



ХАБРИЕВ ИЛЬНАР ШАМИЛЕВИЧ

**Термодинамические основы процессов диспергирования и
экстракции с использованием сверхкритических флюидных сред**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань – 2025

Работа выполнена на кафедре теоретических основ теплотехники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный консультант: доктор технических наук, доцент,
Хайрутдинов Венер Фаилевич

Официальные оппоненты: **Киселев Михаил Григорьевич**, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, лаборатория 1-2 «ЯМР-спектроскопия и численные методы исследования жидких систем», директор, заведующий лабораторией;

Викторов Алексей Исмаилович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра физической химии, профессор;

Верещагина Яна Александровна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», кафедра физической химии, профессор

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва

Защита состоится « 23 » декабря 2025 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «КНИТУ» <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=556441>

Автореферат разослан «___»_____ 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.01, кандидат химических наук, доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Сверхкритические флюиды (СКФ) представляют собой область науки, вызывающую огромный интерес в различных научных дисциплинах: геологии, минералогии, химии, нефтегазовой промышленности, материаловедении, астрономии, а также в области разработки инновационных технологий разделения смесей. Ведущие отрасли современной промышленности также продолжают широко использовать критические аномалии термодинамических и транспортных свойств веществ в суб- и сверхкритических флюидах для повышения эффективности технологических процессов. В настоящее время технологии, основанные на использовании СКФ сред в качестве растворителей и реакционных сред в нефтепереработке и полимерной химии, стали особенно актуальными.

СКФ являются предметом растущего научного интереса в нефтехимической отрасли ввиду их решающей роли из-за появления новых технологических методов для экологически безопасного уничтожения токсичных и опасных отходов.

Необычные критические аномалии СКФ делают их уникальными для использования и в области полимерной химии. СКФ позволяет эффективно управлять процессами полимеризации, деполимеризации и смешения. Это открывает новые возможности для создания материалов с улучшенными характеристиками, такими как повышенная прочность, устойчивость к внешним воздействиям и улучшенные механические свойства. Таким образом, СКФ становятся важным инструментом для разработки инновационных полимерных материалов.

Для более глубокого представления механизма вышеназванных процессов, происходящих с участием СКФ, необходимо знание природы фазовых превращений и структурных изменений в суб- и в сверхкритических флюидах на микроскопическом уровне. Понимание природы фазовых превращений в сверхкритических флюидах на сегодняшний день является актуальной задачей в области физической химии фазовых переходов в конденсированных средах. Точное определение положения критической точки (КТ) флюидов и его свойств важно и для точного предсказания и построения фазовой диаграммы, так как КТ является ключевой точкой в фазовой диаграмме и определяет положение верхней границы линии, разделяющей одно- и двухфазное состояние системы. Это особенно важно для бинарных систем, где положение КТ позволяет оценить границы ретроградной области и соответственно определить подходящие эксплуатационные условия (параметры) для сверхкритических технологических процессов, в том числе для процессов СКФ экстракции и диспергирования.

Степень научной разработанности проблемы. Первые исследования сверхкритического состояния вещества начались с наблюдения Каньяра де ла Тура в 1822 году. Он обнаружил, что при достижении определенной температуры звуковые и световые волны исчезают при переходе через фазовую границу. Это явление получило название критической опалесценции. Позднее Д. И. Менделеев обозначил эту точку как температуру абсолютного кипения, а Т. Эндрюс ввел термин «сверхкритический флюид».

Исследования в этом направлении велись и ведутся в ряде научно-образовательных учреждениях нашей страны (ОИВТ РАН, ИХР РАН, Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН, Институт теплофизики УрО РАН, Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, СПбГУ, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, КНИТУ, МГУ, ДГУ, КФУ и др.). Большой вклад в области исследования термодинамических и теплофизических свойств веществ в околокритической и критической областях состояния вещества внесли А.Г. Усманов, Х.И. Амирханов, М.Ш. Гитерман, А.В. Воронель, А.М. Сирота, Б.А. Григорьев, И.М.

Абдулагатов, А.А. Герасимов, B.Le Neindre, R. Tufeu, М.А. Анисимов, С.Б. Киселев, М.Г. Киселев, С.В. Станкус, А.И. Викторов, Ф.М. Гумеров, И.С. Александров и др.

Однако многие фундаментальные вопросы термодинамического поведения СКФ сред на молекулярном уровне до сих пор остаются невыясненными. Например, не вполне понятна физическая природа и механизм перехода системы из «газоподобного» в «жидкоподобное» состояние в СКФ. До сих пор существует недостаток данных по фазовому равновесию бинарных и многокомпонентных систем и их теплофизических свойств в околокритической и критической областях. Решение многих фундаментальных вопросов сверхкритического состояния флюидов позволит значительно повысить их эффективность для многих практических задач.

Целью диссертационной работы является установление термодинамических и теплофизических свойств бинарных и тройных систем, участвующих в процессах экстракции углеводородов и диспергирования полимерных смесей в сверхкритических флюидных условиях, с последующим их использованием для разработки научных основ этих процессов и их практической реализации.

Задачи, решаемые для достижения поставленной цели:

1. Разработка новых методов исследования комплекса термодинамических и теплофизических свойств систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) с целью снижения неопределенности измерения и создания базы экспериментальных установок, реализующих эти методы исследования, в том числе, с использованием цифровых систем сбора и обработки первичных экспериментальных данных.

2. Исследование и расширение базы экспериментальных данных о фазовых равновесиях в бинарных и тройных системах, одним из компонентов которых является СКФ среда (CO_2 , пропан и пропан-бутан) в широком интервале температур и давлений, а также определение критических параметров смеси ($T_{\text{кр}}$, $P_{\text{кр}}$, критическая концентрация компонентов смеси) и установление принадлежности фазовых диаграмм исследованных систем к типу диаграмм по известной классификации Скотта и Коненбурга.

3. Математическое описание результатов исследования фазовых равновесий.

4. Экспериментальное исследование и расчет теплофизических свойств бинарных систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции.

5. Установление предпочтительности использования СКФ или жидкостного экстракционных процессов применительно к процессам утилизации АСПО в зависимости от типа фазовых диаграмм «извлекаемая компонента-экстрагент».

6. Исследование кинетики экстракционного процесса выделения углеводородов из АСПО в широком диапазоне изменения температур и давлений.

7. Исследование процесса совместной кристаллизации полимерных смесей в рамках метода SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids — усиленное диспергирование растворов сверхкритическими флюидами).

8. Математическое моделирование процесса диспергирования полимеров методом SEDS.

9. Обобщение и разработка алгоритма подбора оптимального потенциального экстрагента в процессах СКФ экстракции и диспергирования.

Научная новизна.

1. Для достижения поставленной в работе цели впервые получены следующие экспериментальные данные:

- фазовое равновесие бинарных и тройных систем: « CO_2 – н-тетрадекан», «пропан / н-бутан – н-тетрадекан», «октадекан – пропан / н-бутан», «пропан – гексадекан», « CO_2 – н-трикозан», «пропан / н-бутан – н-тетракозан», «пропан / н-бутан – н-тетрадекан», «пропан – фенол», «пропан / н-бутан – бифенил», « CO_2 – этилбензол», «пропан – этилбензол», « CO_2 – анилин», «пропан – анилин», « CO_2 – о-толуидин»,

«пропан – о-толуидин», «CO₂ – пиридин», «CO₂ – толуол/дихлорметан», CO₂ – (N-метилпирролидон/хлороформ = 1 / 1), «CO₂ – толуол / хлороформ». Установлены критические параметры (давление, температура и состав) и принадлежность фазовых диаграмм исследованных систем к типу диаграмм по известной классификации Скотта и Коненбурга;

- изобарная теплоемкость полимеров и их смесей: СЭВА113 (сополимер этилена с винилацетатом), «СК CO₂ – толуол – СЭВА-113»; «СК CO₂ – толуол – СЭВА-113»; «СК CO₂ – ПК (поликарбонат)», «СК CO₂ – ПП (полипропилен)»; «(ПП- СКЭПТ (синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной)) – толуол – СК CO₂», «СК CO₂ – (ПК-010U и ПЭ 5118 QM (полиэтилен) в растворе толуол / хлороформ)»;

- молярная энтальпия смешения смесей: «СК CO₂ – толуол – СЭВА-113»; «ПП – СКЭПТ – толуол»; «СК CO₂ – полипропилен»; СКCO₂ – (PC-010Uи ПЭ 5118 QM в растворе толуол / хлороформ)»;

- теплота плавления смесей полимеров, полученных при разных давлениях и температурах методом SEDS и традиционным методом (смешением в расплаве);

- коэффициенты теплопроводности образцов полимерных композитов, полученных при разных давлениях и температурах методом SEDS.

2. Проведено описание полученных экспериментальных данных по фазовому равновесию с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона, PC-SAFT и CP-PC-SAFT.

3. Впервые, с использованием параметра Кричевского, получены расчетные значения парциальной молярной изобарной теплоемкости, молярного объема, энтальпии, критической плотности и размера кластера смеси в зависимости от плотности СКФ растворителя для систем: «CO₂ – н-тетрадекана», «CO₂ – н-трикозан», «пропан – фенол», «пропан – этилбензол», «пропан – о-толуидин».

4. Впервые реализован процесс очистки скважин от АСПО с использованием СКФЭ процесса с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях. Установлены оптимальные растворители и термодинамические параметры проведения процесса.

5. Определены кинетические характеристики выделения углеводородов из АСПО с использованием СК пропан/бутанового экстракционного процесса.

6. Получены новые данные по реологическим свойствам АСПО в интервале температур T = (293 – 373) К при атмосферном давлении.

7. Впервые, с использованием метода СКФ диспергирования в модификации SEDS, осуществлено смешение полярных и неполярных полимеров: поливинилхлорид (ПВХ) и линейный полиэтилен высокого давления (ЛПЭВД); СЭВА и ПК, СЭВА и бутадиен-нитрильный каучука (СКН), ПК и ЛПЭВД, полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и СКЭПТ, ПП и СКЭПТ. Установлен характер влияния термодинамических условий осуществления процесса на физико-механические показатели и морфологию композиций.

8. Осуществлено моделирование процесса диспергирования полимеров по методу SEDS.

9. Разработан впервые алгоритм подбора оптимального потенциального экстрагента в процессах СКФ экстракции и диспергирования.

10. Разработана база данных по фазовому равновесию в бинарных системах «пар-жидкость» (Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2025621810 от 22.04.2025).

11. Разработана авторская модификация способа измерения растворимости вещества в растворителе, находящемся в сверхкритическом флюидном состоянии, обладающая патентной новизной (патент на изобретение РФ № 2703613).

12. Разработана ячейка для исследования фазового равновесия в системе газ-жидкость (варианты), обладающая патентной новизной (патент на изобретение РФ № 2751301). Предложено два варианта способа измерения в одном эксперименте взаимно согласованных значений растворимости и плотности с неопределенностью соответственно 6-10% и $\pm 0,00002 \text{ м}^3/\text{кг}$.

13. Разработан способ определения теплофизических свойств веществ в области фазовых переходов (патент на изобретение РФ № 2830045). На основе импульсно нагреваемого зонда с использованием цифровых систем сбора и обработки первичных экспериментальных данных в одном эксперименте получают взаимосвязанные значения коэффициента теплопроводности, теплоты фазового перехода и температуры перехода с неопределенностью соответственно 1%, 2,7% и $\pm 0,2 \text{ К}$.

14. Разработан способ определения теплофизических свойств веществ при химической реакции (патент на изобретение РФ № 2841507). На основе импульсно нагреваемого зонда с использованием цифровых систем сбора и обработки первичных экспериментальных данных в одном эксперименте получают взаимосвязанные значения коэффициента теплопроводности и теплоты химической реакции или адсорбции с неопределенностью соответственно 1% и 2,7%.

15. Разработан способ изготовления полимерной композиции по методу SEDS, обладающий патентной новизной (патент на изобретение РФ № 2789615).

Теоретическая и практическая значимость работы.

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам и кинетическим характеристикам систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции, формируют профильный сегмент общей базы данных в области физической химии. Вышеотмеченные данные в сочетании с результатами осуществления самих процессов диспергирования и экстракции необходимы на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемых инновационных технологий.

Рассматриваемая работа замыкает цикл исследований по направлению «Термодинамические и теплофизические основы процессов диспергирования и экстракции с использованием сверхкритических флюидных сред» и является хорошей методологической основой для разработки технологий на основе подобных процессов, предполагаемых к проведению в сверхкритических флюидных условиях.

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам систем, участвующих в процессе СКФ экстракции углеводородов из АСПО, а также технико-технологические решения самого процесса интегрированы в базу данных ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг». Результаты исследования процесса смешения полимеров внесены в базу данных ПАО «Казаньоргсинтез».

Методология и методы исследований. Используются современные методы экспериментального и теоретического исследования термодинамических свойств веществ; теплофизических свойств бинарных и тройных систем; растворимости веществ в СКФ средах; совместной кристаллизации полимерных смесей в процессе диспергирования по методу СКФ антирастворителя; физико-химических свойств новых полимерных композитов; СКФ экстракции углеводородов; кинетики экстракционного процесса.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы измерения теплофизических и термодинамических свойств, расширяющие возможности экспериментальных исследований в области диспергирования и экстракции.

2. База экспериментальных данных о фазовых равновесиях в бинарных и тройных системах и теплофизические свойства термодинамических систем в процессах диспергирования и экстракции, включая системы «CO₂ - углеводороды парафинового ряда», «CO₂ - ароматический углеводород», «CO₂ - растворы полимеров», «пропан -

углеводороды парафинового ряда», «пропан - ароматический углеводород», «пропан/н-бутан - углеводороды парафинового ряда», «пропан/н-бутан - ароматический углеводород».

3. Результаты математического описания фазовых равновесий с использованием уравнений состояния Пенга–Робинсона, PC-SAFT и CP-PC-SAFT, адекватно описывающие экспериментальные данные.

4. Расчетные параметры термодинамических свойств смесей в сверхкритических флюидных растворителях, включая парциальную молярную изобарную теплоемкость, молярный объем, энтальпию, критическую плотность и размер кластера.

5. Зависимость выхода углеводородов из АСПО от термодинамических условий (температура и давление) и природы растворителя в процессе сверхкритической флюидной экстракции.

6. Кинетические характеристики выделения углеводородов из АСПО в сверхкритическом пропан/бутановом экстракционном процессе.

7. Зависимость реологических свойств (вязкость и плотность) АСПО от температуры при атмосферном давлении.

8. Способ изготовления полимерной композиции по методу SEDS.

9. Зависимость физико-химических свойств и морфологии композиций полярных и неполярных полимеров от термодинамических условий осуществления сверхкритического флюидного диспергирования.

10. Математическая модель процесса диспергирования полимеров методом SEDS, подтвердившая эффективность метода для получения высокодисперсных полимерных композиций.

11. Алгоритм подбора оптимального потенциального экстрагента в процессах СКФ экстракции и диспергирования.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждается соблюдением фундаментальных законов термодинамики, тепло- и массообмена, использованием общепринятых методов экспериментальных исследований, согласованностью полученных экспериментальных данных с литературными и расчетом неопределенности результатов измерений.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: V конференция молодых ученых РФ «СКФ технологии в решении экологических проблем» (с. Соловки, Архангельская область, 2014); XIV Российская конференция по ТФС веществ (г. Казань, 2014); Научно-практическая конференция «СКФ: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Зеленоградск, 2015; г. Сочи, 2017; г. Новосибирск, 2021, г. Тверь, 2023); Конференция молодых ученых РФ «СКФ технологии в решении экологических проблем: создание перспективных материалов». (г. Архангельск. 2016, 2020, 2022; Барнаул, 2018); Всероссийская научно-практическая конференция «Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки» (г. Нижнекамск, 2017); VII Российская научно-техническая студенческая конференция «Интенсификация тепло-массообменных процессов в химической технологии» (г. Казань, 2020); III международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва, 2020); II научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» (г. Москва, 2020); 18th European Meeting on Supercritical Fluids (Бордо (Франция), 2021); Всероссийская конференции «Сибирский теплофизический семинар» (г. Новосибирск, 2022, 2023); XI-й Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2022» (г. Казань, 2022); Международной научно-практической конференции (г. Петрозаводск, 2023); XVI

Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16) (г. Махачкала, 2023); III Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах» (г. Казань, 2023); 22nd European Conference on Thermophysical Properties (Венеция (Италия), 2023); XXIV Международная конференция по химической термодинамике в России (г. Иваново 2024).

Личный вклад автора состоит в постановке задач, выборе методов и разработке алгоритмов их решения, в непосредственном проведении экспериментальных и расчетно-теоретических исследований, обработке и анализе полученных результатов, установлении основных закономерностей и формулировке основных выводов диссертационной работы, подготовке публикаций.

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 101 научном труде, в том числе – в 55 статьях в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, в 6 статьях в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по другим группам научных специальностей, в 2 статьях в иных источниках; 1 монографии и 29 тезисах докладов на конференциях различного уровня. Зарегистрировано 5 патентов на изобретение, 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ и 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 410 наименований. Диссертационная работа изложена на 365 страницах машинописного текста, включая 45 таблиц и 204 рисунка.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «КНИТУ» при финансовой поддержке Минобрнауки России (гос. задания от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)) и РНФ (соглашения № 22-79-10129 и № 19-73-10029), гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях РТ в рамках Государственной программы РТ «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту

В первой главе приведено подробное описание основных положений современной теории критических явлений в чистых флюидах, на основе гипотезы масштабной инвариантности. Изложены основные типы, теоретически обоснованных, кроссоверных уравнений состояния чистых флюидов и их применения для описания аномального поведения термодинамических свойств в околкритическом и СКФ областях состояния. Дается интерпретация сверхкритических фазовых переходов на основе концепции крупномасштабных критических флуктуаций. Рассматриваются динамические кроссоверные явления для описания влияния флуктуаций на критический рост транспортных свойств СКФ. Отмечается, что нужны дополнительные экспериментальные и теоретические исследования в этой области для глубокого понимания природы сверхкритического фазового перехода и его механизма.

Во второй главе описаны экспериментальные установки и методики исследований термодинамических и теплофизических свойств систем, участвующих в процессах диспергирования и экстракции с использованием сред в СКФ состоянии, а также экспериментальные установки позволяющие реализовать вышеотмеченные

процессы. Приведены результаты контрольных измерений и оценка неопределенности результатов исследований.

Схема оригинальной экспериментальной установки, предназначенной для исследования фазового равновесия «жидкость-пар» бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления, приведена на рисунке 1.

На рисунке 2 представлена оригинальная экспериментальная установка по измерению растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода (СК- CO_2), позволяющая проводить исследования в диапазоне температур от 303 К до 373 К и давлении до 50 МПа.

Экспериментальная установка (рис. 3), использованная в рамках настоящего исследования для измерения коэффициентов теплопроводности полученных полимерных композитов, представляет собой автоматизированную систему измерения, основным компонентом которой является измеритель с зондами различной чувствительности.

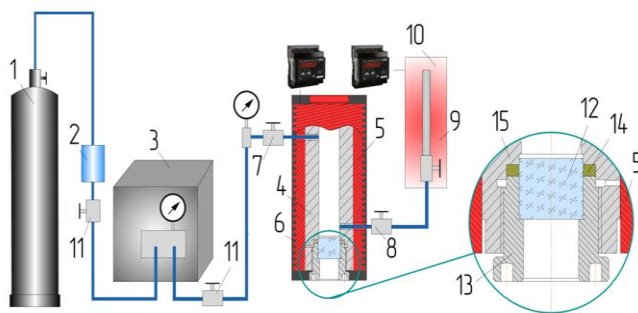


Рисунок 1 - Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем: 1 – баллон; 2 – фильтр-осушитель; 3 – насос; 4 – оптическая ячейка высокого давления; 5 – медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7 – вентиль для отбора верхней (газовой) фазы; 8 – вентиль для отбора нижней (жидкой) фазы; 9 – пробоотборник; 10 – термостатирующая ванна; 11 – вентиль; 12 – сапфировое окно; 13 – крышка ячейки; 14 – кольцо уплотнительное; 15 – корпус ячейки

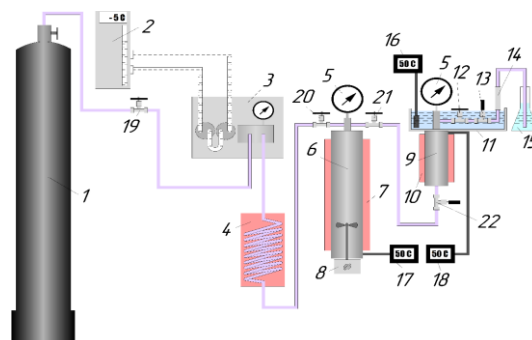


Рисунок 2 - Схема экспериментальной установки для измерения растворимости веществ в СКФ средах: 1 – баллон с CO_2 ; 2 – холодильник; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – манометр; 6 – ячейка для CO_2 ; 7 – обогреватель; 8 – мешалка; 9 – ячейка с измеряемым веществом; 10 – обогреватель; 11 – термостат; 12, 19, 20, 21 – вентиль; 13, 22 – дозирующий вентиль; 14 – пробоотборник; 15 – емкость; 16, 17, 18 – измеритель-регулятор температуры



Рисунок 3 – Внешний вид установки по измерению коэффициентов теплопроводности

Вязкость образцов АСПО измерялась с использованием реовискозиметра, который объединяет методы падающего груза и капиллярного течения. Ротационный вискозиметр Brookfield дополнительно использовался для подтверждения точности текущих измеренных данных вязкости образцов АСПО.

