «псевдорастворимости» СК-СО₂ экстракционного процесса применительно к концентрированию 10% водного раствора ацетона, реализуемому в области аномального набухания извлекаемой компоненты, а, с другой селективное СК-СО₂ экстракционное разделение смеси этиловых эфиров олеиновой и пальмитиновой жирных кислот, основанное на осуществлении процесса в условиях, которые для бинарной системы «СО₂-этилолеат» являются докритической областью парожидкостного равновесия (к примеру, при $T=313.15$ К, $P_{кр}\approx 14.0$ МПа или при $T=323.15$ К, $P_{кр}\approx 17.0$ МПа [12]), а для системы «СО₂-этилпальмитат» сверхкритической газофазной областью безграничной смешиваемости (при $T=313.15$ К, $P_{кр}\approx 11.0$ МПа или при $T=323.15$ К, $P_{кр}\approx 13.7$ МПа [11]).

Экспериментальная часть

Материалы и методы. При концентрировании 10% водного раствора ацетона (СК-СО₂ экстракционный процесс), исследовании диаграммы фазового равновесия систем «СО₂-этилолеат» и «СО₂-этилпальмитат» (оптическая ячейка высокого давления), разделении смеси этилолеата и этилпальмитата (СК-СО₂ экстракционный процесс и оптическая ячейка высокого давления) использованы:

– диоксид углерода первого или высшего сорта с содержанием СО₂ не менее 99.0% (ГОСТ 8050-85), ООО «Снабтехмет»;

– вода, полученная в стеклянном бидистилляторе типа БС ($n_D^{20}=1.3329$, $\rho_4^{25}=997.1$ кг/м³);

– ацетон марки ЧДА с содержанием основного вещества не менее 99.85%об. ($n_D^{20}=1.359$, $\rho_4^{25}=789.2$ кг/м³), АО «Вектон»;

– этилолеат марки «Ч», предоставленный Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd ($n_D^{20}=1.450$, $\rho^{20}=870$ кг/м³);

– этилпальмитат с содержанием основного вещества не менее 97.0%, ООО ТД «ХИММЕД».

Для реализации СК-СО₂ экстракционного процесса использована экспериментальная установка, приведенная на рисунке 1.

Экспериментальная установка позволяет реализовывать СКФЭ процесс в диапазоне температур 300–373 К и интервале давлений 8–25 МПа. Установка включает в себя систему создания и поддержания давления, систему регулирования и поддержания температуры, экстрактор и систему измерения и регистрации массы экстракта. Система создания давления включает баллон (1) с СО₂ объемом 10 л и насос (3) высокого давления марки «Supercritical 24», который обеспечивает расход жидкого СО₂ в пределах 0.01–24 мл/мин в диапазоне давлений 0–10000 psi (до 689.48 бар). Система регулирования и поддержания температуры

состоит из электронагревателя (10), термопары ТХА (хромель-алюмель) и измерителя-регулятора ТРМ-1. Система измерения и регистрации массы экстракта включает электронные лабораторные весы с автоматической записью марки ОКБ «Веста» (точность измерения – 0.001 г) и персональный компьютер (15).

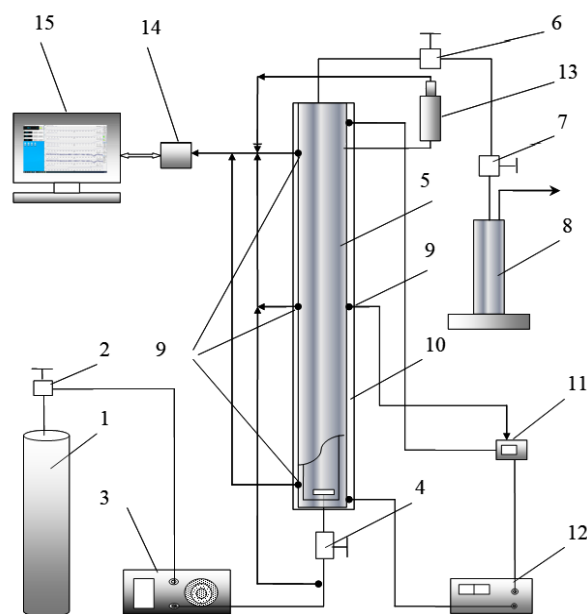
Методика проведения исследований. Для предварительно промытого экстрактора (5) с помощью вакуумного насоса производится удаление паров растворителя и атмосферного воздуха. Предварительно рассчитанный объем исследуемой жидкости с помощью дозатора заливается в экстрактор через выходной регулирующийся вентиль (6) при закрытом вентиле (4). Количество жидкофазной компоненты в экстракторе определяется весовым методом. Экстрагент – диоксид углерода из баллона (1) поступает в насос высокого давления (3), где предварительно сжижается, и подается в экстрактор с определенным расходом уже в СКФ состоянии, но под давлением несколько ниже давления эксперимента. Затем подключается система термостатирования, включающая датчик и регулятор температуры (11) марки ТРМ-1 «Овен» и электронагреватель (10). Как следствие, производится разогрев ячейки до заданной температуры.

