

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Лебедев Артем Евгеньевич**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И МАСШТАБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ИХ ОСНОВЕ**

05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук,  
профессор  
Н.В. Меньшутина

**Москва 2015**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Введение.....   | 5  |
| Глава 1. Литературный обзор .....   | 11 |
| 1.1 Типы аэрогелей и способы их получения .....   | 11 |
| 1.1.1 Неорганические аэрогели на основе диоксида кремния .....  | 11 |
| 1.1.2 Органические аэрогели на основе полисахаридов .....   | 14 |
| 1.2 Сверхкритическая сушка .....  | 17 |
| 1.3 Получение функциональных материалов на основе аэрогелей<br>и их применение .....                                    | 21 |
| 1.4 Математическое моделирование процессов в среде<br>сверхкритических флюидов .....                                    | 27 |
| 1.4.1 Свойства сверхкритических флюидов .....   | 27 |
| 1.4.2 Математические модели сверхкритической сушки.....   | 38 |
| 1.4.3 Математические модели сверхкритической адсорбции.....   | 40 |
| 1.5 Масштабирование процессов, протекающих<br>в сверхкритических условиях .....   | 42 |
| 1.6 Постановка задачи исследования.....   | 44 |
| Глава 2. Экспериментальное исследование процессов получения<br>аэрогелей и функциональных материалов на их основе ..... | 46 |
| 2.1 Получение аэрогелей различной природы.....  | 46 |
| 2.1.1 Получение аэрогеля на основе диоксида кремния .....   | 46 |
| 2.1.2 Получение микрочастиц аэрогеля на основе крахмала.....  | 48 |
| 2.1.3 Получение микрочастиц аэрогеля на основе альгината.....   | 49 |
| 2.1.4 Характеристики получаемых аэрогелей .....   | 49 |
| 2.2 Установки для сверхкритической сушки и адсорбции.....   | 50 |
| 2.3 Экспериментальное изучение кинетики процесса<br>сверхкритической сушки.....   | 52 |
| 2.4 Экспериментальное изучение кинетики процесса сверхкритической<br>адсорбции ибупрофена в аэрогельную матрицу .....   | 53 |

|   |  |     |
|---|--|-----|
| 2.5   | Сверхкритическая адсорбция и получение композиций «аэрогель – активное вещество» ..... | 58  |
| 2.5.1   | Адсорбция ибупрофена .....   | 58  |
| 2.5.2   | Адсорбция лоратадина.....  | 60  |
| 2.5.3   | Адсорбция рифабутина.....  | 61  |
| 2.5.4   | Адсорбция дигидрохверцитина и артемизинина .....                                       | 62  |
| 2.5.5   | Количественное определение максимальной загрузки активных веществ .....                | 62  |
| 2.5.6   | Обсуждение результатов .....   | 63  |
| 2.6   | Исследование биодоступности.....   | 65  |
| Глава 3. Разработка математических моделей процессов сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции..... |  | 73  |
| 3.1   | Системы в сверхкритическом состоянии.....  | 73  |
| 3.2   | Математическая модель сверхкритической сушки.....                                      | 81  |
| 3.2.1   | Уравнения модели.....  | 81  |
| 3.2.2   | Расчет плотности смеси.....  | 83  |
| 3.2.3   | Определение коэффициента диффузии .....  | 84  |
| 3.2.4   | Теплоперенос .....   | 86  |
| 3.3   | Математическая модель сверхкритической адсорбции.....                                  | 87  |
| 3.3.1   | Уравнения модели.....  | 87  |
| 3.3.2   | Физико-химические свойства сверхкритического диоксида углерода.....                    | 90  |
| 3.3.3   | Определение константы скорости и предельной величины адсорбции.....                    | 90  |
| 3.3.4   | Определение коэффициента диффузии .....  | 91  |
| 3.4   | Численные методы решения уравнений математической модели .....                         | 92  |
| 3.4.1   | Расчетная сетка.....   | 92  |
| 3.4.2   | Преобразование и расчет уравнений модели .....   | 95  |
| Глава 4. Результаты моделирования процессов сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции.....          |  | 100 |

|   |  |     |
|---|--|-----|
| 4.1   | Результаты моделирования процесса сверхкритической сушки .....     | 100 |
| 4.1.1   | Построение геометрии реактора .....                                | 101 |
| 4.1.2   | Задание исходных данных расчета .....                              | 101 |
| 4.1.3   | Результаты расчетов .....  | 102 |
| 4.2   | Результаты моделирования процесса сверхкритической адсорбции ..... | 109 |
| 4.2.1   | Построение геометрии реактора .....                                | 109 |
| 4.2.2   | Задание исходных данных расчета .....                              | 110 |
| 4.2.3   | Результаты расчетов .....  | 111 |
| Глава 5.                                      | Масштабирование процесса сверхкритической сушки .....              | 116 |
| 5.1   | Построение геометрии реактора объемом 5 л .....                    | 116 |
| 5.2   | Задание исходных данных расчета .....                              | 118 |
| 5.3   | Результаты расчетов .....  | 119 |
| Выводы  | .....  | 137 |
| Список использованной литературы              | .....  | 138 |
| Приложение 1. Приказы о регистрации «НОУ-ХАУ» | .....  | 154 |
| Приложение 2. Полученные награды .....        | .....  | 156 |

## Введение

Технология получения новых функциональных материалов входит в перечень критических технологий Российской Федерации. Ярким примером таких материалов являются аэрогели. Они обладают набором следующих свойств: большая удельная поверхность, высокая пористость, размер пор порядка десяти нанометров, низкая плотность, низкие коэффициенты теплопроводности, электропроводности, преломления света. Аэрогели имеют множество применений: ловушки для космической пыли, детекторы, изоляционные материалы. Развитая внутренняя структура аэрогелей позволяет использовать их как матрицы-носители различных активных веществ: лекарственных соединений, биополимеров, клеток, соединений металлов. Одно из направлений федеральной целевой программы «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу» – это вывод на рынок инновационной продукции, выпускаемой отечественной фармацевтической и медицинской промышленностями. Аэрогели могут стать основным компонентом для получения новых форм лекарственных соединений.

Получение аэрогелей и функциональных материалов на их основе осуществляется с применением сверхкритических флюидов: сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции. Данные процессы соответствуют основным принципам «зеленой» химии. В данной работе особое внимание уделено теоретическому исследованию многокомпонентных систем в сверхкритическом состоянии, разработке математических моделей процессов сверхкритической сушки и адсорбции. Математические модели могут быть использованы для оптимизации процессов и масштабирования технологий.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Представлен обзор различных типов аэрогелей, методов их получения и способов применения. Рассмотрен способ получения функциональных материалов на основе аэрогелей с использованием технологии сверхкритических флюидов – сверхкритической адсорбции, а также представлены способы их применения.

Рассмотрены методы математического моделирования процессов, протекающих в среде сверхкритических флюидов. Особое внимание уделено методам расчета физико-химических свойств сверхкритического флюида и его смесей. Приведен обзор работ по математическому моделированию процессов сверхкритической сушки и адсорбции. На основании литературного обзора сформулированы задачи диссертационной работы и предложена стратегия их решения.

Вторая глава посвящена экспериментальным исследованиям процессов получения аэрогелей различных типов, материалов на их основе и исследованиям применения полученных материалов. Проведены экспериментальные исследования кинетики процессов сверхкритической сушки и адсорбции. Получены новые функциональные материалы: композиции «аэрогель – активное вещество»; исследована биодоступность веществ в составе данных композиций.

Третья глава посвящена разработке математического описания процессов в среде сверхкритических флюидов: сверхкритической сушке и сверхкритической адсорбции. Проведены теоретические исследования свойств систем в сверхкритическом состоянии. Разработана математическая модель процессов сверхкритической сушки и адсорбции.

В четвертой главе приводятся результаты расчета уравнений математических моделей, расчет всех неизвестных коэффициентов, проверка адекватности.

В пятой главе осуществляется масштабирование процесса сверхкритической сушки. С использованием разработанной модели показана зависимость кинетики процесса сверхкритической сушки от формы монолитов высушиваемого геля, от загрузки реактора, от расхода при различных загрузках, от толщины высушиваемых гелей. Введен критерий эффективности процесса сверхкритической сушки.

Цель диссертационной работы – экспериментальные исследования, моделирование и масштабирование процессов получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе. Для достижения заданной цели поставлены следующие научно-технические задачи:

- проведение экспериментальных и аналитических исследований:

- экспериментальные исследования получения аэрогелей различной природы;
- экспериментальное изучение кинетики процессов сверхкритической сушки и адсорбции;
- получение новых функциональных материалов: композиций «аэрогель – активное вещество» с применением сверхкритической адсорбции и исследование биодоступности активных веществ в полученных композициях;
- разработка математического описания массообменных процессов в среде сверхкритических флюидов с применением положений механики сплошных сред:
  - теоретическое исследование свойств систем в сверхкритическом состоянии;
  - построение геометрии аппаратов, задание расчетной сетки;
  - разработка математической модели сверхкритической сушки, вычисление необходимых коэффициентов, характеризующих скорость транспорта вещества;
  - разработка математической модели сверхкритической адсорбции, вычисление необходимых коэффициентов, характеризующих скорость транспорта вещества и равновесное значение адсорбции;
- масштабирование процесса сверхкритической сушки с использованием разработанной модели.

Таким образом в диссертации защищаются следующие положения.

Научная новизна:

- экспериментально исследована зависимость кинетики процесса сверхкритической адсорбции от температуры и давления; получены композиции с использованием различных активных веществ и аэрогелей различной природы;
- теоретически исследованы свойства систем в сверхкритическом состоянии, указаны их особенности, которые важны для сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции;
- разработаны математические модели для описания гидродинамики, процессов тепло- и массопереноса в среде сверхкритических флюидов для

процессов сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции, которые позволяют определять физико-химические свойства, скорость, давление, состав системы в каждой точке реактора, давать рекомендации по оптимизации процессов, а также могут быть использованы для масштабирования;

- записан критерий для количественной оценки эффективности процесса сверхкритической сушки.

#### Практическая ценность:

- проведен комплекс экспериментальных исследований по получению неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния и органических аэрогелей на основе крахмала и альгината;
- создана установка для проведения процесса сверхкритической адсорбции, которая может обеспечить давление до 250 атм и температуру до 200 °С, установка снабжена комплектом КИП и автоматизации (зарегистрировано НОУ-ХАУ);
- получен ряд композиций «аэрогель – активное вещество»; исследована биодоступность активных веществ в составе композиций, проведено сравнение с активными веществами в кристаллическом состоянии;
- проведен вычислительный эксперимент по разработанным моделям; результаты использованы для проверки адекватности моделей, они позволяют оценить влияние формы высушиваемых гелей, числа полок в реакторе, влияние расхода диоксида углерода на ход процесса сверхкритической сушки.

#### На защиту выносятся:

- экспериментальное исследование процесса получения аэрогелей различной природы, их характеристики; экспериментальное исследование кинетики процесса сверхкритической адсорбции при различных температуре и давлении, получение композиций «аэрогель – активное вещество» для различных типов аэрогелей и активных веществ;
- исследование многокомпонентных систем в сверхкритическом состоянии;
- математические модели процессов сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции, которые позволяют определять физико-химические

свойства, скорость, давление, состав системы в каждой точке исследуемого пространства, давать рекомендации по оптимизации процессов, могут быть использованы для масштабирования;

- масштабирование процесса сверхкритической сушки; использование критерия эффективности для оценки влияния формы высушиваемых гелей, числа полок в реакторе, расхода диоксида углерода на ход процесса сверхкритической сушки.

Работа выполнялась в соответствии с заданием Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»: ГК № 14.512.11.0128 «Разработка научных основ получения твердых растворимых форм плохо растворимых лекарственных соединений путем их внедрения в аэрогельную матрицу с использованием технологии сверхкритических флюидов», в соответствии с заданием Российского Фонда Фундаментальных Исследований: ГК № 12-08-91330-ННИО\_а «Стабилизация аморфной формы органических соединений в пористых носителях: влияние пористой структуры на протекание процессов адсорбции и кристаллизации в порах»; при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

Основные результаты работы были доложены на VI, VII, VIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2012 г., 2013 г., 2014 г.); VI Международной конференции по сушке NDC 2013, Тоструп, Дания, 2013 г.; VI Международном конгрессе по технологическим процессам при высоком давлении (Белград, 2013 г.); XXI Международном конгрессе химико-технологических процессов CHISA, Прага, Чехия 2014 г.; Международном семинаре Aerogels 2014, Гамбург, Германия, 2014 г.; международной научно-практической конференции «БИОТЕХНОЛОГИЯ И КАЧЕСТВО ЖИЗНИ», Москва, Россия, 2014 г.; работа является лауреатом VII Конкурса проектов молодых ученых в рамках 17-й международной выставки химической промышленности и науки «Химия-2013».

Автор выражает глубокую благодарность руководителю работы д.т.н., профессору Н.В. Меньшутинной, сотрудникам кафедры кибернетики химико-технологических процессов, сотрудникам и аспирантам научной группы, принимавшим участие в обсуждении данной работы, коллективу лаборатории фосфолипидных нанолекарств и транспортных систем научно-исследовательского института биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича и ее руководителю д.б.н. О.М. Ипатовой за помощь в проведении экспериментальных исследований биодоступности, аналитических исследований, а также в обсуждении полученных результатов, коллективу научной группы Института процессов термического разделения Технического университета в г. Гамбург (Германия) и ее руководителю профессору И.В. Смирновой за предоставленный опыт работы с оборудованием высокого давления.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Типы аэрогелей и способы их получения

Аэрогель – это уникальный инновационный материал, обладающий такими свойствами, как высокая пористость, низкая плотность и высокая площадь удельной поверхности [1, 2]. Аэрогель состоит из индивидуальных частиц или глобул, размером в несколько нанометров, соединенных между собой и образующих сложную трехмерную структуру, благодаря которой он обладает более низкими теплопроводностью, коэффициентом преломления света, диэлектрической проницаемостью и скоростью распространения звука внутри него по сравнению с другими материалами [3]. По типу исходного вещества аэрогели можно разделить на органические, неорганические и гибридные.

#### 1.1.1 Неорганические аэрогели на основе диоксида кремния

Аэрогели на основе диоксида кремния обладают рядом свойств, которые делают эти материалы по-настоящему уникальными. Площадь удельной поверхности таких аэрогелей варьируется от 500 до 1200 м<sup>2</sup>/г, пористость может достигать 98 %, а плотность лежит в пределах от 0.003 до 0.5 г/см<sup>3</sup> [4, 5]. Теплопроводность аэрогелей на основе диоксида кремния лежит в пределах от 0.005 до 0.1 Вт/(м·К), а коэффициент диэлектрической проницаемости варьируется от 1 до 2 [6]. Все вышеперечисленные свойства делают аэрогели привлекательными материалами для использования в различных областях промышленности и техники. К примеру, аэрогели на основе диоксида кремния нашли свое применение в аэрокосмической области. Данный материал использован на марсоходе Соджорнер (космического агентства НАСА, запущенного в рамках программы Марс Пасфайндер) как изоляционный материал в батарейном отсеке [7]. Другой пример использования аэрогелей – ловушки для космической пыли [8].

#### *Особенности золь-гель процесса*

Процесс получения аэрогелей включает в себя две стадии: формирование геля в среде соответствующего растворителя посредством золь-гель процесса, а

затем его сушка. Наноструктурированная решетка кремниевых аэрогелей образуется в результате процессов гидролиза и конденсации молекул кремнийсодержащего прекурсора, в результате чего образуются силоксановые связи Si-O-Si. Эти реакции по своему механизму очень схожи с реакциями полимеризации в органической химии, где связи между атомами углерода и органического прекурсора образуют линейные цепи или разветвленные структуры [9, 10].

В настоящее время золь-гель процесс уже достаточно хорошо исследован. В качестве прекурсоров используются различные производные алкоксисиланов. Вода, необходимая для гидролиза таких прекурсоров, не смешивается с ними. Для обеспечения гомогенности реакционной смеси используют различные растворители. Спирты являются идеальными промежуточными растворителями, так как они обладают бифункциональной природой (полярная/неполярная). Выбор исходного спирта оказывает сильное воздействие на формирование пористой структуры, а следовательно, и на конечные свойства аэрогеля [7, 11-13]. Варианты использования различных катализаторов, а также методики проведения золь-гель процесса, конечные свойства получаемых аэрогелей подробно описаны в работах [14, 15]. Наиболее часто в качестве прекурсора используются тетраметилортосиликаты, например, тетраметоксисилан (ТМОС) или тетраэтилортосиликаты, такие как тетраэтоксисилан (ТЕОС). На рис. 1.1 схематично представлены процессы гидролиза и конденсации в случае получения гелей на основе ТЕОС. При получении аэрогелей данные реакции, как правило, проводятся в среде этанола или метанола [16, 17]. Скорость реакций золь-гель процесса сравнительно низка. Если проводить процесс при комнатной температуре, то требуется от 12 ч до нескольких дней для того, чтобы необходимые химические реакции прошли полностью.

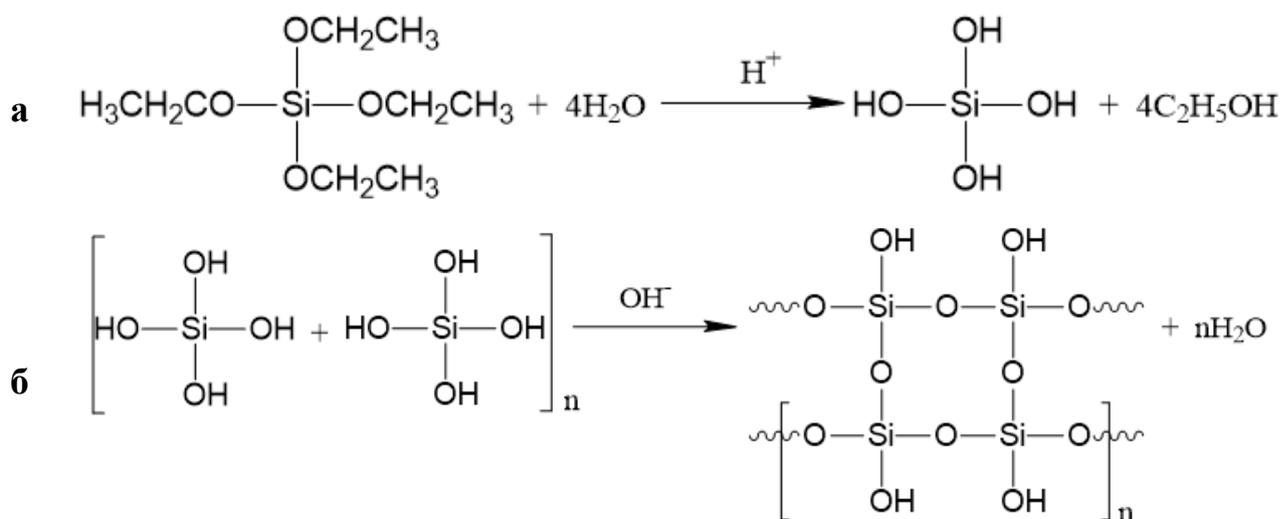


Рис. 1.1. Схема процессов гидролиза (а) и конденсации (б)

Количество и тип катализатора играют важную роль в формировании микроструктуры и конечных свойств получаемого продукта, поэтому важно уделять этому внимание при разработке методики получения аэрогелей на основе диоксида кремния [18, 19].

В момент гелеобразования, когда золь приобретает упругую твердую форму, структура геля содержит значительное количество непрореагировавших алкоксильных групп. После гелеобразования начинается процесс старения, в ходе которого продолжаются реакции гидролиза и конденсации. Это сказывается на свойствах конечного аэрогеля: увеличивается прочность структуры, в следствии чего уменьшается степень усадки геля во время процесса сверхкритической сушки [20]. В работе [21] приведены экспериментальные исследования процесса старения гелей на основе диоксида кремния при различных температурах. Показано, что при использовании в ходе процесса старения температуры 100 °С полученные аэрогели имеют в два раза больший объем пор по сравнению с образцами для которых процесс старения проводился при комнатной температуре. Добавление дополнительного прекурсора до или после гелеобразования также может положительно влиять на прочность структуры геля за счет реакции между используемыми прекурсорами. Проведение процесса старения в среде спиртов с меньшей молекулярной массой приводит к повышению модуля упругости конечных аэрогелей.

Последняя и наиболее важная стадия получения аэрогелей – это процесс сверхкритической сушки. Особенности сушки аэрогелей будут рассмотрены в разделе 1.2 литературного обзора.

### **1.1.2 Органические аэрогели на основе полисахаридов**

Полисахариды широко применяются в области биотехнологии, пищевой, косметической промышленности, медицины и фармацевтики. Аэрогели на основе полисахаридов обладают высокой пористостью (90–99 %), сравнительно низкой плотностью 0.07–0.46 г/см<sup>3</sup>, имеют большую площадь удельной поверхности (до 680 м<sup>2</sup>/г) [22]. Методики получения аэрогелей из полисахаридов (таких как агар, нитроцеллюлоза, целлюлоза) впервые были описаны еще в 1931 г. С тех пор было разработано множество методик создания аэрогелей на основе этих веществ. Тем не менее, более подробные и глубокие исследования получения аэрогелей на основе таких полисахаридов как, например, крахмал, альгинат, пектин изучены недостаточно.

Процесс получения органических аэрогелей схож с процессом получения неорганических аэрогелей. На первом шаге необходимо сформировать гель с развитой структурой в среде используемого растворителя, затем провести его сушку для удаления этого растворителя без разрушения структуры геля. При формировании геля тип прекурсора, его функциональные группы, рН среды, силы межмолекулярных взаимодействий – важные факторы. Структура геля на основе полисахаридов, как и геля неорганического происхождения, главным образом, зависит от сил межмолекулярного взаимодействия [23, 24].