Плотность АСПО измерялась двумя различными методами: пикнометрическим методом и методом гидростатического взвешивания.

Исследование кинетики кристаллизации и превращения фаз в смесях сополимеров проведено с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) DSC-200 TA (США) с программным обеспечением Pyris.

Для осуществления процесса экстракции углеводородов (парафинов) из АСПО и для исследования кинетики процесса создана экспериментальная установка, представленная на рисунке 4.

Принципиальная схема оригинальной экспериментальной установки, предназначенной для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS, представлена на рисунке 5.

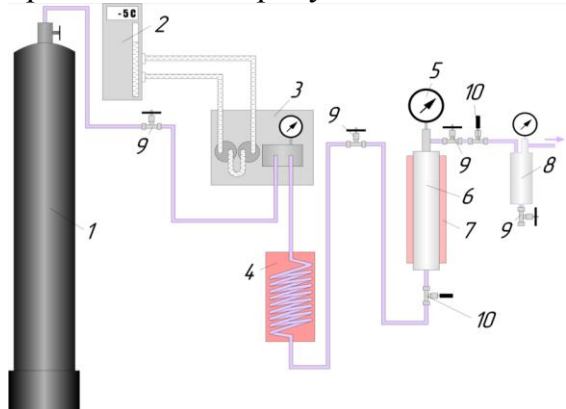


Рисунок 4 - Схема СКФ экстракционной установки: 1 – баллон с экстрагентом; 2 – холодильная установка; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – манометр; 6 – экстрактор; 7 – электрический нагреватель; 8 – сепаратор; 9 – запорные клапана; 10 – вентили тонкой регулировки

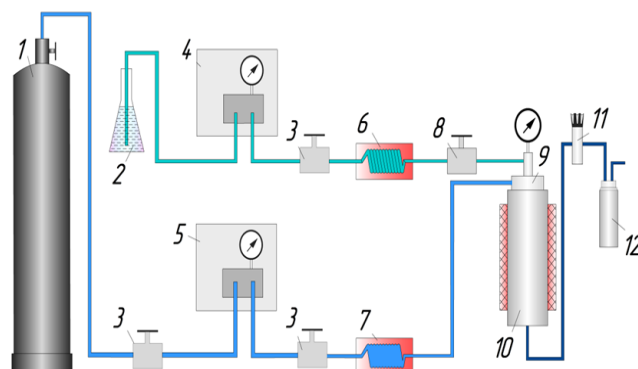


Рисунок 5 – Схема экспериментальной установки для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS: 1 – баллон с CO₂, 2 – емкость, 3 – вентиль, 4 – насос подачи раствора, 5 – насос подачи CO₂, 6 – нагреватель раствора, 7 – нагреватель CO₂, 8 – вентиль, 9 – сопло, 10 – реактор, 11 – регулятор, 12 – сепаратор

В третьей главе представлены результаты исследования процессов жидкостной и СКФ экстракции на примере выделения углеводородов из АСПО. Некоторые свойства АСПО: содержание парафинов составляет 33,7%; асфальтенов – 3,9%; смол – 30,55%, механических примесей – 3,1 %, серы – 3,2% масс. Повышение эффективности процесса экстракции, направленного на достижение максимального выхода углеводородов из АСПО, существенно зависит от детального анализа и глубокого понимания характеристик фазового равновесия в бинарных системах «извлекаемое вещество — экстрагент».

С учетом вышеприведённых исследований состава углеводородной фазы объектами исследования выбраны системы «CO₂ - углеводороды парафинового ряда», «пропан/н-бутан - углеводороды парафинового ряда» и «CO₂ - ароматический углеводород», «пропан/н-бутан - ароматический углеводород».

Эти бинарные и тройные системы явились предметом исследования характеристик фазового равновесия в настоящей работе.

Экспериментальные данные по фазовому равновесию были описаны и обобщены с использованием уравнений состояния (УС) CP-PC-SAFT, PC-SAFT и Пенга-Робинсона (E-PPR78).

Для инертных жидкостей и неассоциированных смесей жидкостей это УС PC-SAFT состоит из вклада идеального газа (id), вклада жесткой цепи (hc) и аттрактивного взаимодействия дисперсионных сил ($disp$), что может быть выражено как сумма различных составляющих свободной энергии Гельмгольца (A):

$$A = A^{id} + A^{hc} + A^{disp}, \quad (1)$$

где A^{id} может быть получено из уравнения:

$$A^{id} = RT \left[\ln(\rho RT) + \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} \ln \left(\frac{\rho_i}{\rho} \right) \right], \quad (2)$$

где n_c - количество компонентов, T - абсолютная температура, R - универсальная газовая постоянная, ρ - молярная плотность смеси, а ρ_i - молярная плотность i -го компонента смеси. Вклад жесткой цепи в энергию Гельмгольца задается уравнением:

$$A^{hc} = RT \left[\bar{m} A^{hs} - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}) \right], \quad (3)$$

где m - средняя длина цепи, m_i - эффективное количество сегментов, A^{hs} - вклад твердой сферы в энергию Гельмгольца, а g_{ii}^{hs} - радиальная функция распределения твердой сферы. С другой стороны, m и g_{ii}^{hs} могут быть рассчитаны с использованием уравнений (4) и (5) соответственно:

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} m_i \quad (4)$$

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{d_i}{2} \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{d_i^2}{4} \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3}, \quad (5)$$

где диаметр сегмента d_i , зависящий от температуры, определяется уравнением (6)

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(\frac{-3\varepsilon_i/k_B}{T}\right) \right], \quad (6)$$

где σ_i и k_B - диаметр сегмента и постоянная Больцмана, соответственно.

Также ζ_n может быть получено из уравнения (7):

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} N_A \rho \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} m_i d_i^n, \quad n \in \{0, 1, 2, 3\}, \quad (7)$$

где N_A - число Авагадро.

Свободная энергия Гельмгольца для твердой сферы может быть получена из уравнения:

$$A^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (8)$$

Вклад дисперсии в энергию Гельмгольца выражается уравнением:

$$A^{disp} = -RT(\pi N_A \rho) [2I_1 \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}], \quad (9)$$

где I_1 и I_2 - интегралы теории пертурбации, которые можно определить из уравнений (10) и (11), соответственно:

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i \zeta_3^i \quad (10)$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i \zeta_3^i, \quad (11)$$

где a_i и b_i определяются уравнениями (12) и (13), соответственно:

$$a_i = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}} a_{2i}, \quad (12)$$

$$b_i = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}} b_{2i}, \quad (13)$$

где a_{ki} и b_{ki} для $k = 0, 1, 2$, и $i = 0, \dots, 6$, - это универсальные постоянные, опубликованные в литературе.

Параметры $\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}$, $\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}$ и C_1 определяются уравнениями (14-16), соответственно:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} \frac{\rho_j}{\rho} m_i m_j \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \sigma_{ij}^3 \quad (14)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} \frac{\rho_j}{\rho} m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (15)$$

$$C_1 = \left[1 + \bar{m} \frac{8\zeta_3 - 2\zeta_3^2}{(1-\zeta_3)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\zeta_3 - 27\zeta_3^2 + 12\zeta_3^3 - 2\zeta_3^4}{[(1-\zeta_3)(2-\zeta_3)]^2} \right]^{-1} \quad (16)$$

Для чистых жидкостей уравнению состояния PC-SAFT необходимо три подгоночных параметра: количество сегментов (m), диаметр сегмента (σ) и глубину потенциальной энергии пары (ε/k_B). Для смесей требуются правила смешивания σ_{ij} и ε_{ij} .

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j), \quad (17)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}), \quad (18)$$

где k_{ij} - параметр бинарного взаимодействия, который может быть получен настройкой равновесия пар-жидкость.

Среднее абсолютное отклонение ($AAD\theta$, %) давления пара и плотности жидкости были получены с использованием уравнения (19):

$$AAD\theta = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\theta_i^{DIPPR} - \theta_i^{theo.}|}{\theta_i^{DIPPR}}, \quad (19)$$

где N — количество экспериментальных точек данных, используемых при оптимизации, θ относится к давлению паров или плотности жидкости, θ_{iDIPPR} — значение свойства, полученное с помощью DIPPR, $\theta_{i^{theo.}}$ — теоретическое значение, полученное с помощью уравнений состояния Пенга-Робинсона или PC-SAFT.

В случае моделирования бинарной смеси необходимо было скорректировать параметр k_{ij} с использованием измеренных данных фазового равновесия «пар-жидкость». Этот параметр был оптимизирован из уравнения (20):

$$OF = \frac{100}{N_1} \sum_{i=1}^{N_1} |x_{1,i}^{theo.} - x_{1,i}^{exp.}| + \frac{100}{N_2} \sum_{i=1}^{N_2} |y_{1,i}^{theo.} - y_{1,i}^{exp.}|, \quad (20)$$

где N_1 и N_2 представляют собой число экспериментальных точек данных в соответствии с измеренной молярной долей жидкости (x) и молярной долей пара (y) соответственно. Верхние индексы $exp.$ и $theo.$ относятся к экспериментальным и расчетным значениям УС PR и PC-SAFT. Также, уравнение (21) использовалось для расчета отклонений для молярных долей жидкости и пара,

$$\Delta\theta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\theta_i^{theo.} - \theta_i^{exp.}|, \quad (21)$$

где $\theta = x_1$ или y_1 .

CP-PC-SAFT — это крупная переработка PC-SAFT, направленная на устранение ее численных проблем, а также на обеспечение возможности одновременного описания плотностей и вспомогательных свойств, а также критических температур ($T_{кр}$) и давлений ($P_{кр}$) чистого соединения. Рассмотрение соединений как неассоциативных и неполярных сокращает число молекулярных параметров до триплета m , σ и ε/kB . Последнее позволяет заменить подгонку параметров следующей стандартизированной численной процедурой на основе критической точки:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial P^2}{\partial^2 v} \right)_{T_c} = 0 \bigg|_{v_{c,EoS} = \delta v_c}, \quad (22)$$

$$P_{кр\text{ УС}} = P_{кр}, \quad (23)$$

$$\rho_{ж\text{ УС}} = \rho_{ж\text{ эксп.}} \text{ | при низких температурах,} \quad (24)$$

где R — газовая постоянная, v — молярный объем, $\rho_{ж}$ — плотность жидкой фазы и δ — критическое объемное смещение.

Уравнение состояния Пега-Робинсона приведено в уравнении (25):

$$P = \frac{RT}{1-b\rho} - \frac{a\rho^2}{[1+(1+\sqrt{2})b\rho][1+(1-\sqrt{2})b\rho]}, \quad (25)$$

где a и b — когезивный и коволюмный параметры, соответственно. Для чистых жидкостей они задаются уравнениями (26) и (27), соответственно.

$$a_i = 0.457235529 \frac{(R T_{кр,i})^2}{P_{кр,i}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{кр,i}}} \right) \right]^2, \quad (26)$$

$$b_i = 0.0777960739 \frac{RT_{кр,i}}{P_{кр,i}}, \quad (27)$$

где $T_{кр,i}$ — критическая температура чистой жидкости, $P_{кр,i}$ — критическое давление, а m_i — параметр, зависящий от фактора ацентричности (ω_i). В зависимости от значения

фактора ацентричности ($\omega_i \leq 0.491$ или $\omega_i > 0.491$), m_i определяется уравнениями (28) и (29), соответственно.

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (28)$$

$$m_i = 0.379642 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3 \quad (29)$$

В случае смесей требуются правила смешивания для параметров аттрактивности и коволюмности (связанного объема). Классические правила смешивания определяются уравнениями (30) и (31):

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \quad (30)$$

$$b = \sum_{i=1}^{n_c} z_i b_i, \quad (31)$$

где z_i - мольная доля, то есть $z_i = x_i$ или $z_i = y_i$, где x_i - мольная доля жидкости, а y_i - мольная доля пара. В уравнении (30) k_{ij} - параметр бинарного взаимодействия, который может быть получен путем настройки равновесия «пар-жидкость».

Целевая функция, необходимая для оптимизации k_{ij} , представлена в уравнении (20).

Статистические отклонения в мольной доле жидкости и мольной доле пара были рассчитаны с использованием уравнения (21).

На рисунках 6-11 представлены результаты экспериментального исследования и математического описания систем «углеводороды парафинового ряда - CO_2 » и «ароматический углеводород- CO_2 ».

Диаграмма фазового равновесия бинарной смеси « CO_2 - н-тетрадекан» для трех изотерм 313, 333 и 353 K представлена на рисунке 6.

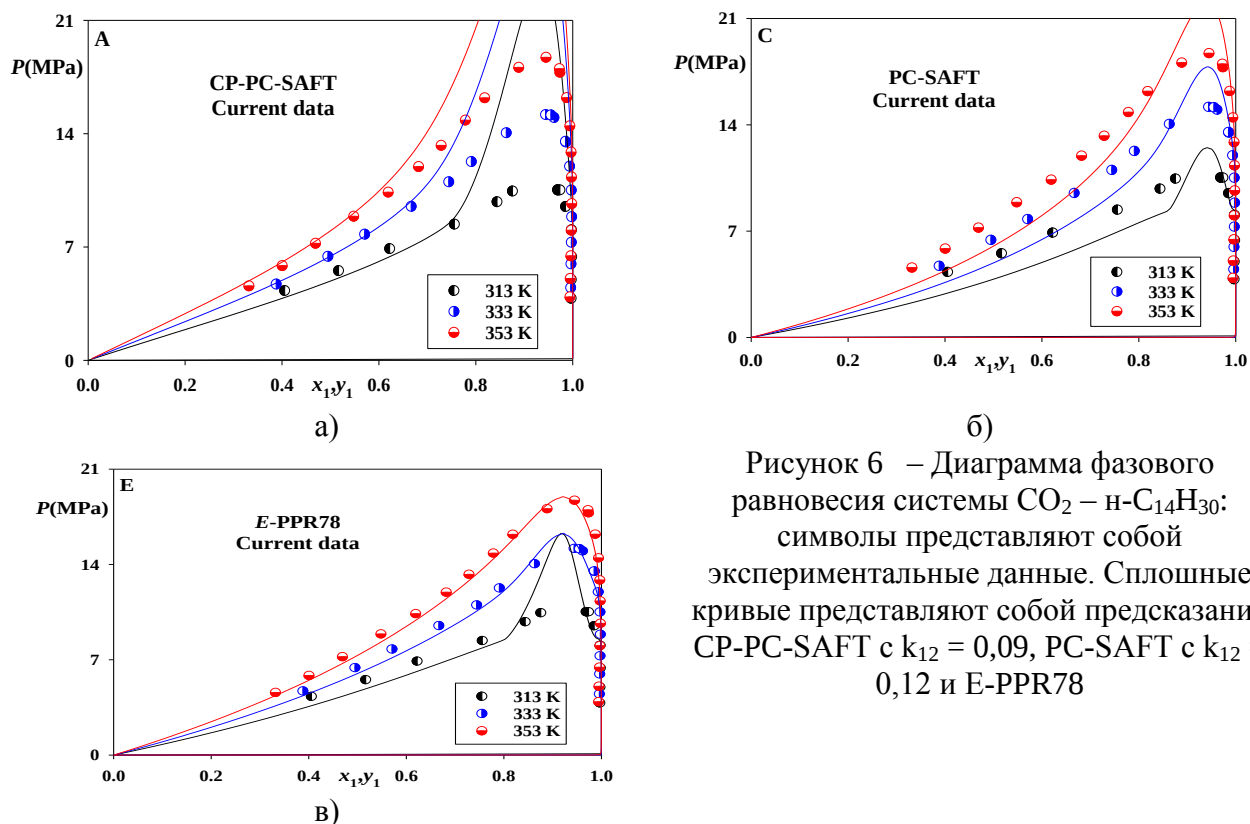


Рисунок 6 – Диаграмма фазового равновесия системы CO_2 – н- $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$: символы представляют собой экспериментальные данные. Сплошные кривые представляют собой предсказания CP-PC-SAFT с $k_{12} = 0,09$, PC-SAFT с $k_{12} = 0,12$ и E-PPR78

Значения критических параметров системы « CO_2 - н-тетрадекан» составляют ($T_{\text{кр}} = 313\text{K}$, $P_{\text{кр}} = 10,39 \pm 0,03$ МПа, $x = 0,975 \pm 0,002$ н-тетрадекана), ($T_{\text{кр}} = 333 \pm 0,15$ K, $P_{\text{кр}} = 15,16 \pm 0,01$ МПа, $x = 0,946 \pm 0,002$ н-тетрадекана) и ($T_{\text{кр}} = 353 \pm 0,15$ K, $P_{\text{кр}} = 18,65 \pm 0,01$ МПа, $x = 0,925 \pm 0,002$ н-тетрадекана). Как видно из рисунка 6 (а) модель CP-PC-SAFT в пределах (1-2) % описывает экспериментальные данные до ~ 7 МПа и завышает данные до 7 % при более высоких давлениях. Также можно видеть (6 б), что модель PC-SAFT

существенно занижает значения давления насыщения и переоценивает значения, близкие к критической точке.

Общая точность E-PPR78 в прогнозировании настоящих данных фазового равновесия более высокая (6 в). В отличие от обеих рассмотренных версий SAFT, эта модель способна достаточно точно прогнозировать как докритические, так и критические данные.

Диаграммы фазового равновесия «жидкость – пар» для системы «н-трикозан+CO₂» представлены на рисунке 7. Установлены параметры критической точки для смеси «н-трикозан+CO₂»: ($T_{кр} = 323,15$ К, $P_{кр} = 34,02$ МПа, $x = 0,060$ мольных долей н-трикозана) и ($T_{кр} = 343,15$ К, $P_{кр} = 40,14$ МПа, $x = 0,071$ мольных долей н-трикозана). Данная система демонстрирует поведение типа III с наличием ВККТ при температурах, близких к критической температуре чистого CO₂. Для таких бинарных систем н-алкан+CO₂ критическая точка чистого CO₂ соединяется с ВККТ, в то время как другая критическая кривая Ж-Г начинается от критической точки чистого н-алкана и простирается до высоких давлений (не соединяясь с критической точкой чистого CO₂). Эта критическая кривая проходит через температурный минимум.

Согласно расчетам, проведенным для этой смеси, было определено, что оптимизация k_{ij} очень сложна, поскольку небольшие изменения в k_{ij} приводят к переходу от равновесия пар-жидкость к равновесию жидкость-жидкость. Лучшие результаты с использованием PC-SAFT и PR78 были получены с использованием предиктивных подходов с $k_{ij} = 0,12$ и $k_{ij} = 0$ соответственно.

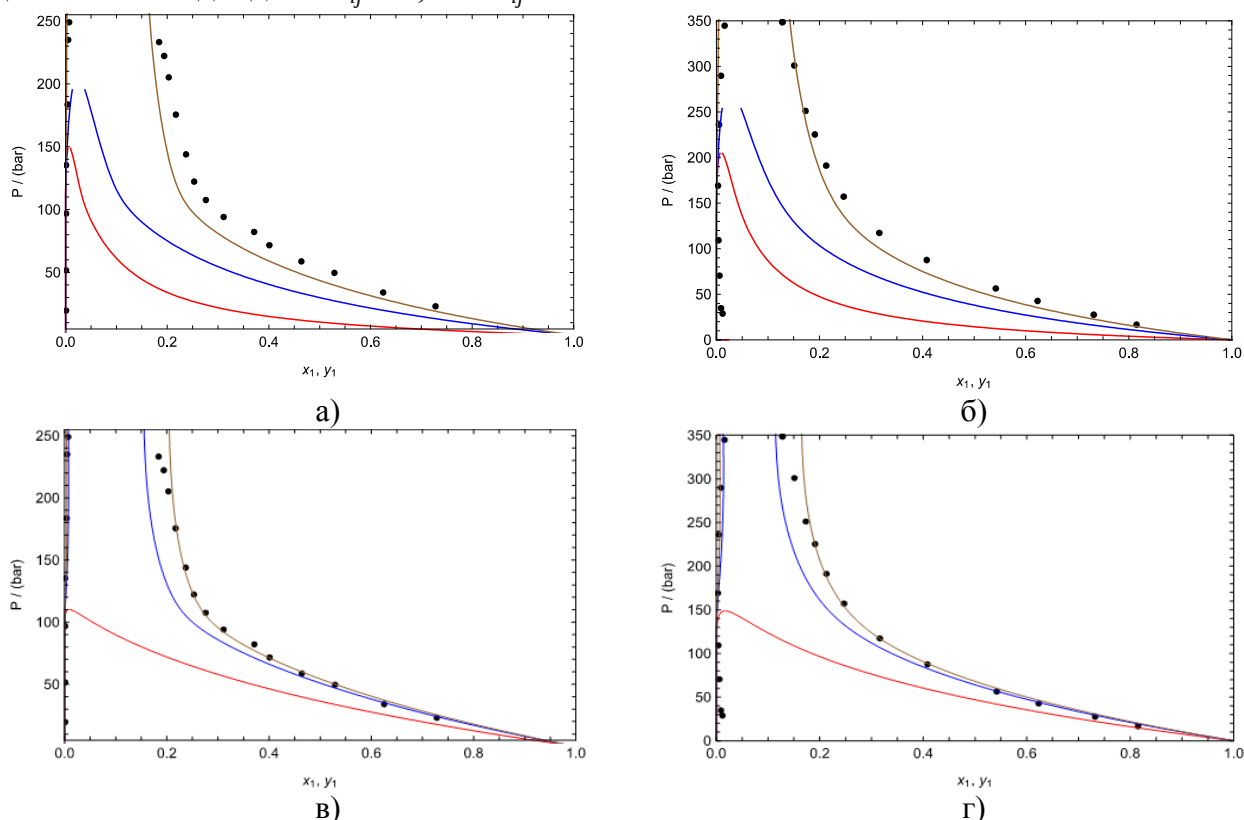


Рисунок 7 – Диаграмма фазового равновесия системы «CO₂- н-трикозан»: а) – 323,15 К; б) – 343,15 К. Обозначения: точки - экспериментальные данные; красная линия - PC-SAFT с $k_{12} = 0$; синяя линия - PC-SAFT с $k_{12} = 0,12$; коричневая линия - PC-SAFT с $k_{12} = 0,158$; в) - 323,15 К; г) - 343,15 К.: красная линия - PR78 с $k_{12} = 0$; синяя линия - PR78 с $k_{12} = 0,073$; коричневая линия - PR78 с $k_{12} = 0,085$

Результаты исследования фазового равновесия (РТху) системы «CO₂-этилбензол» при температурах 313,15, 333,15, 353,15 К и при давлениях до 13 МПа представлены на рисунке 8.