Для минимизации тепловых потерь внешняя поверхность ячейки теплоизолирована. После выхода на заданный температурный режим производится подкачка СКФ растворителя до запланированного в эксперименте значения давления. Подача газа сопровождается интенсивным перемешиванием содержимого ячейки путем вращения самой ячейки на $\pm 45^\circ$ вокруг своей оси. После достижения состояния насыщения и заданного давления система выдерживается в течение 30 мин. Факт достижения состояния равновесия в термодинамической системе устанавливается по отсутствию изменения давления в ячейке. После достижения равновесного состояния в ячейке перемешивание образцов прекращается. Давление в ячейке контролируется с помощью тензометрического датчика давления (13). Равномерность температурного поля контролируется хромель-алюмелевыми термопарами (9) с фиксацией температуры аналоговым цифровым преобразователем на персональном компьютере (15). Затем после открытия вентилей (6) и выходного регулирующего вентилей (7) СКФ раствор поступает в сепаратор (8), где происходит разделение газовой и жидкой фаз. Постоянство расхода СКФ растворителя с растворенным веществом обеспечивается тонкими регулирующими возможностями вентилей (7). Сепаратор (8) находится на платформе электронных лабораторных весов с автоматической записью показаний весов на персональный компьютер. По информации о кинетике изменения массы устанавливаются параметры периода времени, в рамках которого соблюдается режим равновесного растворения. Окончательный результат по извлеченному из экстрактора ацетону (с небольшим содержанием воды) получается после взвешивания экстрактора на весах марки «CAS CUX-4200H».

Исследование характеристик фазового равновесия и состояния систем «CO₂-этилолеат» и «CO₂-этилпальмитат» в окрестности термодинамической критической точки, как со стороны двухфазного равновесия, так и в однофазной области, проведено с использованием оптической ячейки высокого давления (рис. 2).

Рис. 1. Схема экспериментальной установки для реализации СК-СО₂ экстракционного процесса:

1 – баллон с газом; 2 – вентиль газовый; 3 – насос жидкостной; 4 – входной вентиль экстрактора; 5 – экстрактор; 6 – выходной вентиль; 7 – регулирующийся вентиль; 8 – сепаратор; 9 – датчик температуры (термопара); 10 – нагреватель; 11 – регулятор температуры; 12 – блок питания; 13 – тензометрический датчик давления; 14 – АЦП; 15 – персональный компьютер



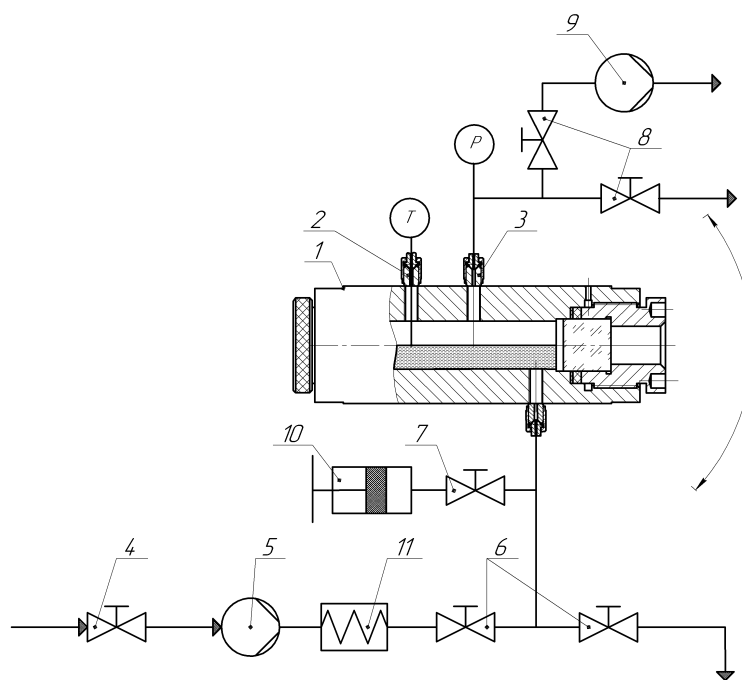


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления: 1 – оптическая ячейка; 2 – датчик температуры (термопара); 3 – датчик давления; 4 – вентиль подачи газа; 5 – насос высокого давления; 6, 7, 8 – вентили;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

Методика проведения исследований. Также, как и было написано ранее, для предварительно промытой ячейки (1) с помощью вакуумного насоса производится удаление паров растворителя и атмосферного воздуха. Затем осуществляется разогрев ячейки до заданной температуры с использованием системы термостатирования, состоящей из датчика и регулятора температуры ТРМ202, а также электронагревателя. Для минимизации тепловых потерь внешняя поверхность ячейки покрыта слоем теплоизоляции. После выхода на заданный температурный режим производится заполнение ячейки низколетучим жидкофазным компонентом (этилолеат, этилпальмитат или же их смесь) предполагаемой бинарной смеси с использованием шприцевого насоса. Итоговое количество жидкофазной компоненты в ячейке определяется весовым методом. После установления теплового равновесия с помощью насоса (5) подается легколетучая компонента (CO_2). При этом подача осуществляется до момента достижения состояния насыщения в данном случае эфиров жирных кислот диоксидом углерода. Подача газа сопровождается интенсивным перемешиванием содержимого ячейки путем вращения самой ячейки на $\pm 45^\circ$ вокруг своей оси. После достижения состояния насыщения и заданного давления система выдерживается в течение 30 мин.

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

Отбор и анализ проб осуществляется следующим образом: перед отбором пробы проводится взвешивание пробоотборника на электронных весах с точностью ± 0.001 г; далее пробоотборник подсоединяется к соответствующей коммуникации оптической ячейки, где полуоборотный микровентиль обеспечивает быстрый отбор пробы; для разделения отобранной пробы на газовую и жидкую фазы пробоотборник охлаждается, а затем легколетучая газофазная компонента медленно выпускается. Унос растворенного вещества при

выпуске газа предотвращается установкой уловителя на выходе пробоотборника. Ввиду достаточной ограниченности рабочего объема оптической ячейки в результате отбора пробы исходная равновесная концентрация значительно меняется, поэтому повторный анализ пробы, как правило, возможен только после повторения самой процедуры установления равновесного состояния.