Получение гелей на основе полисахаридов происходит в водной среде. Поэтому после их формирования необходима стадия замены воды, которая находится в структуре геля, на соответствующий органический растворитель. Замещение воды – важный этап при получении аэрогелей. Наличие даже незначительного количества воды в порах геля может привести к повреждению структуры в процессе сверхкритической сушки. Обычно для замещения воды

используют растворитель, который имеет высокую растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода, например, спирт или ацетон [9].

Заключительный этап получения аэрогелей – сверхкритическая сушка.

### *Аэрогели на основе крахмала*

Крахмал представляет собой природный полисахарид, который содержится в листьях, семенах и клубнях растений, обладает низкой токсичностью, является биоразлагаемым и доступным веществом. В структуру крахмала входят 10–20 % амилозы ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> и 80–90 % амилопектина, состоящего из остатков α-D-глюкозы [25]. Соотношение этих составляющих варьируется в зависимости от вида крахмала. Гели на основе крахмала можно получать с использованием химических сшивающих агентов. Их использование повышает стоимость процесса, кроме того, оно приводит к формированию прочных связей, которые не разрушаются при температуре тела человека, что затрудняет процесс биodeградации крахмала. Гели на основе крахмала также получают без использования химических агентов, поскольку крахмал обладает свойством образовывать их под действием температуры [26]. В литературе описаны способы получения крахмальных частиц с использованием термического гелеобразования, с последующей распылительной сушкой [27]. Также известны способы получения аэрогелей на основе крахмала с использованием технологии сверхкритических флюидов [28].

Гелеобразование крахмала, как правило, происходит в три стадии путем термической обработки [29]. На первой стадии в горячей воде гранулы крахмала адсорбируют воду и набухают. При последующем повышении температуры молекулы амилозы частично вымываются из зерна крахмала, вследствие чего происходят необратимые физические изменения в структуре гранул, образуется клейстер, обладающий высокой водосвязывающей способностью [30, 31]. В ходе последней стадии происходит переход из первоначально аморфного в более упорядоченное состояние (ретроградация) [32]. В ходе ретроградации происходит увеличение твердости и перекристаллизация крахмальных гелей [26]. Концентрация крахмала в воде и температура значительно влияют на скорость и степень ретроградации. Более высокое содержание амилозы также увеличивает

скорость ретроградации [33]. Несмотря на близкое соотношение амилоза/амилопектин в крахмалах различного вида процесс ретроградации может проходить по-разному [34]. Таким образом выбор вида крахмала, температуры процесса, количества воды, непосредственно определяют конечные свойства аэрогелей на основе крахмала.

### *Аэрогели на основе альгината натрия*

Альгинат является природным полисахаридом, который выделяют из бурых водорослей. Альгинат не токсичен и является биodeградируемым. Именно поэтому его часто используют в пищевой промышленности, фармацевтике и медицине [35]. Химическая структура альгината состоит из сополимера D-маннурановой и L-гилурановой кислот различных композиций [36]. Гелеобразование альгината осуществляется путем сшивки цепочек альгинатных полимеров с помощью бивалентных катионов (как правило,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Один из способов получения альгинатных гелей – добавление раствора альгината по каплям в раствор сшивающего агента [37, 38]. Также возможен другой метод – высвобождение сшивающего иона, который равномерно распределен в инертной среде вместе с раствором альгината [35]. В качестве альтернативного метода, альгинатные гели могут быть сформированы путем снижения pH в растворе альгината натрия и альгиновой кислоты.

Как и для многих полисахаридов, формирование геля на основе альгината происходит в водной среде, поэтому после получения геля производят замену растворителя. При этом, как правило, происходит значительная усадка геля. Некоторые авторы [34, 36] указывают следующие возможные причины такой усадки. Повышение концентрации спирта в геле приводит к уменьшению поверхностного натяжения в его порах. Вызванное этим возникновение градиента давления может являться причиной усадки геля. Многоступенчатая замена растворителя снижает скорость диффузии воды и уменьшает усадку геля. Получение гелей большей плотности (за счет увеличения количества альгината в исходном растворе) приводит к небольшому уменьшению объема усадки, что, вероятно, связано с увеличением прочности геля.

Последующая сверхкритическая сушка гелей приводит к получению альгинатных аэрогелей [35, 38] с сохранением исходной морфологии влажного геля.

Применение технологии сверхкритических флюидов для получения органических аэрогелей имеет массу преимуществ. Небольшое количество органических растворителей в процессе получения, а также их полное удаление в процессе сверхкритической сушки позволяет использовать полученные материалы для медицинских и фармацевтических целей, что значительно расширяет потенциальные области применения получаемых аэрогелей. И именно использование сверхкритических технологий, которые соответствуют принципам «зеленой химии», позволяет получать органические аэрогели с заданными свойствами [26].

## 1.2 Сверхкритическая сушка

В ходе сушки гелей осуществляется удаление растворителя из пористой структуры геля [14, 39]. Его удаление должно происходить таким образом, чтобы избежать структурных изменений исходного геля и сохранить его нанопористую структуру. Процесс сверхкритической сушки гелей является самым сложным, технологичным и затратным этапом получения аэрогелей [39-41]. При использовании обычной тепловой сушки внутри пор геля возникает капиллярное давление:

$$P_c = -\frac{\sigma}{(r - \delta)}, \quad (1.1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, занимающей пору, Н/м;  $r$  – радиус пор, м;  $\delta$  – толщина адсорбированного слоя, м.

Ввиду того, что радиус пор аэрогеля равен 5 – 100 нм, величина капиллярного давления внутри пор, вычисленная по уравнению (1.1), может достигать 1000 – 2000 атм [42]. Такое давление вызывает «схлопывание» пор, растрескивание высушиваемого образца, его значительную усадку [43]. Сублимационная сушка гелей позволяет получить высокопористый материал, но тем не менее

первоначальная структура геля разрушается. Кристаллы, образующиеся внутри геля, могут повлечь за собой образование макропор и, следовательно, уменьшение площади удельной поверхности [44]. В отличие от представленных способов, применение сверхкритических флюидов для сушки гелей позволяет получать аэрогели, которые обладают всеми необходимыми свойствами, такими как высокая площадь удельной поверхности, высокая пористость и низкая плотность. Данный процесс называется сверхкритической сушкой, он отличается от других способов тем, что в ходе процесса в пористой структуре геля не образуется границы раздела фаз. Выделяют высокотемпературную и низкотемпературную сверхкритическую сушку [42]. В первом случае в реакторе создаются температура и давление выше критических для спирта, содержащегося внутри высушиваемого геля. Затем осуществляют медленный сброс давления. При использовании такого способа некоторая часть спирта после высушивания остается внутри геля, из-за чего возникает некоторая усадка геля. Во втором случае для устранения границы раздела фаз внутри пор высушиваемого геля вводят дополнительный растворитель, критические параметры которого ниже. Чаще всего для этого используют диоксид углерода, так как его критическая температура составляет 31.1 °С, а давление 73.4 атм [45]. Важно, чтобы такой растворитель создавал гомогенную смесь со спиртом, содержащимся внутри высушиваемого геля. В ходе процесса происходит диффузионное замещение растворителя внутри геля на сверхкритический диоксид углерода, по завершении которого снижают давление и диоксид углерода переходит в газообразное состояние, а исходная структура геля остается без изменений [46-48]. Таким образом наиболее эффективным способом получения аэрогелей является сверхкритическая сушка [9] с использованием сверхкритического диоксида углерода.

Несмотря на использование технологии сверхкритических флюидов для сушки аэрогелей, усадка материала вследствие частичного «схлопывания» пор или других особенностей структуры все равно имеет место. Это создает определенные трудности при получении аэрогелей с заранее заданными свойствами. Влияние условий получения гелей, их сушки в среде сверхкритического флюида на свойства

конечных аэрогелей было изучено Коконем с соавторами [49]. В работе [50] сделан вывод, что эти условия значительно влияют на пористую структуру кремниевых аэрогелей, а усадка в процессе сушки в среде сверхкритического флюида обусловлена изменением структуры так называемых кластеров, из которых состоит аэрогель. Амар-Лабат с соавторами [51] и Цзаккел с соавторами [52] изучали влияние скорости сброса давления на пористость резорцинол-формальдегидных гелей. В качестве сверхкритического флюида был использован диоксид углерода. Было показано, что усадка аэрогелей увеличивается с увеличением скорости сброса давления. Увеличение усадки негативным образом сказывается на качестве высушиваемого материала: уменьшается его внутренняя удельная поверхность, размер пор, увеличивается плотность. Результаты также показали, что скорость набора давления не оказывает влияния на высушиваемый материал. Новак с соавторами [53] отмечают, что трещины и структурные разрушения высушенных аэрогелей могут быть вызваны наличием двух фаз внутри пор геля во время разгерметизации автоклава. Следует учитывать, что при недостаточной длительности процесса сушки, остаточное содержание растворителя внутри аэрогеля может образовать жидкую фазу при сбросе давления.

Важно отметить влияние таких параметров, как давление и температура на ход процесса сверхкритической сушки. Как уже упоминалось, отличительная особенность сверхкритической сушки – наличие гомогенной системы «растворитель – сверхкритический диоксид углерода». Чтобы правильно выбирать параметры ведения процесса необходимо знать экспериментальные данные о фазовом равновесии в используемой двухкомпонентной системе [54-56]. Такие данные позволяют выбрать минимально необходимое давление процесса при заданной температуре для того чтобы обеспечить гомогенность. Необходимо отметить, что повышение температуры процесса повышает и давление, необходимое для создания гомогенной смеси. При этом повышение температуры увеличивает скорость диффузии спирта из высушиваемых гелей [53], т.е. уменьшает время самой длительной стадии – диффузионного замещения.

Важное явление, которое влияет на транспорт спирта из гелей при наборе давления, когда среда еще является гетерогенной, – увеличение объема жидкой фазы [48]. Диоксид углерода быстро смешивается со спиртом, который находится в реакторе, за счет чего и происходит это увеличение, и как следствие значительная доля спирта покидает гель.

В работе [57] приводится экспериментальное изучение процесса сверхкритической сушки посредством визуального наблюдения за высушиваемым гелем в специальной ячейке высокого давления. Авторы отмечают возникновение фронта изменения содержания спирта внутри геля на начальном этапе сушки, после набора давления. Это может являться дополнительным подтверждением того, что диоксид углерода в сверхкритическом состоянии быстро смешивается со спиртом и проникает внутрь геля. Изменение состава смеси влияет на ее молярный объем, что, в свою очередь, оказывает влияние на скорость транспорта спирта из пор высушиваемого геля. Авторами также показано, что заметная усадка высушиваемого геля происходит только в ходе заключительного этапа сверхкритической сушки – сброса давления.

В работе [58] приводятся экспериментальные исследования процесса сверхкритической сушки аэрогелей на основе титана, приготовленных в среде ацетона при различных температурах и давлениях. Получены кривые кинетики процесса. Результаты исследования показывают, что изменение давления не оказывает значимого влияния на ход процесса сверхкритической сушки. При увеличении температуры вначале происходит некоторое сравнительное замедление процесса с последующим ускорением. Исследовалась внутренняя структура получаемых при разных условиях аэрогелей: при увеличении температуры снижается величина внутренней удельной поверхности, что вероятно связано с увеличением скорости диффузии ацетона при сверхкритической сушке.

Свойства сверхкритических флюидов (их плотность, растворяющая способность и др.) сильно зависят от давления и температуры. В разделе 3.1 свойства систем, включающих сверхкритический диоксид углерода, будут рассмотрены более подробно.

### **1.3 Получение функциональных материалов на основе аэрогелей и их применение**

В настоящее время создание новых функциональных материалов на основе аэрогелей является актуальной и перспективной задачей. Существует множество способов их получения. Условно способы можно разделить на внедрение вещества в аэрогель до сверхкритической сушки и после сверхкритической сушки. До сверхкритической сушки внедрение осуществляется либо на стадии формирования геля, либо в гель, заполненный соответствующим растворителем. После сверхкритической сушки внедрение осуществляется в готовый аэрогель, чаще всего с применением технологии сверхкритических флюидов. Необходимо отметить, что применение данной технологии наиболее предпочтительно, так как свойства аэрогелей в таком случае остаются без изменений.

Процесс получения материалов на основе аэрогелей с применением технологии сверхкритических флюидов называется сверхкритической адсорбцией. Для успешной загрузки внутрь аэрогелевой матрицы вещество должно быть растворимым в сверхкритическом флюиде. В некоторых случаях для повышения растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода используют сорастворитель [59, 60], который выбирается в зависимости от природы активного вещества.

Процесс сверхкритической адсорбции включает в себя растворение активного вещества в среде сверхкритического флюида с его последующим внедрением в матрицу [61]. Использование сверхкритического диоксида углерода предпочтительнее для осуществления процесса загрузки активных веществ в аэрогелевую матрицу, так как он инертен ко многим активным веществам и дает возможность вести процесс при низких температурах (критическая температура диоксида углерода 31.1 °С), что принципиально важно, так как многие активные вещества термически не устойчивы.

После удаления сверхкритического флюида (при нормальных условиях диоксид углерода находится в газообразном состоянии) на выходе получается матрица с внедренным активным веществом.

Оптимизация процесса адсорбции требует понимания основных законов термодинамического равновесия между флюидом и твердой фазой (активным веществом). Степень максимальной загрузки вещества в матрицу зависит от типа используемого вещества и используемой матрицы, что подтверждается исследованиями загрузки активных веществ в аэрогели, которые представлены в литературе [62-65]. Кинетические и термодинамические исследования процесса сверхкритической адсорбции также представляют интерес, поскольку понимание их закономерностей позволит упростить подбор условий ведения процесса.

Получаемые в результате сверхкритической адсорбции функциональные материалы могут быть использованы как системы доставки лекарственных веществ (создание новых лекарственных композиций). Одной из наиболее важных характеристик для системы доставки лекарств является скорость высвобождения активного вещества. Для различных типов лекарственных веществ необходимо обеспечивать различную скорость высвобождения (быстрое или, наоборот, пролонгированное). Различные типы аэрогелей обеспечивают различную кинетику высвобождения. Важной характеристикой аэрогелей является величина площади удельной поверхности, так как от нее зависит величина максимально загрузки, а также косвенно скорость высвобождения лекарственного средства. Величина загрузки, как правило, тем больше, чем больше площадь поверхности аэрогеля [22, 66]. Обычно, аэрогели, имеющие большую площадь внутренней поверхности и меньшую плотность, адсорбируют больше лекарственного вещества [67].

В работе [68] приведены результаты экспериментальных исследований адсорбции фармацевтических препаратов в гидрофобные и гидрофильные аэрогели на основе диоксида кремния из различных жидкостей. Для этой цели использовались аэрогели, высушенные при атмосферном давлении и имеющие плотность  $> 0,1 \text{ г/см}^3$ . Аэрогель смешивали с раствором целевого препарата, затем смесь отфильтровывалась. Полученный порошок высушивался и использовался в

качестве системы доставки лекарства. Было экспериментально показано, что активное вещество, загруженное в гидрофильную матрицу, высвобождается быстро, а загруженное в гидрофобную – медленно (продолжительное высвобождение).

В работе [69] гризеофульвин адсорбировали в аэрогель на основе диоксида кремния в среде сверхкритического флюида. Были проведены сравнительные исследования кинетики высвобождения кристаллического гризеофульвина и гризеофульвина адсорбированного в аэрогель. Во втором случае скорость высвобождения была выше. Улучшенное высвобождение можно объяснить следующими причинами. Удельная поверхность аэрогеля высока, а размер пор сравним с размером молекул (10 – 20 нм), поэтому гризеофульвин, распределенный по поверхности в адсорбированном аморфном состоянии, растворяется быстрее. Для растворения вещества, которое находится в аморфном состоянии, не требуется энергия на разрушение кристаллической решетки. Гидрофильный аэрогель на основе диоксида кремния быстро разрушается в воде за счет действия капиллярных сил.

Еще один пример использования аэрогеля на основе диоксида кремния – внедрение в него трифлузала (ингибитор агрегации тромбоцитов) с применением сверхкритической адсорбции [70]. В случае с данным лекарственным средством также показано увеличение скорости высвобождения по сравнению с его кристаллической формой. В работе [71] аэрогель на основе диоксида кремния использовался как носитель лекарственного средства для трансдермального использования. Применение аэрогелей в качестве матриц-носителей активных веществ в фармацевтической промышленности является новой и перспективной задачей. На текущий момент на мировом и российском рынке не представлена ни одна лекарственная форма, в основе которой используется аэрогель.

В работе [72] приведены исследования по созданию аэрогелей на основе целлюлозы и внедрению в них пантенола и аскорбиновой кислоты (внедрение до сверхкритической сушки). В процессе получения таких функциональных материалов особое внимание уделяется стадии замены растворителя воды на

этанол. После замены гели помещаются в раствор этанола с предварительно растворенным соответствующим активным веществом. На данном этапе происходит насыщение развитой структуры целлюлозного геля активным веществом. Завершающим этапом является процесс сверхкритической сушки. Полученные результаты демонстрируют возможность использования таких композиций для контролируемого высвобождения биологически активных соединений.

Помимо создания новых лекарственных форм, материалы на основе аэрогелей нашли свое применение в области тканевой инженерии. Аэрогели и материалы на их основе могут быть использованы в качестве подложек для культивирования клеток. Уже были проведены работы по созданию гибридных аэрогелей на основе диальдегидной наноцеллюлозы и коллагена [73]. Полученные материалы обладают высокой чистотой и благодаря свойствам исходных веществ могут быть использованы в качестве вспомогательного материала для роста клеток. Аэрогели на основе диоксида кремния и поликапролактона были использованы в качестве подложки для культивирования клеток кости – остеобластов [74]. Полученные результаты показали, что аэрогелевая матрица после нейтрализации в кислой среде способствует росту клеток остеобластов.

Аэрогели могут быть использованы как носители для различных металлов. Такие функциональные материалы обладают рядом новых свойств (оптических, электрических, каталитических и др.). Помимо многих потенциальных применений этого класса материалов, одним из наиболее перспективных считают их использование в качестве катализаторов [75, 76]. В литературе приводятся экспериментальные исследования по контролируемому внедрению металлорганических соединений в аэрогели на основе диоксида кремния [77]. Чаще всего в подобных работах используют метод внедрения металлов на стадии золь-гель процесса. Основным ограничением этого метода является влияние солей металлов на ход реакций гидролиза и конденсации, что делает конечные материалы нестабильными и хрупкими [78]. Использование для внедрения металлов технологий сверхкритических флюидов позволяет избежать данных недостатков.

В работе [79] описана такая методика для получения аэрогеля на основе диоксида кремния с включенным ацетилацетонатом рутения. Создание такого материала осуществляется в среде сверхкритического диоксида углерода путем адсорбции ацетилацетоната рутения в аэрогель с последующим химическим разложением металлоорганического соединения в присутствии водорода. Рутений, находящийся на развитой поверхности аэрогеля является перспективным катализатором. Полученные результаты показали, что сверхкритическая адсорбция является эффективным методом внедрения металлоорганического соединения в аэрогель.

В работе [80] было описано получение материалов на основе карбоновых аэрогелей с ацетилацетонатом никеля (III). Внедрение данного вещества проводилось методом сверхкритической адсорбции при температуре 30 °С и давлении 300 атм. Полученный материал подвергали термической обработке в атмосфере водорода. Материалы, в которых на развитой внутренней поверхности расположены наночастицы никеля, могут найти потенциальное применение в реакциях гидрогенизации (крекинг метана, гидрогенолиз этана), а также в водородной энергетике и электрохимии.

Несомненное преимущество аэрогелей – возможность контролировать их свойства (размер и форма, структурные характеристики и пр.). Это позволяет создавать функциональные материалы для решения самых различных задач. Благодаря своим свойствам (термическая стабильность, развитая внутренняя поверхность) микрочастицы аэрогеля на основе диоксида кремния являются перспективными материалами для использования в качестве носителей водородных соединений с целью создания водородных топливных элементов. Боразан (боран аммиака) является одним из перспективных источников получения чистого водорода, так как он на 19.6 % по массе состоит из водорода, обладает низкой молекулярной массой (30,7 г/моль), он стабилен и безопасен при использовании [81, 82]. Данное вещество перспективно для применения в водородной энергетике. Существует ряд недостатков, которые затрудняют использование боразана, например, требуются высокие температуры для разложения этого материала и высвобождения водорода. Также скорость

высвобождения водорода из этого соединения ограничена. Считается, что внедрение боразана в аэрогель позволит увеличить скорость высвобождения водорода и уменьшить необходимую для этого температуру. В работе [83] описаны экспериментальные исследования по получению аэрогелей на основе диоксида кремния с включенным боразаном. Внедрение боразана в микрочастицы аэрогеля осуществлялось двумя способами: (1) на стадии золь-гель процесса, (2) путем механического измельчения готового аэрогеля вместе с боразаном. Были получены экспериментальные данные кинетики высвобождения водорода из полученного материала с использованием специальной ячейки при температуре 80 °С. Результаты показали, что высвобождение водорода из боразана в составе аэрогеля полученного по способу (1) происходит быстрее, чем высвобождение водорода из чистого боразана и из смеси боразана с аэрогелем полученной по способу (2).

В работе [84] описаны экспериментальные исследования адсорбции фенилэтилового спирта в аэрогель на основе диоксида кремния в среде сверхкритического диоксида углерода. Фенилэтиловый спирт используется при производстве косметических продуктов, в парфюмерии (как заменитель розового масла) и во многих других областях [85]. Фенилэтиловый спирт является легколетучим веществом. Внедрение данного вещества в твердый пористый носитель позволит замедлить его испарение, а значит увеличить эффективность его использования. Процесс внедрения фенилэтилового спирта осуществлялся в среде сверхкритического диоксида углерода при температуре 50 °С и давлении 150 атм в течение 24 ч. Эксперименты по оценке стабильности фенилэтилового спирта показали, что загрузка данного вещества в аэрогель позволяет снизить скорость его испарения.