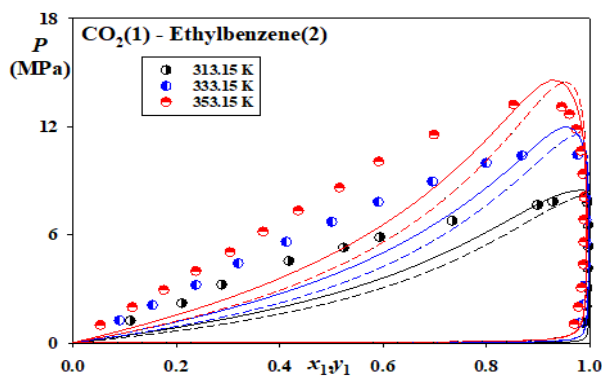


Рисунок 8 – Диаграмма фазового равновесия системы «этилбензол + CO₂». Сплошные линии — данные, спрогнозированные по модели CP-PC-SAFT, пунктирные линии — данные, спрогнозированные по модели PC-SAFT ($k_{12} = 0$ для обеих моделей)

Уравнения состояния PC-SAFT и PR были применены для моделирования текущего измеренного поведения фазового равновесия смесей «CO₂ – анилин» (рис. 9) и «о-толуидин - CO₂» (рис. 10). Согласно этим результатам оба уравнения состояния корректно моделируют (с качественной точки зрения) критическую точку смесей. Более того, уравнение состояния PR оказалось наилучшим вариантом для описания экспериментальных данных фазовому равновесию.

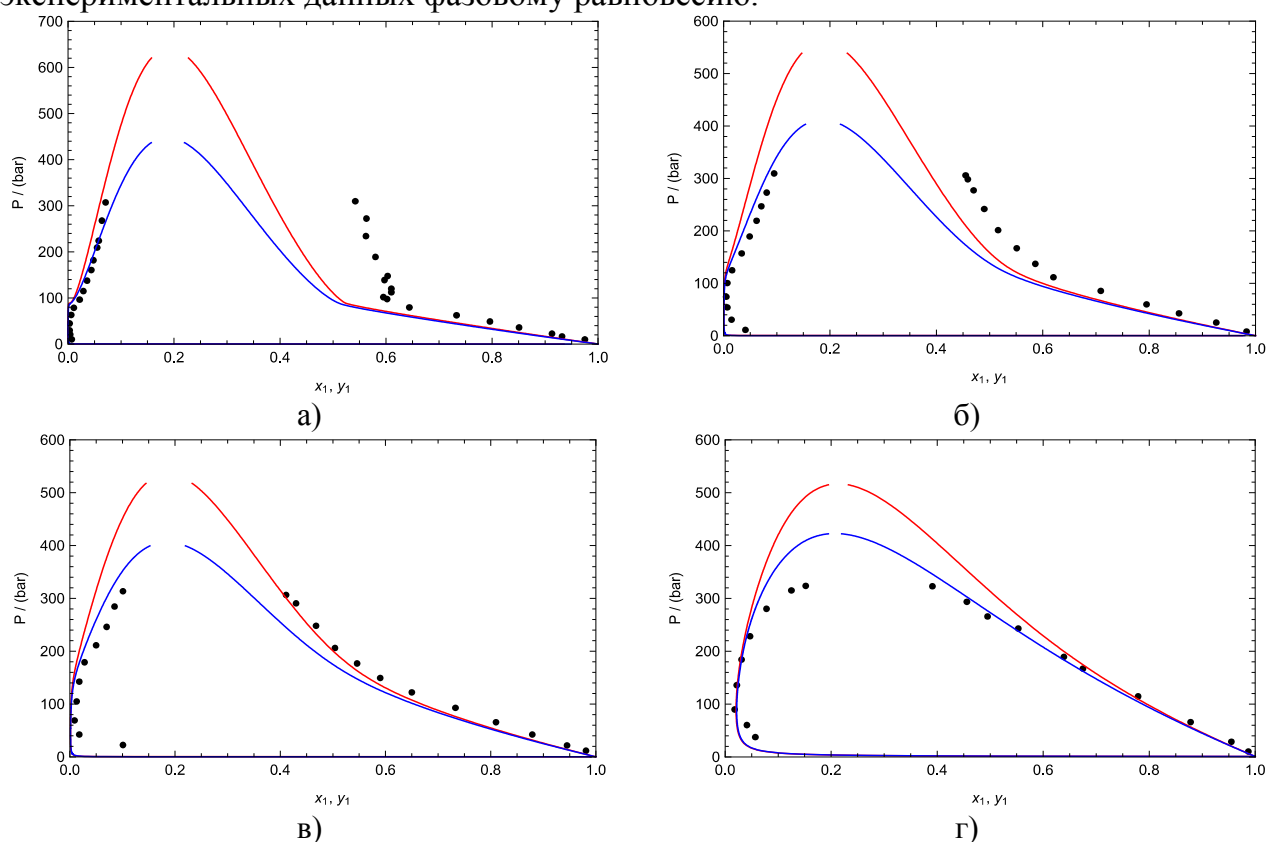


Рисунок 9 – Диаграмма фазового равновесия системы «CO₂ – анилин»: а) – 313,15 К; б) – 333,15 К в) – 353,15 К; г) - 443,15 К. Символы: экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, (красная линия) УС PC-SAFT, (синяя линия) УС Пенга-Робинсона

Фазовое равновесие бинарной смеси «CO₂ – пиридин» (рис. 11) измерялось на трех изотермах (313,15, 333,15 и 353,15) К и давлениях до 12,35 МПа.

Для описания экспериментальных данных «CO₂ - пиридин» использовано УС Пенга-Робинсона с прогностическим подходом ($k_{ij}=0$) и подобраным подходом с использованием текущих измеренных данных фазового равновесия ($k_{ij}\neq 0$). Оптимальное значение параметра бинарного взаимодействия было получено в диапазоне температур (313,15 К - 353,15 К) (табл. 1).

Неопределённость результатов исследования фазового равновесия для рассмотренных выше систем оценивается как (2,1-5,7) %.

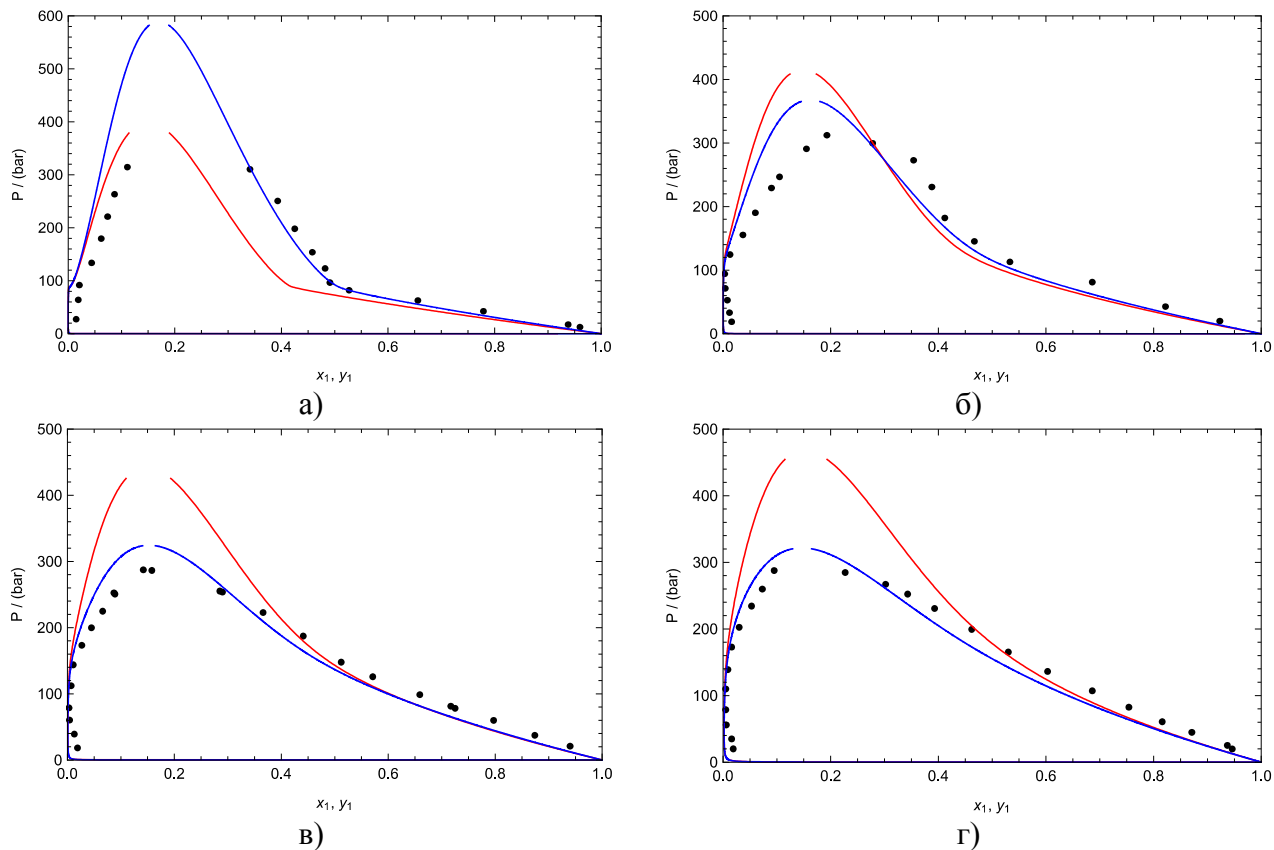


Рисунок 10 - Диаграмма фазового равновесия системы «о-толуидин - CO_2 »: а) – 313,15 К; б) – 333,15 К; в) – 353,15 К; г) – 373,15 К. Символы: (круг) - экспериментальные данные, полученные в настоящей работе; (красная линия) - уравнение состояния PC-SAFT; (синяя линия) - уравнение состояния Пенга-Робинсона

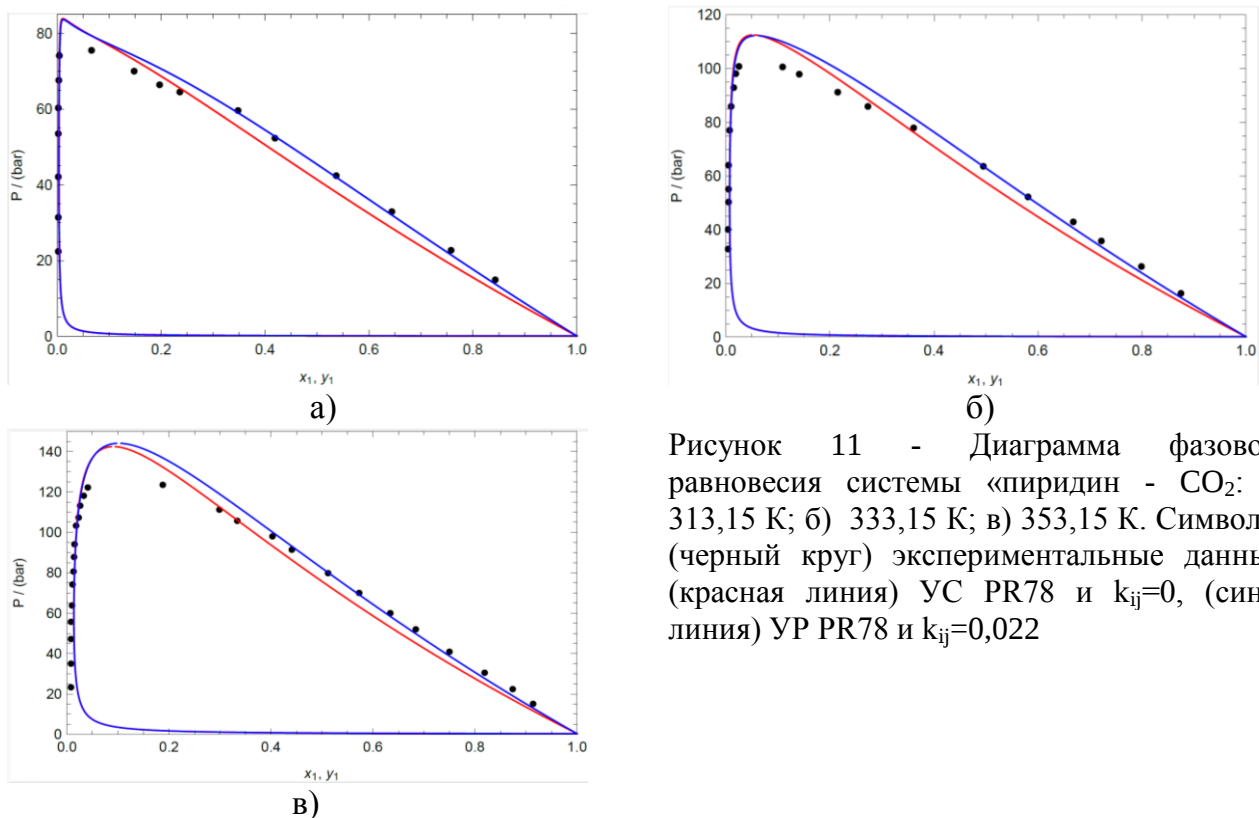


Рисунок 11 - Диаграмма фазового равновесия системы «пиридин - CO_2 »: а) 313,15 К; б) 333,15 К; в) 353,15 К. Символы: (черный круг) экспериментальные данные, (красная линия) УС PR78 и $k_{ij}=0$, (синяя линия) УС PR78 и $k_{ij}=0,022$

На рисунке 12 представлены результаты экспериментального исследования и математического описания систем «углеводороды парафинового ряда – пропан/н-бутан».

Все рассмотренные системы относятся к первому типу фазового равновесия. Критические параметры и коэффициенты бинарного взаимодействия представлены в таблице 1.

Установлено, что, во-первых, переход к пропан/н-бутановой смеси позволяет изменять тип диаграммы бинарной системы, а именно обеспечит первый тип, во-вторых, критические давления для этих систем кратно ниже по сравнению с диоксидом углерода.

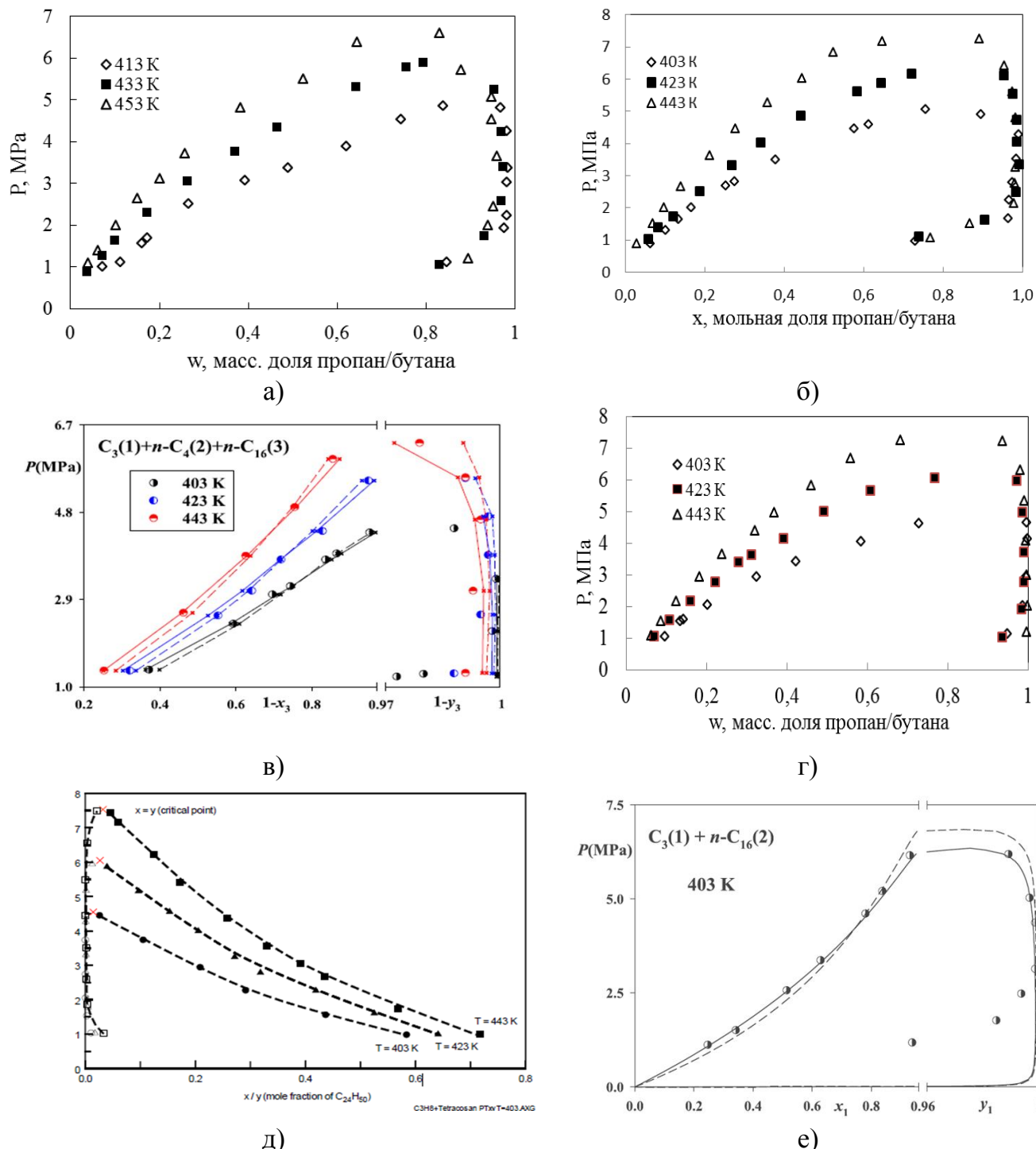


Рисунок 12 –Диаграмма фазового равновесия систем: а) - н-тетрадекан - (пропан / н-бутан); б) - н-октадекан - (пропан / н- бутан); в) - «пропан/ н-бутан-гексадекан»; г) «н-трикозан-пропан/ н-бутан»; д) - «тетракозан + пропан/н-бутан»; е) «пропан-гексадекан». Символы - экспериментальные данные; линии - описание

На рисунке 13 представлены результаты экспериментального исследования и математического описания систем «углеводороды ароматического ряда –пропан».

Неопределённость результатов исследования фазового равновесия для рассмотренных выше систем оценивается как (1,5-3,2) %.

Все исследованные системы из этого ряда, кроме систем «пропан – фенол» и «анилин – пропан» относятся к первому типу.

Уравнения состояния PC-SAFT и CP-PC-SAFT с нулевым значением бинарного параметра взаимодействия ($k_{12} = 0$) были применены для моделирования экспериментальных данных. Было установлено, что модель PC-SAFT лучше предсказывает значения по давлению пара в низкотемпературном диапазоне, в то время как модель CP-PC-SAFT более точна вблизи критической точки. Кроме того, модель CP-PC-SAFT более точно предсказывает значения плотности и скорости звука. Обе модели хорошо описывают равновесие «пар-жидкость».