Анализ образцов полученных экстрактов для смесей этиловых эфиров жирных кислот проведен на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000. Образцы были предварительно растворены в изопропанол в соотношении 1 : 1 масс. Нагрев осуществляли с 40 до 210 °С, повышая температуру на 10 °С/мин. Объем вводимой пробы составлял 0.5 мкл.

Обсуждение результатов

1. *Выделение ацетона из его водного раствора.* Возвращаясь к результатам моделирования [21, 22] процесса СКФ экстракционного выделения ацетона из его водного раствора с 10%-ной концентрацией по результатам его осуществления при температуре $T=310$ К и давлении $P=10.3$ МПа с использованием в качестве экстрагента диоксида углерода, сделан вывод о том, что его технико-экономические показатели уступают даже характеристикам традиционного дистилляционного процесса, ранее признанного избыточно энергозатратным [23] и, как следствие, неперспективным.

«Псевдорастворимость», характеризующая интегральный эффект в механизме переноса массы в рамках СКФЭ процесса для систем I–II типов фазового поведения, является ключевым фактором, способным обеспечить высокую эффективность экстракционного извлечения. Двойственная природа механизма переноса массы, с одной стороны, включает перенос массы по привычному механизму равновесной термодинамической растворимости, а с другой – предполагает макроперенос той же массы, но по неравновесному механизму, обусловленному аномальным «набуханием» смеси «экстрагент-целевая компонента», наблюдаемым в области асимптотической близости к критической точки смешения той самой бинарной смеси.

На рисунке 3 приведен характер изменения избыточного молярного объема смеси «СО₂-ацетон» (для изолинии с критической концентрацией в СКФ области состояния), рассчитанного по соотношению с использованием программного продукта REFPROP [26]

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

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

Избыточный молярный объем смеси – это функция состава и молекулярных параметров молекул, образующих смесь. Он определяется как разница между значением молярного объема в реальной смеси и значением, которое существовало бы в идеальном растворе при тех же условиях. Молярный объем смеси, в общем случае, считается как сумма мольных объемов, составляющих + избыточный мольный объем.

Избыточный мольный объем смеси рассчитан как разность наблюдаемого мольного объема реальной смеси (первый член правой части уравнения) и объема идеальной смеси, выраженного через мольные объемы чистых компонент (второй член правой части уравнения).

Программный продукт REFPROP в части своей базы данных по термодинамическим свойствам использован как источник информации по плотности (как смеси «СО₂-ацетон», так и ее компонентов в отдельности для соответствующих термодинамических условий), входящей в обсуждаемое уравнение.

В диапазоне давлений $P-P_{кр} \approx 2$ МПа от его критического значения (рис. 3) наблюдается аномальный характер изменения избыточного объема обсуждаемой бинарной смеси, который и определяет макромолекулярную составляющую механизма переноса массы в рамках СКФ экстракционного процесса для систем I–II типов фазового поведения.

Говоря про аномальный характер изменения избыточного объема, стоит сказать о том, что гипотеза изоморфности применительно к фазовым переходам второго рода позволяет распространять представления об асимптотической близости к критической точке, развитые и привычные для чистых веществ, и на критические явления, наблюдаемые в бинарных смесях. Обозначенная область традиционно определяется как

область аномального изменения свойств. Для чистых веществ эта область характеризуется диапазонами: $T=T_{кр}(1.0-1.1)$, $\rho=\rho_{кр}(0.7-1.3)$. На рисунке 3 вышеобозначенный диапазон $P=8.048-10.0$ МПа и является диапазоном аномального изменения избыточного объема в данном случае смеси «СО₂-ацетон», обусловленным наличием критической точки, соединяющей жидкостную и паровую ветви бинодали, и существованием области аномального изменения свойств в СКФ области состояния уже за пределами той самой бинодали. Для систем, фазовое поведение которых отличают разрывная критическая кривая и отсутствие критической точки смешения, никакой области аномального изменения избыточного объема нет.

На рисунке 4 приведены экспериментальные данные, полученные в рамках исследования «псевдо-растворимости» ацетона в диоксиде углерода в СКФ области состояния как функции давления для различных степеней заполнения экстракционной ячейки.

Излом на кривой 3 (рис. 4) в диапазоне изменения давления $P-P_{кр}\sim 3.0$ МПа с вероятным присутствием макромолекулярного переноса массы обозначен при давлении ~ 10 МПа, которое, согласно рисунку 3, отвечает нижнему пределу области значимого изменения избыточного объема смеси «СО₂-ацетон». При этом равновесная растворимость в части переноса массы в обозначенной области параметров состояния серьезным образом уступает переносу в режиме «псевдорастворимости». Возможности уноса целевой компоненты в сепаратор при меньшем заполнении экстрактора и меньшем исходном количестве извлекаемой компоненты в нем при прочих равных условиях оказываются гарантированно ниже. Экспериментальные точки для двух степеней заполнения, полученные при давлении $P\approx 9$ МПа (рис. 4), являются наглядным примером этому.

Различия в значениях псевдорастворимости для изолиний 3 и 4 с различными степенями заполнения измерительной ячейки легкообъяснимы. При большей степени заполнения ячейки больше вероятность того, что набухшая фаза достигнет потолочного отверстия и, в конечном счете, будет «выдавлена» в сепаратор, существенно увеличив перенос массы в рамках двойственной природы механизма «псевдорастворения». При минимальном заполнении макроперенос в сепаратор может и не состояться.

Результаты статистической обработки для набора данных каждой из точек, полученных при пятикратном повторении, показывают низкие значения стандартного отклонения (меньше 0.01%) суммарной неопределенностью не превышающих $\pm 3\%$. Аппроксимированные усредненные данные, описанные полиномиальной зависимостью, показывают высокий коэффициент детерминации ($R^2 > 0.98$). Для всех четырех исследованных значений давления различия между средними значениями мольной доли для точек «1» и «2» (рис. 4) являются статистически высоко значимыми ($p < 0.001$).