Благодаря развитой структуре аэрогели могут быть использованы как «емкости» для хранения газов и как сенсоры для их индикации в воздухе. В работе [86] приведены исследования по созданию функциональных материалов на основе углеродных нанотрубок и аэрогелей из целлюлозы. По сравнению с прочими материалами, которые чаще всего используются для включения в них нанотрубок, аэрогели обеспечивают большую поверхность контакта нанотрубок с окружающим

газом. Благодаря этому скорость изменения электрического сопротивления такого материала при контакте с целевым газом увеличивается.

## 1.4 Математическое моделирование процессов в среде сверхкритических флюидов

### 1.4.1 Свойства сверхкритических флюидов

Сверхкритическим называют состояние вещества, при котором исчезают различия между жидкой и газовой фазами.

В настоящее время уникальные физико-химические свойства сверхкритических жидкостей широко используются в процессах экстракции [87] и хроматографического разделения веществ [88, 89], для производства различных материалов, при обезвреживании токсичных жидких отходов [90, 91]. Растворители в сверхкритическом состоянии обладают рядом свойств, выгодно отличающих их от тех же растворителей в жидком агрегатном состоянии. Сравнение физических характеристик традиционных жидких органических растворителей и широко распространенного сверхкритического диоксида углерода (СКДУ) приведено в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Сравнение физических характеристик некоторых растворителей

| Физические характеристики               | Растворители      |                    |                      |                       |                         |                    |
|---|-------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------|
|   | СКДУ при P=85 атм | СКДУ при P=160 атм | н-Гептан при P=1 атм | Хлороформ при P=1 атм | Циклогексан при P=1 атм | Толуол при P=1 атм |
| $T/T_{кр}$                              | 1.03              | 1.03               | 0.58                 | 0.58                  | 0.57                    | 0.53               |
| $\rho/\rho_{кр}$                        | 0.96              | 1.70               | 2.87                 | 2.90                  | 2.78                    | 2.90               |
| $\mu$ , мкП                             | 320               | 700                | 3000                 | 4600                  | 7000                    | 4700               |
| $D_6 \cdot 10^{-5}$ , м <sup>2</sup> /с | 5.5               | 6.8                | 7.4                  | 9.3                   | 8.2                     | 8.9                |

$D_6$  – коэффициент диффузии бензола в соответствующем растворителе.

Из табл. 1.1 следует, что растворители в сверхкритическом состоянии гораздо менее вязки, чем их аналоги в жидком состоянии, что является преимуществом в использовании таких растворителей в различных массообменных процессах. Если сравнивать значения свойств сверхкритических флюидов (СКФ) и газов, то можно увидеть, что, несмотря на то, что динамическая вязкость СКФ превосходит

динамическую вязкость газов менее чем на один порядок, плотность СКФ превышает плотность газов минимум на 2 порядка [92], что обуславливает очень низкие значения кинематической вязкости и как следствие высокую интенсивность движения. В целом коэффициент диффузии веществ в СКФ по величине на 1-2 порядка превосходит аналогичный показатель для жидкостей [93]. В окрестности критической точки ( $1 < T/T_{кр} < 1.1$ ;  $1 < \rho/\rho_{кр} < 1.1$ ) наблюдается аномальный рост восприимчивости системы к внешним воздействиям. Например, незначительные изменения температуры и давления существенно изменяют растворяющую способность СКФ [94], что можно использовать для извлечения растворенного вещества из флюида без применения более сложных методов.

### ***Уравнения состояния***

Согласно второму закону термодинамики, все равновесные внутренние параметры термодинамической системы являются функциями внешних параметров и температуры [95]. Связь между внутренними и внешними параметрами и температурой в некоторых случаях выражают через фактор сжимаемости:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (1.2)$$

Для такой простой системы, как идеальный газ, которая характеризуется всего лишь одним внутренним (давление) и одним внешним (объем) параметрами, термическим уравнением состояния является уравнение Менделеева–Клапейрона [96] ( $Z = 1$ ). Оно используется для описания разреженных газов, однако при переходе к более плотным средам (а тем более для систем в сверхкритическом состоянии) оно перестает выполняться. Для описания поведения реальных систем существует множество уравнений состояния. Например, вириальное уравнение состояния, которое представляет собой бесконечный степенной ряд по плотности (или по молярному объему) [97]:

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots, \quad (1.3)$$

где  $v$  – молярный объем,  $\text{м}^3/\text{моль}$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и т.д. – эмпирические коэффициенты.

Коэффициенты уравнения зависят от температуры и природы вещества, но не зависят от давления и плотности. Уравнение (1.3) является одним из наиболее простых, однако с его помощью можно предсказывать свойства веществ в сверхкритическом состоянии. Чаще всего, для расчета реальных систем используются аналитические уравнения состояния. В табл. 1.2 представлен вид некоторых уравнений, начиная с самого простого уравнения Ван-дер-Ваальса и заканчивая уравнениями, выведенными специально для описания состояния определенных веществ.

Таблица 1.2

## Уравнения состояния

| № | Название и область применения   | Вид уравнения  | Источник |
|---|---|--|----------|
| 1 | Уравнение Ван-дер-Ваальса   | $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$   | [98]     |
| 2 | Уравнение Редлиха – Квонга, подходит для описания газов под большим давлением | $P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)T_{\text{пр}}^{0.5}}$   | [45]     |
| 3 | Уравнение Соаве-Редлиха-Квонга, подходит для расчета неполярных веществ       | $P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)}$ $a = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{\text{кр}}}}\right)\right]^2$ $m = 0.480\omega + 1.574\omega - 0.176\omega^2$   | [99]     |
| 4 | Модифицированное уравнение Редлиха–Квонга для диоксида углерода               | $P = \frac{RT}{v - b} - \frac{\beta a}{v(v + b)}$ $a = 0.4274 \frac{(RT_{\text{кр}})^2}{P_c}$ $b = 0.0866 \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}}$ $\beta = \frac{\beta_1 + \beta_2 \ln(T_{\text{пр}}) + \beta_3 \ln(P_{\text{пр}})}{1 + \beta_4 \ln(T_{\text{пр}}) + \beta_5 \ln(P_{\text{пр}}) + \beta_6 \ln^2(P_{\text{пр}})}$ | [100]    |

| № | Название и область применения                            | Вид уравнения  | Источник      |
|---|--|--|---------------|
| 5 | Уравнение Пенга–Робинсона                                | $P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)}$ $a = 0.4572 \frac{(RT_{кр})^2}{p_{кр}} \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{кр}}} \right) \right]^2$ $b = 0.0778 \frac{RT_{кр}}{p_{кр}}$ $m = 0,3746 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2$ | [101,<br>102] |
| 6 | Уравнение состояния для веществ с малым размером молекул | $P = \frac{RT}{v - b} - \frac{A(T)}{(v - c)(v - d)} - \frac{fT}{(v - e)^{10}}$ $A(T) = aT(e^{E/RT} - 1)$ <p>{a, b, c, d, e, f} – эмпирические коэффициенты, которые зависят от вещества</p>  | [103]         |

Уравнение Ван-дер-Ваальса (уравнение 1 из табл. 1.2) отличается от уравнения Менделеева–Клапейрона наличием двух поправочных коэффициентов, зависящих только от природы молекул: коэффициента  $a$ , характеризующего взаимодействие между молекулами, и коэффициента  $b$ , характеризующего объем молекул. Существуют и более точные уравнения состояния, основанные на уравнении Ван-дер-Ваальса. Одним из таких является уравнение Пенга–Робинсона (уравнение 5 из табл. 1.2). Коэффициенты  $a$  и  $b$  имеют физический смысл, схожий с коэффициентами из уравнения Ван-дер-Ваальса, при этом коэффициент  $a$  зависит от температуры и ацентрического фактора  $\omega$ . Ацентрический фактор необходим для того, чтобы учитывать отклонение молекул вещества от сферической формы (асимметричность) [45].

Уравнения состояния используются для расчета термодинамических параметров. Например, зная давление и температуру системы, можно рассчитать ее

плотность. Уравнения состояния используются в некоторых подходах для расчета растворимости веществ в сверхкритических флюидах [104].

При расчете состояния многокомпонентных систем можно выделить два принципиально различных подхода [45]. Один основан на молекулярной теории – зависимость от состава системы отражена характером взаимодействия двух, трех и более компонентов. Для расчета многокомпонентных систем используют те же уравнения, что и для однокомпонентных. От состава зависят лишь критические параметры системы, которые подчиняются законам смешения. В таком случае вводят псевдокритические параметры, как например, при вычислении псевдокритической температуры смеси:

$$T_{см} = \sum_{i=1}^n x_i T_{кри}, \quad (1.4)$$

где  $T_{см}$  – псевдокритическая температура смеси, К;  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$ ,  $T_{кри}$  – критическая температура компонента  $i$ , К; (здесь и далее индекс «см» относится к параметрам смеси).

Такое соотношение дает ошибку не более 2 % когда критические параметры всех компонентов системы близки друг к другу [105]. Но, например, для расчета псевдокритического давления смеси оно не подходит. Более точным является второй подход, с использованием правил смешения Ван-Дер-Ваальса. Параметры  $a$  и  $b$  уравнений состояния (табл. 1.2) для смеси вычисляются по следующим формулам:

$$(a_{см})^{0.5} = \sum_{i=1}^n x_i (a_i)^{0.5} \quad (1.5)$$

$$b_{см} = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

Обычно для более удобного расчёта данные соотношения выражают через критические параметры системы – температуру, давление. Например, для уравнения состояния Пенга–Робинсона псевдокритическая температура смеси рассчитывается по следующему уравнению [106]:

$$T_{\text{см}} = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i T_{\text{кри}i}}{P_{\text{кри}i}^{0.5}} \right) \right]^2}{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i T_{\text{кри}i}}{P_{\text{кри}i}} \right)} \quad (1.6)$$

Если отдельно рассмотреть бинарные смеси, то в работе [101] предложены следующие соотношения для коэффициентов  $a$  и  $b$ :

$$\begin{aligned} a_{\text{см}} &= x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} (1 - k_{12}) + x_2^2 a_2 \\ b_{\text{см}} &= x_1^2 b_1 + x_1 x_2 (b_1 + b_2) (1 - c_{12}) + x_2^2 b_2, \end{aligned} \quad (1.7)$$

где  $a_i$ ,  $b_i$  – коэффициенты  $i$ -го компонента;  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента;  $k_{12}$ ,  $c_{12}$  – эмпирические параметры смешения.

### **Коэффициент динамической вязкости**

Вязкость веществ может быть рассчитана на основании молекулярно-кинетической теории с использованием потенциала Леннарда-Джонса, что подходит для расчета газов при низком давлении. Для высоких давлений существуют методы, которые используют уравнения основанные на молекулярно-кинетической теории [45], например метод Лукаса. В соответствии с данным методом в первую очередь рассчитываются  $Z_1$  и  $Z_2$ :

$$\begin{aligned} Z_1 = \mu^0 \xi &= [0.807 T_{\text{пр}}^{0.618} - 0.357 \exp(-0.449 T_{\text{пр}}) + \\ &+ 0.340 \exp(-4.058 T_{\text{пр}}) + 0.018] F_P F_Q, \end{aligned} \quad (1.8)$$

где  $\mu^0$  – вязкость при н.у., сП;  $\xi$  – коэффициент для обезразмеривания;  $F_P$  и  $F_Q$  – полярный и квантовый факторы;  $T_{\text{пр}} = T/T_{\text{кр}}$ .

Если  $T_{\text{пр}} \leq 1.0$ , то

$$\begin{aligned} Z_2 &= 0.6 + 0.76 P_{\text{пр}}^{(3.262 + 14.98 P_{\text{пр}}^{5.508})} + \\ &+ \left( 6.99 P_{\text{пр}}^{(1.390 + 5.746 P_{\text{пр}})} \right) (1 - T_{\text{пр}}), \end{aligned} \quad (1.9)$$

если  $(1 < T_{\text{пр}} < 40)$  и  $(0 < P_{\text{пр}} \leq 100)$ , то

$$Z_2 = \mu^0 \xi \left[ 1 + \frac{a P_{\text{пр}}^e}{b P_{\text{пр}}^f + (1 + c P_{\text{пр}}^d)^{-1}} \right], \quad (1.10)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$  – эмпирические коэффициенты, которые зависят от температуры.

Затем определяют:

$$Y = \frac{Z_2}{Z_1} \quad (1.11)$$

и поправочные множители:

$$F'_P = \frac{1 + (F^0_P - 1)Y^{-3}}{F^0_P} \quad (1.12)$$

$$F'_Q = \frac{1 + (F^0_Q - 1)[Y^{-1} - 0.007(\ln Y)^4]}{F^0_Q}.$$

Наконец определяют вязкость при данных условиях:

$$\mu = \frac{Z_2 F'_P F'_Q}{\xi}. \quad (1.13)$$

В работе [107] динамическая вязкость представляется как функция давления и температуры СКФ в виде полинома:

$$\mu = \frac{A_1 + A_2 P + A_3 P^2 + A_4 \ln T + A_5 (\ln T)^2 + A_6 (\ln T)^3}{1 + A_7 P + A_8 \ln T + A_9 (\ln T)^2}, \quad (1.14)$$

где  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости, сП;  $P$  – давление, атм;  $T$  – температура, К;  $A_1, \dots, A_9$  – эмпирические коэффициенты.

Данная зависимость с допустимой точностью описывает вязкость чистого сверхкритического  $\text{CO}_2$  в диапазоне температур от 313 К до 523 К и давлений от 77 атм до 811 атм.

Вязкость диоксида углерода в сверхкритическом состоянии также рассчитывается с использованием более сложной эмпирической зависимости [108]:

$$\mu = C_0 + C_1 P + C_2 P^2 + C_3 P^3 + C_4 P^4 \quad (1.15)$$

$$C_i = d_{i0} + d_{i1} T + d_{i2} T^2 + d_{i3} T^3 + d_{i4} T^4 \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4),$$

где  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости, сП;  $P$  – давление, атм;  $T$  – температура, К;  $d_{ij}$  – эмпирические коэффициенты.

Коэффициенты уравнения (1.15) вычислены для двух областей давления: меньше 200 атм и больше 200 атм. Уравнение разрабатывалось для описания вязкости сверхкритического диоксида углерода. Результаты, полученные по уравнению (1.15) сравнивались с экспериментальными данными и в диапазоне

температуры 40 – 100°C и давления 70 – 620 атм и получили ошибку, меньшую чем при расчете по уравнению (1.14).

### ***Коэффициент теплопроводности***

Теплопроводность газов при высоком давлении может быть вычислена на основании теплопроводности данного газа при той же температуре, но при атмосферном давлении [45]:

$$\lambda = \lambda^0 + f(\rho), \quad (1.16)$$

где  $\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К),  $\lambda^0$  – теплопроводность при нормальных условиях, Вт/(м·К),  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>.

В зависимости от плотности флюида функция принимает соответствующий вид, но во всех случаях является эмпирической.

В работе [109] предложена эмпирическая зависимость теплопроводности от плотности и температуры для сверхкритического диоксида углерода:

$$\lambda = \frac{A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3T^3 + E\rho^4 + FT + GT^2}{\sqrt{T}}, \quad (1.17)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, мВт/м·К;  $\rho$  – плотность СКФ, кг/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К;  $A, B, C, D, E, F, G$  – эмпирические коэффициенты.

Данная зависимость довольно точно описывает коэффициент теплопроводности чистого сверхкритического CO<sub>2</sub> в диапазоне температур от 290 до 800 К и плотностей от 1 до 1200 кг/м<sup>3</sup>.

Подобная зависимость для CO<sub>2</sub> предложена в другой работе [110] для диапазонов: температура 310 – 960 К; давление 74 – 2100 атм.

$$\lambda = \frac{A_1 + A_2\rho + A_3\rho^2 + A_4 \ln T + A_5(\ln T)^2}{1 + A_6\rho + A_7 \ln T + A_8(\ln T)^2 + A_9(\ln T)^3}, \quad (1.18)$$

где  $A_1, \dots, A_9$  – эмпирические коэффициенты.

### ***Теплоемкость***

Для расчета теплоемкости веществ в сверхкритическом состоянии используют теплоемкость вещества при той же температуре но при низком давлении (близком к атмосферному):  $C_p = C_p^0 + \Delta C_p$ , где  $\Delta C_p$  – это так называемая

остаточная теплоемкость, для вычисления которой может быть использован метод Ли-Кеслера [111].

Для расчета теплоемкости, как важного термодинамического параметра, возможно использовать уравнения состояния [112]. В таком случае расчетное значение будет справедливым для тех же параметров системы, что и соответствующее уравнение состояния.

### ***Физико-химические свойства смесей***

Наиболее простой способ вычисления физико-химических свойств смеси – использование аддитивной функции [45]:

$$Q_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n \omega_i Q_i, \quad (1.19)$$

где  $\omega_i$  – массовая доля компонента  $i$ ;  $Q_i$  – соответствующее свойство.

Данный способ не отличается высокой точностью и подходит в основном для веществ, которые близки по свойствам. В более сложных задачах требуется индивидуальный метод расчета для каждого из требуемых параметров.

Вязкость смеси высокомолекулярных соединений и сверхкритического диоксида углерода может быть вычислена по уравнению, которое основано на модификации уравнения Аррениуса первого порядка [113]:

$$\mu_{\text{см}} = \mu_1^{x_1} \mu_2^{x_2} \exp \left\{ \frac{V_{\text{см}} \varphi_1 \varphi_2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2]}{RT} \right\}, \quad (1.20)$$

где  $V_{\text{см}}$  – молярный объем смеси, м<sup>3</sup>/моль;  $\varphi$  – объемная доля соответствующего компонента;  $\delta$  – параметр растворения;  $l_{12}$  – константа, которая отражает отклонения от классической теории растворения [114].

### ***Коэффициент диффузии***

Важным параметром многокомпонентной системы является коэффициент диффузии. Все соотношения для расчета коэффициента диффузии можно условно разделить на четыре группы [115]:

- диффузия зависит от вязкости и температуры;
- диффузия зависит только от вязкости растворителя;

- диффузия зависит от плотности и температуры;
- диффузия зависит от плотности, вязкости и температуры.

К первой группе относятся уравнения, которые основаны на модификациях модели Стокса–Эйнштейна, это, например, уравнения Вилке–Ченга [116], Тина–Калуса [117]. Данные уравнения описывают жидкие растворы, но они также дают положительные результаты при расчете сверхкритических флюидов [118]. Ко второй группе относятся наиболее простые уравнения, которые адекватно описывают сверхкритические флюиды только в узкой области параметров. Третья и четвертая группы по отношению к сверхкритическим флюидам сравнимы с первой.

В работе [119] представлен метод расчёта коэффициента диффузии для бинарной смеси в окрестности критической точки:

$$D_{12} = D_{12}^b + D_{12}^s, \quad (1.21)$$

где  $D_{12}^b$  – коэффициент диффузии вдали от критической точки;  $D_{12}^s$  – коэффициент диффузии в окрестности критической точки.

Расчет  $D_{12}^b$  и  $D_{12}^s$  основан на теории Стокса–Эйнштейна:

$$D_{12}^b = A \left( \frac{T}{\mu_1} \right)^\alpha \frac{1}{(M_2 V_{\text{TK},2})^\beta} \quad (1.22)$$

$$D_{12}^s = \frac{k_B T}{6\pi\mu_1\sigma_{12}} \left[ \frac{1}{1 + \theta \left( 1 - \frac{1}{2} \Gamma_{12}^\infty \right)^{1/2}} \right] \quad (1.23)$$

$$\theta = \sigma_{12}^{-1} \sqrt{\frac{\rho_1}{(4\pi b)'}}$$

где  $M_2$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $V_{\text{TK},2}$  – молярный объем растворенного вещества при температуре кипения, м<sup>3</sup>/моль;  $A$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  – универсальные эмпирические константы,  $k_B$  – константа Больцмана, эрг/К;  $\sigma$  – характеристический диаметр, м;  $\Gamma_{12}^\infty$  – термодинамический фактор, вычисляется с помощью уравнения состояния;  $b$  – эмпирический коэффициент, кг·м<sup>-5</sup>.

Для бинарных систем, в которых хотя бы один компонент является полярным подходит следующее соотношение [120]:

$$D_{12} = \frac{k_B T}{\frac{8}{3} \rho_1 \sqrt{2\pi m_{12} k_B T} \left[ \left( \frac{g(\sigma_{12,эфф})}{F_{12}} \right) + \left( \frac{0.4 + A_{12} \delta_{12}^2}{T_{12}^{*1.5}} \right) \right]}, \quad (1.24)$$

где  $\delta_{12}$  – бинарный параметр Стокмайера, вычисляется на основе бинарного дипольного момента;  $m_{12}$  – приведенная масса системы, кг;  $\sigma_{12,эфф}$  – эффективный диаметр, вычисляется на основе соотношения Бена–Амотза–Хершбаха, м;  $F_{12}$  – фактор жидкости, моделируемой твердыми сферами, вычисляется на основе корреляции Магалхаеса [121];  $g(\sigma_{12})$  – радиальная функция распределения, вычисляется с использованием соотношения Мансури;  $A_{12}$  – эмпирический параметр бинарной смеси.

Данное соотношение подходит для расчета коэффициента диффузии полярных веществ в среде сверхкритических флюидов. Теми же авторами разработано похожее, но более простое соотношение [122], которое подходит для расчета коэффициентов диффузии в среде сверхкритического диоксида углерода.