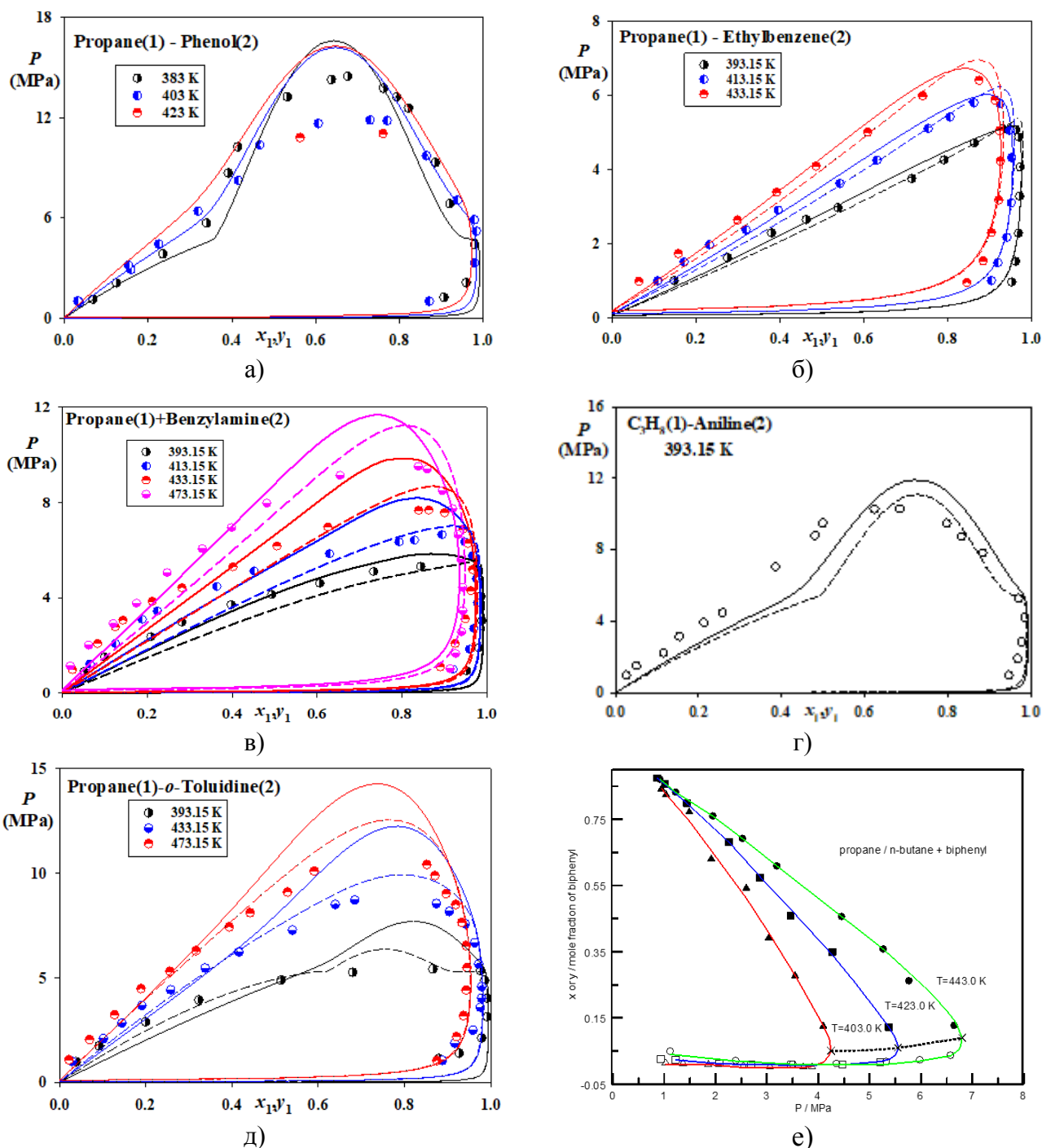


Рисунок 13 – Диаграмма фазового равновесия систем: а) – «пропан – фенол»; б) - «пропан-этилбензол»; в) - «пропан - бензиламин» г) «пропан – анилин»; д) «пропан- *о*-толуидин»; е) – «пропан- бифенил». Символы - экспериментальные данные; линии – описание

Как видно из результатов исследования фазовые диаграммы систем «н-тетрадекан- CO_2 », «н-тетрадекан-пропан/ н-бутан», «октадекан - пропан/ н-бутан», «тетракозан – пропан/ н-бутан», «гексадекан – пропан», «гексадекан - пропан/ н-бутан», «н-трикозан – пропан/ н-бутан», «бифенил – пропан/ н-бутан», «этилбензол – CO_2 », «этилбензол – пропан», «бензиламин – пропан», «о-толуидин – пропан», «пиридин – CO_2 » принадлежат к фазовому поведению I типа (по классификации Скотта и Коненбурга), тогда как бинарные системы «н-трикозан – CO_2 », «фенол – пропан», «анилин – CO_2 », «анилин – пропан», «о-толуидин – CO_2 » относятся к 3 типу фазового поведения.

Таблица 1 - Обобщенные критические параметры и уравнения состояния для рассмотренных систем

Бинарные и тройные системы	Критические параметры			Уравнение состояния	k_{ij}
	T _{кр}	P _{кр}	х		
1	2	3	4	5	6
н-тетрадекан - CO ₂	313	10,39	0,957	CP-PC-SAFT	0,09
	333	15,16	0,946	PC-SAFT	0,12
	353	18,65	0,925	E-PPR78	0
н-тетрадекан - пропан/бутан	413	5,02	0,032		
	433	5,85	0,064		
	453	7,01	0,090		
октадекан - пропан/бутан	403	5,08	0,178		
	423	6,45	0,198		
	443	7,49	0,225		
гексадекан - пропан/бутан	403	4,48	0,021		
	423	5,62	0,036		
	443	6,47	0,111		
н-трикозан - CO ₂	323	34,02	0,060	PC-SAFT	0
	343	40,14	0,071		0,12
					0,158
				0	
				0,073	
				0,085	
н-трикозан - пропан/бутан	403	5,41	0,101		
	423	6,61	0,121		
	443	7,72	0,185		
тетракозан - пропан/бутан	403	4,55	0,015		
	423	6,05	0,027		
	443	7,53	0,032		
фенол - пропан	383	14,35	0,330	CP-PC-SAFT	0,023
	403	12,12	0,400		
	423	11,00	0,430		
бифенил - пропан/бутан	403	4,25	0,051		
	423	5,55	0,060		
	443	6,80	0,090		
этилбензол - пропан	393	5,16	0,057	CP-PC-SAFT	0
	413	5,91	0,108	PC-SAFT	0
	433	6,51	0,162		

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
этилбензол - CO ₂	313	8,02	0,018	CP-PC-SAFT	0
	333	10,80	0,061	PC-SAFT	0
	353	13,26	0,101		
бензиламин - пропан	393	5,42	0,081	CP-PC-SAFT	0
	413	6,55	0,106	PC-SAFT	0
	433	7,70	0,136		
	473	9,65	0,205		
анилин - CO ₂	313	80,09	0,308	PC-SAFT	0.07856
	333	50,23	0,311	PR	0.08000
	353	38,21	0,295		
	443	36,06	0,281		
анилин - пропан	393	10,29	0,345	PC-SAFT	0
	413	9,05	0,318	PR	0
	433	9,55	0,308		
	473	11,13	0,312		
	523	11,80	0,356		
толуидин - CO ₂	313	38,30	0,222	PR	0,2549
	333	32,07	0,190	PC-SAFT	0.1
	353	29,90	0,158		
	373	30,50	0,165		
о-толуидин - пропан	393	5,89	0,131	CP-PC-SAFT	0
	433	8,90	0,213	mg-SAFT	0
	473	11,03	0,254		
пиридин - CO ₂	313	8,20	0,028	E-PR78	0
	333	10,52	0,061		0,022
	353	12,85	0,089		

В этом разделе приведены результаты построения критических линий на основе теоретических и экспериментальных данных для изученных в данной работе систем, а также принадлежность к характерным типам фазового равновесия в соответствии с классификацией Конейненбурга и Скотта. На основе этих данных (критических линий) проведены расчеты параметра Кривовского термодинамических свойств вблизи критической точки чистого растворителя.

Параметр Кривовского определяет термодинамические свойства растворенного вещества вблизи критической точки чистого растворителя

$$\left(\frac{\partial P_{\sigma}}{\partial x}\right)_{\sigma T} = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VT} + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Tx} \left(\frac{dV}{dx}\right)_{\sigma T} \quad (32)$$

Парциальный молярный объем (V_2^{∞}), энтальпия (H_2^{∞}) и изобарная теплоемкость (C_{p2}^{∞}) (рис. 14) при бесконечном разведении могут быть рассчитаны с использованием параметра Кривовского как

$$\bar{V}_2^{\infty} = \rho^{-1} \left[K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{TV}^{\infty} + 1 \right], \quad (33)$$

$$\bar{H}_2^{\infty} = H_1^* + \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{V,T,x=0} V_1^* (T\alpha_p - 1), \quad (34)$$

$$\bar{C}_{p2}^{\infty} = (\partial \bar{H}_2^{\infty} / \partial T)_p, \quad (35)$$

Параметр Кричевского позволяет глубже понять взаимодействие между молекулами растворителя и растворяемого вещества, поскольку он не является эмпирической константой, а определенным образом непосредственно связан с функцией потенциала межмолекулярного взаимодействия. Например, параметр Кричевского непосредственно связан с параметрами микроструктуры разбавленных смесей, а именно, размером кластера:

$$N_{exc}^{\infty} = -K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{T_C V_C}^{\infty} \quad (36)$$

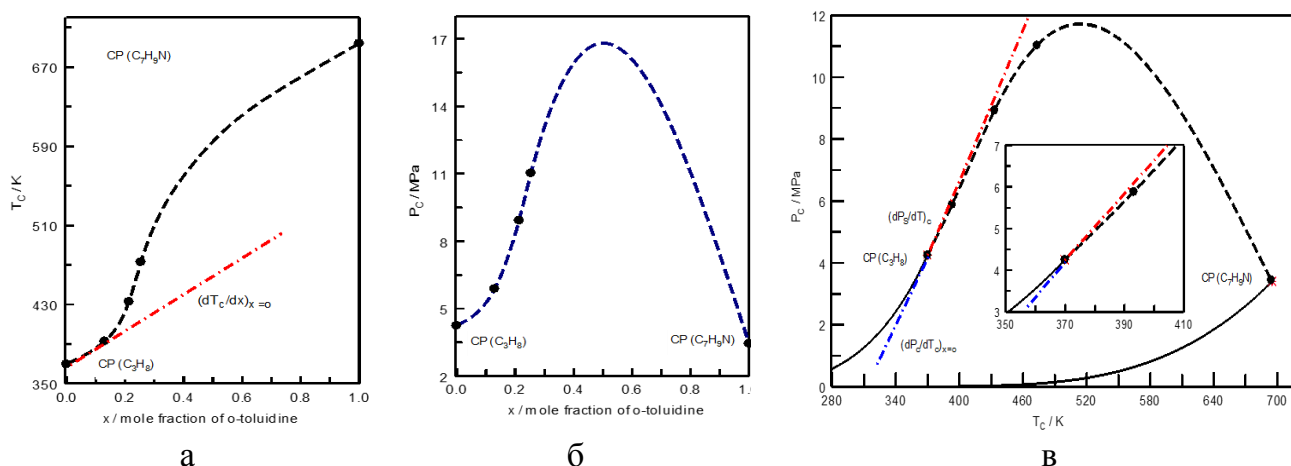


Рисунок 14 – Критические кривые смеси «пропан- о-толуидин»: а) $T_{кр}$ - x ; б) $P_{кр}$ - x ; в) $P_{кр}$ - $T_{кр}$

На рисунке 15 показаны критические аномалии полученных данных по парциальным $(\bar{V}_2^{\infty}, \bar{H}_2^{\infty}, \bar{C}_{p2}^{\infty})$ свойствам разбавленной смеси C_3H_8 + о-толуидин вблизи критической точки чистого растворителя (C_3H_8).

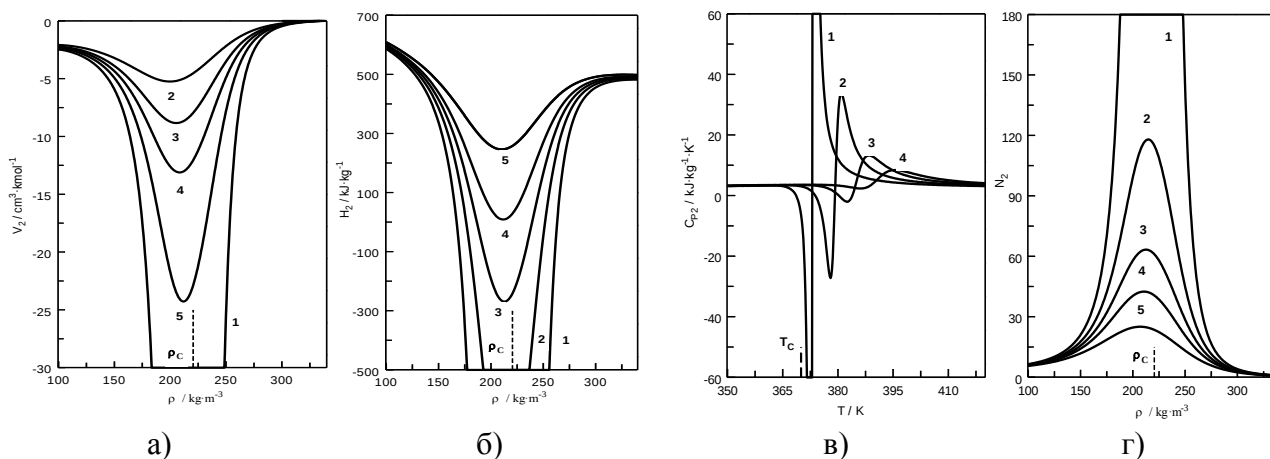


Рисунок 15 – Парциальный молярный объем $\bar{V}_2^{\infty}$ (а) и парциальная энтальпия $\bar{H}_2^{\infty}$ (б) парциальная теплоемкость ($\bar{C}_{p2}^{\infty}$, в) и структурные свойства (размер кластера N_{exc}^{∞} , г)) разбавленной смеси C_3H_8 + о-толуидин вблизи критической точки чистого пропана: 1 — $T = 369,89$ К; 2 — $T = 371,15$ К; 3 — $T = 372,15$ К; 4 — $T = 373,15$ К; 5 — $T = 375,15$ К растворенного вещества (о-толуидин): 1 — 369,89 К (критическая); 2 — 371,15 К; 3 — 372,15 К; 4 — 373,15 К; 5 — 375,15 К

В этом разделе приведены результаты реализации процесса СКФ экстракции углеводородов из АСПО.

На рисунке 16 представлен выход углеводородов из АСПО в процессе экстракционного извлечения с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях. Для корректности сопоставления возможностей диоксида углерода и пропан/бутановой смеси, использованных в качестве экстрагентов в СКФ состоянии, приняты единые условия осуществления экстракционных процессов, выраженные в одинаковых значениях приведенных параметров ($\pi = P/P_{кр} = 2,3$; $\tau = T/T_{кр} = 1,12$) согласно закону соответственных состояний. Из результатов исследования (рис. 20) видно, что эффективность СКФ экстракционного процесса с пропан/н-бутановым экстрагентом превосходит возможности: жидкостного экстракционного процесса с гексаном в 3 раза, жидкостной экстракции с пропан/н-бутановым экстрагентом ($P=4$ МПа и $T=373$ К) в 2 раза и СК- CO_2 экстракционного процесса в 9 раз, что убедительно подтверждает предпосылки, изложенные выше.

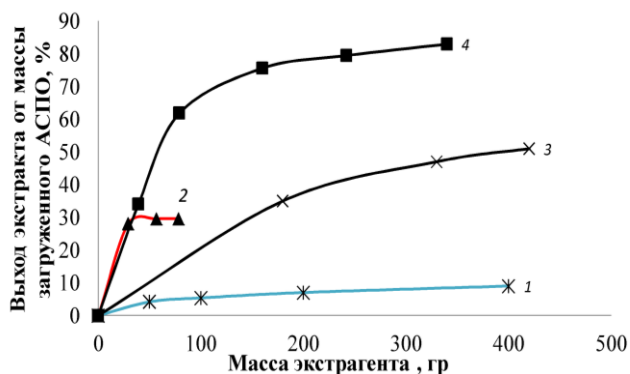


Рисунок 16 - Выход углеводородов из АСПО в процессе экстракционного извлечения с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях: 1 – CO_2 ($T=308$ К; $P=16,5$ МПа); 2 – гексан ($T=373$ К; $P=4$ МПа); 3 - пропан/н-бутан ($T=373$ К; $P=4$ МПа); 4 - пропан/н-бутан ($T=403$ К; $P=10$ МПа)

СКФ растворитель/экстрагент, растворяя углеводородную часть АСПО (парафины, ароматические углеводороды и др.), удаляет их из АСПО. После обработки СКФ экстрагентом изменилась структура отложений. Не растворившиеся части (асфальтены, механические примеси и сера) АСПО после обработки пропан-бутаном представляют собой рыхлый порошок, который легко удаляется продувкой. Воздействие гексана на образец АСПО практически не изменило его структуру. С учетом вышесказанного далее были проведены исследования по экстракции углеводородов из АСПО с использованием СК пропан - бутанового экстрагента в широком диапазоне

изменения параметров состояния (P , T) осуществления процесса (рис. 17).

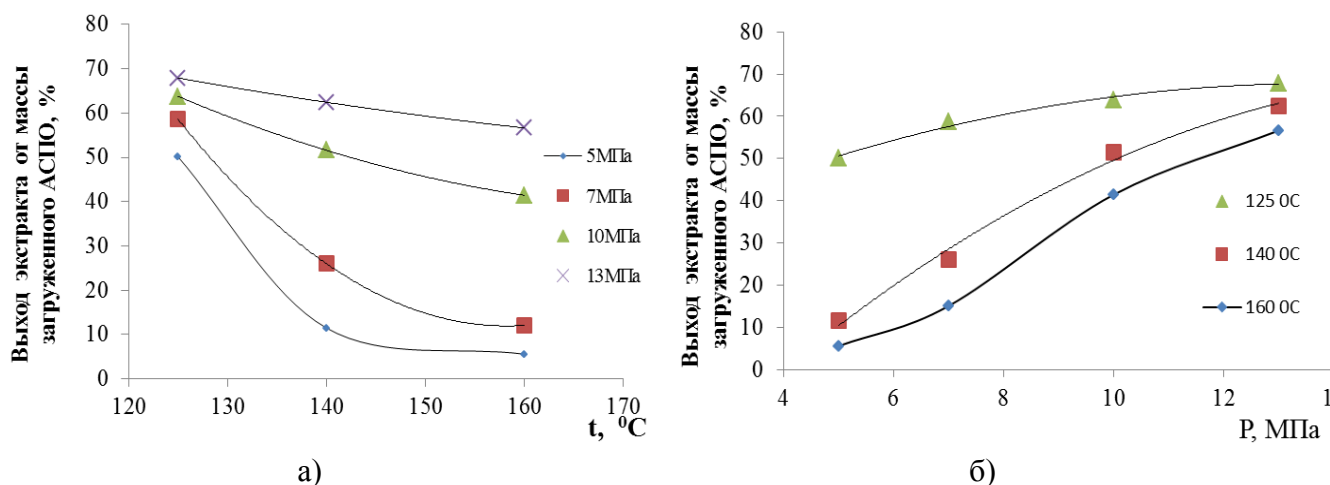


Рисунок 17 - Зависимость выхода углеводородов из АСПО в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от температуры (а) и от давления (б)

Для растворимости АСПО характерно следующие закономерности:

- при относительно низких давлениях (5 и 7 МПа) с ростом температуры

растворяющая способность СКФ экстрагента уменьшается. Этот эффект применяется для осаждения углеводов в сепараторе.

- при давлениях 10-13 МПа с ростом температуры растворяющая способность СКФ экстрагента уменьшается незначительно.

На рисунке 18 приведены результаты исследования кинетики обсуждаемого процесса в широком диапазоне изменения параметров состояния осуществления процесса.

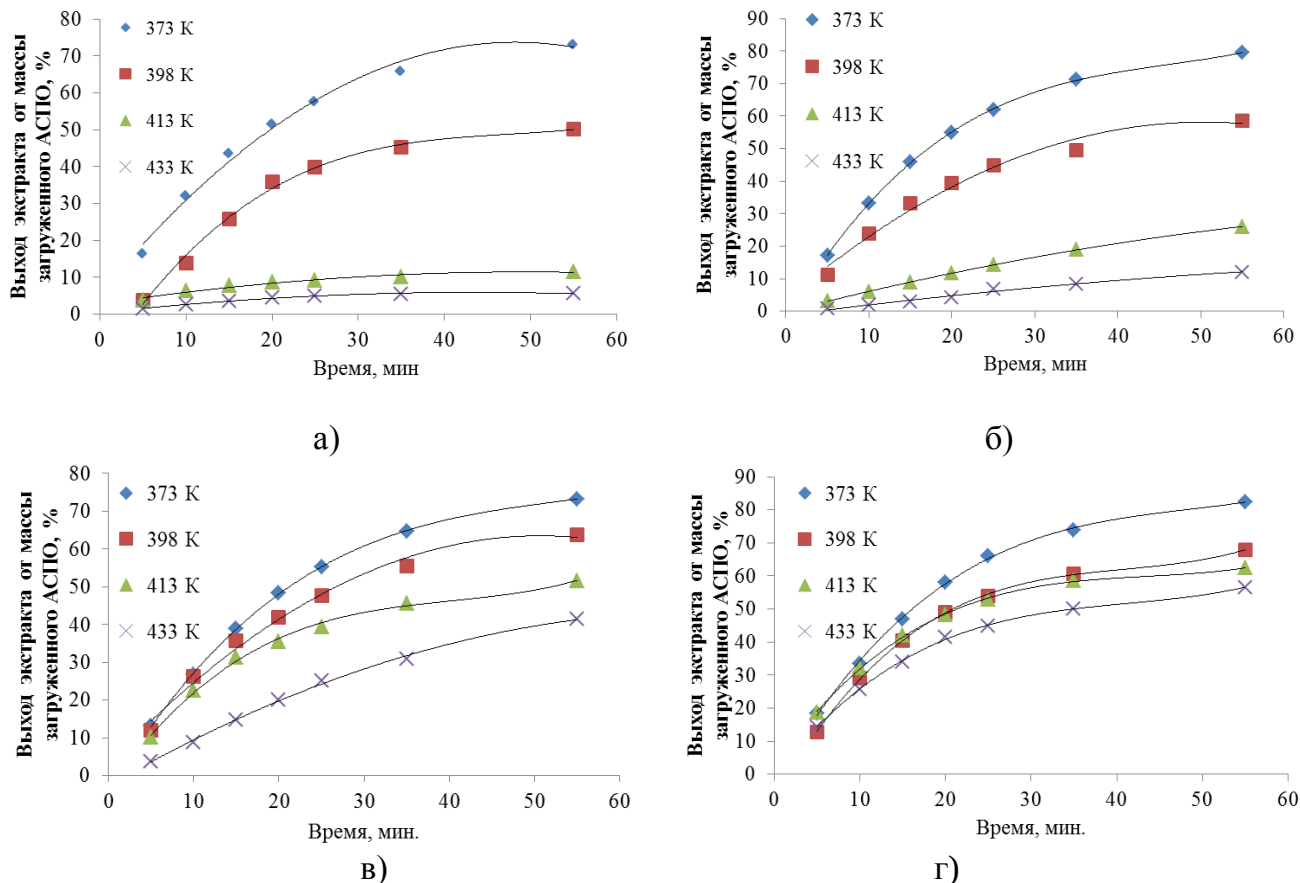


Рисунок 18 – Кинетика выхода углеводов из АСПО от массы пропущенного экстрагента в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от давления: а) $P = 5$ МПа; б) $P = 7$ МПа; в) $P = 10$ МПа; г) $P = 13$ МПа. Расход экстрагента – 10 гр в минуту.