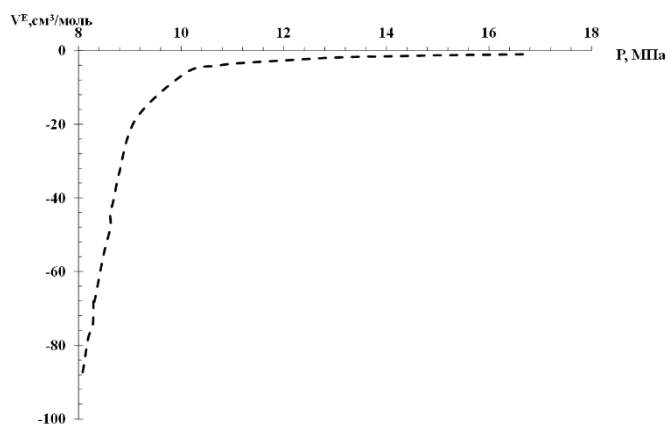


Рис. 3. Избыточный молярный объем бинарной смеси «СО₂-ацетон» в СКФ области состояния на изолинии с критической концентрацией: $T=313.7$ К, $P_{кр}=8.048$ МПа, $C_{кр}=0.022$ мол. д.

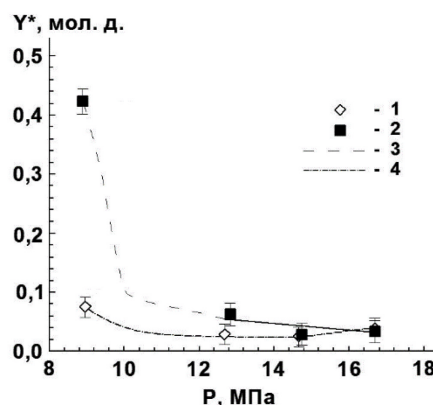


Рис. 4. «Псевдорастворимость» ацетона в диоксиде углерода в СКФ области состояния при температуре $T=313.7$ К как функция давления для различных степеней заполнения экстракционной ячейки: 1 – 14.55%; 2 – 29.13%; комментарии к кривым 3 и 4 в нижеследующем тексте

Вышеизложенные представления и условия осуществления СКФ экстракционного процесса выделения ацетона из его водного раствора, реализованного при $T=310$ К и $P=10.3$ МПа [21, 22], с одной стороны, и при $T=310$ К и $P=8.5-9.0$ МПа (настоящая работа) – с другой, дают основание полагать о существенно более высокой эффективности СКФЭ процесса, осуществляемого в режиме «псевдорастворимости» (рис. 4). Указывают они и на высокую вероятность ее предпочтительности в сопоставлении с процессом дистилляционного разделения в рамках той же задачи.

Поскольку в работах [21, 22] речь шла об СКФ экстракционном извлечении ацетона из 10% водного раствора, то подобное условие реализовано и авторами настоящей статьи. Условия осуществления измерений и их результаты представлены в таблице 2.

Неизвестная степень заполнения экстрактора в работах [21, 22], а также минимальное значение избыточного объема для смеси «СО₂-ацетон» при $P=10.3$ МПа (рис. 3) с высокой вероятностью указывают на то, что режим «псевдорастворимости», как основа повышенной эффективности СКФ экстракционного процесса, в этом случае не реализован и истинный потенциал СКФЭ процесса не раскрыт. Результат же, полученный в области высоких значений избыточного объема при $P=8.3$ МПа (табл. 2), трехкратно превосходит возможности процесса в условиях обсуждаемого аналога [21, 22].

2. Разделение смеси эфиров жирных кислот

Представления о характеристиках фазового равновесия для бинарных систем, составленных потенциальным экстрагентом СКФ экстракционного процесса и компонентами смеси, предполагаемой к разделению, являются ключевыми на этапе планирования эксперимента. В данном случае речь идет о разделении смеси этиловых эфиров олеиновой и пальмитиновой жирных кислот. На рисунке 5 приведены диаграммы фазового равновесия для двух бинарных систем, составленных диоксидом углерода и перечисленными эфирами, и, в том числе, по результатам настоящего исследования.

Единая Р-х,у диаграмма для двух систем I-II типов фазового поведения (СО₂-этилолеат, СО₂-этилпальмитат) является одним из ключевых элементов, позволяющих установить оптимальные термодинамические условия осуществления процесса разделения. В области давлений (~11.0–14.0 МПа) между конечными точками парожидкостных равновесий бинарных систем «СО₂-этилолеат» и «СО₂-этилпальмитат» присутствуют предпосылки к разделению смеси этилолеата и этилпальмитата, обусловленные различным фазовым состоянием тех самых бинарных систем. Если для системы «СО₂-этилпальмитат» обозначенный диапазон давлений отвечает области СКФ состояния с подобластью безграничной смешиваемости, то для системы «СО₂-этилолеат» в том же диапазоне давлений (~11.0–14.0 МПа) имеет место область докритического парожидкостного равновесия. В итоге, в рамках СКФ экстракционного процесса в экстракторе с исходной жидкофазной смесью, предназначенной для последующего разделения, в присутствии диоксида углерода в диапазоне изменения параметров состояния, отвечающих аномальному изменению избыточного объема смеси «СО₂-этилпальмитат», сформируется вторая жидкая фаза с предпочтительным содержанием диоксида углерода, большей части этилпальмитата, изначально представленного в разделяемой смеси, и незначительного количества этилолеата. Режим «псевдорастворимости» в этом случае будет способствовать концентрированию в сепараторе именно этилпальмитата.