### ***Растворимость***

Для ряда процессов, проводимых в среде сверхкритических флюидов, например, экстракции и адсорбции, важным параметром многокомпонентной системы является растворимость компонентов друг в друге. В связи со спецификой использования сверхкритических флюидов в разделении смесей (для получения сверхчистых веществ) наибольший интерес представляет растворимость твердых веществ в среде сверхкритического диоксида углерода [123]. К настоящему времени наработана значительная экспериментальная база по растворимости различных твердых веществ в сверхкритическом диоксиде углерода [101], а также разработаны методы их расчёта. В некоторых случаях растворимость линейно зависит от плотности растворителя [124]. Растворимость двух твердых веществ в среде сверхкритического диоксида углерода можно выразить через константы равновесия реакций образования промежуточных комплексов, которые образуют два этих вещества с растворителем вместе и по отдельности [125].

#### 1.4.2 Математические модели сверхкритической сушки

Точное описание механизмов массопереноса в процессе сверхкритической сушки является очень важным для определения минимального времени, которое необходимо для того, чтобы достичь желаемой величины остаточного содержания растворителя (чаще всего спирта), что в свою очередь оказывает непосредственное влияние на структурные характеристики аэрогеля. Чаще всего считают, что процесс сушки лимитируется диффузией органического растворителя из пор аэрогеля. Гарсия–Ганзалес с соавторами [48] и Ваврзиниак с соавторами [126] изучали кинетические кривые сверхкритической сушки кремниевых аэрогелей. Ими предложено математическое описание процесса с использованием закона Фика в цилиндрических координатах. Новак с соавторами [53] показали, что коэффициент диффузии не изменяется вдоль поверхности высушиваемых гелей. Однако во всех исследованиях наблюдается значительное расхождение экспериментальных и расчетных данных в начальный период процесса сверхкритической сушки. Основываясь на полученных данных, Гарсия–Ганзалес с соавторами [48] предположили, что эти процессы определяются не только диффузионным, но и конвективным массопереносом. Причем в начальный период процесса преобладает конвекция, а вклад диффузии повышается по мере увеличения времени процесса.

Одна из предложенных моделей сверхкритической сушки основана на предположении, что аэрогель состоит из параллельных пор, которые закрыты с одной стороны и открыты с другой [127]. Для расчета использовалась известная функция распределения пор по размерам [128] и также кривизна пор, которая учитывает отклонение пор от цилиндрической формы и их соединение друг с другом. Данная модель описывает массоперенос спирта и сверхкритического диоксида углерода в поре. Ее авторы впервые для сверхкритической сушки применили понятие изменения молярного объема смеси при изменении концентрации. Однако они учитывали только увеличение молярного объема (объемное расширение) и не учитывали его уменьшение (объемное сжатие).

Допущение об отсутствии объемного сжатия системы является достаточно грубым. Оба явления, сжатие и расширение, зависят от плотности, которая является функцией состава системы. При этом вначале процесса, когда вся пора заполнена спиртом, увеличение концентрации диоксида углерода в ней вызывает увеличение плотности смеси, т. е. ее объемное сжатие. Диффузия в данной модели зависит от состава системы и происходит с учетом влияния пористой среды. Уравнение Вигнеса используется для расчета бинарного коэффициента диффузии в зависимости от состава смеси. Для расчета коэффициентов диффузии диоксида углерода в спирте и спирта в диоксиде углерода использовались эмпирические соотношения Фуллера и Тина–Калуса [45], соответственно. Влияние пористого тела учитывалось диффузией Кнудсена:

$$D_k = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (1.25)$$

где молекулярная и кнудсеновская диффузии комбинируются по следующему правилу:

$$\frac{1}{D_{12}} = \frac{1}{D_{12}^k} + \frac{1}{D_k}, \quad (1.26)$$

где  $D_{12}^k$  – коэффициент молекулярной диффузии.

Модель учитывает влияние температуры, давления и скорости течения диоксида углерода на ход процесса.

Другая модель представляет собой набор из четырех различных подходов к описанию процесса сверхкритической сушки [128], которые отличаются друг от друга методом расчета эффективного коэффициента диффузии:

- без учета кнудсеновской диффузии;
- с учетом кнудсеновской диффузии;
- диффузия из параллельных пор;
- диффузия из пор, размер которых зависит от глубины их нахождения в пористом теле.

Коэффициент диффузии принимался постоянным и рассчитывался по эмпирическому соотношению Фуллера. Показано, что модели диффузии из параллельных пор и диффузии из пор переменного размера хорошо описывают экспериментальные данные.

Наиболее важный параметр в каждой из описываемых в литературе моделей сверхкритической сушки – коэффициент диффузии. Как уже указывалось, в некоторых работах его рассчитывают по эмпирическим соотношениям, а в других определяют из эксперимента. В работе [129] проводили сверхкритическую сушку геля (растворитель – изопропанол) в автоклаве объемом 1 л при температуре 37.5 °С и давлении 80 атм. Концентрацию спирта на выходе из реактора определяли хроматографически. По полученным данным рассчитывалось значение коэффициента диффузии, которое составило  $5.75 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. При исследовании сверхкритической сушки гелей с метанолом, при давлении 90 атм и изменении температуры от 20 °С до 42 °С эффективный коэффициент диффузии изменялся от  $3.05 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с до  $5.52 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с [130]. Концентрация спирта на выходе из реактора определялась хроматографически. При использовании различных материалов для получения аэрогелей и при изменении плотности аэрогелей меняется коэффициент диффузии [126]. Так, при температуре 45 °С и давлении 110 атм эффективный коэффициент диффузии в аэрогеле на основе диоксида кремния при плотности 0.08 г/см<sup>3</sup> составляет  $1.1 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с, при плотности 0.15 г/см<sup>3</sup> составляет  $9.9 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. При тех же условиях для аэрогеля на основе крахмала значение этого коэффициента составило  $1.0 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с.

### **1.4.3 Математические модели сверхкритической адсорбции**

Явления адсорбции и десорбции имеют место во многих процессах, происходящих в среде сверхкритических флюидов – сверхкритическая хроматография [131], процессы разделения [132] и прочее.

Величина равновесной адсорбции зависит от параметров системы (температуры и давления), от концентрации целевого компонента, от величины его взаимодействия с адсорбентом [84]. Расчет равновесной адсорбции при высоком

давлении, например, в среде сверхкритического флюида, требует использования особых уравнений и соотношений. В таких случаях подходит потенциальная теория многокомпонентной адсорбции [133]. В ней термодинамические свойства адсорбата, который находится в поверхностном слое, зависят от расстояния до твердой поверхности адсорбента. Учитывается два вида взаимодействия: жидкость-жидкость, жидкость-твердое, для описания которых используется уравнение состояния Соаве–Редлиха–Квонга и уравнение Дубинина–Радужкевича–Астахова соответственно. Авторы получили адекватные результаты на двухкомпонентных смесях газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Ar}$ ) на различных адсорбентах при параметрах выше критической точки смеси. Однако в некоторых случаях [134] для расчета равновесной адсорбции подходит и классическое уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Процесс адсорбции в среде сверхкритического флюида на данный момент мало исследован, в основном исследуется равновесие данного процесса. Далее представлены уравнения, которые в некоторых случаях можно использовать для описания кинетики сверхкритической адсорбции.

Модель кинетики адсорбции первого порядка [135]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{\text{ПП}}(q_c - q_t), \quad (1.27)$$

где  $q_c$  и  $q_t$  – максимальная и текущая величина адсорбции соответственно, мг/г;  $t$  – время, мин;  $K_{\text{ПП}}$  – коэффициент модели первого порядка,  $\text{мин}^{-1}$ .

В работе [136] предложена модель кинетики адсорбции второго порядка:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{\text{ПВ}}(q_c - q_t)^2, \quad (1.28)$$

где  $K_{\text{ПВ}}$  – коэффициент модели второго порядка,  $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$ .

Диффузионная модель адсорбции внутри частицы [137]:

$$q_t = K_{\text{СР}}t^{1/2} + c, \quad (1.29)$$

где  $K_{\text{СР}}$  – константа скорости распространения вещества в частице,  $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{с}^{1/2})$ ;  $c$  – величина, зависящая от толщины приграничного слоя, мг/г.

В эмпирической диффузионно-хемосорбционной модели скорость изменения концентрации адсорбированного вещества представлена как функция скорости массопереноса к поверхности раздела фаз ( $K_{DC}$ , мг/(г·с<sup>n-1</sup>)), равновесной величины адсорбции ( $q_e$ , мг/г) и времени [135]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{nK_{DC}t^{n-1}}{q_e^2} (q_e - q_c)^2. \quad (1.30)$$

В работах [138, 139] приведены примеры использования уравнений (1.27–1.30) для описания процесса адсорбции в среде сверхкритического флюида. Во всех случаях адсорбция имеет место в сложной многокомпонентной системе, поэтому итоговая модель представляет собой систему балансовых уравнений и решается численно.

## **1.5 Масштабирование процессов, протекающих в сверхкритических условиях**

Разработка принципов масштабирования является одной из важнейших задач для инженеров-химиков. Для начала важно выделить все процессы, протекающие в отдельно взятом аппарате, причем особенно важно детально проанализировать все особенности этих процессов. Очевидно, что процессы переноса массы, импульса, тепла зависят от размера используемого оборудования. Для масштабирования процесса необходимы экспериментальные исследования на лабораторных установках и пилотные испытания. Полученная информация может быть использована для экстраполяции процесса на большие масштабы с использованием принципов подобия [140]. Как правило, геометрия промышленных установок значительно отличается от лабораторных. Следовательно, распределение потоков также отличается. Основное требование при осуществлении масштабного перехода – получение продукта со свойствами, не отличимыми от получаемого на лабораторных установках. Критерии подобия могут вычисляться с использованием уравнений сохранения массы, импульса, энергии, или других соотношений, например, пи-теоремы Букингема [141]. В сложных процессах, достижение полного подобия при масштабном переходе

невозможно. Но несмотря на это, необходимо получить продукт заданного качества. Подобные задачи могут быть решены методом теории подобия: выделяются наиболее значимые для процесса силы, физические свойства, формы энергий. Получив полное математическое описание процесса, определяют критерии подобия. Далее опытным путем устанавливают зависимости между критериями подобия, которые будут справедливы для всех подобных явлений в пределах исследованной области [142].

Масштабирование процессов, протекающих в сверхкритических условиях, является задачей, требующей отдельного изучения. Выбор наиболее эффективного рабочего диапазона параметров ведения процесса – важный фактор для осуществления масштабирования и дальнейшей коммерциализации, так как это непосредственно влияет на производственную мощность и эксплуатационные расходы. В современных работах масштабирование процессов сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции ограничивается объединением множества небольших реакторов [22]. Поэтому масштабирование рассмотрено на примерах других процессов, имеющих место в среде сверхкритических флюидов. Для масштабирования процесса распылительной сушки в среде сверхкритического флюида может быть использован тот же подход, что и для классической распылительной сушки [143]. При этом процесс разбивают на стадии и исследуют их отдельно, вычисляют критерии подобия между кинематическими и динамическими параметрами процесса. Чаще всего считают, что наиболее значимым для процесса распылительной сушки параметром является размер распыляемых капель [144]. Тем не менее, критерии масштабирования для распылительной сушки в среде сверхкритических флюидов не определены.

В работе [83] предложена пилотная установка для осуществления полунепрерывного процесса сверхкритической сушки. Установка разработана для высушивания в среде сверхкритического флюида микрочастиц аэрогеля. Отличительная особенность установки – суспензия микрочастиц геля в спирте вводится в реактор с помощью специальной форсунки. Таким образом, при использовании данной установки отсутствует этап предварительной загрузки гелей

в реактор, количество необходимых операций сокращается, что упрощает процесс сверхкритической сушки. Создание непрерывного процесса получения аэрогелей – перспективная задача. Представленный пример может быть использован как отправная точка для решения этой задачи.

## 1.6 Постановка задачи исследования

Цель диссертационной работы – экспериментальные исследования, моделирование и масштабирование процессов получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе.

Для осуществления заданной цели были поставлены следующие научно-технические задачи, стратегия решения которых представлена на рис. 1.2:

- проведение экспериментальных и аналитических исследований:
  - экспериментальные исследования получения аэрогелей различной природы;
  - экспериментальное изучение кинетики процессов сверхкритической сушки и адсорбции;
  - получение новых функциональных материалов: композиций «аэрогель – активное вещество» с применением сверхкритической адсорбции и исследование биодоступности активных веществ в полученных композициях;
- разработка математического описания массообменных процессов в среде сверхкритических флюидов с применением положений механики сплошных сред:
  - теоретическое исследование свойств систем в сверхкритическом состоянии;
  - построение геометрии аппаратов, задание расчетной сетки;
  - разработка математической модели сверхкритической сушки, вычисление необходимых коэффициентов, характеризующих скорость транспорта вещества;
  - разработка математической модели сверхкритической адсорбции, вычисление необходимых коэффициентов, характеризующих скорость транспорта вещества и равновесное значение адсорбции;

- масштабирование процесса сверхкритической сушки с использованием разработанной модели.



Рис. 1.2. Стратегия решения поставленных задач

## **Глава 2. Экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе**

Важным этапом исследования процесса получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе является проведение эксперимента и определение интересующих свойств получаемого материала. В главе представлены методики получения аэрогелей на основе диоксида кремния, органических аэрогелей. Каждая методика включает описание способа получения гелей и описание процесса проведения сверхкритической сушки для удаления растворителя, содержащегося в гелях. Приведены результаты аналитических исследований.

В рамках работы создана установка для получения материалов на основе аэрогелей в среде сверхкритического флюида. Она использована для включения различных активных фармацевтических веществ в аэрогельную матрицу. Полученные таким образом композиции исследованы на содержание активного вещества. Чтобы оценить влияние использования аэрогельной матрицы на биодоступность используемых активных веществ при пероральном применении, проведена серия экспериментов на животных.

Получение композиций аэрогель – активное вещество осуществляется с применением процесса сверхкритической адсорбции. Проведено экспериментальное исследование кинетики этого процесса на примере получения композиции аэрогель – ибупрофен.

### **2.1 Получение аэрогелей различной природы**

#### **2.1.1 Получение аэрогеля на основе диоксида кремния**

Получение аэрогелей на основе диоксида кремния осуществляют по методике, разработанной в работе [145]. Процесс получения аэрогелей состоит из нескольких стадий:

- 1) золеобразование (преимущественный гидролиз);
- 2) гелеобразование (преимущественная конденсация);

- 3) старение алкогеля;
- 4) сверхкритическая сушка.

Структура и физико-химические свойства аэрогелей напрямую зависят от условий проведения каждой стадии их получения, от выбранных прекурсоров, растворителей и катализаторов. В качестве прекурсора выбран тетраэтоксисилан (ТЭОС), растворенный в изопропиловом спирте, в качестве катализатора на стадии золеобразования – лимонная кислота, на стадии гелеобразования – гидроксид аммония. Реактивы были взяты в следующих мольных соотношениях: ТЭОС :  $C_3H_8O$  :  $H_2O$  :  $C_6H_8O_7$  :  $NH_3$  = 1.0 моль : 2.4 моль : 4.0 моль :  $6.3 \cdot 10^{-3}$  моль :  $2.5 \cdot 10^{-2}$  моль.

ТЭОС смешивают с изопропиловым спиртом, добавляют катализатор – 0.1 М водный раствор лимонной кислоты. Полученный раствор перемешивают 10-15 мин., затем выдерживают 24 ч при комнатной температуре. В полученный таким образом золь добавляют 0.5 М раствор аммиака. Полученную смесь перемешивают 1-2 мин. и переносят в специальные формы. Гелеобразование происходит в течение 10-15 мин. Полученный гель выдерживают в формах 24 ч, затем помещают в используемый растворитель (изопропанол), где продолжается старение геля, а также удаляются не вступившие в реакцию соединения. По истечении 24 ч гель готов к проведению процесса сверхкритической сушки.

Для получения геля в форме микрочастиц используют эмульсионный метод. Готовят предельно насыщенный раствор спирта в масле. В смесь спирт–масло добавляют золь при интенсивном перемешивании с применением лопастной мешалки. Далее в эмульсию медленно вводят расчетное количество водного раствора аммиака. Перемешивание продолжают до полного отвердевания капель золя. Полученные микрочастицы геля отмывают от масла и высушивают с использованием сверхкритической сушки.

Сверхкритическая сушка проводится с использованием специальной установки (рис. 2.2) при температуре 40 °С и давлении от 120 до 140 атм. Время сушки составляет 6 ч.

### 2.1.2 Получение микрочастиц аэрогеля на основе крахмала

Процесс получения сферических микрочастиц аэрогелей на основе крахмала состоит из шести основных стадий:

5) приготовление 15 %-го водного раствора крахмала;

6) формирование эмульсии раствора крахмала в масле;

7) гелеобразование в условиях избыточного давления и повышенной температуры;

8) старение геля;

9) отделение масляной фазы фильтрацией, отмывка и замена растворителя;

10) сверхкритическая сушка.

Для приготовления 15 %-го раствора крахмала его точную навеску небольшими порциями засыпают в теплую воду (40–50 °С) и при постоянном перемешивании добиваются полного растворения.

Раствор крахмала смешивают с маслом при интенсивном перемешивании с использованием лопастной мешалки (формирование эмульсии). Время перемешивания – 10 мин.

Гелеобразование проводится в герметичном автоклаве при температуре 120 °С и постоянном перемешивании (300–500 об/мин) в течение 20 мин. Давление в автоклаве должно быть не меньше 2.5 атм.

По истечении необходимого времени автоклав охлаждается до 80–90 °С на водяной бане, микрочастицы геля отделяют от масла и выдерживают в течение 48 ч при температуре 4 °С для проведения стадии старения. На данной стадии идет процесс ретроградации, в ходе которого между цепочками полисахарида восстанавливаются связи, а структура геля упрочняется.

По истечении 48 ч частицы геля отмывают от масла и в две стадии проводят замену растворителя на спирт.

Сверхкритическую сушку микрочастиц геля проводят на установке (рис. 2.2) при температуре 40 °С и давлении от 120 до 140 атм. Время сушки 6 ч.

### 2.1.3 Получение микрочастиц аэрогеля на основе альгината

Процесс получения сферических микрочастиц аэрогелей на основе альгината состоит из шести основных стадий:

- 1) приготовление 3 % водного раствора альгината натрия;
- 2) формирование эмульсии раствора альгината натрия в масле;
- 3) гелеобразование;
- 4) отделение масляной фазы фильтрацией и замена растворителя;
- 5) сверхкритическая сушка микрочастиц геля.

Точную навеску альгината натрия помещают в емкость с дистиллированной водой и в течение 4–6 ч перемешивают до полного растворения. Для приготовления эмульсии полученный раствор альгината натрия смешивают с вазелиновым маслом и 1 мас.% эмульгатора. Отдельно готовят раствор карбоната кальция в уксусной кислоте (на 1 г карбоната кальция приходится 4 г уксусной кислоты). Полученную смесь вводят в эмульсию при интенсивном перемешивании. Гелеобразование происходит в результате ионного замещения одновалентного катиона натрия на двухвалентный катион кальция.

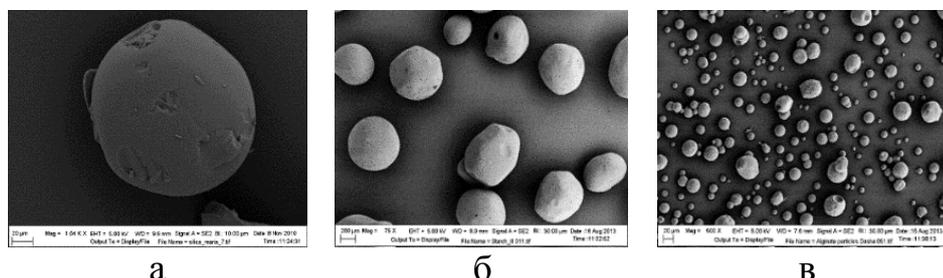
Полученные частицы отделяют от масляной фазы центрифугированием и многократно промывают водой. Замену растворителя на изопропиловый спирт проводят в несколько стадий. На каждой стадии частицы помещают в смесь вода-спирт и выдерживают в течение 12 ч. На каждой следующей стадии увеличивается массовая доля спирта в смеси: 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.

Сверхкритическую сушку проводят на установке (рис 2.2) при температуре 40 °С и давлении от 120 до 140 атм. Время сушки 6 часов.

### 2.1.4 Характеристики получаемых аэрогелей

Проводились аналитические исследования получаемых аэрогелей. На рис. 2.1 представлены фотографии сканирующей электронной микроскопии частиц аэрогелей различного типа, полученные на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д. И. Менделеева.

В табл. 2.1. представлены характеристики аэрогелей полученные методом азотной порометрии с помощью оборудования Центра коллективного пользования РХТУ имени Д. И. Менделеева.



а б в  
Рис. 2.1. Фотографии СЭМ полученных аэрогелей:

а) микрочастиц аэрогеля на основе диоксида кремния; б) микрочастиц аэрогеля на основе крахмала; в) микрочастиц аэрогеля на основе альгината

Таблица 2.1

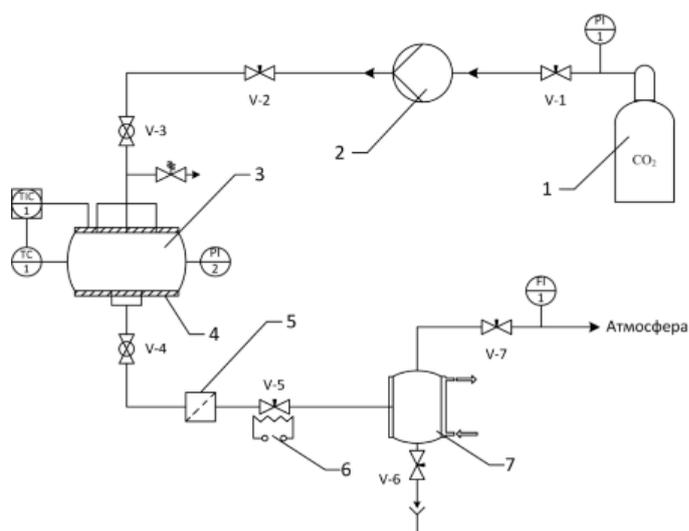
### Характеристики аэрогелей различных типов

| Типы аэрогелей                      | Характеристики               |                         |                               |
|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
|                                     | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | Средний диаметр пор, нм | Объем пор, см <sup>3</sup> /г |
| Аэрогель на основе диоксида кремния | 975                          | 4.1                     | 1.45                          |
| Аэрогель на основе крахмала         | 217                          | 9.4                     | 0.84                          |
| Аэрогель на основе альгината        | 512                          | 19.2                    | 2.30                          |

Полученные результаты аналитических исследований демонстрируют особенные свойства получаемых аэрогелей.