Из результатов исследования кинетики процесса видно, что при массовом соотношении 1:1 экстрагента к обрабатываемому АСПО извлекается от 40 до 68 %, а при соотношении 1,9:1 извлекается, практически, вся масса углеводов.

Неопределенность экспериментальных данных по выходу углеводов из АСПО в процессе экстракционного извлечения изменяется в диапазоне 3,6-7,9%.

Измерения плотности образцов АСПО проводились при температурах от температуры застывания (329 К) до 404 К при давлении 101,2 кПа (табл.2).

Измерения вязкости тех же образцов АСПО проводились в зависимости от температуры в диапазоне температур от (333 до 386) К при атмосферном давлении (101,5 кПа) с использованием усовершенствованной методики падающего груза (МПГ) (табл. 3).

Таким образом, растворение АСПО отложений СК пропан/н-бутановой смесью показало свою эффективность, а в совокупности с конкурентными преимуществами использования данной смеси для очистки оборудования от АСПО, может явиться основой создания энерго-ресурсосберегающих технологий для нефтедобывающих производств.

Таблица 2 – Экспериментальные данные по плотности АСПО при атмосферном давлении в зависимости от температуры с использованием пикнометрического и МГВ

T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$	T, K	$\rho, \text{кг/м}^3$
Пикнометр		МГВ	
329,14	891,15	353,21	876,59
338,15	886,36	356,63	874,53
343,15	882,46	361,28	871,70
348,15	880,05	365,94	868,84
353,15	876,77	370,62	866,00
358,15	872,13	375,32	863,13
363,15	868,80	379,09	860,83
365,94	867,00	380,03	860,26
-	-	380,98	359,68
-	-	384,77	857,37
-	-	389,52	854,48
-	-	394,28	851,58
-	-	399,07	848,66
-	-	403,87	845,74

Таблица 3 - Измеренные вязкости (η) АСПО при атмосферном давлении (101,5 кПа) в зависимости от температуры (Т)

T, K	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$
Брукфильд		МППГ	
333,15	216,00	343,17	172,07
338,16	200,56	348,34	150,58
343,17	169,30	353,21	138,04
348,15	151,00	356,63	121,73
353,15	138,04	365,94	95,30
358,13	116,14	369,47	80,37
368,48	83,19	375,32	64,93
373,83	68,45	380,09	54,75
378,57	59,78	385,32	46,82

В четвертой главе представлены результаты исследования термодинамических основ и теплофизических свойств систем, участвующих в процессе смешения термодинамически несовместимых полимеров с использованием метода SEDS.

В качестве объектов исследований для получения полимерных смесей использованы полимеры, некоторые свойства которых представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Физические свойства изучаемых полимеров

№	Материал	Температура плавления $t_{\text{пл}}/\text{стеклования } t_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	Теплота плавления $Q_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$
1	СЭВА–11306-075	99,62	43,13
2	Поликарбонат PC-010U	150-153	-
3	Каучук СКН - 18	$t_{\text{ст}} -58$	-
4	ПЭТФ-2023/1	247,6	39,5
5	ЛПЭВД 5118-QM	130-132	70,3
6	ПЭНД 2НТ22-12	125-132	188,5
7	Каучук СКЭПТ 50	$t_{\text{ст}} -50$	-
8	ПП 01030	160-168	92,3
9	ПВХ ПШС-М	$t_{\text{ст}} 114-120$	-

Установление предпочтительных параметров состояния осуществления процесса диспергирования полимерных смесей по методу сверхкритического флюидного антирастворителя предполагает исследование термодинамических характеристик бинарных систем «полимер–CO₂» и «органический растворитель–CO₂».

Для системы сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) и поликарбоната (ПК) приведены результаты экспериментального исследования: характеристик фазовых равновесий для систем: «СЭВА - CO₂», «толуол/дихлорметан - CO₂» и растворимости выбранных полимеров в органических растворителях. Представлены результаты совместного диспергирования СЭВА и ПК, осуществленного в диапазоне давлений 8-25 МПа при температурах T=313 К и 333 К с использованием метода SEDS.

СЭВА-113 и поликарбонат не растворяются в сверхкритическом CO₂, что указывает на предпочтительность использования метода SEDS для целей их диспергирования.

Следующий этап термодинамического анализа в процессе реализации метода SEDS — это выбор органических растворителей, обеспечивающих полное растворение полимеров. Растворимость СЭВА-113 в хлороформе выше, чем в толуоле. Полученный результат объясняется значениями параметра растворимости: у хлороформа - 9,3, толуола - 8,97, а у СЭВА – 113 из-за наличия винилацететных групп условно можно принять 9,4, что явно ближе к параметру растворимости хлороформа. При этом необходимо отметить, что неполярные полиолефины полностью растворяются при температурах не менее 70° С.

В случае с поликарбонатом результаты также полностью согласуются со значениями параметров растворимости: поликарбонат имеет значение 10,7, а толуол и дихлорметан 8,97 и 9,95 соответственно, причем в дихлорметане поликарбонат растворяется почти полностью при меньшей температуре, а в толуоле не более 20%

Неопределённость результатов измерения растворимости полимеров в органических растворителях находится в диапазоне 0,13-0,31 %.

Так как для смешения по методу SEDS необходимо приготовить смесь полимеров в органическом растворителе, то в данной работе было проведено исследование фазового равновесия системы «CO₂ –толуол/ дихлорметан» (рис. 19) (соотношение органических растворителей 50 на 50 % масс.).

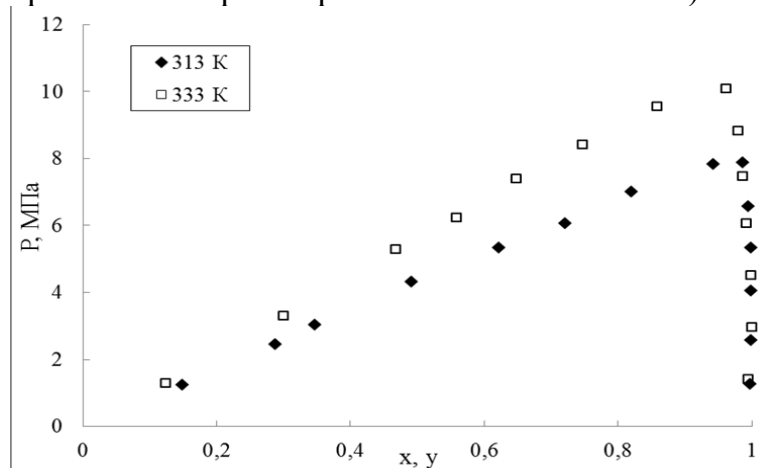


Рисунок 19 - Фазовая диаграмма системы «толуол/дихлорметан-CO₂»

Согласно этим результатам, термодинамическая система «толуол/дихлорметан-CO₂» демонстрирует фазовое поведение I-II типа; однофазное сверхкритическое флюидное состояние, отвечающее методике диспергирования, предполагаемого к осуществлению при T= 313 К, имеет место при значениях давления, превышающих 8,0 МПа.

На рисунке 20 представлены СЭМ изображения полимерных частиц смеси СЭВА-13(50%)/ПК(50%), полученных при различных давлениях.

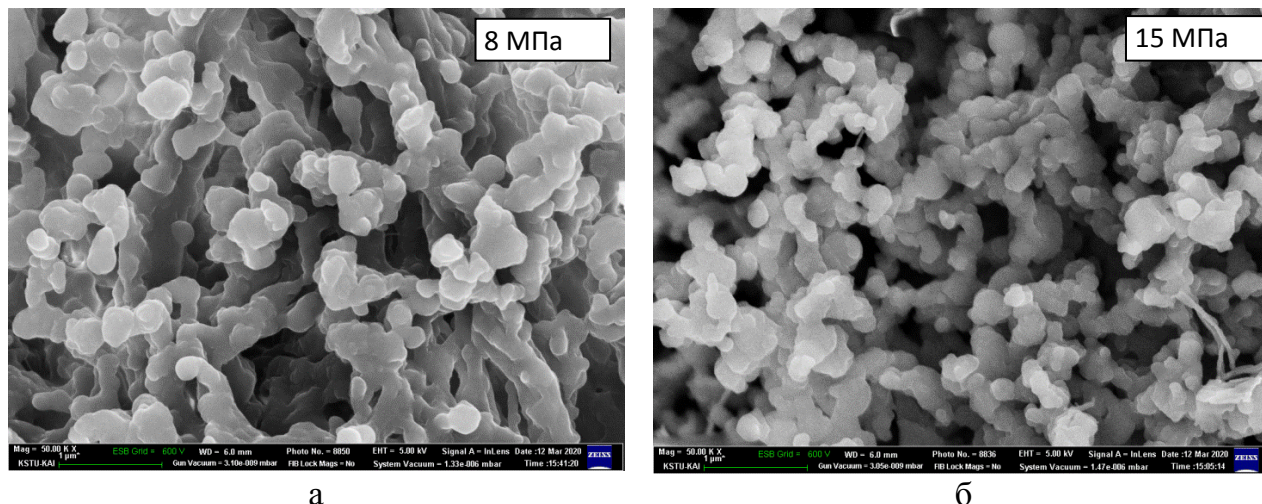


Рисунок 20 - СЭМ изображения полимерных частиц смеси СЭВА-13(50%)/ПК(50%): а - $T=313$ К, $P=8$ МПа; б - $T=313$ К, $P=15$ МПа;

Полученные частицы имеют сферическую форму диаметром от 160 до 250 нм, зависящим от параметров состояния осуществления процесса диспергирования.

Количественные характеристики исследованных диаграмм «плавление-кристаллизация-плавление» полимерных смесей СЭВА/ПК представлены в таблице 5.

В результате можно констатировать, что для всех полимерных смесей и индивидуальных полимеров, полученных соответственно смешением и диспергированием по методу SEDS в рамках настоящей работы, реализуется система с повышенной степенью структурной упорядоченности, выраженной возрастанием удельной теплоты плавления и соответственно степени кристалличности в сопоставлении с аддитивными значениями.

Несомненный интерес представляет и вопрос влияния параметров состояния осуществления процесса диспергирования по методу SEDS на величину удельной теплоты плавления смесей изучаемых полимеров. Соответствующие данные представлены на рисунке 21.

Таблица 5 - Итоговые данные по исследованию кривых плавления ДСК смесей СЭВА/ПК

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS	
	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$
ПК (100%), $t=40^\circ\text{C}$, $P=8$ МПа	$t_{ст} 156,72$	-	229,41 (один пик)	12,79
СЭВА-113 (100%) $t=40^\circ\text{C}$, $P=8$ МПа	99,62	43,13	94,77 (один пик)	35,34
СЭВА-113(75%) ПК (25%) $t=40^\circ\text{C}$, $P=8$ МПа	96 (один пик)	28,79	95,5 (один пик)	35,89
СЭВА-113 (50%) ПК (50%) $t=40^\circ\text{C}$, $P=8$ МПа	97 (один пик)	23,06	94,82 193,02 (два пика)	41,17
СЭВА-113(25%) ПК (75%) $t=40^\circ\text{C}$, $P=8$ МПа	95,79 (один пик)	8,09	93,28 185,75 (два пика)	21

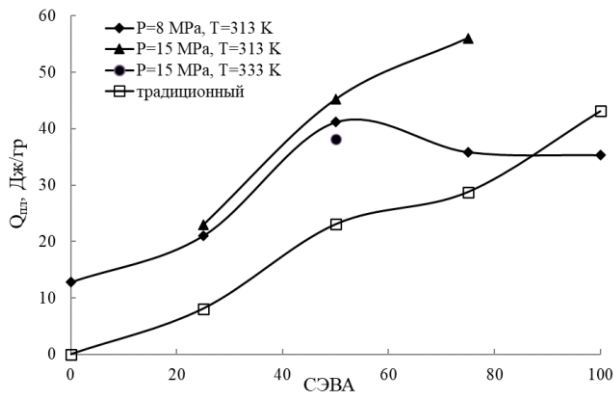


Рисунок 21 - Концентрационные зависимости теплоты плавления смесей СЭВА-113 – ПК

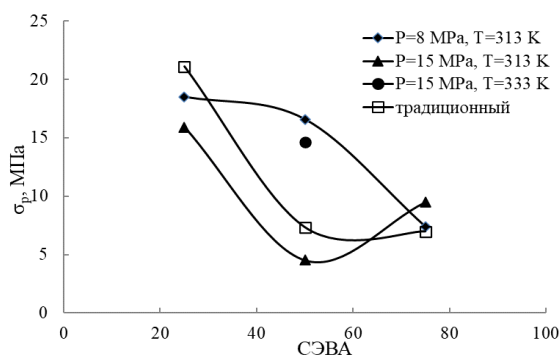


Рисунок 22 - Концентрационные зависимости условной прочности при разрыве смесей СЭВА-113 - поликарбонат

Анализ данных, представленных на рисунке 21 позволяет заключить, что во всех приведенных случаях диспергирования смесей полимеров в рамках метода SEDS удельная теплота плавления превышает теплоту плавления смесей, полученных смешением в расплаве в среднем в ~2 раза.

Результаты исследования деформационно-прочностных показателей материалов представлены на рисунках 22-23.

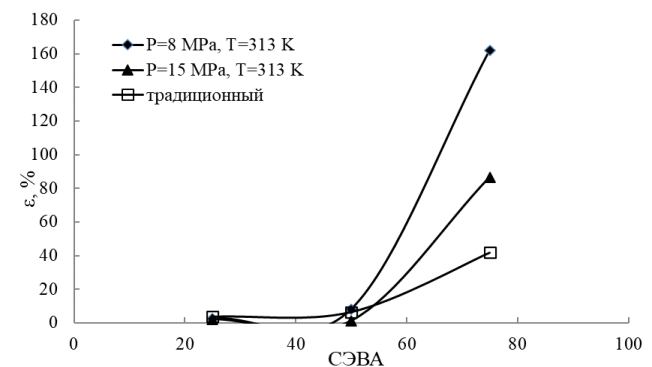


Рисунок 23 - Концентрационные зависимости относительного удлинения при разрыве смесей СЭВА-113 - поликарбонат

В каждом втором из исследованных случаев физико-механические показатели композиций, полученных смешением в рамках метода SEDS, превышают показатели смесей, полученных смешением в расплаве.

И для всех последующих смесей полимеров в работе проведен термодинамический анализ подобный выше представленной системе.

Следующая система, которая исследуется в данной работе, — смешение термодинамически несовместимых ПК и линейного полиэтилена высокого давления (ЛПЭВД) с использованием процесса диспергирования по методу сверхкритического флюидного антирастворителя, а именно по методу SEDS.

В качестве органических растворителей выбраны толуол и хлороформ. Хлороформ является хорошим растворителем по отношению к ПК, а толуол по отношению к ЛПЭВД. Исходя из этого было проведено исследование фазового равновесия системы «CO₂ – толуол/хлороформ» (соотношение органических растворителей 50 на 50 % масс.).

Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы «CO₂ – толуол/хлороформ» представлены на рисунке 24.

Согласно этим результатам, термодинамическая система «толуол/хлороформ – CO₂» демонстрирует фазовое поведение I-II типа; однофазное сверхкритическое флюидное состояние, отвечающее методике диспергирования, предполагаемого к осуществлению при T= 313 К, имеет место при значениях давления, превышающих 7,9 МПа.

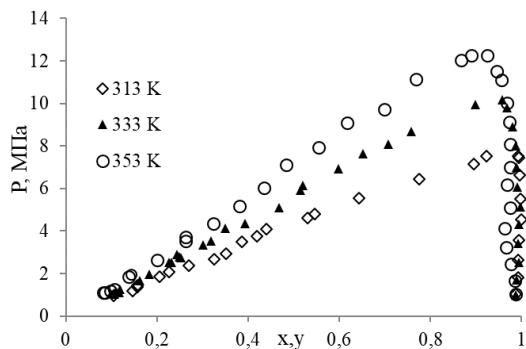


Рисунок 24 – Фазовая диаграмма для системы CO_2 – (толуол/хлороформ=1/1)

С учетом полученных фазовых диаграмм (рис. 24), были установлены предпочтительные режимные параметры осуществления процесса диспергирования для полимерных смесей ЛПЭВД /ПК.

На рисунке 25 представлены СЭМ изображения смеси ЛПЭВД (50%)/ПК (50%), полученных при различных давлениях. Полученные в ходе диспергирования частицы смеси ПЭ 5118 (50%)/ПК (50%) имеют сферическую форму диаметром от 300 до 700 нм, зависящим от параметров состояния

осуществления процесса диспергирования. Все полученные образцы смеси ЛПЭВД (50%)/ПК (50%) имеют очень узкое распределение частиц по размерам.

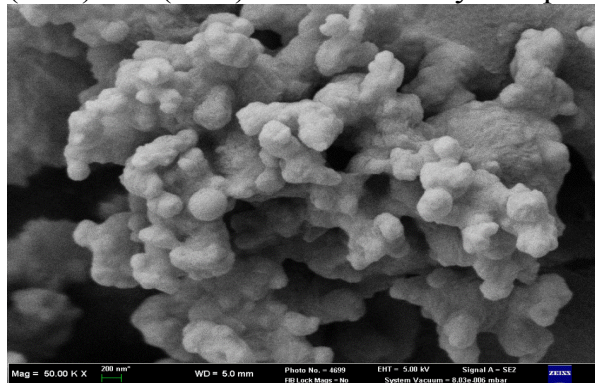


Рисунок 25 - СЭМ изображение и внешний вид смеси ЛПЭВД /ПК, полученной в результате диспергирования при $T=313$ К, $P=8$ МПа

Анализируя все данные по изучению смесей ЛПЭВД – ПК (табл. 6) можно сказать, что для всех смесей (кроме смеси ЛПЭВД 50% - ПК 50% при $t=40^\circ\text{C}$, $P=15$ МПа) и чистых полимеров, полученных по методу SEDS, удельная теплота плавления превышает значения смесей, полученных в расплаве.

В данной главе также представлены результаты исследования термодинамических основ процесса смешения поливинилхлорида (ПВХ) и полиэтилена высокого давления в процессе диспергирования по методу SEDS.

Таблица 6 – Итоговые данные по исследованию кривых плавления ДСК смесей ЛПЭВД – ПК ($t = 40^\circ\text{C}$ и $P = 8$ МПа)

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS	
	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$
ЛПЭВД (100%)	132,15	70,36	131,69	112,5
ПК (100%)	161,21	-	191, 5 217,94	8,92 2.05
ЛПЭВД (25%)/ПК (75%)	131,73	12,46	130,49	14,62
ЛПЭВД (50%)/ПК (50%)	130,43	26,76	133,58	52,83
ЛПЭВД (75%)ПК (25%)	134,29	58,91	131,34	77,62

Известно, что ЛПЭВД и ПВХ не растворяются в СК диоксида углерода, что обосновывает выбор метода SEDS.

В качестве растворителя при измерении растворимости полиэтилена и ПВХ использовали толуол, хлороформ и дихлорметан.

Образцы полимеров, полученные методом SEDS и смешением в расплаве, были проанализированы с помощью дифференциального сканирующего калориметра.

Таблица 7 – Итоговые данные по исследованию кривых плавления ДСК смесей ЛПЭВД – ПВХ ($t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 8\text{ МПа}$)

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS	
	$t_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	Суммарная $Q_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$	$t_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	Суммарная $Q_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$
ЛПЭВД (100%),	132,15	70,36	131,69	112,5
ПВХ (100%)	120,19	0,85	104,33	5,95
ЛПЭВД (25%)/ПВХ (75%)	127,98	9,26	48,9 130,34	3,25 49,57
ЛПЭВД (50%)/ПВХ (50%)	131,23	23,31	131,32	77,62
ЛПЭВД (75%)/ПВХ (25%)	128,48	33,49	128,47	108,52

Можно видеть, что для всех смесей и чистых полимеров, полученных по методу SEDS, удельная теплота плавления превышает значения смесей, полученных в расплаве в 1,5 – 5 раз.

В четвертой главе также представлены результаты исследования термодинамических основ процесса смешения СЭВА и бутадиен-нитрильного каучука (СКН).

Из экспериментальных данных по растворимости СЭВА-113 и СКН-18 в толуоле, хлороформе и дихлорметане было установлено, что толуол является хорошим растворителем для СЭВА-113, а дихлорметан для СКН-18.

Установлено, что в основном полимерная композиция состоит из мелкодисперсной сети субчастиц диаметром от 400 до 1200 нм связанных между собой вытянутыми волокнообразными образованиями.

Образцы полимеров, полученные методом SEDS и смешением в расплаве, проанализированы с помощью дифференциального сканирующего калориметра.