Условия осуществления и результаты экспериментального СК-СО₂ экстракционного разделения бинарной смеси, составленной этилолеатом и этилпальмитатом, приведены на рисунке 6 и в таблице 3.

Таблица 2. Условия осуществления и результаты СК-СО₂ экстракционного извлечения ацетона из его 10%-ного водного раствора

Образец	T, К	P, МПа	V ₀ , %	m ₀ , г.	V _{CO2} , мл/мин	τ, мин.	m ₃ /m ₀ , %
1	310.15	8.3	6.071	6.071	0.50	20	48.3
2	310.25	10.3	5.179	5.179	0.25	40	14.9

V₀ – исходная степень заполнения экстрактора водным раствором ацетона; m₀ – исходная масса водного раствора ацетона; V_{CO2} – расход экстрагента; m₃ – масса экстракта.

Рис. 5. Диаграммы фазового равновесия при $T=313.15$ К для бинарных систем: « CO_2 -этилолеат»: 1 – [28], 2 – [29], 3 – настоящая работа; « CO_2 -этилпальмитат»: 4 – [11]

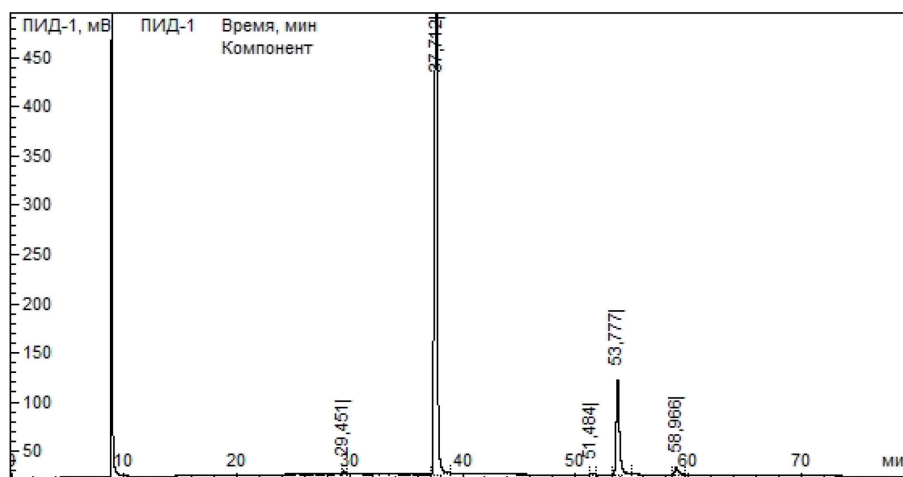
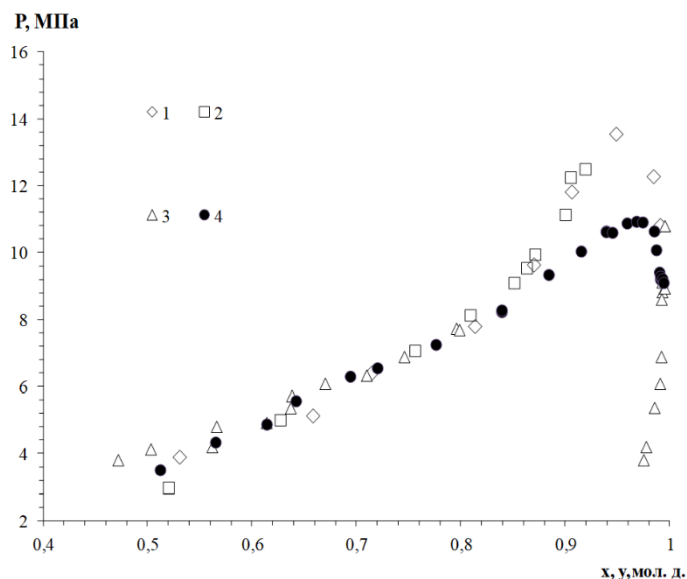


Рис. 6. Хроматограмма образца №2 (табл. 3). Левый пик соответствует изопропанолу, средний пик – этилпальмитату, правый пик – этилолеату

Таблица 3. Условия осуществления и результаты СК- CO_2 экстракционного разделения бинарной смеси, составленной этилолеатом и этилпальмитатом

№ п/п	T, К	$P_{кр}$, МПа	P, МПа	Состав смеси, %	V_0 , %	V_{CO_2} , мл/мин	τ , мин	$C_{эп}$, %	$C_{эо}$, %
1	313.15	~11.0	12.5	50 : 50	57.1	1.0	30	71.54	28.46
2	313.15	~11.0	11.5	25 : 75	57.1	2.5	15	85.51	14.49
3	313.15	~11.0	11.5	25 : 75	85.7	2.5	70	88.28	11.72
4	333.15	~16.0	16.5	50 : 50	57.1	2.5	30	67.38	32.62

$P_{кр}$ – критическое давление смеси « CO_2 -этилпальмитат»; V_0 – исходная степень заполнения экстрактора смесью этилолеата и этилпальмитата; V_{CO_2} – расход экстрагента; $C_{эп}$, $C_{эо}$ – концентрации этилпальмитата и этилолеата в экстракте, соответственно.