## 2.2 Установки для сверхкритической сушки и адсорбции

Установка для получения аэрогелей в среде сверхкритического диоксида углерода создана в рамках работы [145]. Установка позволяет вести процесс при давлении до 250 атм и температуре до 100 °С. На рис. 2.2. представлена принципиальная схема и общий вид установки.

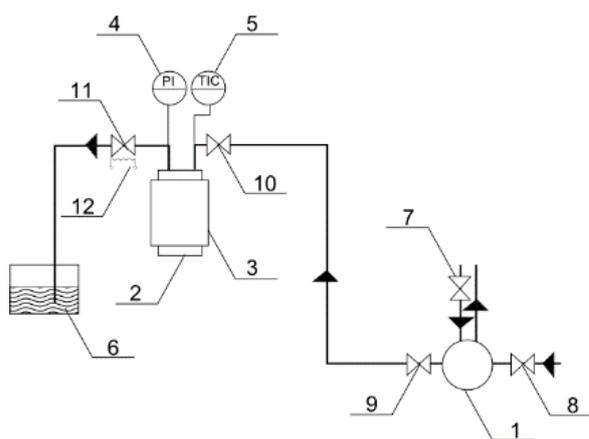


а

б

Рис. 2.2. Схема установки для сверхкритической сушки (а) и ее общий вид (б) [145]:  
 1 – баллон с жидким  $\text{CO}_2$ ; 2 – жидкостной мембранный насос; 3 – реактор высокого давления;  
 4 – нагревательная рубашка; 5 – фильтр; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор с  
 охлаждающей рубашкой; PI – манометр; TIC – терморегулятор; TC – термопара;  
 FI – расходомер

Установка для получения материалов на основе аэрогелей была создана в рамках данной работы для организации периодического процесса сверхкритической адсорбции. Принципиальная схема и общий вид экспериментальной установки представлены на рисунке 2.3.



а

б

Рис. 2.3. Схема установки для сверхкритической адсорбции (а) и ее общий вид (б):  
 1 – жидкостной мембранный насос; 2 – реактор высокого давления; 3 – нагревательная  
 рубашка; 4 – манометр; 5 – регулятор температуры с панелью оператора; 6 – емкость для  
 сбора вещества; 7 – запорный вентиль охлаждения насоса; 8, 9 – запорные вентили насоса; 10  
 – вентиль на входе в реактор; 11 – вентиль на выходе из реактора; 12 – нагревательный  
 элемент

Подача диоксида углерода в установку осуществляется при помощи мембранного насоса 1 производства компании LEWA, позволяющего перекачивать жидкий диоксид углерода; максимальная производительность насоса при рабочем давлении 250 атм – 0,75 л/ч. Вентилем 7 включается подача воды для охлаждения насоса 1. Вентили 8 и 9 служат для отключения насоса из линии, всасывающая линия ведет к баллону с жидким CO<sub>2</sub>, нагнетающая линия – в реактор 2. При открытии вентилей 8, 9 и 10 газ из баллона с помощью насоса 1 поступает в реактор 2. При открытии вентиля 11 диоксид углерода из реактора поступает в емкость 6. Рубашка 3 реактора способна поддерживать температуру в реакторе 2 не более 200 °С. Ток, подаваемый на нее, регулируется с помощью ПИД-регулятора 5. Давление в реакторе отслеживают по манометру 4. Нагревательный элемент 12 служит для подогрева вентиля 11.

### **2.3 Экспериментальное изучение кинетики процесса сверхкритической сушки**

Экспериментальное изучение кинетики процесса сверхкритической сушки проводилось совместно с Катаевичем А.М. [145], для чего была разработана соответствующая методика. Получение кривой кинетики осуществляется путем измерения концентрации спирта в выходящей из реактора среде, для чего ее барботируют через слой дистиллированной воды. Через заданные промежутки времени отбирают пробу и спектрофотометрическим методом определяют концентрацию спирта, а воду заменяют на новую. Полученные концентрации пересчитывают в массу спирта, которая выходит из реактора за заданные промежутки времени и строят кривую кинетики процесса. Необходимо отметить, что отбор проб проводился через час после начала процесса сброса растворителя из свободного объема реактора. Параметры процесса сверхкритической сушки в рамках данного экспериментального исследования: давление 140 атм и температура 40 °С. Объектом сушки являлись монолиты аэрогеля на основе диоксида кремния. Были получены кинетические кривые сверхкритической сушки при различной загрузке реактора.

Экспериментальные данные необходимы для проверки адекватности модели сверхкритической сушки.

#### **2.4 Экспериментальное изучение кинетики процесса сверхкритической адсорбции ибупрофена в аэрогельную матрицу**

Экспериментальное исследование процесса сверхкритической адсорбции заключается в получении кривых кинетики этого процесса. Для получения каждой точки данной кривой необходим отдельный независимый эксперимент. В ходе эксперимента известное количество активного вещества и аэрогеля помещают в реактор. Затем в реакторе создают заданные условия – давления и температуру. По прошествии заданного времени осуществляют разгерметизацию системы. Загрузку активного вещества в аэрогель вычисляют по прибавке к исходной массе аэрогеля.

Для экспериментального исследования кинетики адсорбции было выбрано модельное активное вещество – ибупрофен. Он растворим в сверхкритическом диоксиде углерода [146, 147], доступен и дешев. В современных работах, связанных с использованием аэрогелей как носителей активных веществ, наиболее часто используют аэрогели на основе диоксида кремния. Получение таких аэрогелей с экспериментальной точки зрения проще, чем получение крахмальных и альгинатных аэрогелей. Не требуется специального реактора с мешалкой, который может выдерживать избыточное давление, как в случае получения крахмальных аэрогелей. Нет необходимости в замене растворителя (воды) на более подходящий растворитель – спирт, как в случае с получением большинства органических аэрогелей. В связи с вышеперечисленными причинами для исследования в роли матрицы был выбран аэрогель на основе диоксида кремния. Способ его приготовления представлен в разделе 2.1. Использовались аэрогели в форме цилиндров диаметром 10 мм и длиной 20 мм. Использование микрочастиц не позволило бы достаточно точно отразить влияние диффузионного переноса целевого компонента (ибупрофена) внутри пористого тела в среде сверхкритического флюида. Количество ибупрофена, загружаемого в реактор,

каждый раз вычислялось исходя из его растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода при данных условиях.

Полученные результаты, кинетика процесса сверхкритической адсорбции, при давлении 120 атм и различных температурах представлены на рис. 2.4 – 2.6.

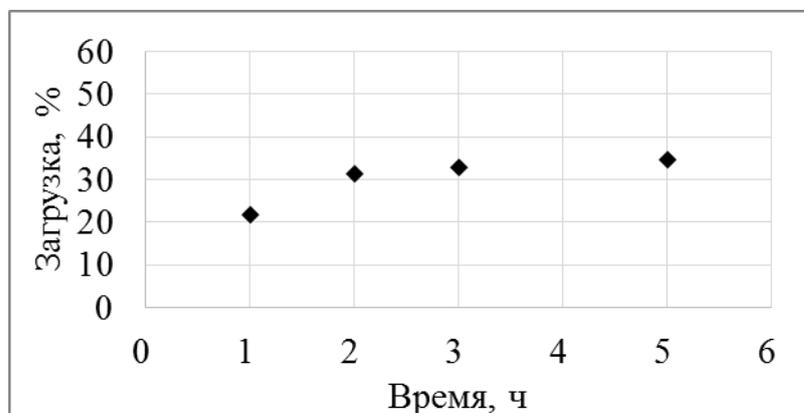


Рис. 2.4. Кинетическая кривая сверхкритической адсорбции ибупрофена при  $P = 120$  атм и  $T = 313$  К

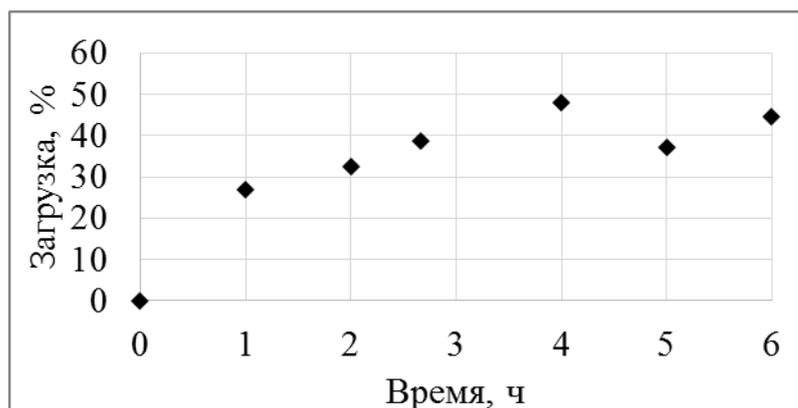


Рис. 2.5. Кинетическая кривая сверхкритической адсорбции ибупрофена при  $P = 120$  атм и  $T = 323$  К

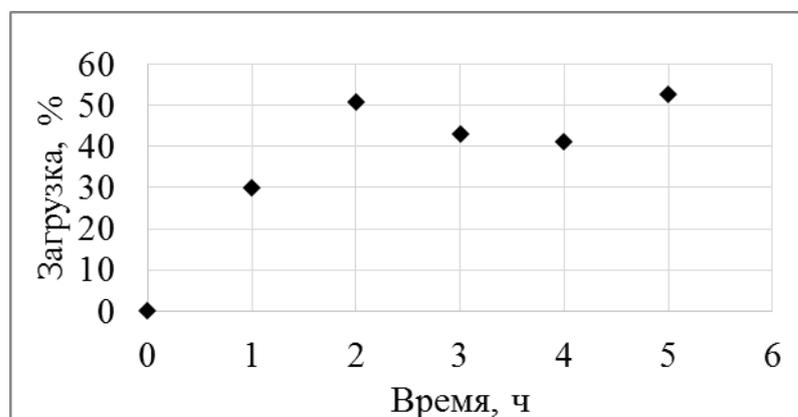


Рис. 2.6. Кинетическая кривая сверхкритической адсорбции ибупрофена при  $P = 120$  атм и  $T = 333$  К

Полученные результаты, кинетика процесса сверхкритической адсорбции, при давлении 160 атм и различных температурах представлены на рис. 2.7 – 2.9.

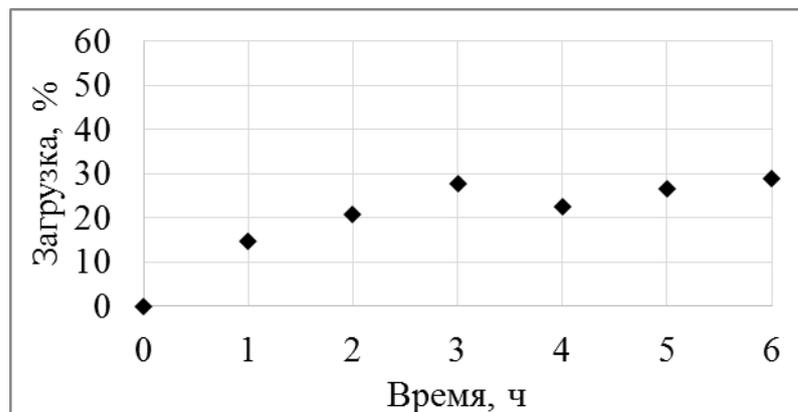


Рис. 2.7. Кинетическая кривая сверхкритической адсорбции ибупрофена при  $P = 160$  атм и  $T = 313$  К

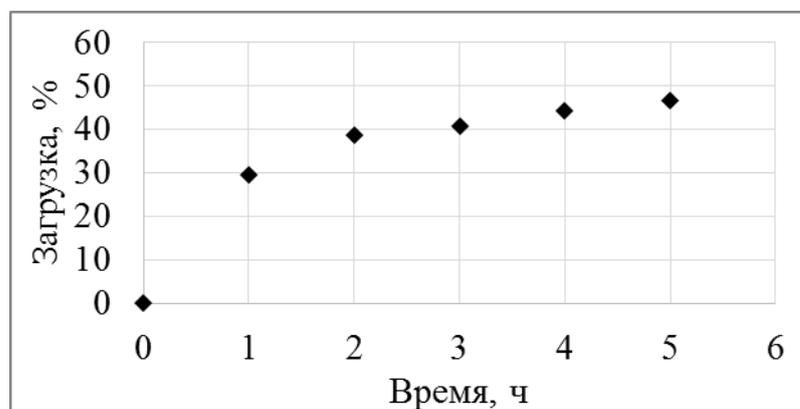


Рис. 2.8. Кинетическая кривая сверхкритической адсорбции ибупрофена при  $P = 160$  атм и  $T = 323$  К

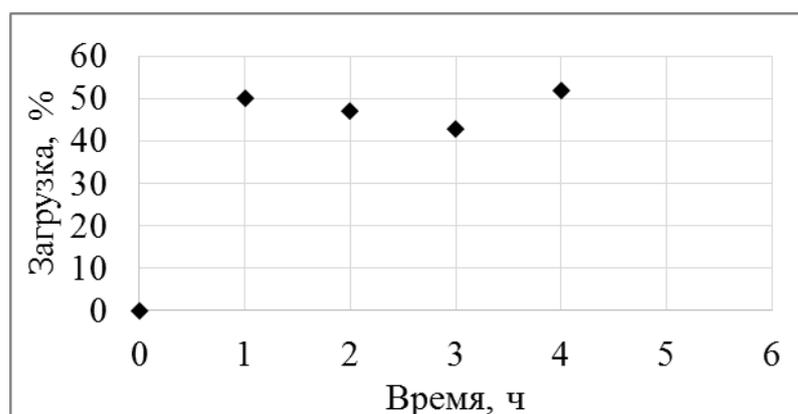


Рис. 2.9. Кинетическая кривая сверхкритической адсорбции ибупрофена при  $P = 160$  атм и  $T = 333$  К

Полученные результаты, кинетика процесса сверхкритической адсорбции, при давлении 200 атм и различных температурах представлены на рис. 2.10– 2.12.

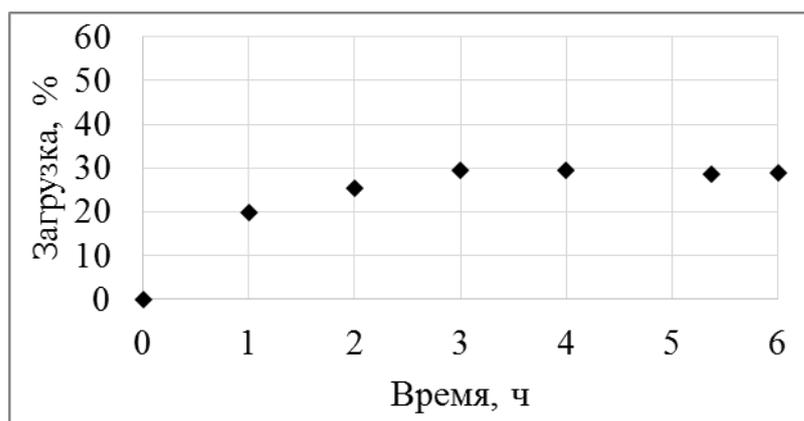


Рис. 2.10. Кинетическая кривая сверхкритической адсорбции ибупрофена при  $P = 200$  атм и  $T = 313$  К

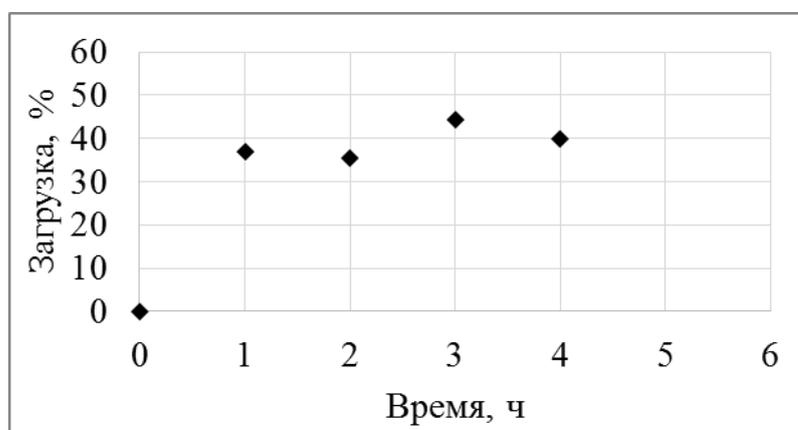


Рис. 2.11. Кинетическая кривая сверхкритической адсорбции ибупрофена при  $P = 200$  атм и  $T = 323$  К

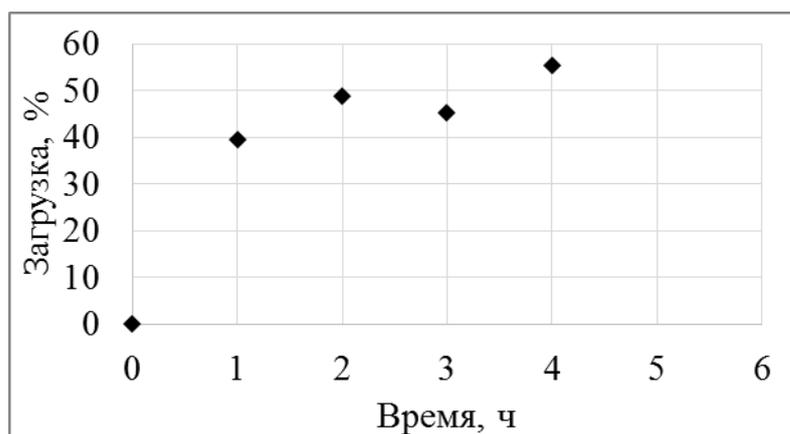


Рис. 2.12. Кинетическая кривая сверхкритической адсорбции ибупрофена при  $P = 200$  атм и  $T = 333$  К

Дополнительно была проведена серия экспериментов для получения кривой кинетики процесса сверхкритической адсорбции при давлении 140 атм и температуре 323 К (рис. 2.13).

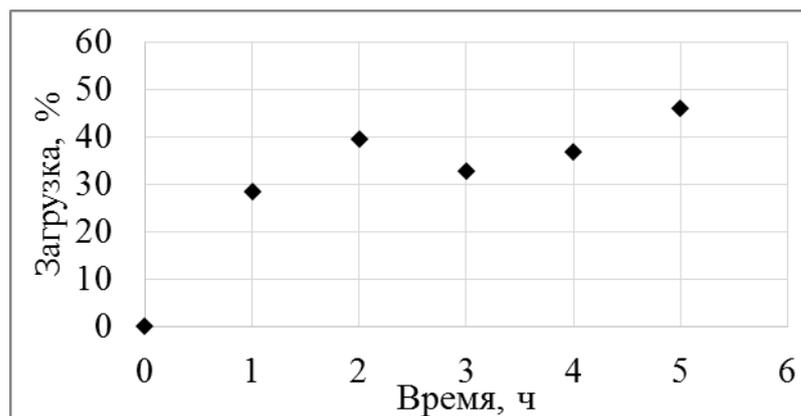


Рис. 2.13. Кинетическая кривая сверхкритической адсорбции ибупрофена при  $P = 140$  атм и  $T = 323$  К

Определены предельные загрузки ибупрофена в кремниевую матрицу при различных условиях ведения процесса (таблица 2.2.). Для этого дополнительно проведена интерполяция полученных экспериментальных данных.

Таблица 2.2

Предельная загрузка ибупрофена в аэрогель на основе диоксида кремния при различных условиях (мас.%)

| Температура | $P = 120$ атм | $P = 140$ атм | $P = 160$ атм | $P = 200$ атм |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $T = 313$ К | 35            | -             | 27            | 31            |
| $T = 323$ К | 47            | 44            | 46            | 45            |
| $T = 333$ К | 51            | -             | 51            | 55            |

Из данных таблицы 2.2. видно, что предельная загрузка кремниевого аэрогеля в большей степени зависит от температуры и почти не зависит от давления.

Приведенные экспериментальные данные использованы для расчета необходимых коэффициентов математической модели процесса сверхкритической адсорбции и проверки ее адекватности (глава 4).

## **2.5 Сверхкритическая адсорбция и получение композиций «аэрогель – активное вещество»**

Величина адсорбции зависит от параметров ведения процесса – температуры и давления, а также от химической структуры адсорбируемого вещества и природы аэрогеля. Поэтому к проведению экспериментов по адсорбции необходимо предъявить следующие требования: в ходе проведения процесса адсорбции температура и давление должны поддерживаться постоянными; активные вещества должны иметь сравнительно высокую растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода. Для экспериментальных исследований были использованы аэрогели на основе диоксида кремния, крахмала и альгината приготовленные в форме микрочастиц (способ приготовления см. в разделе 2.1), в отличие от экспериментального исследования кинетики процесса сверхкритической адсорбции (раздел 2.4), в котором использовались аэрогели в форме цилиндрических монолитов. Аэрогели представляют собой матрицу–носитель для активных веществ, в которую путем сверхкритической адсорбции загружается активное вещество. Для получения композиций были выбраны следующие активные вещества: ибупрофен, лоратадин, рифабутин, дигидрокверцетин, артемизинин.