Таблица 8 – Влияние режима диспергирования по методу SEDS на теплоту плавления смеси СЭВА-113 и СКН-18

Состав смеси	$t, ^{\circ}\text{C}$	$P, \text{МПа}$	Теплота плавления, $Q_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$
СЭВА 113 (50%) СКН-18 (50%)	40	8	34,86
СЭВА 113 (50%) СКН -18 (50%)	40	15	32,65
СЭВА 113 (50%) СКН -18 (50%)	40	25	34,82
СЭВА 113 (50%) СКН -18 (50%)	60	15	11,52

В данной главе приведены результаты исследования термодинамических основ процесса смешения термодинамически несовместимых ПК и полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

Известно, что ПЭТФ и ПК не растворяются в СК диоксиде углерода, что обосновывает выбор метода SEDS.

В качестве растворителя при измерении растворимости полиэтилентерефталата использовали толуол, хлороформ и метилпирролидон. Растворимость ПЭТФ в выбранных растворителях в пределах температур до 373 К показал низкую

растворимость. Повышение температуры метилпирролидона до 393 К ведет к резкому повышению растворимости. Исходя из исследований по растворимости полимеров в органических растворителях, в работе выбраны хлороформ и метилпирролидон.

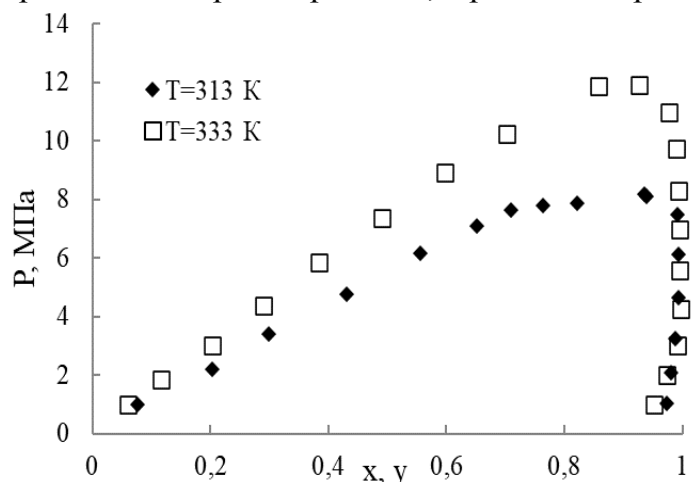


Рисунок 26 – Фазовая диаграмма для системы CO_2 – (N-метилпирролидон/хлороформ=1/1)

Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы « CO_2 – хлороформ / метилпирролидон» представлены на рисунке 26. Согласно этим результатам, термодинамическая система «хлороформ / метилпирролидон – CO_2 » демонстрирует фазовое поведение I-II типа; однофазное сверхкритическое флюидное состояние, отвечающее методике диспергирования, предполагаемого к осуществлению при $T=313\text{K}$, имеет место при значениях давления, превышающих 8,0 МПа.

В результате calorиметрических исследований смесей отходов полиэтилентерефталат/ поликарбонат можно сделать вывод о том, что для всех смесей и чистых полимеров, полученных по методу SEDS, удельная теплота плавления превышает значения смесей и индивидуальных полимеров, полученных в расплаве.

Для совместного диспергирования полимерной смеси выбран состав ПЭНД 75%/СКЭПТ 25%. Такой состав выбран не случайно, так смеси термопластов и эластомеров принято называть термоэластопласты (ТЭП) и наиболее часто применяемое соотношение между ними составляет 75% термопласта и 25% каучука.

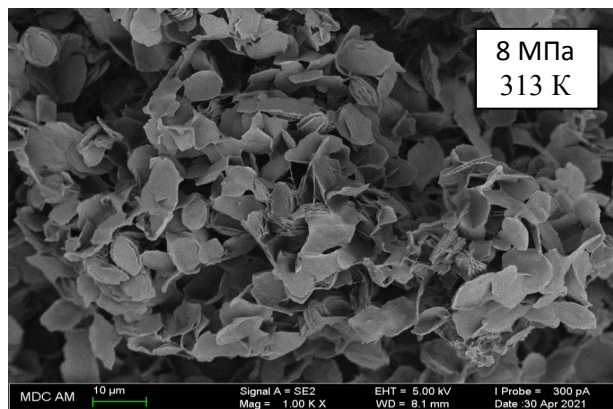
Проведены эксперименты по измерению растворимости каучука марки СКЭПТ 50 и полиэтилен марки ПЭНД 2НТ22-12 в органических растворителях с целью подбора оптимального органического растворителя.

В качестве растворителя для растворения полиэтилена использовали толуол, хлороформ и декалин. Исследования показали, что толуол и декалин полностью растворяют полиэтилен.

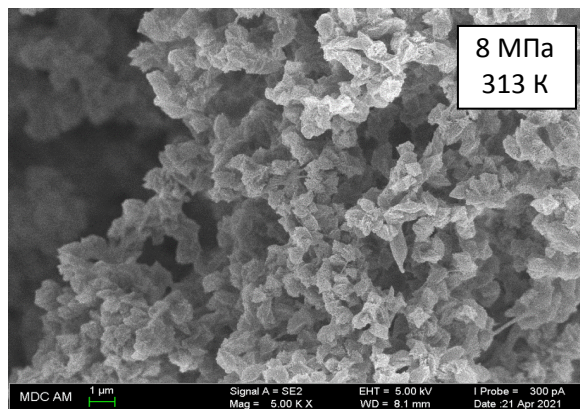
Таблица 9 - Итоговые данные по исследованию кривых плавления ДСК смесей ПЭТФ-ПК

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS ($T = 313\text{ K}$; $P = 9\text{ МПа}$)	
	$t_{\text{пл.}}$, °C	$Q_{\text{пл.}}$, Дж/г.	$t_{\text{пл.}}$, °C	$Q_{\text{пл.}}$, Дж/г
ПЭТФ (100 %)	247,6	39,5	247,8	52
ПК (100 %)	161,21	2	191,5 217,94	10,97
ПЭТФ (25 %)/ПК (75 %)	247,7	12,45	216,5 245,3	35,4
ПЭТФ (50 %)/ПК(50 %)	243,6	27,4	245,2	44
ПЭТФ (75 %)/ПК (25 %)	248,2	31,1	244	59,3

На рисунке 27 (а) представлены СЭМ изображения полимерных частиц смеси ПЭНД (75%)/СКЭПТ 50 (25%), полученные в рамках диспергирования, осуществленного при $T=313\text{ K}$ и $P=8\text{ МПа}$.



а)



б)

Рисунок 27 - СЭМ изображение и внешний вида смеси, полученных в результате диспергирования, осуществленного при $T=313$ К и $P=8$ МПа: а) ПЭНД (75%)/СКЭПТ 50(25%); б) ПП (75%)/СКЭПТ(25%)

В главе 4 представлены результаты исследования термодинамических основ процесса смешения полипропилена (ПП) и СКЭПТ (рис. 27 б) в процессе диспергирования по методу SEDS.

В настоящей работе в качестве органического растворителя выбран толуол (рис. 28), который является хорошим растворителем по отношению ПП и СКЭПТ.

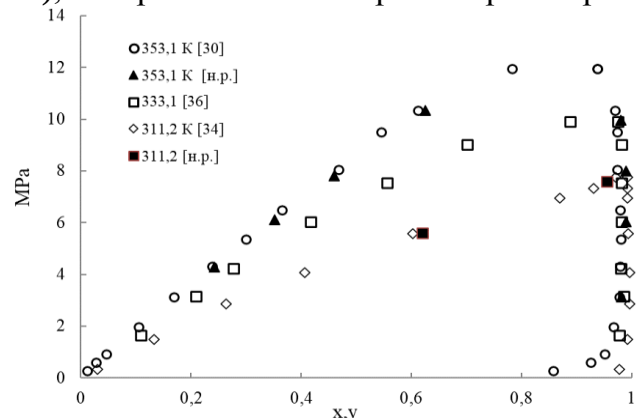


Рисунок 28 - Фазовая диаграмма системы «толуол - CO_2 »

Выбор обусловлен следующим подходом: согласно представлениям теории растворов полимеров, чем ближе значение параметра растворимости растворяемого вещества к параметру растворимости растворителя, тем выше взаимная растворимость. С учетом вышеприведенного результата, установлены предпочтительные режимные параметры осуществления процесса диспергирования полимерных смесей ПП/СКЭПТ.

Полученные результаты исследований диаграмм плавления-кристаллизации-плавления смесей ПП – СКЭПТ представлены в таблице 10.

Таблица 10- Итоговые данные по исследованию кривых плавления ДСК смесей ПП – СКЭПТ

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение в сверхкритическом диоксиде углерода	
	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$
ПП (100%), $t=40^\circ\text{C}$, $P=8$ МПа	164,41	95,4	164,79 (один пик)	99,08
СКЭПТ (100%) $t=40^\circ\text{C}$, $P=8$ МПа	77,42	1,88	129,02 (один пик)	0,49
ПП (25%)СКЭПТ(75%) $t=40^\circ\text{C}$, $P=8$ МПа	39,96 163,95 (два пика)	17,6	71,65 162,82 (два пика)	22,95
ПП (50%)СКЭПТ(50%) $t=40^\circ\text{C}$, $P=8$ МПа	163,48 (один пик)	24,74	162,68 (один пик)	50,95
ПП (75%)СКЭПТ(25%) $t=40^\circ\text{C}$, $P=8$ МПа	163,58 (один пик)	60,51	163,47 (один пик)	86,25

В результате можно констатировать, что для смесей с достаточным содержанием кристаллизующегося полимера (ПП), а также и для индивидуального ПП, полученных смешением в сверхкритическом диоксиде углерода по методу SEDS, реализуются условия, способствующие облегчению процесса кристаллизации, выражающегося в повышении удельной теплоты плавления и, следовательно, степени кристалличности.

Таким образом, для всех исследованных систем, установлено, что по сравнению с традиционными методами смешения полимеров было достигнуто повышение теплоты плавления смесей и значительное улучшение механических свойств некоторых составов. Вследствие чего можно констатировать, что смешение в рамках метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и соответственно к совершенствованию структуры полимерной матрицы.

Морфология, кристалличность и механические характеристики полученных смесей полностью определяются термодинамическими параметрами. Варьируя этими параметрами, можно изменять свойства смесей полимеров.

Если термодинамические параметры определяют реализуемость и оптимальные параметры осуществления процесса диспергирования полимеров по методу SEDS, то теплофизические свойства необходимы для моделирования и масштабирования рассматриваемых процессов. С этой целью в работе проведены исследования теплофизических свойств систем, участвующих во всех выше рассмотренных процессах смешения полимеров.

В работе установлены аномалии поведения теплофизических свойств систем вблизи критической точки СКФ смеси (рис.29-36).

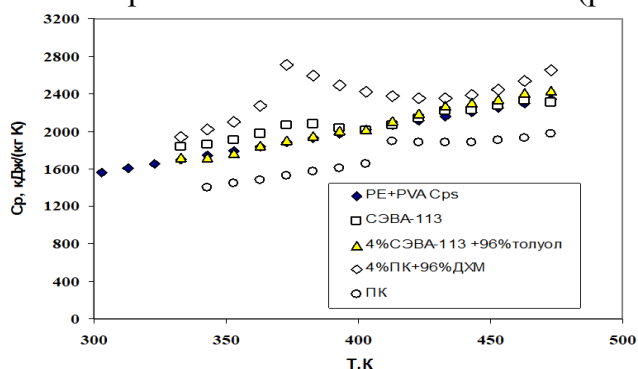


Рисунок 29 – Изобарная теплоемкость полимеров: $\blacklozenge$ -СЭВА-113 наст. раб.; $\blacklozenge$ - лит. д. (4ed., Elsevier, 2009); $\blacktriangle$ - 4% раствор СЭВА-113 в толуоле; $\circ$ -ПК; $\diamond$ -4% раствор ПК в дихлорметане

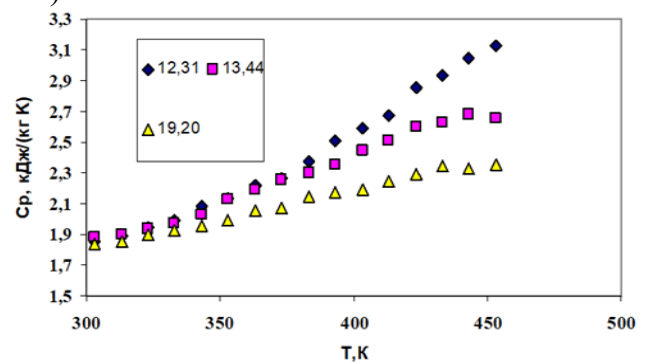


Рисунок 30 – Изобарная теплоемкость смеси СКCO₂-толуол-СЭВА-113: $\bullet$ – P=12,31МПа; $\blacksquare$ – P=13,44МПа; $\blacktriangle$ P=19,2МПа

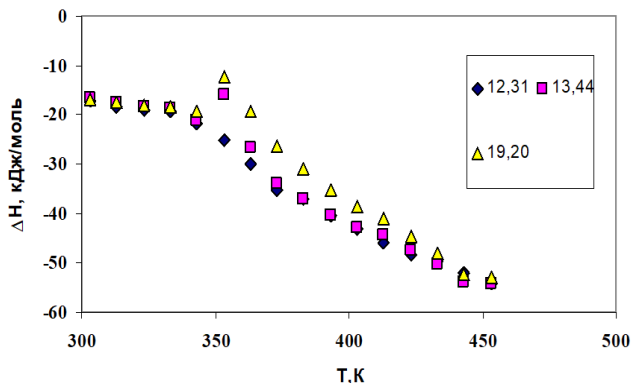


Рисунок 31 – Энтальпия избыточная смеси СК CO₂-толуол-СЭВА-113: $\bullet$ – P=12,31МПа; $\blacksquare$ – P=13,44МПа; $\blacktriangle$ P=19,2МПа

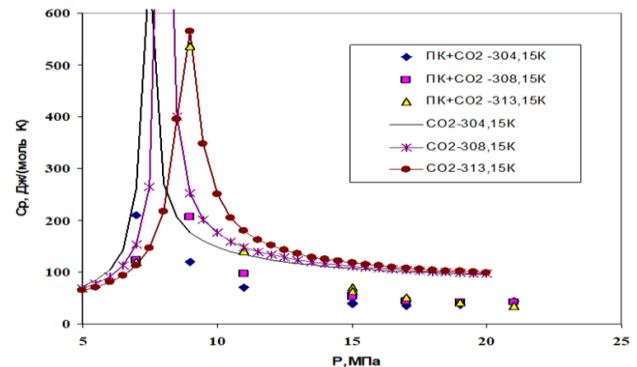


Рисунок 32- Изобарная теплоемкость смеси СК CO₂-поликарбонат: $\bullet$ – T=304,15K; $\blacksquare$ – T=308,15K; $\blacktriangle$ T=313,15K. $\square$ CO₂ T=304,15K; $\circ$ CO₂ T=308,15K; $\bullet$ CO₂ T=313,15K

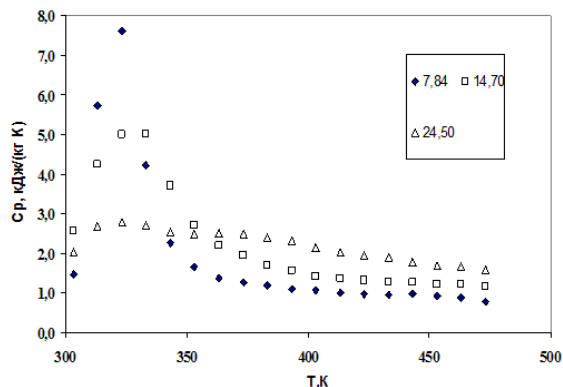


Рисунок 33 – Изобарная теплоемкость смеси СК CO_2 + (ПК и ПЭ 5118 QM в растворе толуол / хлороформ) в зависимости от давления и температуры: $\blacklozenge$ – $P=7,84,8\text{ МПа}$; $\square$ - $P=14,7\text{ МПа}$; $\triangle$ $P=24,5\text{ МПа}$

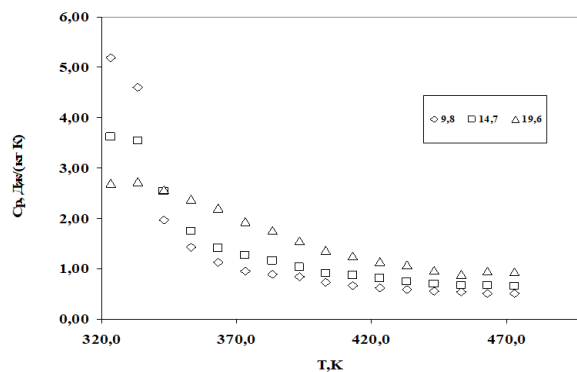


Рисунок 34 - Изобарная теплоемкость смеси СК CO_2 -раствор полимеров (75%ПП 01030-25%СКЭПТ 50) в 4% в толуоле в зависимости от давления и температуры: $\diamond$ – $P=9,8\text{ МПа}$; $\square$ - $P=14,7\text{ МПа}$; $\triangle$ $P=19,6\text{ МПа}$

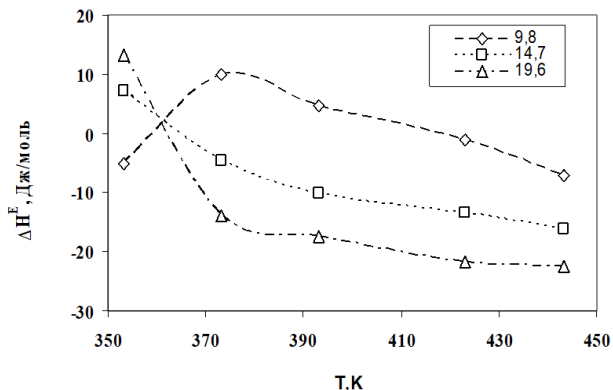


Рисунок 35 – Молярная энтальпия избыточная смеси - раствор полимеров (75%ПП 01030+25%СКЭПТ 50) в 4% в толуоле в зависимости от давления и температуры: $\diamond$ – $P=9,8\text{ МПа}$; $\square$ - $P=14,7\text{ МПа}$; $\triangle$ $P=19,6\text{ МПа}$ $\blacklozenge$ – $P=9,8\text{ МПа}$; $\blacksquare$ - $P=14,7\text{ МПа}$; $\blacksquare$ $P=19,6\text{ МПа}$

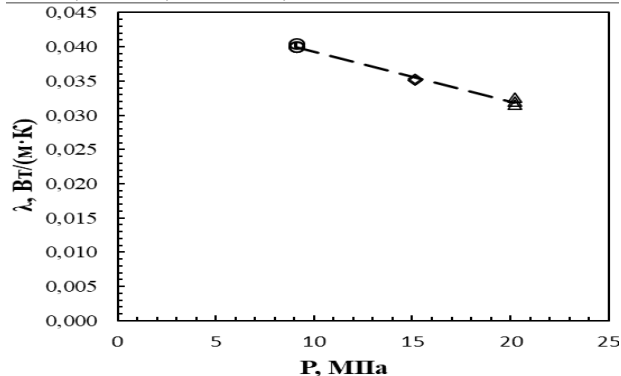


Рисунок 36 - Коэффициенты теплопроводности образцов полимерных композитов в зависимости от давления, при котором образец был получен: $\circ$ – 9 МПа; $\diamond$ - 15 МПа; $\triangle$ - 20 МПа; пунктирная линия образована прямой интерполяции

В ходе работы проведено изучение зависимостей изобарной теплоемкости (C_p) и энтальпии растворов высокомолекулярных полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода от термодинамических параметров (T и P). На зависимостях $C_p(T)$ (рис. 33) четко выделяются две ветви - восходящая (газовая фаза) и нисходящая (жидкая фаза), разделенные областью фазового перехода. При давлениях (7-9) МПа отмечается постепенное исчезновение максимума теплоемкости в высокотемпературной области, что связано с изменением характера межмолекулярных взаимодействий в системе.

Исследование изобарной теплоемкости сложной системы, состоящей из смеси полимеров в органическом растворителе с добавлением СК- CO_2 , проводилось в диапазоне температур (до 473,15 K) и давлений до 25,00 МПа (рис. 33 и 34). Анализ температурных зависимостей теплоемкости (рис. 33) выявил характерные особенности, свойственные поведению сверхкритического CO_2 , включая четкое разделение на газовую и жидкостную ветви, а также наличие выраженного максимума в критической области. Особенно наглядно эти закономерности прослеживаются на рисунке 33, где можно наблюдать фазовый переход между агрегатными состояниями и критическую точку системы.

Наблюдаются экстремумы и изломы на температурных зависимостях энтальпии (рис. 31 и 35), указывающие на фазовые переходы.

Рисунок 36 содержит результаты измерения коэффициентов теплопроводности образцов композитов, полученных из 6% (масс) раствора смеси полимеров ЛПВД и ПК

равных массовых долей в толуоле при температуре 313 К, в зависимости от давления, при котором образец был получен. Результаты измерения получены при температуре 300 К при атмосферном давлении.

Как видно из рисунка 36, теплопроводность образцов снижается с ростом давления, при котором образец был получен.

В главе 4 представлена результаты математического моделирования процесса зародышеобразования полимерных частиц в рамках метода SEDS на примере СЭВА-113 в качестве растворенного вещества и толуола в качестве растворителя. Для проведения моделирования была создана программа на языке программирования Python.

Процесс кристаллизации полимера начинается с диспергирования смеси «полимер-органический растворитель» в среду СК CO₂. Жидкий раствор распыляют через капилляр или сопло, что приводит к образованию струи или распыления в зависимости от условий эксперимента.