По результатам, приведенным в таблице 3, можно сделать некоторые выводы:

- подход к разделению (фракционированию) в целом работоспособен;
- динамика процесса (временной фактор) достаточно высокая и однозначно выше той, что характерна для экстракционного разделения лишь на принципе равновесной термодинамической растворимости;
- повышенное содержание этилолеата в экстракте обусловлено его более высокой растворимостью в CO_2 в сопоставлении с той же растворимостью этилпальмитата, которое в свою очередь определяется:

наличием двойных связей, меньшей плотностью упаковки молекул и, наконец, пониженной кристаллическостью ненасыщенных соединений, включая и тот самый этиловый эфир олеиновой кислоты; подтверждением этому могут явиться и результаты сопоставления количественных характеристик паровых ветвей бинодалей этилолеата и этилпальмитата, приведенных на рисунке 5; и, в частности, концентрация этилового эфира олеиновой кислоты в диоксиде углерода при давлениях, близких к критическому, имеет ~2–3 кратное превосходство в сопоставлении с концентрацией этилпальмитата в тех же условиях, но на собственной бинодали;

– вышеуказанная проблема может быть достаточно просто решена посредством осуществления СК-СО₂ экстракционного процесса в области аномального изменения избыточного объема смеси «СО₂-этилолеат», которая при температуре 313.15 К реализуется в диапазоне давлений ~14.10–15.5 МПа (рис. 5);

– макромолекулярный перенос массы, а в целом и эффективность предложенного подхода к разделению смесей будет еще более высокой, если обсуждаемый процесс будет реализован для прецизионно установленного узкого диапазона давлений в непосредственной близости к его критическому значению, где величины избыточного объема бинарной смеси, составленной экстрагентом и концентрируемой компонентой, будут максимальными.

Выводы

Представления о двойственной природе механизма переноса массы в сверхкритическом флюидном экстракционном процессе для систем I–II типов фазового поведения явились основой для формирования нового подхода в задаче разделения жидкофазных смесей.

Результаты его тестового испытания на примере концентрирования 10% водного раствора ацетона указывают на недооцененность возможностей сверхкритического флюидного экстракционного процесса в сопоставлении с технико-экономическими показателями дистилляционного разделения, имевшую место в работе [20].

В той же степени тестовое разделение жидкофазной смеси этилолеата и этилпальмитата отличают работоспособность подхода в целом и достаточно высокая динамика процесса разделения.

Финансирование

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

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы предоставите соответствующие ссылки на автора(ов), источник и Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Гумеров Ф.М., Мазанов С.В., Зарипов З.И. и др. Биодизельное топливо. Переэтерификация в сверхкритических флюидных условиях. Казань, 2017. 360 с.
2. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии: учебник для вузов. СПб, 2022. 656 с.
3. Мазанов С.В., Куагу Ж.-М., Ункпатен Д.Д., Фонкоу М.Д., Усманов Р.А., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М., Шаповалов Ю.А. Переэтерификация масла дерева Ши (Карите) и пальмового масла в сверхкритическом этаноле // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2022. Т. 17, №1. С. 76–88. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2022.17.1.006>.
4. Yu Z.-R., Singh B., Rizvi S.S.H., Zollweg J.A. Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, triglycerides, and fats and oils in supercritical carbon dioxide // J. Supercritical Fluids. 1994. Vol. 7, no. 1. Pp. 51–59. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(94\)90006-X](https://doi.org/10.1016/0896-8446(94)90006-X).
5. Vasconcellos V.R., Cabral F.A. A new method for estimating solubility of fatty acids, esters, and triglycerides in supercritical carbon dioxide // JAOCs. 2001. Vol. 78, no. 8. Pp. 827–829. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0350-8>.
6. Ismadji S., Bhatia S.K. Solubility of selected esters in supercritical carbon dioxide // J. Supercritical Fluids. 2003. Vol. 27. Pp. 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00190-0](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00190-0).
7. Zou M., Yu Z.R., Kashulines P., Rizvi S.S.H., Zollweg J.A. Fluid-liquid phase equilibria of fatty acids and fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide // J. Supercritical Fluids. 1990. Vol. 3, no. 1. Pp. 23–28. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(90\)90046-O](https://doi.org/10.1016/0896-8446(90)90046-O).
8. Lockemann C.A. High-pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures carbon dioxide-oleic acid, carbon dioxide-methyl myristate, and carbon dioxide-methyl palmitate and of the ternary mixture carbon dioxide-methyl