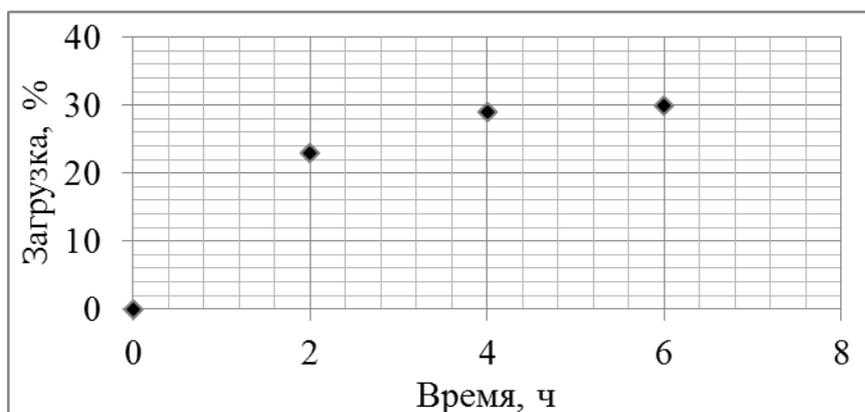
Для экспериментального исследования процесса сверхкритической адсорбции при использовании ибупрофена, лоратадина и рифабутина получены кривые кинетики процесса (аналогично разделу 2.4). Кинетика процесса адсорбции дигидрокверцетина и артемизинина в аэрогель не изучалась. Доступного количества данных веществ было недостаточно для проведения полноценного эксперимента по кинетике сверхкритической адсорбции.

### **2.5.1 Адсорбция ибупрофена**

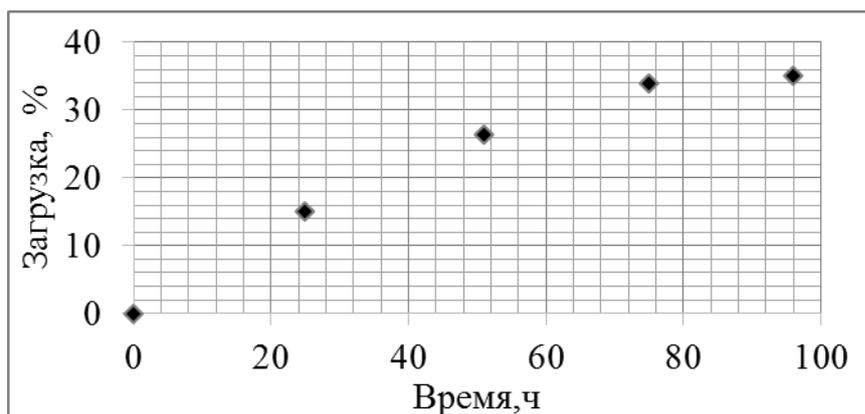
Сверхкритическая адсорбция ибупрофена в различные аэрогели проводилась при температуре 313 К и давлении 180 атм. Время процесса выбиралось так, чтобы достичь предельной величины адсорбции. Количество активного вещества,

включенного в аэрогельную матрицу (загрузка), определялось по приросту массы аэрогеля через заданные промежутки времени.

На рис. 2.14 представлены экспериментальные данные исследования кинетики сверхкритической адсорбции ибупрофена в различные матрицы (аэрогель на основе диоксида кремния и аэрогель на основе альгината).



а



б

Рис. 2.14. Кривые кинетики сверхкритической адсорбции ибупрофена:

а) в аэрогель на основе диоксида кремния;

б) в аэрогель на основе альгината

Из данных рисунка 2.14 видно, что величина загрузки ибупрофена выше в альгинатном аэрогеле. Однако время достижения максимальной загрузки ибупрофена в аэрогель на основе диоксида кремния менее 4 ч, тогда как максимальная загрузка в альгинатный аэрогель достигается только через 80 ч.

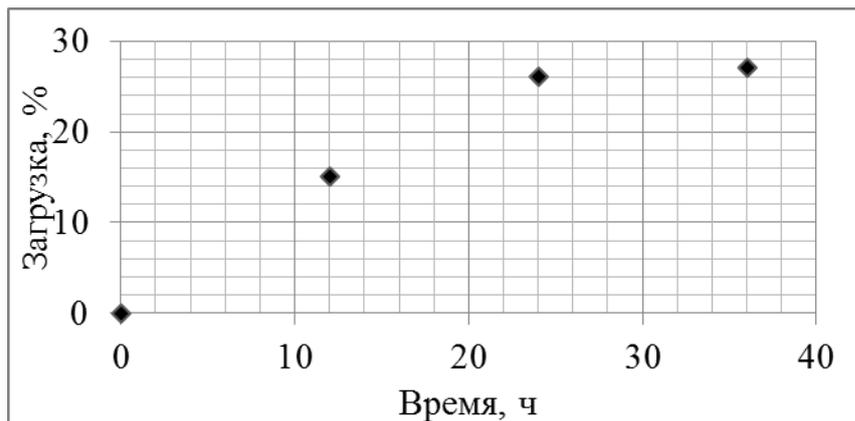
Сверхкритическая адсорбция ибупрофена в аэрогель на основе крахмала проводилась при температуре 313 К и давлении 180 атм, однако кинетика процесса

не определялась. Время ведения процесса выбиралось так, чтобы обеспечить предельную загрузку ибупрофена, оно составило 72 ч.

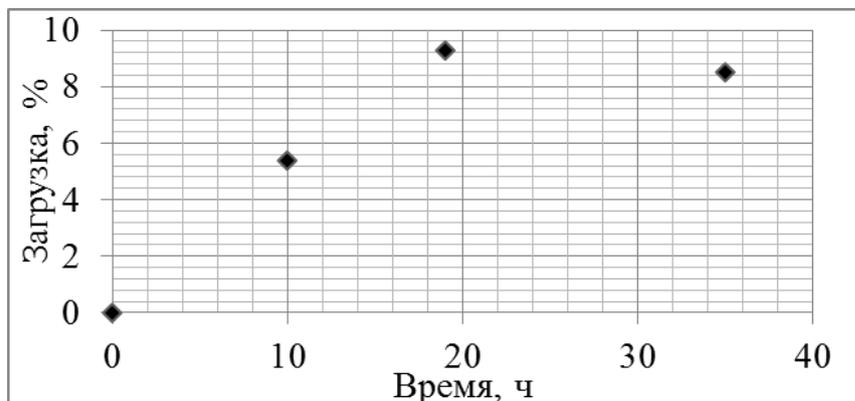
### 2.5.2 Адсорбция лоратадина

Сверхкритическая адсорбция лоратадина в различные аэрогели проводилась при температуре 313 К и давлении 180 атм. Время процесса выбиралось так, чтобы достичь предельной величины адсорбции. Количество активного вещества, включенного в аэрогелевую матрицу (загрузка), определялось по приросту массы аэрогеля через заданные промежутки времени.

На рис. 2.15 представлены экспериментальные данные кинетики сверхкритической адсорбции лоратадина в различные матрицы (аэрогель на основе диоксида кремния, аэрогель на основе крахмала).



а



б

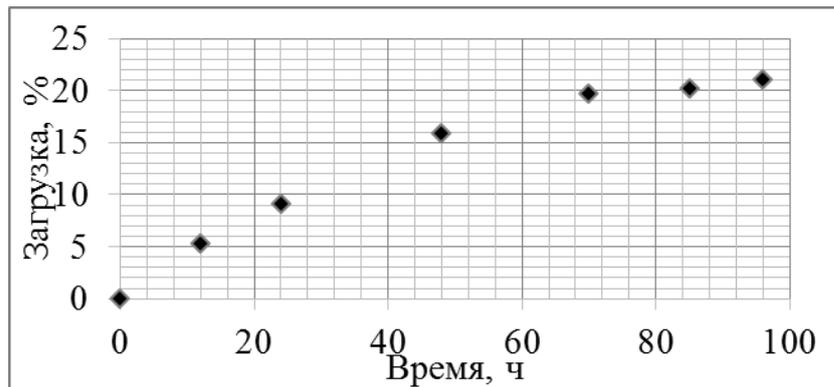
Рис. 2.15. Кривые кинетики сверхкритической адсорбции лоратадина:  
а) в аэрогель на основе диоксида кремния; б) в аэрогель на основе крахмала

Из данных рис. 2.15 видно, что величина загрузки лоратадина значительно выше в аэрогель на основе диоксида кремния. Время достижения максимальной загрузки лоратадина в аэрогеле на основе диоксида кремния составляет приблизительно 30 ч, тогда как максимальная загрузка в аэрогель на основе крахмала достигается приблизительно через 20 ч.

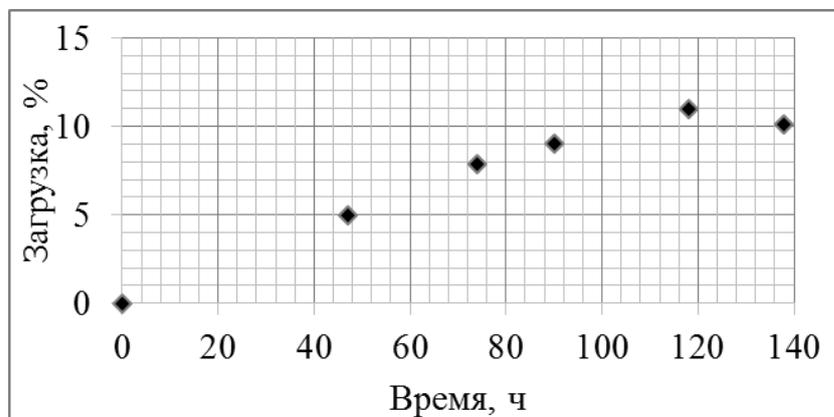
### 2.5.3 Адсорбция рифабутина

Сверхкритическая адсорбция рифабутина в различные аэрогели проводилась при температуре 313 К и давлении 180 атм. Время процесса выбиралось так, чтобы достичь предельной величины адсорбции.

На рис. 2.16 представлены экспериментальные данные кинетики сверхкритической адсорбции рифабутина в различные матрицы (аэрогель на основе диоксида кремния, аэрогель на основе крахмала).



а



б

Рис. 2.16. Кривые кинетики сверхкритической адсорбции рифабутина:  
а) в аэрогель на основе диоксида кремния; б) в аэрогель на основе крахмала

Из данных рисунка видно, что величина загрузки рифабутина в аэрогель на основе диоксида кремния выше, чем в аэрогель на основе крахмала. Время достижения максимальной загрузки в аэрогель на основе диоксида кремния составляет приблизительно 80 ч, тогда как в аэрогель на основе крахмала максимальная загрузка достигается приблизительно через 120 ч. При сравнении результатов исследования сверхкритической адсорбции рифабутина с исследованиями сверхкритической адсорбции других веществ видно, что время, необходимое для достижения предельной загрузки рифабутина в различных матрицах заметно выше, чем у других использованных активных веществ.

#### **2.5.4 Адсорбция дигидрохверцитина и артемизинина**

Сверхкритическая адсорбция дигидрохверцитина и артемизинина в различные аэрогели проводилась при температуре 313 К и давлении 180 атм. Кинетика процесса для данных веществ не исследовалась, поэтому время процесса определялось на основании результатов предыдущих экспериментов. В связи с этим время для сверхкритической адсорбции дигидрохверцитина и артемизинина составило 72 ч. В основной части результатов экспериментальных исследований по адсорбции этого времени достаточно для достижения предельной загрузки активного вещества в аэрогель. Таким образом предполагается, что для данных активных веществ получена величина предельной загрузки, определение которой приведено ниже.

#### **2.5.5 Количественное определение максимальной загрузки активных веществ**

Загрузка активного вещества в аэрогель в приведенных выше экспериментальных исследованиях определялась по увеличению массы аэрогеля в ходе процесса адсорбции. Данный способ отличается низкой точностью. В связи с этим, для точного определения предельной загрузки активных веществ в аэрогели использовался метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Результаты представлены в табл. 2.3.

Величина загрузки активных веществ в различные аэрогели

| <b>Активное вещество</b> | <b>Аэрогель<br/>(исходное вещество)</b> | <b>Загрузка активного<br/>вещества, мас. %</b> |
|--------------------------|---|--|
| Ибупрофен                | Крахмал                                 | 30.0   |
|                          | Диоксид кремния                         | 24.0   |
|                          | Альгинат натрия                         | 35.0   |
| Лоратадин                | Крахмал                                 | 8.5  |
|                          | Диоксид кремния                         | 28.0   |
| Рифабутин                | Крахмал                                 | 11.7   |
|                          | Диоксид кремния                         | 21.6   |
| Дигидрокверцетин         | Диоксид кремния                         | 9.0  |
| Артемизинин              | Крахмал                                 | 4.0  |
|                          | Диоксид кремния                         | 20.0   |

Исследования проводились на приборе Agilent 1100, оснащённом колонкой С-18, с размером частиц сорбента 3.5 мкм и размером колонки 4.5 × 75.0 мм (производитель фирма Zorbax).

### 2.5.6 Обсуждение результатов

Величина адсорбции и, следовательно, предельная загрузка активных веществ в основном зависит от двух факторов: молекулярной структуры активного вещества и природы используемого аэрогеля. Молекулярная структура использованных активных веществ представлена на рис. 2.17. При рассмотрении экспериментальных данных адсорбции ибупрофена в различные аэрогели можно сделать вывод, что загрузка ибупрофена выше при использовании аэрогелей на основе полисахаридов (крахмал и альгинат). Это можно объяснить взаимодействием определенных функциональных групп у ибупрофена (карбоксильная группа) и аэрогеля (гидроксильная группа). Взаимодействие данных групп друг с другом увеличивает сродство ибупрофена к полисахаридным аэрогелям. Важно отметить, что молекула ибупрофена оптически активна и имеет две стабильные конформации, что также влияет на взаимодействие ибупрофена с

поверхностью аэрогеля, однако, данный вопрос требует дополнительного изучения.

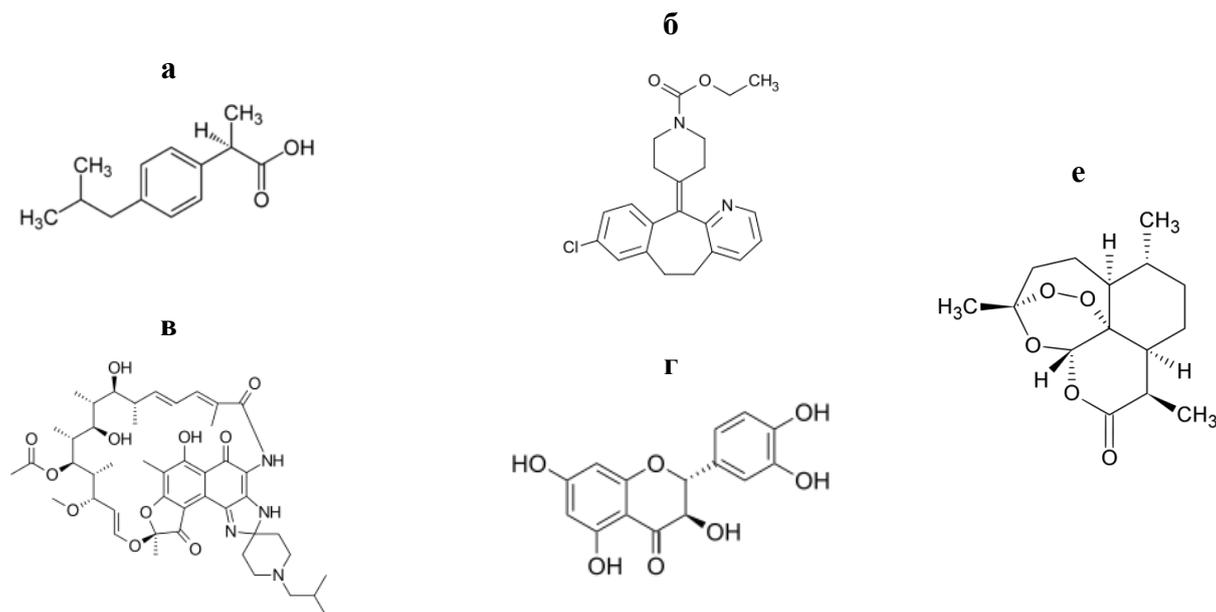


Рис. 2.17. Молекулярная структура активных веществ:

а) ибупрофен; б) лоратадин; в) рифабутин г) дигидрокверцетин; е) артемизинин

В соответствии с экспериментальными данными величина адсорбции лоратадина выше в аэрогель на основе диоксида кремния. То же справедливо для рифабутина и артемизинина. Данные результаты можно объяснить тем, что перечисленные активные вещества обладают ярко выраженными гидрофобными свойствами, поэтому их сродство к диоксиду кремния выше.

Молекула рифабутина имеет большой размер, поэтому вероятно, стерический фактор затрудняет адсорбцию. Более того, для крахмального аэрогеля характерна более низкая величина внутренней поверхности по сравнению, например, с аэрогелем на основе диоксида кремния. Это еще одна причина лучшей адсорбции рифабутина в аэрогель на основе диоксида кремния.

Из результатов исследования кинетики процесса сверхкритической адсорбции (рис. 2.14 – 2.16) видно, что в большинстве случаев (за исключением лоратадина) скорость процесса выше при использовании аэрогеля на основе диоксида кремния. Вероятно, это связано со структурными характеристиками аэрогелей. Так аэрогель на основе диоксида кремния имеет значительно большую

удельную поверхность по сравнению с аэрогелями на основе полисахаридов. Вдоль большей внутренней поверхности скорость диффузии адсорбата выше, а, следовательно, активное вещество быстрее проникает в структуру аэрогеля.

## **2.6 Исследование биодоступности**

Экспериментальные исследования биодоступности активных веществ в составе полученных композиций проводились в научно-исследовательском институте биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича.

Для исследования биодоступности проводят эксперименты на животных, в ходе которых изучают изменение концентрации активного вещества в крови. Сравнивают биодоступности активного вещества в составе аэрогеля и активного вещества в кристаллической форме.

В качестве экспериментальных животных используются крысы породы Wistar, содержащиеся в стандартных условиях и на стандартной диете, весом ~500 г. За 16 ч до начала эксперимента у животных забирают корм, оставляя достаточное количество питья.

Для приготовления суспензий активное вещество в составе соответствующей аэрогельной матрицы растирается в ступке и вносится в физраствор необходимого объема. Приготовленная суспензия вводится перорально по 1 мл (с соответствующей дозой для каждого активного вещества в мг/кг) с помощью специальной иглы с шарообразным наконечником. Через определенные интервалы времени осуществляется забор крови из хвостовой вены животного. Содержание активного вещества в крови характеризуется его содержанием в сыворотке. Для получения сыворотки кровь оставляется в холодильнике на 30 мин., после чего её центрифугируют.

Определение концентрации активного вещества в крови проводится методом ВЭЖХ на приборе Agilent 1100.

Результатом экспериментального исследования биодоступности является кривая изменения концентрации активного вещества в крови животного во времени (кривая «концентрация–время») для активного вещества в составе

композиции и кривая изменения концентрации для активного вещества в кристаллической форме. Для количественной оценки результата осуществляется расчет относительной биодоступности активного вещества включенного в аэрогель по сравнению с веществом в кристаллической форме. Используется соотношение:

$$\text{Относительная биодоступность} = \frac{[\text{ППК}]_{\text{по}} \times \text{Доза}_{\text{сб}}}{[\text{ППК}]_{\text{сб}} \times \text{Доза}_{\text{по}}},$$

где  $[\text{ППК}]_{\text{по}}$  – площадь под кривой «концентрация–время» для исследуемой формы ибупрофена,  $[\text{ППК}]_{\text{сб}}$  – площадь под кривой «концентрация–время» для ибупрофена в кристаллической форме,  $\text{Доза}_{\text{сб}} = \text{Доза}_{\text{по}}$ .

Исследования биодоступности проводились для следующих композиций:

- ибупрофен в аэрогеле на основе диоксида кремния;
- ибупрофен в аэрогеле на основе крахмала;
- ибупрофен в аэрогеле на основе альгината;
- лоратадин в аэрогеле на основе диоксида кремния;
- лоратадин в аэрогеле на основе крахмала;
- рифабутин в аэрогеле на основе диоксида кремния;
- дигидрохлорид в аэрогеле на основе диоксида кремния.

В табл. 2.4 представлены результаты расчета относительной биодоступности.

На рис. 2.18 – 2.20 представлены кривые биодоступности ибупрофена, включенного в различные аэрогели. На рисунках красным цветом отмечены кривые биодоступности для чистого кристаллического ибупрофена, а синим цветом – кривые для ибупрофена в составе соответствующего аэрогеля. Из данных экспериментального исследования видно, что использование аэрогелевой матрицы во всех случаях дает увеличение биодоступности ибупрофена. Особенно можно выделить результаты, полученные при использовании аэрогеля на основе альгината натрия. Относительная биодоступность в этом случае составила 9.7. Также из рис. 2.20 видно, что пик максимальной концентрации ибупрофена в крови сдвинут во времени в сторону его увеличения. При использовании аэрогеля на основе крахмала и диоксида кремния относительная биодоступность составила

2.67 и 2.14 соответственно. Пик максимальной концентрации ибупрофена при использовании аэрогеля на основе крахмала не сдвинут во времени относительно пика чистого ибупрофена (рис. 2.18).