Движение капли и одновременный массоперенос между растворителем и антирастворителем можно рассматривать после того, как произойдет срыв струи.

Капля движется вниз в среде СК CO₂. Таким образом, мы применили баланс импульсов, заданный уравнением 37) с учетом гравитации, выталкивающей силы и силы сопротивления капли, движущейся вниз в среде СК CO₂.

$$m \frac{dv}{dt} = \left(\frac{\pi d^3}{6} \right) (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}) g - 3\pi \mu_{\text{г}} dv \quad (37)$$

где m – масса капли в момент времени, t ; v – скорость капли в момент времени, τ , с; $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ – плотности жидкой и газовой фаз соответственно, кг/м³; d – диаметр капли, м; $\mu_{\text{г}}$ – вязкость газа.

Путь капли разбивается на небольшой интервал времени. Начальная скорость капли считается равной скорости раствора на выходе из сопла и, следовательно, зависит от расхода раствора и диаметра сопла. Чтобы получить скорость капли, баланс импульса, определенный уравнением (37), преобразуется к следующему виду:

$$\frac{dv}{d\tau} = \left(\frac{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}} \right) g - \frac{18\mu_{\text{г}}v}{\rho_{\text{ж}}d^2} \quad (38)$$

Уравнение связано с уравнениями переноса массы, поскольку перенос массы и движение капель происходят одновременно. Уравнение состояния Пенга-Робинсона используется для расчета плотности капли на каждом интервале ее пути.

Разница концентраций в жидкостно-сверхкритической фазе является движущей силой двустороннего массообмена между каплями жидкости и СК CO₂.

Равновесное значение мольной доли компонентов на границе определяется из результатов экспериментальных исследований фазового равновесия «жидкость-пар».

Скорость массопереноса СК CO₂ в каплю раствора приведена в уравнении (39) рассчитывается на основе концентраций жидкой фазы на границе раздела и в объеме капли.

$$j_1 = k_{\text{ж}}(C_{\text{ж},1}^i - C_{\text{ж},1}) = k_{\text{ж}}(\rho_{\text{ж}}^i x_1^i - \rho_{\text{ж}} x_1) \quad (39)$$

Скорость массопереноса растворителя с использованием концентраций жидкой фазы приведена в уравнении (40).

$$j_2 = k_{\text{г}}(C_{\text{г},2}^i - C_{\text{г},2}) = k_{\text{г}}(\rho_{\text{г}}^i y_2^i - \rho_{\text{г}} y_2) \quad (40)$$

Уравнения (38) - (40) показывают изменение количества молей диоксида углерода и толуола, которое происходит в каждый временной интервал во время движения капли. Количество молей CO₂, попадающего в каплю, и количество молей растворителя, испаряющегося из капли, рассчитываются во временном интервале Δt (10⁻³ с). Общее количество молей, присутствующих внутри капли в любой момент времени τ , определяется уравнением (41) рассчитывается с использованием массового

потока CO_2 J_1 в каплю и массового потока растворителя J_2 из капли и начального количества молей N_i в капле.

$$N_{tot} = N_i + \pi d^2 (J_1 - J_2) \Delta \tau \quad (41)$$

Диаметр капли в полете в любой момент времени рассчитывается из молярной плотности и общего числа молей в капле в этот момент, определяемого уравнением:

$$\frac{\pi d^3}{6} \rho_L = m_1 + m_2 + m_3 \quad (42)$$

$$\frac{\pi d^3}{6} \rho_L = m_1 + m_2 = N_1 M_1 + N_2 M_2 = m_t \quad (43)$$

$$d = \left(\frac{6m_t}{\pi \rho_L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (44)$$

Перенасыщение является предпосылкой процесса кристаллизации и может быть выражено уравнением (45) как отношение фактической молярной доли растворенного вещества x_3 к его равновесной молярной доле в растворе x_3^* при заданных условиях температуры и давления в заданный интервал времени.

$$x_3^*(T, P) = \frac{(1-x_1)v_2(T, P, x_1)/v(P, x_1)}{(1-x_{10})v_2(T, P, x_{10})/v(P_0, x_{10})} (x_{30}^*(T, P_0)) \quad (45)$$

$$x_3^* = x_{30}^* (1 - x_1^a) \quad (46)$$

$$S = \left(\frac{x_3}{x_3^*} \right) \quad (47)$$

Выражение степенного закона, данное уравнением (48), используется в этой работе для расчета скоростей нуклеации. Скорость зародышеобразования B , (количество ядер/ $\text{м}^3 \cdot \text{с}$) прогнозируется с использованием эмпирических констант K_b и b .

$$B = K_b (C - C^*)^b \quad (48)$$

Объём растворенного вещества начинает расти на существующих ядрах, как только ядра образуются в капле. Средняя скорость роста определяется как увеличение размера частицы по отношению ко времени. Как только в пересыщенном растворе образуются стабильные зародыши, т. е. частицы крупнее критического размера, они начинают расти в кристаллы видимого размера. Кинетика роста из раствора часто представлена общей корреляцией, приведенной в уравнении (49).

$$G = \frac{dL}{d\tau} = k_r (S - 1)^g \quad (49)$$

На рисунках 37 и 38 представлены результаты расчета некоторых характеристик процесса диспергирования полимера.

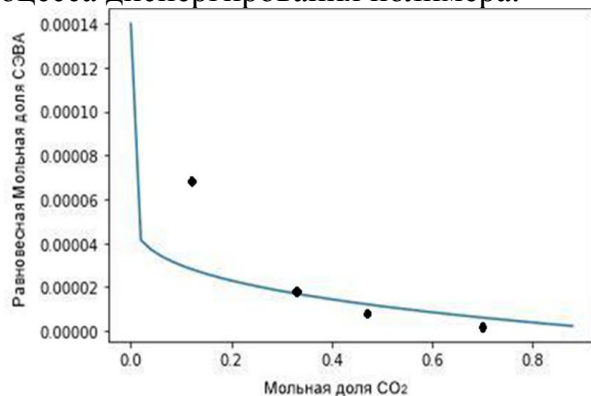


Рисунок 37 - Растворимость СЭВА в зависимости от молярной доли диоксида углерода:

●- эксперимент, — модель

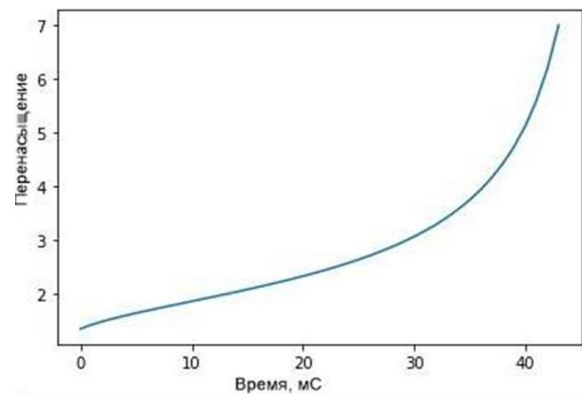


Рисунок 38 – Перенасыщение как функция времени

Таким образом, в настоящей работе было изучено два процесса, это СКФ экстракция углеводородов на примере утилизации АСПО и СКФ диспергирование в целях смешения термодинамически несовместимых полимерных смесей. Установлено, что эти процессы можно реализовать и управлять ими, зная фазовые равновесия систем, участвующих в этих процессах. И в обоих этих процессах при помощи грамотного подбора потенциального экстрагента можно повысить эффективность процесса, снизить ее критические параметры и улучшить продуктивность системы. И именно знания фазовых равновесий определяют реализуемость этих процессов и эффективность их проведения.

Обобщенная схема по подбору оптимального потенциального экстрагента в процессе СКФ экстракции и растворителя в процессе СКФ диспергирования представлена на рисунке 39.

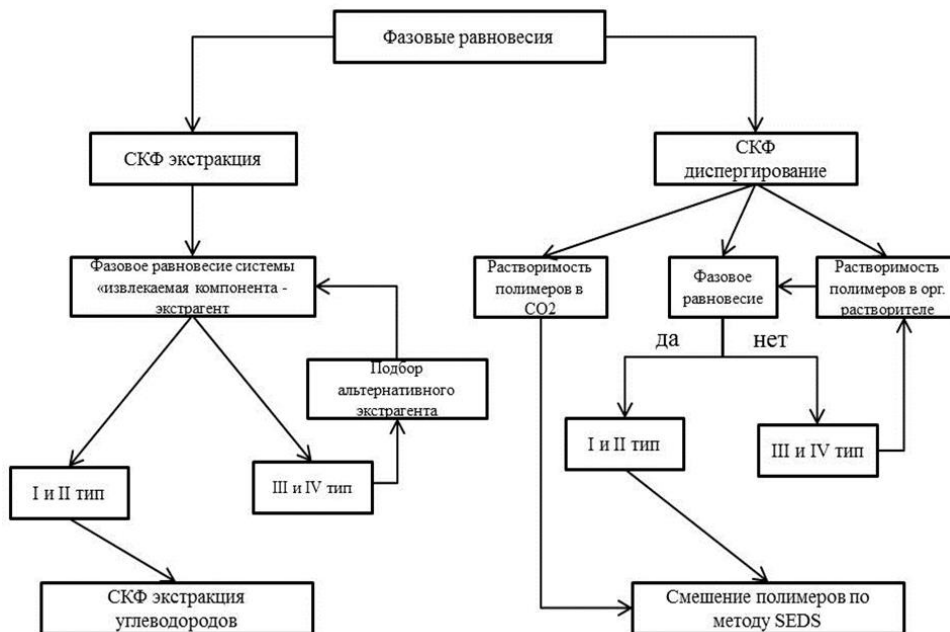


Рисунок 39 - Выбор оптимального потенциального экстрагента в процессе СКФ экстракции и растворителя в процессе СКФ диспергирования

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики физико-химических исследований свойств бинарных и тройных систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования полимерных материалов и СКФ экстракции углеводородов из АСПО, в том числе равновесий «пар-жидкость», критических точек смесей, аномалий в поведении термодинамических и теплофизических свойств в околкритической области. Разработана база оригинальных (патенты на изобретения РФ №2703613, № 2751301, № 2830045, № 2841507) экспериментальных установок, реализующих эти методы и обеспечивающих высокую точность данных.

2. Получены экспериментальные данные по фазовому равновесию в бинарных и тройных системах, одним из компонентов которых является СКФ среда (CO_2 , пропан и пропан-бутан) в широком интервале температур и давлений применительно к задачам СКФ экстракции и СКФ диспергирования. Установлено, что фазовые диаграммы систем «н-тетрадекан- CO_2 », «н-тетрадекан-пропан/н-бутан», «октадекан - пропан/н-бутан», «тетракозан – пропан/н-бутан», «гексадекан – пропан», «гексадекан - пропан/н-бутан», «н-трикозан – пропан/н-бутан», «бифенил – пропан/н-бутан», «этилбензол – CO_2 », «этилбензол – пропан», «бензиламин – пропан», «о-толуидин – пропан», «пиридин – CO_2 », « CO_2 -толуол/дихлорметан», CO_2 – (N-метилпирролидон/хлороформ=1/1), « CO_2 – толуол/хлороформ» принадлежат к фазовому

поведению I типа (по классификации Скотта и Коненбурга). Установлены критические параметры (давление, температура и состав). Характеристики фазового равновесия «жидкость – пар» для данных систем представлены бинодалями, формирующими некую непрерывную критическую кривую. Бинарные системы «н-трикозан – CO_2 », «фенол – пропан», «анилин – CO_2 », «анилин – пропан», «о-толуидин – CO_2 » относятся к 3 типу фазового поведения. Фазовая диаграмма этих систем характеризуется наличием разрыва критической линии раствора вблизи легколетучего компонента и минимума на кривой. На основе этих исследований разработана база данных (Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2025621810 от 22.04.2025)

3. Результаты экспериментальных исследований по фазовому равновесию в бинарных и тройных системах описаны и обобщены уравнениями состояния PC-SAFT, CP-PC-SAFT и Пенга-Робинсона. Каждая модель тестировалась как в полностью прогнозном режиме ($k_{12} = 0$), так и с использованием регулируемого параметра бинарного взаимодействия ($k_{12} \neq 0$). Обе модели SAFT (PC-SAFT и CP-PC-SAFT) достаточно хорошо описывают равновесие «пар-жидкость» в рассмотренных бинарных системах, содержащих CO_2 и C_3H_8 , в полностью прогнозном режиме $k_{12} = 0$. Установлено, что модель PC-SAFT лучше предсказывает равновесие «жидкость-пар» в низкотемпературном диапазоне, в то время как модель CP-PC-SAFT более точна вблизи критической точки. CP-PC-SAFT применялась в упрощенной трехпараметрической форме, пренебрегая эффектами самоассоциации и полярности. Однако результаты показали, что, несмотря на более слабую теоретическую основу, CP-PC-SAFT превосходит другие модели в прогнозировании ключевых термодинамических свойств (плотность, скорость звука, теплоемкость и др.) как для растворителей, так и для растворенных веществ. Лучшие результаты с использованием УС SAFT и Пенга-Робинсона были получены с использованием регулируемого параметра бинарного взаимодействия.

4. Получены новые экспериментальные и расчетные данные по теплофизическим свойствам бинарных и тройных систем, участвующих в процессах СКФ диспергирования и СКФ экстракции. Установлены критические аномалии вблизи критической точки СКФ растворителя для рассмотренных систем. Выявлены следующие закономерности: в системах с участием сверхкритического CO_2 и полимеров наблюдаются характерные ветви теплоёмкости: восходящая (газовая фаза) и нисходящая (жидкая фаза), разделённые областью фазового перехода; при давлениях (7-9)МПа происходит постепенное исчезновение максимума теплоемкости в высокотемпературной области; максимумы характерны и для тройных систем «СК CO_2 -полимер-органический растворитель», но с увеличением давления (более 19 МПа) происходит постепенное сглаживание и последующее исчезновение этой аномалии, что свидетельствует об изменении характера межмолекулярных взаимодействий в системе. На основе параметра Кричевского рассчитаны термодинамические свойства систем « CO_2 – н-тетрадекан», « CO_2 – н-трикозан», «пропан – фенол», «пропан – этилбензол», «пропан – о-толуидин», а именно парциальную молярную изобарную теплоемкость, молярный объем, энтальпию, критическую плотность и размер кластера. Для всех изученных смесей параметр Кричевского оказался отрицательным, что означает, что парциальные молярные свойства смесей расходятся отрицательно в критических точках растворителей (CO_2 и C_3H_8), в то время как структурные параметры (например, размер кластера) расходятся положительно.

5. СКФ экстракционный процесс по выделению углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений осуществлен с использованием н-гексана, СК CO_2 и пропан/бутановой смеси в жидком и СКФ состоянии при одинаковых значениях приведенных параметров ($\pi = P/P_{\text{кр}} = 2,3$; $\tau = T/T_{\text{кр}} = 1,12$) согласно закону

соответственных состояний. Установлено, что эффективность СКФ экстракционного процесса с пропан/бутановым экстрагентом превосходит возможности: жидкостного экстракционного процесса с н-гексаном в 3 раза, жидкостной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом ($P = 4$ МПа и $T = 373$ К) в 2 раза и СК- CO_2 экстракционного процесса в 9 раз. Данный эффект объясняется принадлежностью системы «пропан/бутановая смесь — компонент АСПО» к первому типу фазового равновесия. Такое фазовое поведение обусловлено высокой взаимной растворимостью компонентов, что обеспечивает повышенные экстракционные свойства пропан/бутановой смеси в СКФ состоянии. Получены новые экспериментальные данные по экстракции углеводородов из АСПО в интервале температур (398-433) К и в диапазоне давлений (5-13) МПа. Определены оптимальные термодинамические параметры процесса СКФ экстракции углеводородов из АСПО.

6. Определены кинетические характеристики, а именно скорость процесса выделения углеводородов из АСПО с использованием СК пропан/бутанового экстракционного процесса. Установлено, что при массовом соотношении 1:1 экстрагента к обрабатываемому АСПО извлекается от 40 до 68 %, а при соотношении 1,9:1 – практически, вся масса углеводородов.

7. Реализован оригинальный способ смешения полимерных смесей по методу антирастворителя в модификации SEDS (патент на изобретение РФ № 2789615). Установлено, что для всех исследованных систем, возможности предложенного метода по сравнению с традиционными методами смешения полимеров обеспечивают повышение теплоты плавления смесей и значительное улучшение механических свойств некоторых составов. Вследствие чего можно констатировать, что смешение в рамках метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и соответственно к совершенствованию структуры полимерной матрицы. Это явление обусловлено спецификой кристаллизационных процессов в рамках методики SEDS. Во-первых, происходит впрыск раствора полимера в среду сверхкритического диоксида углерода, при этом, полимер (смесь полимеров) мгновенно осаждается. Поэтому, на стадии зародышеобразования происходит мгновенное образование огромного числа зародышей, выполняющих функции центров кристаллизации, при этом, их концентрация не зависит от времени. Во-вторых, рост кристаллов идет в среде сверхкритического диоксида углерода, обладающего свойствами, промежуточными между жидкостью и газом. Как следствие, каждый центр кристаллизации приводит к образованию отдельного кристаллита с достаточно большими размерами, так как в этом случае в отличие от кристаллизации из расплава исключается стерический фактор.

8. Осуществлено моделирование процесса диспергирования полимеров по методу SEDS. Результаты моделирования показали хорошую сходимость с экспериментальными данными.

9. Предложена обобщенная схема по подбору оптимального потенциального экстрагента в процессе СКФ экстракции и растворителя в процессе СКФ диспергирования. Установлено, что эти процессы можно реализовать и управлять ими, зная фазовые равновесия систем, участвующих в этих процессах. В обоих данных процессах при помощи грамотного подбора потенциального экстрагента можно повысить эффективность процесса, снизить ее критические параметры и улучшить продуктивность системы.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы:

- созданная база данных по фазовому равновесию в бинарных и тройных системах с участием сверхкритического флюида планируется использовать для

разработки и совершенствования методов машинного обучения, направленных на предсказание критически недостающих данных о свойствах этих систем;

- результаты совместной перекристаллизации термодинамически несовместимых полимеров открывают перспективы для разработки новых композитных материалов, которые могут быть применены в создании улучшенных полимерных конструкционных и теплоизоляционных систем;

- результаты реализации экстракционного процесса с использованием сверхкритических флюидов, а также кинетические параметры извлечения углеводов из АСПО создадут основу для разработки усовершенствованной технологии очистки скважин от АСПО.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

изложено в следующих работах:

1. **Khabriev, I.Sh.** Experimental study of phase-equilibrium properties of binary mixtures of supercritical solvents with the main component of asphaltene – resin paraffin deposits for the preventing and removing inside oil wells / **I.Sh. Khabriev**, V.F. Khairutdinov, T.R. Akhmetzyanov, I.R. Gabitov, F.N. Shamsetdinov, I.M. Abdulagatov // Journal of Supercritical Fluids. – 2025. – Vol. 225. – Art.Num. 106707 (Q1).
2. Gabitov, I.R. Thermal Conductivity of Composite Materials Based on Microspheres and Fiberglass Binded by Styrene-Acrylic Emulsion / I.R. Gabitov, L.Yu. Yarullin, **I.S. Khabriev**, F.R. Gabitov, A.I. Khasanov, V.F. Khairutdinov, I.M. Abdulagatov // International Journal of Thermophysics. – 2025. – Vol. 46, Is. 1. Art.Num. 15 (Q3).
3. **Khabriev, I.Sh.** Partial molar and microstructural properties of binary propane + o-toluidine system near the critical point of pure solvent based on the VLE measurements and modeling with CP-PC-SAFT and mg-SAFT equation of states / **I.Sh. Khabriev**, V.F. Khairutdinov, T.R. Akhmetzyanov, G.I. Radifovich, I. Polishuk, I. Abdulagatov // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2025. – Vol. 201. – Art.Num.107395 (Q2).
4. Khairutdinov, V.F. Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Isothermal VLE Properties of the Binary CO₂ + Pyridine Mixture at High Temperatures and High Pressures / V. Khairutdinov, **I. Khabriev**, L. Yarullin, I.R. Gabitov, A. Hernández, I.M. Abdulagatov // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2025. – Vol. 70, Is. 7. – P. 2831-2847 (Q2).
5. **Khabriev, I.Sh.** Experimental and modeling study of isothermal VLE properties of the supercritical C₃H₈ + benzylamine mixture / **I.Sh. Khabriev**, V.F. Khairutdinov, T.R. Akhmetzyanov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2024. – Vol. 163. – Art.Num. 105624 (Q1).
6. Khairutdinov, V.F. Isothermal VLE (PT_{xy}) measurements and modeling of the high-pressure and high-temperature phase behavior of SC CO₂ + aniline mixture using the PC-SAFT and PR equations of state / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, T.R. Akhmetzyanov, L.Y. Yarullin, A. Hernandez, I.M. Abdulagatov // Journal of Supercritical Fluids. – 2024. – Vol. 207. – Art.Num. 106189 (Q1).
7. Khairutdinov, V.F. Solubility of o-toluidine in supercritical carbon dioxide at high-temperatures and high-pressures / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, T.R. Akhmetzyanov, I.R. Gabitov, A. Hernández, I. Abdulagatov // Fluid Phase Equilibria. – 2024. – Vol. 582. – Art.Num.114088 (Q1).
8. Khairutdinov, V.F. Effects of the Blend Ratio and Operating Conditions (T and P) on the Thermal and Mechanical Properties of Polymer (EVA-113 / Nitrile-Butadiene Rubber) Blends Prepared by Supercritical CO₂ / V. Khairutdinov, **I. Khabriev**, R. Khuzakhanov, R. Garipov, L. Yarullin, I. Abdulagatov // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2024. – Vol. 69, Is. 11. – P. 3872-3885 (Q2).
9. **Khabriev, I.Sh.** Obtaining Nanocomposition Materials Based on Thermodynamically Incompatible Polymers Using Supercritical Fluid Technologies / **I.Sh. Khabriev**, V.F. Khairutdinov, L.Yu. Yarullin, F.M. Gumerov, L.Yu. Sabirova // Doklady Physics. – 2024. – Vol. 69, No. 1-3. – P. 12-15 (Q3);