- myristate-methyl palmitate // Chem. Eng. Proc. 1994. Vol. 33. Pp. 171–187. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0255-2701(94)90007-8).
9. Chang C.-m., Lee M.-s., Li B.-c., Chen P.-y. Vapor-liquid equilibria and densities of CO₂ with four unsaturated fatty acid esters at elevated pressures // Fluid Phase Equilibria. 2005. Vol. 233. Pp. 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.04.008>.
 10. Karim A.M.A., Mutlag A.K., Hameed M.S. Vapor-liquid equilibrium prediction by PE and ANN for the extraction of unsaturated fatty acid esters by supercritical CO₂ // ARPN J. Eng. Applied Sci. 2011. Vol. 6, no. 9. Pp. 122–134.
 11. Gaschi P.S., Mafra M.R., Ndiaye P.M., Corazza M.L. Phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling for the system (CO₂+ethyl palmitate+ethanol) at high pressures // J. Chem. Thermodynamics. 2013. Vol. 57. Pp. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.012>.
 12. Aminian A., ZareNezhad B. A generalized neural network model for the VLE of supercritical carbon dioxide fluid extraction of fatty oils // Fuel. 2020. Vol. 282. Pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118823>.
 13. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-ое изд. М., 1982. 384 с.
 14. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М., 1987. 272 с.
 15. Williams D.F. Extraction with supercritical gases // J. Chem. Eng. Sci. 1981. Vol. 36, no. 11. Pp. 1769–1788. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(81\)80125-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(81)80125-X).
 16. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Накипов Р.Р., Мазанов С.В., Сагдеев А.А. Высокоэффективный сверхкритический флюидный экстракционный процесс: растворимость и псевдорастворимость // Журнал технической физики. 2025. Т. 95, №10. С. 1995–2011. <https://doi.org/10.61011/JTF.2025.10.61353.11-25>.
 17. Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55, №3. С. 273–285.
 18. Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Хабриев И.Ш., Габитов Р.Ф., Фарахов М.И., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И. Утилизация древесных железнодорожных шпал с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24, №9. С. 4–10.
 19. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Хайрутдинов В.Ф., Сагдеев Д.И. Универсальность сверхкритического диоксида углерода в процессе третичной нефтедобычи // Теоретические основы химической технологии. 2023. Т. 57, №1. С. 48–59.
 20. Supercritical fluids processing: emerging opportunities. Emerging technologists. No. 15. New Jersey, 1985. 185 p.
 21. Cignarowicz M.Z., Seider W.D. Effect of retrograde solubility on the design optimization of supercritical extraction processes // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. Vol. 28, no.10. Pp. 1497–1503.
 22. Cignarowicz M.Z., Seider W.D. Optimal design of supercritical extraction processes // Proc. Int. Symp. Supercrit. Fluids. Nice, France, 1988. Pp. 153–159.
 23. Patent 4349415 (US). Process for separating organic liquid solutes from their solvent mixtures / R.P. De Filippi, E. Vivian. – 1982.
 24. Secuianu C., Feroiu V., Geana D. High-pressure vapor-liquid equilibria in the system carbon dioxide and 2-Propanol at temperatures from 293.25 K to 323.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2003. Vol. 48, no. 6. Pp. 1384–1386. <https://doi.org/10.1021/JE034027K>.
 25. Khalil W., Coquelet C., Richon D. High-pressure vapor-liquid equilibria, liquid densities, and excess molar volumes for the carbon dioxide+2-Propanol system from 308.10 K to 348.00 K // J. Chem. Eng. Data. 2007. Vol. 52, no. 5. Pp. 2032–2040. <https://doi.org/10.1021/je700321s>.
 26. Day C.-Y., Chang C.J., Chen C.-Y. Phase equilibrium of ethanol-CO₂ and acetone-CO₂ at elevated pressures // J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol. 41, no. 4. Pp. 839–843. <https://doi.org/10.1021/je960049d>.
 27. Lemmon E.W., Huber M.L., Mc Linden M.O. NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties. REFPROP, version 10.0. Standard Reference Data Program. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2018.
 28. Brandalize M.V., Gaschi P.S., Mafra M.R., Ramos L.P., Corazza M.L. High-pressure phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling for the systems involving CO₂, ethyl esters (oleate, stearate, palmitate) and acetone // Chemical engineering research and design. 2014. Vol. 92, no. 3. Pp. 2814–2825. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.04.028>.
 29. Bharath R., Inomata H., Arai K., Shoji K., Noguchi Y. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters // Fluid Phase Equilibria. 1989. Vol. 50, no. 3. Pp. 315–327. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80298-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80298-5).

Поступила в редакцию 18 июля 2025 г.

После переработки 3 октября 2025 г.

Принята к публикации 1 декабря 2025 г.

Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Nakipov R.R., Mazanov S.V.* , Usmanov R.A., Fazlyev A.R. METHOD FOR SEPARATION OF ACETONE FROM AN AQUEOUS SOLUTION AND FATTY ACID ESTERS COMPONENTS FROM THEIR MIXTURES

Kazan National Research Technological University, st. K. Marksa, 68, Kazan, 420015, Russia, serg989@yandex.ru

The article presents the results of testing the concepts of the dual nature of the mass transfer mechanism in a supercritical fluid extraction process for binary systems of types I-II phase behavior using the example of the problem of isolating acetone from its aqueous solution. It has been established that the opinion on the preference of distillation separation in comparison with the possibilities of the extraction process implemented in supercritical fluid conditions is incorrect and is caused by imperfect ideas and underestimation of the possibilities of the extraction process. The expediency of using the supercritical fluid extraction process as applied to systems of types I-II phase behavior in the context of the problem of separating mixtures of fatty acid esters is substantiated. The results of an experimental study of the phase behavior of the binary mixture "CO₂-ethyl ester of oleic acid" carried out at T = 313.15 K are presented. For the system under consideration, type I-II phase behavior is established. Also presented are the results of the experimental implementation of the supercritical fluid extraction process as applied to the problem of concentrating ethyl ester of palmitic acid in a mixture with ethyl ester of oleic acid. The original approach to concentration is efficient and is characterized by a sufficiently high dynamics of the separation process and can be applied to a wide range of systems, including fatty acids themselves.

Keywords: biodiesel fuel, composition optimization, extraction, phase behavior type, supercritical fluid state, solubility and "pseudosolubility".

For citing: Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Nakipov R.R., Mazanov S.V., Usmanov R.A., Fazlyev A.R. *Khimiya Ras-titel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 2, Online First. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260217678>.