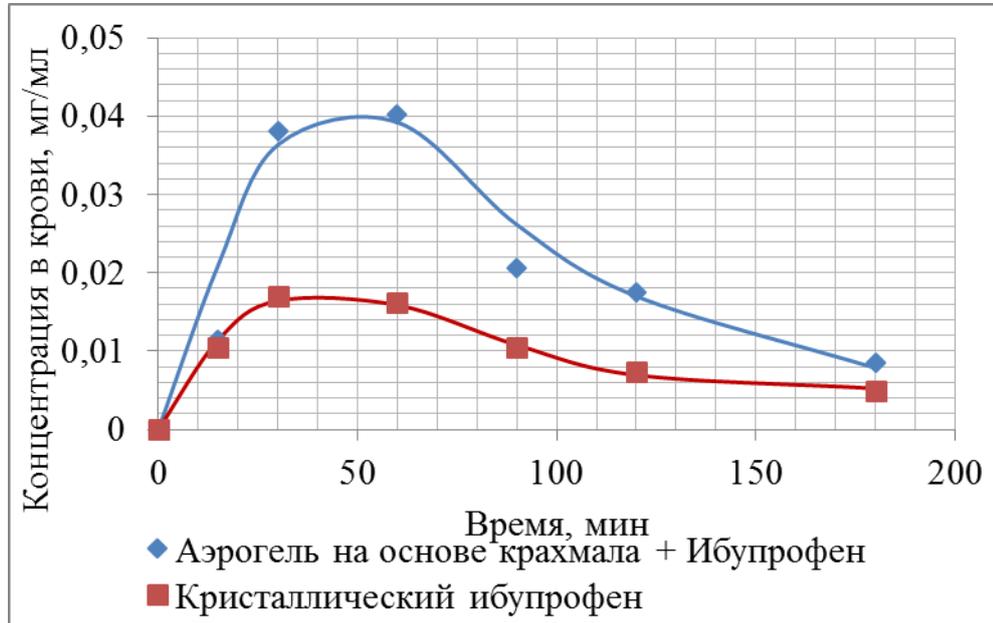


Рис. 2.18. Биодоступность ибупрофена в составе аэрогеля на основе крахмала по сравнению с кристаллическим ибупрофеном

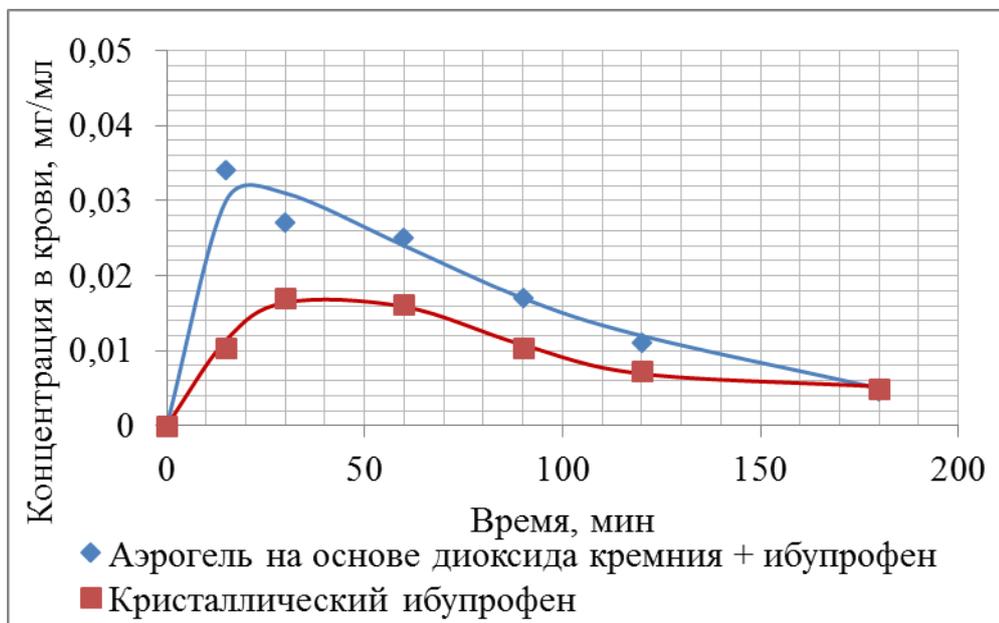


Рис. 2.19. Биодоступность ибупрофена в составе аэрогеля на основе диоксида кремния по сравнению с кристаллическим ибупрофеном

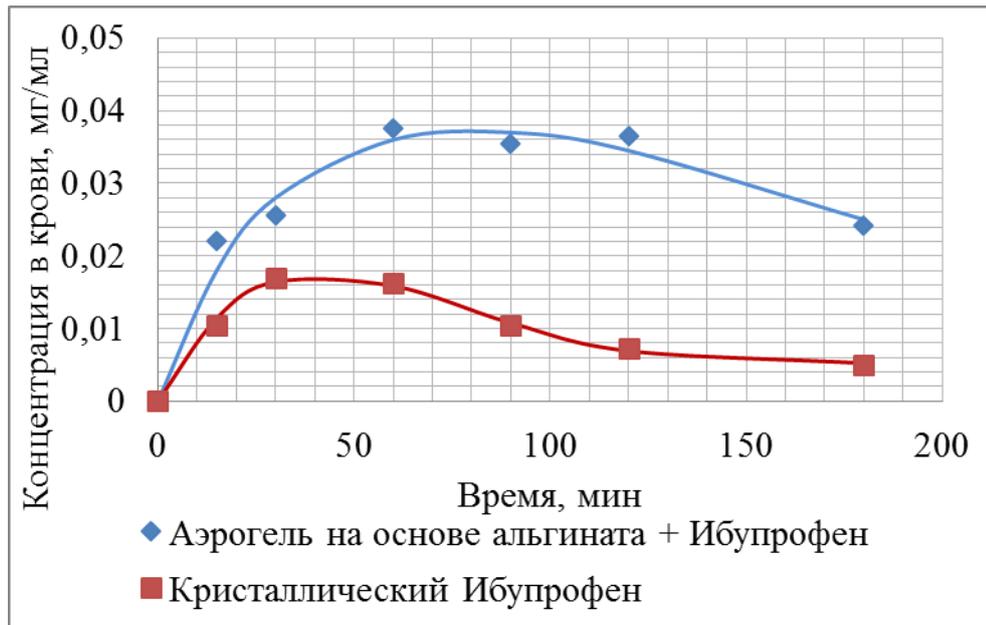


Рис. 2.20. Биодоступность ибупрофена в составе аэрогеля на основе альгината натрия по сравнению с кристаллическим ибупрофеном

При использовании аэрогеля на основе диоксида кремния быстрее происходит достижение максимальной концентрации в крови. Это может быть связано с более быстрым разрушением данного аэрогеля в среде желудка.

Важно отметить, что абсолютная биодоступность (по сравнению с препаратом, введенным внутривенно) чистого кристаллического ибупрофена, введенного перорально, составляет 0,8. В связи с этим не ясно, как возможно увеличение его относительной биодоступности более чем в два раза после загрузки в аэрогелевую матрицу. Известно, что сразу после поступления ибупрофена в системный кровоток, он необратимо связывается с белками плазмы. Таким образом количество активного ибупрофена в крови снижается. Вероятно, аэрогелевая матрица оказывает влияние на ибупрофен: некоторая часть ее попадает в кровоток и препятствует связыванию ибупрофена белками плазмы. То есть можно предположить, что при использовании аэрогеля, количество активного, несвязанного ибупрофена в крови увеличивается, а, следовательно, увеличивается его биодоступность.

На рис. 2.21 и 2.22 представлены кривые биодоступности лоратадина включенного в различные аэрогели. Из представленных результатов видно, что

использование аэрогеля на основе диоксида кремния (рис. 2.22) не дает значимого увеличения биодоступности, что подтверждается данными табл. 2.4. При использовании аэрогеля на основе крахмала имеет место резкое увеличение концентрации лоратадина в крови (рис. 2.22), относительная биодоступность 2.14.

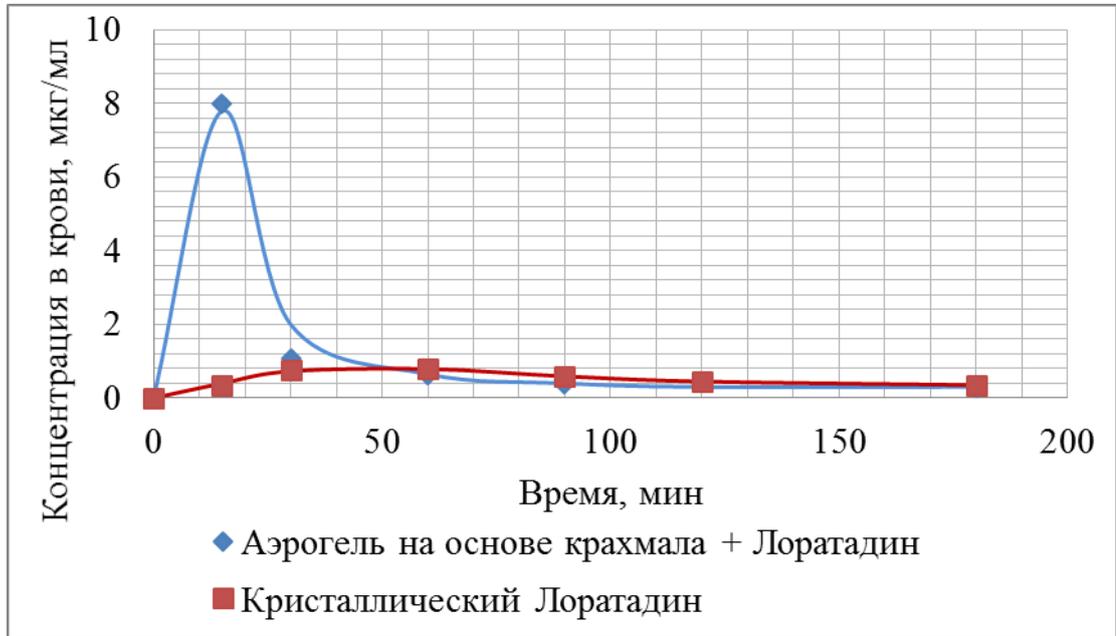


Рис. 2.21. Биодоступность лоратадина в составе аэрогеля на основе крахмала по сравнению с кристаллическим лоратадином

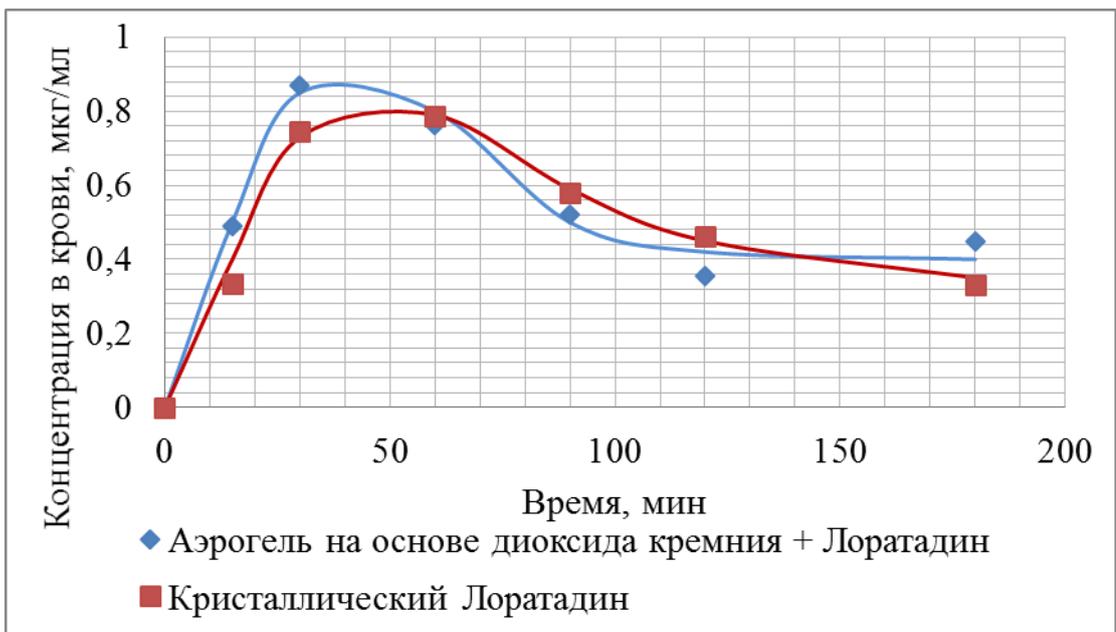


Рис. 2.22. Биодоступность лоратадина в составе аэрогеля на основе диоксида кремния по сравнению с кристаллическим лоратадином

На рис. 2.23 представлены кривые биодоступности рифабутина включенного в аэрогель на основе диоксида кремния, на рис. 2.24 представлены кривые биодоступности дигидрохверцитина, включенного в крахмальный аэрогель.

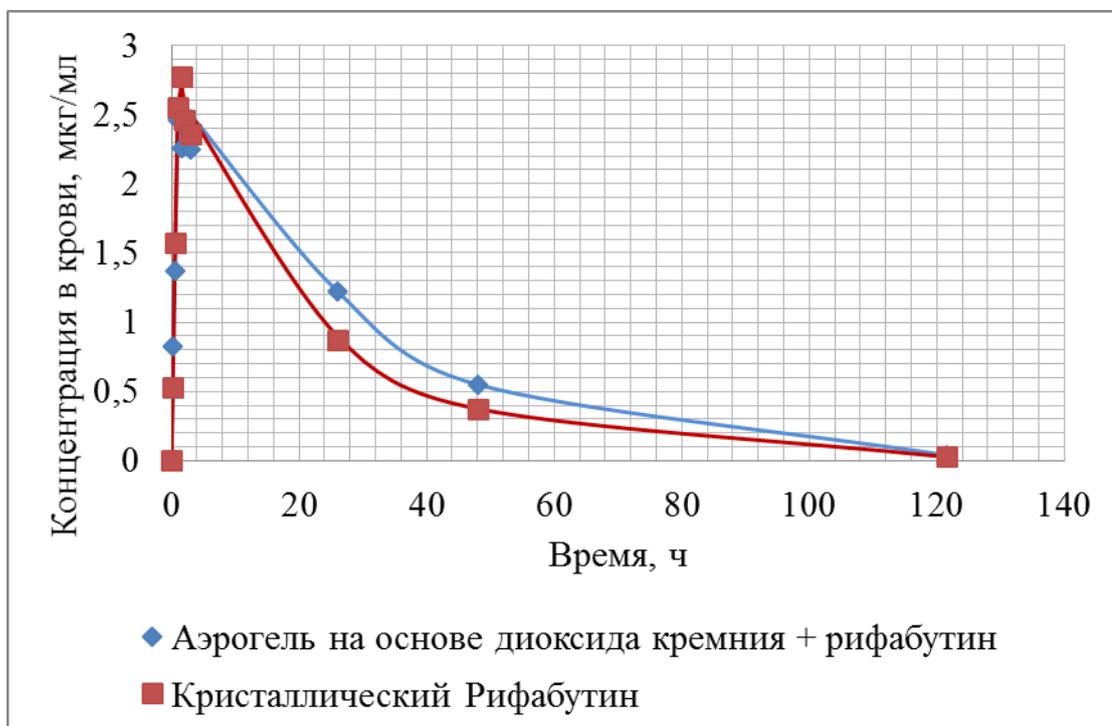


Рис. 2.23. Биодоступность рифабутина в составе аэрогеля на основе диоксида кремния по сравнению с кристаллическим рифабутином

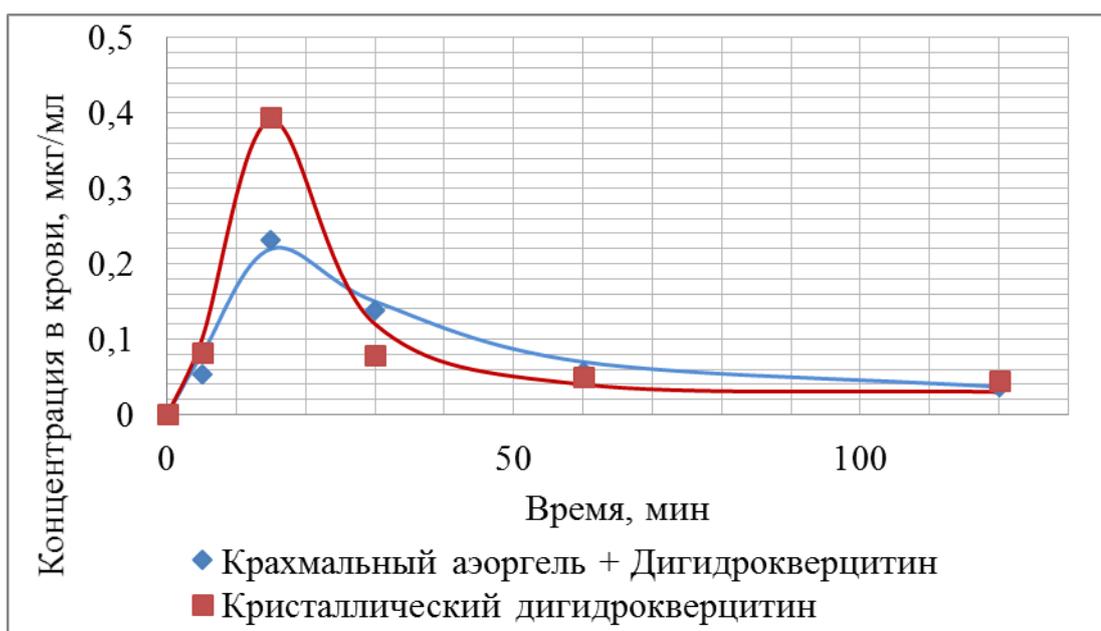


Рис. 2.24. Биодоступность дигидрохверцитина в составе аэрогеля на основе крахмала по сравнению с кристаллическим дигидрохверцитином

Отличительная особенность рифабутина – большее время выведения из организма по сравнению с остальными используемыми активными веществами. В связи с этим исследование биодоступности проводилось в течение 120 ч. В течение первых двух часов исследования получено пять точек кривой, чем объясняется наличие резкого пика на рис. 2.23. Из результатов видно, что использование аэрогеля как матрицы-носителя для рифабутина дает незначительное увеличение биодоступности. Исследования показали, что использование аэрогеля для дигидрокверцетина дает ухудшение биодоступности по сравнению с чистым дигидрокверцетином в кристаллическом состоянии (рис.2.24).

Таблица 2.4.

## Результаты определения относительной биодоступности

| <b>Активное вещество</b> | <b>Аэрогель (исходное вещество)</b> | <b>Относительная биодоступность</b> |
|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Ибупрофен                | Крахмал                             | 2.67                                |
|                          | Диоксид кремния                     | 2.14                                |
|                          | Альгинат                            | 9.70                                |
| Лоратадин                | Крахмал                             | 2.14                                |
|                          | Диоксид кремния                     | 1.01                                |
| Рифабутин                | Крахмал                             | -                                   |
|                          | Диоксид кремния                     | 1.21                                |
| Дигидрокверцитин         | Крахмал                             | 0.92                                |

Результаты исследования показали, что использование аэрогеля как матрицы-носителя для активных веществ способствует увеличению их биодоступности. Аэрогели различного типа оказывают различное влияние на биодоступность различных веществ. Таким образом важной и перспективной задачей является правильный подбор аэрогеля, модификация его поверхности для создания новых композиций с разнообразными активными веществами.

В главе 2 проведены экспериментальные исследования получения аэрогелей различной природы. Получены экспериментальные данные кинетики сверхкритической сушки. Экспериментально изучена кинетика сверхкритической адсорбции на примере адсорбции ибупрофена в аэрогель на основе диоксида кремния. Результаты исследования кинетики процесса сушки и адсорбции будут использованы для расчета коэффициентов и проверки адекватности модели. Получены композиции различных активных веществ в аэрогелях различного типа. Исследована биодоступность активных веществ в составе данных композиций, проведены сравнения с чистыми активными веществами. Данные исследования подтверждают, что использование аэрогеля как носителя для активных веществ является перспективным.

### **Глава 3. Разработка математических моделей процессов сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции**

Одна из задач данной работы – разработка математической модели массообменных процессов в среде сверхкритических флюидов с применением положений механики сплошных сред. Ключевые процессы – это сверхкритическая сушка и сверхкритическая адсорбция. Именно они требуют использования реакторов высокого давления для создания сверхкритических условий. Более глубокое изучение этих процессов необходимо для создания лабораторных, пилотных и промышленных установок.

Вначале главы теоретически рассматриваются системы в сверхкритическом состоянии, зависимость их физико-химических свойств от внешних параметров. Рассматривается диоксид углерода в сверхкритическом состоянии и его смесь с изопропиловым спиртом. В ходе сверхкритической сушки свойства такой двухкомпонентной системы непосредственно влияют на ход процесса. Далее представлены математическая модель сверхкритической сушки и модель сверхкритической адсорбции. Обе модели основаны на положениях механики сплошных сред. Для каждой модели представлены: принятые предварительно допущения, набор дополнительных условий и соотношений, начальные и граничные условия. В заключении к главе приводится описание метода, использованного для расчета уравнений моделей.

Описание результатов расчета уравнений моделей, а также проверка их адекватности приводится в главе 4.

#### **3.1 Системы в сверхкритическом состоянии**

В сверхкритическом состоянии среда является сжимаемой жидкостью, причем наблюдается резкая зависимость плотности среды от температуры и давления. Например, плотность диоксида углерода при давлении 140 атм и температуре 313 К составляет приблизительно  $720 \text{ кг/м}^3$ , а при давлении 200 атм и температуре 313 К –  $850 \text{ кг/м}^3$ . С увеличением давления на 1 атм, масса  $1 \text{ м}^3$

диоксида углерода увеличивается приблизительно на 2.2 кг. На рис. 3.1. показана зависимость плотности диоксида углерода от давления при околкритических и сверхкритических температурах. Данная зависимость рассчитана с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона.