10. Khairutdinov V.F. Solubility of Polymers in Organic Solvents / V.F. Khairutdinov, **I.Sh. Khabriev**, R.M. Khuzakhanov, F.M. Gumerov, L.Yu. Sabirova, S.V. Mazanov // Doklady Physics. – 2024. – Vol. 69, No. 1-3. – P. 16-18 (Q3).
11. Хузаханов, Р.М. Применение сверхкритического флюидного диоксида углерода в переработке отходов поликарбоната и полиэтилентерефталата / Р.М. Хузаханов, А.Н. Ибатуллин, **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, А.Р. Хузаханов, Р.М. Гарипов, Т.О. Шинкевич // Вестник технологического университета. – 2024. – Т.27, №6. – С.55-59.
12. **Хабриев, И.Ш.** Фазовое равновесие в системе октадекан-пропан/н-бутан / **И.Ш. Хабриев**, В. Ф. Хайрутдинов, Т. Р. Ахметзянов, Л.Ю. Яруллин, И.М. Абдулагатов // Журнал физической химии. – 2024. – Т. 98, № 4. – С. 16-23 (Q4).
13. Khairutdinov, V.F. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and PC-SAFT, PR78, and CPA Phase Behavior Modeling of n-tricosane + SC CO₂ Mixtures / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, T.R. Akhmetzyanov, L.Y. Yarullin, L.Y. Sabirova, A. Hernandez, I.M. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – Vol. 390. – Art.Num. 123172 (Q1).
14. Khairutdinov, V.F. Experimental Study and Modeling of the Isothermal VLE Properties of the Supercritical C₃H₈ + Aniline Mixture at High Temperatures and High Pressures / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, T.R. Akhmetzyanov, A.U. Aetov, I. Polishuk, I. Abdulagatov // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62, No. 51. – P. 22103-22114. (Q1).
15. Khairutdinov, V.F. Blending of the Thermodynamically Incompatible Polyvinyl Chloride and High-Pressure Polyethylene Polymers Using a Supercritical Fluid Anti-Solvent Method (SEDS) Dispersion Process / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, L.Yu. Yarullin, I.M. Abdulagatov // Polymers. – 2023. – Vol. 15, No. 9. – Art. Num. 1986. (Q1).
16. Khairutdinov, V.F. VLE property measurements and PC-SAFT/ CP- PC-SAFT/ E-PPR78 modeling of the CO₂ + n-tetradecane mixture / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, **I.S. Khabriev**, T.R. Akhmetzyanov, I.Z. Salikhov, I. Polishuk, I. Abdulagatov // Fluid Phase Equilibria. – 2023. – Vol. 564. – Art. Num. 113615 (Q2).
17. Khairutdinov, V.F. Phase Equilibrium (VLE) Measurements in Ternary Mixture of SC CO₂ + (0.564 Toluene / 0.436 Chloroform) Underlying the SEDS Dispersion Process of Immiscible Polymer Blending / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, L.Yu. Yarullin, I.M. Abdulagatov // International Journal of Thermophysics. – 2023. – Vol. 44, No. 3. – Art. Num. 43 (Q3).
18. Khairutdinov, V.F. Experimental Study of VLE Properties of n-Tetradecane in the Supercritical Binary Solvent (0.367 Propane / 0.633 n-Butane) / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu. Yarullin, F.R. Gabitov, I.M. Abdulagatov // International Journal of Thermophysics. – 2023. – Vol. 44, No. 7. – Art. Num. 114 (Q3).
19. Khairutdinov, V.F. Experimental study and modeling of the isothermal VLE properties of ethylbenzene in supercritical solvents (CO₂ and C₃H₈) / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, T.R. Akhmetzyanov, L.Y. Yarullin, F.R. Gabitov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // Journal of Supercritical Fluids. – 2023. – Vol. 203. – Art.Num. 106060 (Q1).
20. **Хабриев, И.Ш.** Растворимость кристаллического трикозана в сверхкритическом CO₂ и CO₂ + сорастворителях / **И.Ш. Хабриев**, Л.Ю. Сабирова, И.З. Салихов, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Билалов, И.М. Абдулагатов // Теплофизика и аэромеханика. – 2023. – Т. 30, № 5. – С. 1009-1015 (Q3).
21. Абдулагатов, И.М. Влияние критических флуктуаций на термодинамические и транспортные свойства сверхкритических флюидов. Неклассические кроссоверные уравнения состояния (Обзор) / И.М. Абдулагатов, **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, С.М. Расулов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2023. – Т.18, №4. – С. 3-67 (Q3).
22. Курдюков, А.И. Препаративная спиновая химия. Часть 3. DFT описание элементарных актов окислительной термодеструкции поливинилхлорид-полиэтиленовых смесей и обоснование перспективности сверхкритических флюидных технологий в получении полимерных композиционных материалов / А.И. Курдюков, В.Ф. Хайрутдинов, **И.Ш. Хабриев**, Ю.С. Чистов // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 76, № 10. – С. 158-177.

23. Билалов, Т.Р. Растворимость серы в сверхкритической пропан-бутановой смеси / Т.Р. Билалов, **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Ахметзянов, Ф.М. Гумеров // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т.17, №4. – С. 44-53 (Q3).
24. Гумеров, Ф.М. Некоторые характеристики термодинамических систем и их влияние на эффективность извлечения ценных компонентов промышленного водного стока ПАО "Казаньоргсинтез" методом сверхкритической флюидной экстракции / Ф.М. Гумеров, З.И. Зарипов, С.В. Мазанов, Р.Р. Накипов, **И.Ш. Хабриев**, Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, А.У. Аетов, Р.А. Усманов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т.17, №4. – С. 78-87 (Q3).
25. **Хабриев, И.Ш.** Фазовое равновесие бинарной системы декалин-диоксид углерода / **И.Ш. Хабриев**, И.М. Гильмутдинов, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т.17, №3. – С. 78-87 (Q3).
26. Khairutdinov, V.F. Dispersion of the Thermodynamically Immiscible Polypropylene and Ethylene – Propylene Triple Synthetic Rubber Polymer Blends Using Supercritical SEDS Process: Effect of Operating Parameters / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, T.R. Akhmetzyanov, A.N. Ibatullin, I.M. Abdulagatov // Energies. – 2022. – Vol. 15, No. 17. – Art. Num. 6432 (Q1).
27. Khairutdinov, V.F. Measurements of Isothermal Vapor–Liquid Equilibrium and Critical Point-Based Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory Phase Behavior Modeling of the Propane + Phenol and Tetracosane + Propane / n-Butane Mixtures / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, F.M. Gumerov, T.R. Akhmetzyanov, L.Yu. Yarullin, L.Yu. Sabirova, I. Polishuk, I. Abdulagatov // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2022. – Vol. 68, Is. 1. – P. 138-150 (Q2).
28. Билалов, Т.Р. Фазовое равновесие бинарной системы "вода – пропан/бутан" / Т.Р. Билалов, В.Ф. Хайрутдинов, **И.Ш. Хабриев**, Ф.М. Гумеров // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т. 17, № 1. – С. 66-75 (Q3).
29. Хузаханов, Р.М. Морфология частиц полимерных композитов различного строения, полученных с использованием сверхкритических флюидных сред / Р.М. Хузаханов, В.Ф. Хайрутдинов, **И.Ш. Хабриев**, Ф.М. Гумеров, Р.М. Гарипов, И.М. Абдулагатов // Композиты и наноструктуры. – 2022. – Т. 14, № 4(56). – С. 201-207.
30. **Khabriev, I.Sh.** VLE properties and the critical parameters of ternary mixture of CO₂ + toluene/dichloromethane involved in the SEDS precipitation process / **I.S. Khabriev**, V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, I. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 337. – Art.Num. 116371 (Q1).
31. Khairutdinov, V.F. VLE measurements of biphenyl in supercritical binary mixture of (0.527 propane / 0.473 n-butane) / V.F. Khairutdinov, **I.S. Khabriev**, T.R. Akhmetzyanov, F.M. Gumerov, I.Z. Salikhov, I. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 342. – Art.Num. 117541 (Q1).
32. **Хабриев, И.Ш.** Смешение термодинамически несовместимых полиэтилена низкого давления и синтетического тройного этилен-пропиленового каучука в процессе диспергирования методом SEDS / **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, Р.М. Хузаханов, Р.М. Гарипов, Л.Ю. Сабирова, И.М. Абдулагатов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16, № 2. – С. 73-79 (Q3).
33. Хузаханов, Р.М. Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе полиэтилена и сополимеров этилена / Р.М. Хузаханов, А.Н. Ибатуллин, **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, А.Р. Хузаханов, Р.М. Гарипов // Российский химический журнал. – 2021. – Т. 65, № 1. – С. 47-55 (Q3).
34. Khairutdinov, V.F. Solubility of naphthalene in supercritical binary solvent propane+n-butane mixture / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, **I.S. Khabriev**, L.Yu. Yarullin, I.M. Abdulagatov // Journal of Supercritical Fluids. – 2020. – Vol. 156. – Art.Num. 104628 (Q1).
35. Khairutdinov, V.F. Measurements and modeling of the VLE properties of n-hexadecane in supercritical binary propane + n-butane solvent / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, **I.S. Khabriev**, M.I. Farakhov, I.Z. Salikhov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // Fluid Phase Equilibria. – 2020. – Vol. 510. – Art.Num. 112502 (Q2).

36. Khairutdinov, V.F. New Design of the High-Pressure Optical Cell for Vapor–Liquid Equilibrium Measurements. Supercritical Binary Mixture (Propane/n-Butane) + Acetophenone / V. Khairutdinov, F. Gumerov, F. Gabitov, Z. Zaripov, **I. Khabriev**, T. Akhmetzyanov, I. Abdulagatov // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2020. – Vol. 65, Is. 7. – P. 3306-3317 (Q1).
37. Билалов, Т.Р. Фазовое равновесие бинарной системы пропиленгликоль – пропан/бутан / Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, **И.Ш. Хабриев**, Ф.Р.Габитов, З.И. Зарипов, А.А. Ганиев, С.Б. Мазанов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15, № 2. – С. 79-86 (Q3).
38. Хайрутдинов, В.Ф. Утилизация древесных железнодорожных шпал с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, **И.Ш. Хабриев**, Р.Ф. Габитов, М.И. Фарахов, Ф.Р. Габитов, З.И. Зарипов // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24, № 9. – С. 4-10 (Q2).
39. Khairutdinov, V.F. Supercritical fluid media in challenges of substance and material dispersion / V. Khairutdinov, F. Gumerov, **I. Khabriev** // Journal of Thermal Science. – 2019. – Vol. 28. – P. 519-546 (Q2).
40. **Хабриев, И.Ш.** Кристаллизация полимерных смесей в процессе диспергирования по методу SEDS / **И.Ш. Хабриев**, М.Н. Патрушева, Р.М. Хузаханов, Ф.М. Гумеров, Р.М. Гарипов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2018. – Т.13, №1. – С. 51-63 (Q3).
41. Ахметзянов, Т.Р. Некоторые равновесные свойства термодинамических систем, участвующих в процессах утилизации нефтяных шламов и деревянных железнодорожных шпал с использованием рабочих сред в сверхкритическом флюидном состоянии / Т.Р. Ахметзянов, Р.Ф. Габитов, М.Р. Хазипов, Л.Ю. Яруллин, **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 56, №10. – С.127-135.
42. **Хабриев, И.Ш.** Некоторые термодинамические характеристики процесса диспергирования парацетамола по методу SEDS / **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров, В.А. Петров, Р.М. Хузаханов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2017. – Т. 12, №1. – С.50-68 (Q3).
43. Хайрутдинов, В.Ф. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтеносных песков / В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Ахметзянов, Ф.М. Гумеров, **И.Ш. Хабриев**, М.И. Фарахов // Теоретические основы химической технологии. – 2017. – Т.51, №3. – С. 288-294 (Q3).
44. **Хабриев, И.Ш.** Смешение полимерных смесей в процессе диспергирования по методу SEDS / **И.Ш. Хабриев**, М.Н. Патрушева, В.Ф. Хайрутдинов, Р.М. Хузаханов, Р.М. Хузаханов, Р.М. Гарипов // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т.50, №4. – С.50-66.
45. **Хабриев, И.Ш.** Метод SAS при создании эффективных люминесцентных материалов на основе гибридных квантовых точек CdSe/CdS / **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, В.В. Осипова, Ю.Г. Галяметдинов, Ф.М. Гумеров // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.45. – №2. – С.1-21.
46. **Хабриев, И.Ш.** Диспергирования парацетамола с использованием метода SAS / **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров, В.А. Петров, Р.М. Хузаханов // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.48, №11. – С.71-87.
47. Гумеров, Ф.М. Увеличение функциональности карбонатного щебня посредством сверхкритической флюидной импрегнации битуминозными соединениями / Ф.М. Гумеров, М.И. Фарахов, В.Ф. Хайрутдинов, Р.Ф. Габитов, З.И. Зарипов, **И.Ш. Хабриев**, Т.Р. Ахметзянов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2015. – Т.10. – №2. – С. 4-16 (Q3).
48. Джаддоа, А.А.А. Использование сверхкритических флюидных технологий для получения наночастиц полистирола / А. А. А. Джаддоа, **И. Ш. Хабриев**, В. А. Каюмова, В. Ф. Хайрутдинов // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 16. – С. 195-196.
49. Ахметзянов, Т.Р. Анализ современной литературы по пропитке щебня с использованием пропан-бутанового импрегнационного процесса, осуществляемого в сверхкритических флюидных условиях / Т.Р. Ахметзянов, Р.Ф. Габитов, **И.Ш. Хабриев**, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 8. – С. 81-84.

50. **Хабриев, И.Ш.** Экспериментальная установка для диспергирования полимеров и фармпрепаратов методом сверхкритического флюидного антирастворителя / **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17, №3. – С. 248-251.

51. **Хабриев, И.Ш.** Исследование растворимости парацетамола в органических растворителях применительно к сверхкритическому флюидному SAS процессу диспергирования лекарственных препаратов // **И.Ш. Хабриев**, Т.Р. Ахметзянов, И.И. Набиуллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, №22. – С.81-84.

52. Ахметзянов, Т.Р. Пропитка щебня компонентами нефтяных шламов с использованием пропан-бутанового импрегнационного процесса, осуществляемого в сверхкритических флюидных условиях / Т.Р. Ахметзянов, Р.Ф. Габитов, **И. Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 22. – С. 311-314.

53. **Хабриев, И.Ш.** Экспериментальные исследования по диспергированию парацетамола с применением сверхкритических флюидных технологий для получения лекарственного препарата с улучшенными характеристиками / **И.Ш. Хабриев**, Т.Р. Ахметзянов, И.И. Набиуллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, №22. – С.87-90.

54. Ахметзянов, Т.Р. Диспергирование поликарбоната, допированного квантовыми точками CdS/CdSe, с использованием метода SAS / Т.Р. Ахметзянов, **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, №10. – С. 93-96.

55. **Хабриев, И.Ш.** Экспериментальное исследование растворимости поликарбоната в метиле хлористом / **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, №20. – С.71-74.

56. Габитов, Ф.Р. Патент РФ № 2841507 РФ, Способ определения теплофизических свойств веществ при химической реакции» / Ф.Р. Габитов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Р. Габитов, **И.Ш. Хабриев**, Р.Ф. Габитов // Патентообладатель: ФГБОУ ВО КНИТУ. – Заявка № 2025101609 от 27.01.2025 – Оpubл. 06.06.2025.

57. Габитов, Ф.Р. Патент № 2830045 С1 РФ, Способ определения теплофизических свойств веществ в области фазовых переходов / Ф.Р. Габитов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Р. Габитов, **И.Ш. Хабриев**, Р.Ф. Габитов // Патентообладатель: ФГБОУ ВО КНИТУ. – Заявка № 2024114418 от 28.05.2024. – Оpubл. 11.11.2024.

58. Хузаханов, Р.М. Патент № 2789615 С1 РФ, Способ изготовления полимерной композиции / Р.М. Хузаханов, В.Ф. Хайрутдинов, **И.Ш. Хабриев**, Ф.М. Гумеров, Р.М. Гарипов, А.Н. Ибатуллин // Патентообладатель: ФГБОУ ВО КНИТУ. – Заявка № 2022111165 от 25.04.2022. – Оpubл. 06.02.2023.

59. Габитов, Ф.Р. Патент № 2751301 РФ, Ячейка для исследования фазового равновесия в системе газ-жидкость (варианты) / Ф.Р. Габитов, В.Ф. Хайрутдинов, А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, **И.Ш. Хабриев** // Патентообладатель: ФГБОУ ВО КНИТУ. – Заявка № 2020139298 от 01.12.2020. – Оpubл. 13.07.2021.

60. Яруллин Л.Ю. Патент № 2703613 РФ, Способ измерения растворимости вещества в растворителе, находящемся в сверхкритическом флюидном состоянии» / Л.Ю. Яруллин, Т.Р. Ахметзянов, Р.Ф. Габитов, Н.З. Шакиров, Ф.Д. Юзмухаметов, Р.А. Шарафутдинов, **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // Патентообладатель: ФГБОУ ВО КНИТУ – Заявка № 2018142867 от 05.12.2018. – Оpubл. 21.10.2019.

61. **Хабриев, И.Ш.** Свидетельство о государственной регистрации № 2025621810 РФ, База данных по фазовому равновесию в бинарных системах «пар-жидкость» / **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, А.У. Аетов // Правообладатель: ФГБОУ ВО КНИТУ. – Заявл. 18.04.2025. – Оpubл. 22.04.2025.

62. **Хабриев, И.Ш.** Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023680662, Расчет растворимости вещества в сверхкритических флюидах на основе уравнения состояния Пенга-Робинсона / **И.Ш. Хабриев**, Т.Р. Билалов, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М.

Гумеров, М.П. Шлеймович, А.Д. Сабирова, Р.Р. Антипов, Д.А. Лаврухина, Л.Ю. Сабирова, И.З. Салихов // Правообладатель: ФГБОУ ВО КНИТУ. – Опубл. 04.10.2023. – Бюл. № 10

63. **Хабриев, И.Ш.** Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023665657 РФ, Моделирование зарождения частиц в процессе сверхкритического флюидного антирастворителя / **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, П.В. Антонова // Правообладатель: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Заявл. 13.07.2023. – Опубл. 19.07.2023.

Другие статьи:

64. Яруллин, Л.Ю. Экспериментальная установка для измерения растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода динамическим методом / Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, И.З. Салихов, Л.Ю. Сабирова, **И.Ш. Хабриев**, И.М. Абдулагатов // Приборы и техника эксперимента. – 2024. – № 1. – С. 184-191 (Q4).

65. Салихов, И.З. Экспериментальное исследование фазового равновесия системы «н-тетрадекан - пропан/бутан» / И.З. Салихов, **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, И.М. Абдулагатов // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». – 2023. – № 2(54). – С. 171-177.

66. **Хабриев, И.Ш.** Получение композиционного материала из термодинамически несовместимых полимеров - поликарбоната и полиэтилентерефталата - в процессе диспергирования по методу SEDS / **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Р.М. Хузаханов, Р.М. Гарипов, А.Н. Ибатуллин // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. – 2023. – № 4. – С. 125-131 (Q4).

67. Салихов, И.З. Исследование характеристик фазового равновесия систем компонент асфальтосмолопарафиновых отложений - пропан/бутановая смесь / И.З. Салихов, В.Ф. Хайрутдинов, **И.Ш. Хабриев**, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2022. – Т. 78, № 4. – С. 47-50.

68. **Хабриев, И.Ш.** Получение наноконпозиционных материалов на основе термодинамически несовместимых полимеров с применением сверхкритических флюидных технологий / **И.Ш. Хабриев**, В.Ф. Хайрутдинов, Л.Ю. Яруллин, Ф.М. Гумеров, Л.Ю. Сабирова // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2021. – Т. 77, № 3. – С. 29-33.

69. Хайрутдинов, В.Ф. Растворимость полимеров в органических растворителях / В.Ф. Хайрутдинов, **И.Ш. Хабриев**, Р.М. Хузаханов, Ф.М. Гумеров, Л.Ю. Сабирова, С.В. Мазанов // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2021. – Т. 77, № 2. – С. 17-20.

70. Gumerov, F.M. Impregnation of Carbonate Rock with Bituminous Compounds. II. Improvement of the Impregnation Material / F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, V.F. Khayrutdinov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, **I.Sh. Khabriyev**, T.R. Akhmetzyanov // American Journal of Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 6, No.13. – P. 1004-1009.

71. Gumerov, F.M. Impregnation of crushed stone with bitumenous compounds using propane/butane impregnation process carried out in supercritical fluid conditions / F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, V.F. Khayrutdinov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, **I.Sh. Khabriyev**, T.R. Akhmetzyanov // American Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 5, No. 4. – P. 945-956.

Монографии:

72. Гумеров, Ф.М. Метод сверхкритического флюидного антирастворителя. Некоторые приложения / Ф.М. Гумеров, В.В. Лунин, В.Ф. Хайрутдинов, **И.Ш. Хабриев** и др. // Казань: Изд-во Академии наук РТ. – 2018. – 291 с. – ISBN 978-5-9690-0419-1.