References

- Gumerov F.M., Mazanov S.V., Zaripov Z.I. i dr. *Biodizel'noye toplivo. Pereeterifikatsiya v sverkhkriticheskiye flyuidnykh usloviyakh*. [Biodiesel fuel. Transesterification under supercritical fluid conditions]. Kazan', 2017, 360 p. (in Russ.).
- Gumerov F.M. *Sverkhkriticheskiye flyuidnyye tekhnologii. Uchebnik dlya vuzov*. [Supercritical fluid technologies. Textbook for universities]. St. Petersburg, 2022, 656 p. (in Russ.).
- Mazanov S.V., Kuagu Zh.-M., Unkpaten D.D., Fonkou M.D., Usmanov R.A., Zaripov Z.I., Gumerov F.M., Shapovalov Yu.A. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika*, 2022, vol. 17, no. 1, pp. 76–88. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2022.17.1.006>. (in Russ.).
- Yu Z.-R., Singh B., Rizvi S.S.H., Zollweg J.A. *J. Supercritical Fluids*, 1994, vol. 7, no. 1, pp. 51–59. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(94\)90006-X](https://doi.org/10.1016/0896-8446(94)90006-X).
- Vasconcellos V.R., Cabral F.A. *JAOCS*, 2001, vol. 78, no. 8, pp. 827–829. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0350-8>.
- Ismadji S., Bhatia S.K. *J. Supercritical Fluids*, 2003, vol. 27, pp. 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00190-0](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00190-0).
- Zou M., Yu Z.R., Kashulines P., Rizvi S.S.H., Zollweg J.A. *J. Supercritical Fluids*, 1990, vol. 3, no. 1, pp. 23–28. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(90\)90046-O](https://doi.org/10.1016/0896-8446(90)90046-O).
- Lockemann C.A. *Chem. Eng. Proc.*, 1994, vol. 33, pp. 171–187. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0255-2701(94)90007-8).
- Chang C.-m., Lee M.-s., Li B.-c., Chen P.-y. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, vol. 233, pp. 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.04.008>.
- Karim A.M.A., Mutlag A.K., Hameed M.S. *ARPN J. Eng. Applied Sci.*, 2011, vol. 6, no. 9, pp. 122–134.
- Gaschi P.S., Mafra M.R., Ndiaye P.M., Corazza M.L. *J. Chem. Thermodynamics*, 2013, vol. 57, pp. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.012>.
- Aminian A., ZareNezhad B. *Fuel*, 2020, vol. 282, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118823>.
- Patashinskiy A.Z., Pokrovskiy V.L. *Fluktuatsionnaya teoriya fazovykh perekhodov. 2-oye izd.* [Fluctuation Theory of Phase Transitions. 2nd ed.]. Moscow, 1982, 384 p. (in Russ.).
- Anisimov M.A. *Kriticheskiye yavleniya v zhidkostyakh i zhidkikh kristallakh*. [Critical phenomena in liquids and liquid crystals]. Moscow, 1987, 272 p. (in Russ.).
- Williams D.F. *J. Chem. Eng. Sci.*, 1981, vol. 36, no. 11, pp. 1769–1788. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(81\)80125-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(81)80125-X).
- Г Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Nakipov R.R., Mazanov S.V., Sagdeyev A.A. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2025, Vol. 95, no. 10, pp. 1995–2011. <https://doi.org/10.61011/JTF.2025.10.61353.11-25>. (in Russ.).
- Gumerov F.M., Khayrutdinov V.F., Zaripov Z.I. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*, 2021, vol. 55, no. 3, pp. 273–285. (in Russ.).
- Khayrutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriyev I.Sh., Gabitov R.F., Farakhov M.I., Gabitov F.R., Zaripov Z.I. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2020, vol. 24, no. 9, pp. 4–10. (in Russ.).
- Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Khayrutdinov V.F., Sagdeyev D.I. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*, 2023, vol. 57, no. 1, pp. 48–59. (in Russ.).
- Supercritical fluids processing: emerging opportunities. Emerging technologists. No. 15*. New Jersey, 1985, 185 p.
- Cignarowicz M.Z., Seider W.D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, vol. 28, no.10, pp. 1497–1503.
- Cignarowicz M.Z., Seider W.D. *Proc. Int. Symp. Supercrit. Fluids*. Nice, France, 1988, pp. 153–159.
- Patent 4349415 (US). 1982.

* Corresponding author.

24. Secuianu C., Feroiu V., Geana D. *J. Chem. Eng. Data*, 2003, vol. 48, no. 6, pp. 1384–1386. <https://doi.org/10.1021/JE034027K>.
25. Khalil W., Coquelet C., Richon D. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, vol. 52, no. 5, pp. 2032–2040. <https://doi.org/10.1021/je700321s>.
26. Day C.-Y., Chang C.J., Chen C.-Y. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, vol. 41, no. 4, pp. 839–843. <https://doi.org/10.1021/je960049d>.
27. Lemmon E.W., Huber M.L., Mc Linden M.O. *NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties. REFPROP, version 10.0. Standard Reference Data Program*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2018.
28. Brandalize M.V., Gaschi P.S., Mafra M.R., Ramos L.P., Corazza M.L. *Chemical engineering research and design*, 2014, vol. 92, no. 3, pp. 2814–2825. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.04.028>.
29. Bharath R., Inomata H., Arai K., Shoji K., Noguchi Y. *Fluid Phase Equilibria*, 1989, vol. 50, no. 3, pp. 315–327. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80298-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80298-5).

Received July 18, 2025

Revised October 3, 2025

Accepted December 1, 2025

Сведения об авторах

Гумеров Фарид Мухамедович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры теоретических основ теплотехники, gum@kstu.ru

Зарипов Zufar Ибрагимович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры теоретических основ теплотехники, zufar_zaripov@mail.ru

Накипов Руслан Рустамович – заведующий лабораторией сверхкритических флюидных технологий кафедры теоретических основ теплотехники, nakip88@yandex.ru

Мазанов Сергей Валерьевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры теоретических основ теплотехники, serg989@yandex.ru

Усманов Рустем Айтуганович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры теоретических основ теплотехники, usmanoff@gmail.com

Фазлыев Азат Равилевич – кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии, fazlyev.azat@gmail.com

Information about authors

Gumerov Farid Mukhamedovich – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering, gum@kstu.ru

Zaripov Zufar Ibragimovich – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering, zufar_zaripov@mail.ru

Nakipov Ruslan Rustamovich – Head of the Supercritical Fluid Technologies Laboratory, Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering, nakip88@yandex.ru

Mazanov Sergey Valerievich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor, Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering, serg989@yandex.ru

Usmanov Rustem Aytuganovich – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor, Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering, usmanoff@gmail.com

Fazlyev Azat Ravilevich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Engineering Processes and Apparatus, fazlyev.azat@gmail.com