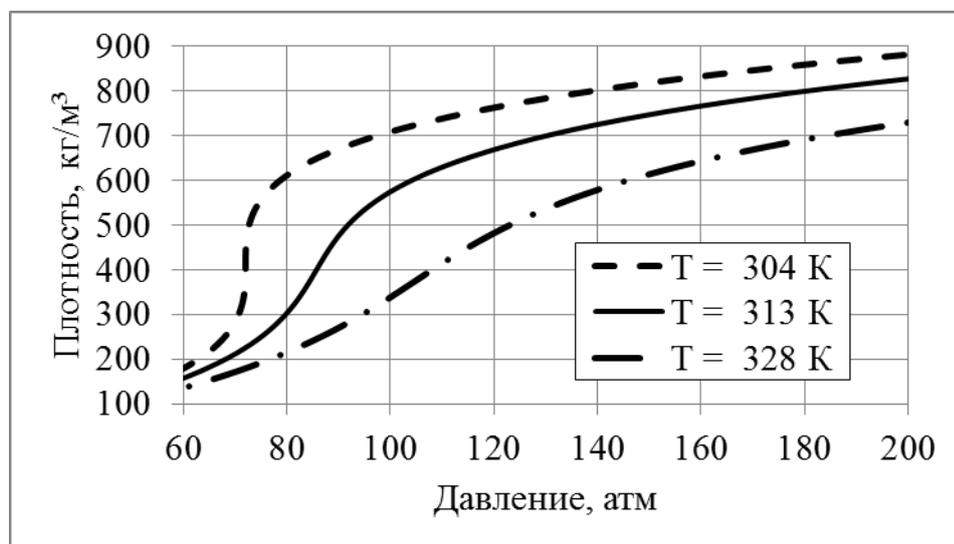


Рис. 3.1. Зависимость плотности диоксида углерода в сверхкритическом состоянии от давления

При критической температуре (304 К) в области критического давления (73 атм) наблюдается резкое изменение плотности – в данной точке происходит переход диоксида углерода в сверхкритическое состояние. С повышением температуры, данный переход сглаживается. Система в околкритических условиях будет наиболее резко реагировать на изменение давления. Или, другими словами, для изменения давления в околкритической области требуется большая масса вещества. Проведение процессов различного рода в такой области требует использования сложного оборудования и эффективных систем автоматизации, ввиду опасности опуститься ниже точки, соответствующей сверхкритическому состоянию. Однако возникновение градиентов плотности в системе при переходе к сверхкритическим параметрам будет способствовать возникновению дополнительных движущих сил, что может быть использовано для повышения эффективности ряда процессов (сверхкритической экстракции, микронизации, сушки).

Приведенные рассуждения относятся к изотермическим условиям (рис. 3.1). На рис. 3.2 приведены графики зависимости плотности диоксида углерода от температуры при различных давлениях.

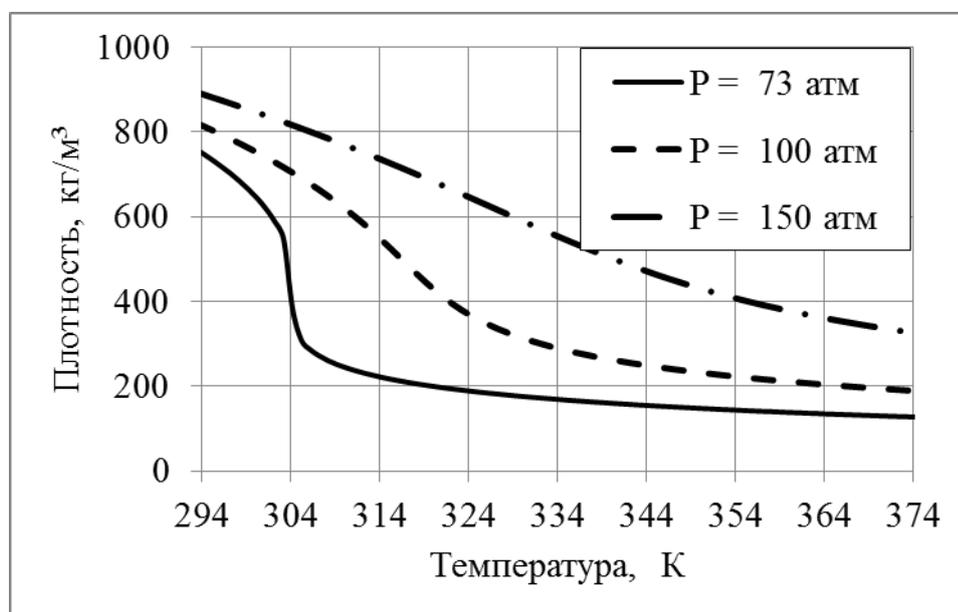


Рис. 3.2. Зависимость плотности диоксида углерода в сверхкритическом состоянии от температуры

При критическом давлении (73 атм) имеет место резкое изменение плотности. При давлениях выше критического данный переход сглаживается, но свойства системы при околкритической температуре очень сильно изменяются при изменении внешних условий. При повышении температуры плотность диоксида углерода уменьшается. Поэтому, проведение процессов, требующих создание постоянного расхода среды через реактор при повышенных температурах, снизит затрачиваемую массу диоксида углерода. Плотность меньше, значит на заполнение определенного объема необходимо меньшее количество вещества.

В большинстве процессов, проводимых в среде сверхкритических флюидов: экстракция, хроматография, сушка, адсорбция – участвует несколько компонентов. В рамках данной работы рассматриваются только двухкомпонентные системы. Условно, компонент, который необходимо вытеснить или внедрять в пористое тело назовем целевым, а компонент, количество которого значительно больше –

растворителем. Для сверхкритической сушки целевой компонент – жидкий растворитель, который находится в геле (чаще всего спирт), для адсорбции – активное вещество, которое необходимо внедрить в аэрогель. Растворителем в обоих случаях является сверхкритический флюид (диоксид углерода в сверхкритическом состоянии).

При более подробном рассмотрении процесса сверхкритической адсорбции, можно выделить два параметра: растворимость целевого компонента в сверхкритическом флюиде и скорость его диффузии в нем. Обычно растворимость целевого компонента в данном случае ограничена и система является предельно разбавленной. Поэтому для расчетов необходимы только свойства чистого растворителя. Растворимость целевого компонента берется из справочных данных, а скорость диффузии может рассчитываться по известным соотношениям (глава 1).

В ходе сверхкритической сушки целевой компонент и растворитель при типичных параметрах процесса смешиваются неограниченно. Поэтому поведение и свойства смеси в значительной степени зависят от концентрации целевого компонента. Некоторые методы расчета свойств смеси приведены в главе 1.

Для сверхкритической сушки наиболее важно вести процесс при условиях, в которых среда будет гомогенной. На рис. 3.3. приведена фазовая диаграмма двухкомпонентной системы диоксид углерода – изопропанол. Из нее видно, что при превышении определенного давления (при  $T = 313 \text{ K}$ ,  $P = 85 \text{ атм}$ ) изопропанол и диоксид углерода смешиваются неограниченно. Следовательно, процесс необходимо вести при давлении выше указанного. При повышении температуры системы происходит сдвиг линии фазовой диаграммы вверх. Это накладывает некоторые ограничения на температуру вначале процесса, когда концентрация спирта еще высока. С повышением температуры при недостаточном давлении произойдет образование границы раздела фаз, что, в свою очередь, приведет к ухудшению качества или разрушению высушиваемого геля (глава 1). Необходимо отметить, что это затрудняет проведение процесса в околоскритической области.

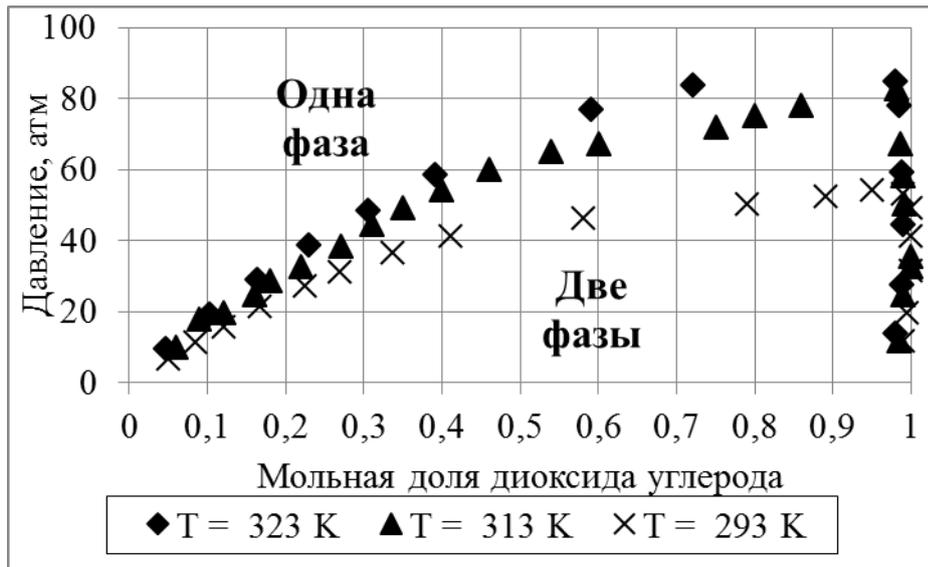


Рис. 3.3. Фазовая диаграмма системы изопропанол – диоксид углерода [55, 148]

При увеличении давления в двухкомпонентной гетерогенной системе изопропанол – диоксид углерода путем нагнетания диоксида углерода он быстро диффундирует в жидкую фазу, равновесие устанавливается за 10 – 20 мин. С увеличением концентрации диоксида углерода в жидкой фазе происходит заметное увеличение ее объема. На рис. 3.4. приведен график увеличения объема жидкой фазы в системе изопропанол – диоксид углерода при увеличении давления путем нагнетания диоксида углерода. Кривая построена с использованием данных фазового равновесия (рис. 3.3) и уравнения Пенга–Робинсона. Данное явление необходимо учитывать при проведении массообменных процессов различного рода.

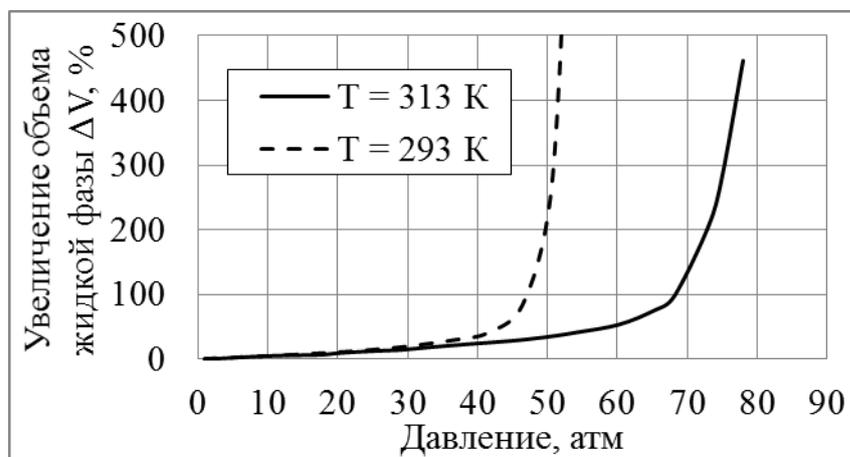


Рис. 3.4. Объемное расширение системы изопропанол – диоксид углерода с увеличением давления

При проведении начального этапа сверхкритической сушки, набора давления от атмосферного давления до, например, 70 атм (когда система гетерогенна), объем жидкой фазы возрастет почти в 4 раза ( $T = 313 \text{ K}$ ). В этом случае, мольная доля диоксида углерода внутри геля будет приближаться к 0.75 (рис. 3.3). Таким образом, значительная часть спирта замещается диоксидом углерода уже на этой стадии ведения процесса. Для наглядной демонстрации данного процесса на рис. 3.5 приведены фотографии реактора высокого давления (раздел 2.2) на начальном этапе сверхкритической сушки. В реактор загружен один монолит геля объемом около 5 мл и 5 г изопропанола. Из рисунка видно, как при увеличении давления до 50 атм (рис. 3.5 б), объем жидкой фазы внутри реактора увеличивается в несколько раз, при давлении 54 атм почти весь объем реактора занимает жидкая фаза (рис. 3.5 в), а при давлении 80 атм система внутри реактора уже гомогенна (рис. 3.5 г).

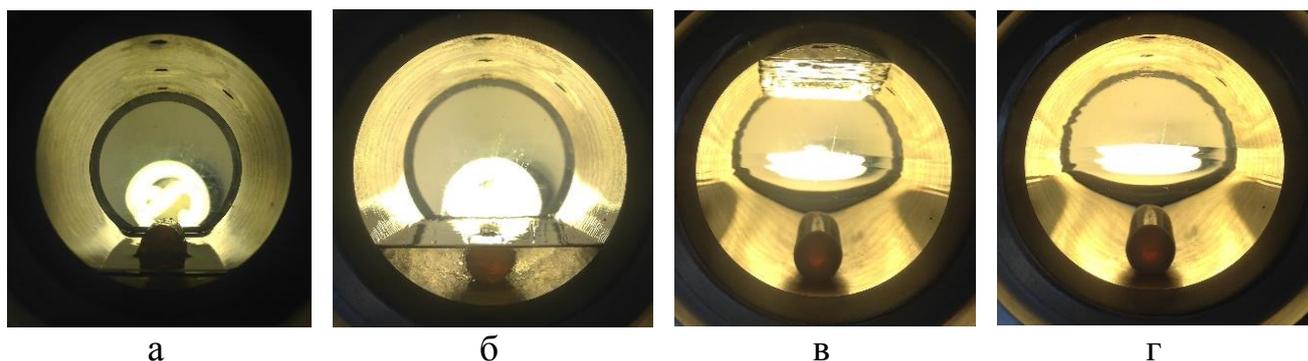


Рис. 3.5. Объемное расширение системы изопропанол – диоксид углерода с увеличением давления в реакторе высокого давления ( $T = 293 \text{ K}$ ): а –  $P = 1 \text{ атм}$ ; б –  $P = 50 \text{ атм}$ ; в –  $P = 54 \text{ атм}$ ; г –  $P = 80 \text{ атм}$

Для расчета двухкомпонентных систем используются различные уравнения состояния. Важным является определение псевдокритических параметров, которые зависят от состава. Рассмотрим систему «изопропанол – диоксид углерода». Критические параметры диоксида углерода:  $T_{\text{кр}} = 304 \text{ K}$ ,  $P_{\text{кр}} = 73.8 \text{ атм}$ ; изопропанола:  $T_{\text{кр}} = 508 \text{ K}$ ,  $P_{\text{кр}} = 47.6 \text{ атм}$ . Критическая температура изопропанола значительно выше критической температуры диоксида углерода. На рис. 3.6 приведен график зависимости псевдокритической температуры двухкомпонентной системы изопропанол – диоксид углерода от мольной доли изопропанола.

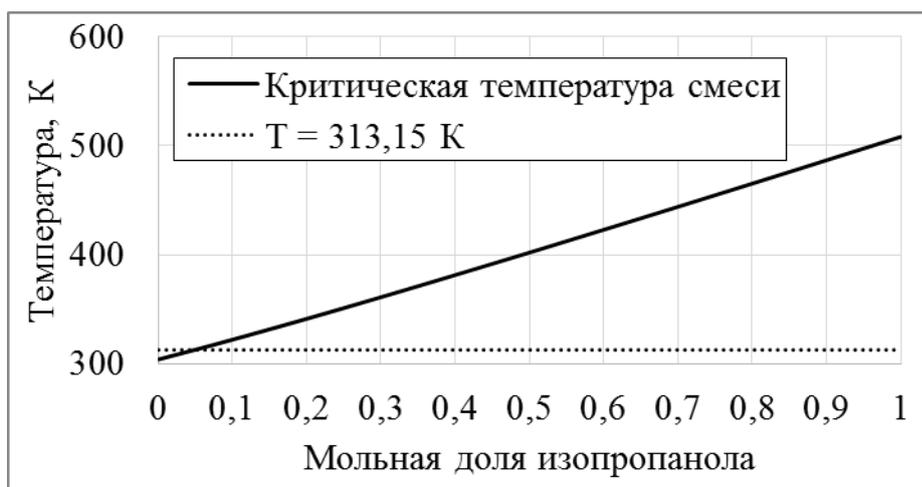


Рис. 3.6. Зависимость псевдокритической температуры системы изопропанол – диоксид углерода от мольной доли изопропанола

Для расчета использованы правила смешения Ван-дер-Ваальса. Из графика видно, что при температуре 313 К и давлении 140 атм (характерные для сверхкритической сушки параметры) система не находится в сверхкритическом состоянии, если мольная доля изопропанола больше 0,05, но такая система гомогенна (рис. 3.3). Этого достаточно, чтобы предотвратить возникновение капиллярных сил в процессе сверхкритической сушки.

На рис. 3.7 – 3.8 показаны зависимости плотности системы от содержания изопропанола при различных давлениях и температурах. Для построения данных зависимостей выбраны параметры, характерные для процесса сверхкритической сушки. При таких параметрах чистый диоксид углерода находится в сверхкритическом состоянии, а изопропанол – нет. Поэтому, свойства системы при содержании спирта, близкому к максимальному, зависят от условий не значительно – чистый спирт является несжимаемой жидкостью.

Свойства системы при содержании диоксида углерода, близком к максимальному, зависят от условий значительно. Необходимо отметить, что основная часть сверхкритической сушки имеет место, когда мольная доля спирта меньше 0,4 (рис. 3.7), поэтому система будет резко реагировать на изменение условий ведения процесса.

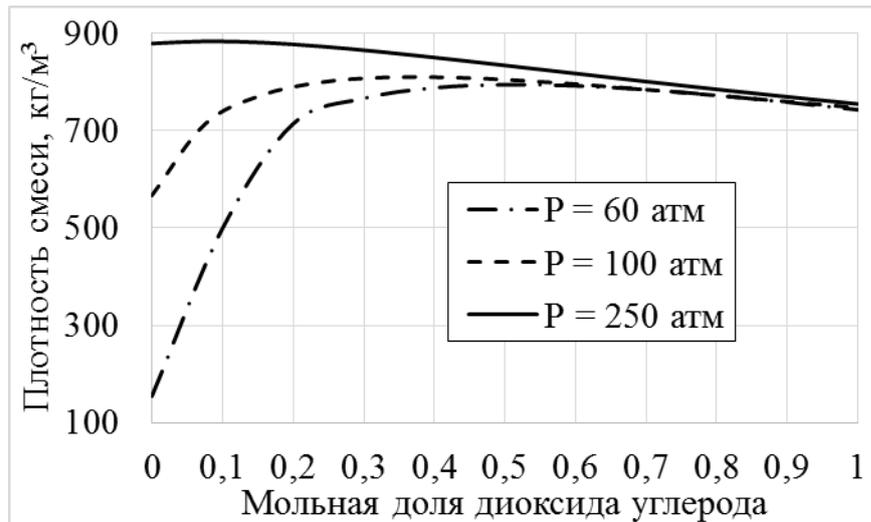


Рис. 3.7. Зависимость плотности системы изопропанол – диоксид углерода от содержания изопропанола при различных давлениях и температуре 313 К

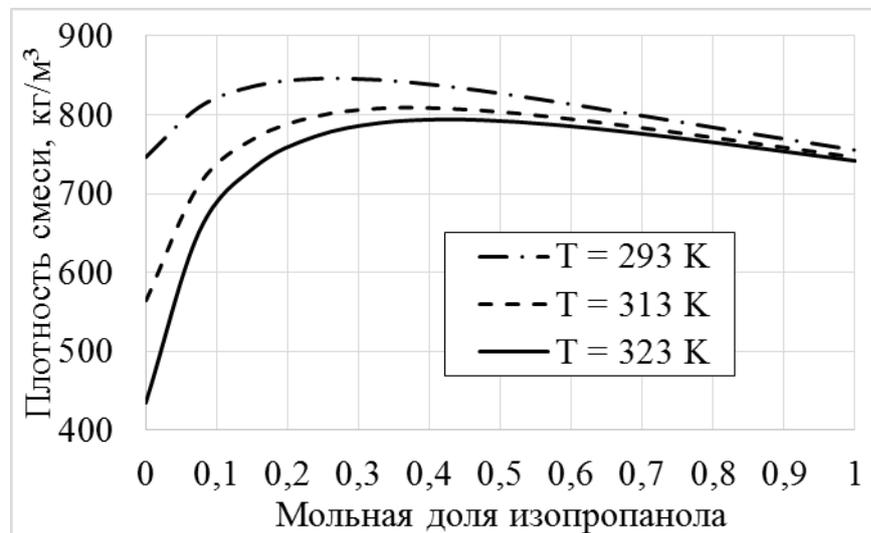


Рис. 3.8. Зависимость плотности системы изопропанол – диоксид углерода от содержания изопропанола при различных температурах и давлении 100 атм

Из графиков видно, что увеличение давления ведет к увеличению плотности, а увеличение температуры ведет к уменьшению плотности. Поэтому при увеличении температуры уменьшается массовый расход подаваемого диоксида углерода. Также при увеличении температуры увеличивается скорость диффузии, что ускоряет процесс сверхкритической сушки. Первое ограничение для увеличения температуры процесса упоминалось выше (система должна быть гомогенной), а второе – термическая стабильность высушиваемых гелей.

Полученные с использованием уравнения состояния зависимости могут быть использованы для анализа сложных систем при высоких давлениях. В данной

работе полученные данные используются для расчета начальных условий в модели сверхкритической сушки, т. е. концентрации спирта внутри реактора и внутри пористого тела после набора давления и установления заданных параметров ведения процесса сверхкритической сушки.

## 3.2 Математическая модель сверхкритической сушки

### 3.2.1 Уравнения модели

При разработке математического описания процесса сверхкритической сушки были приняты следующие допущения:

- аппарат работает в периодическом режиме, рассматривается период сверхкритической сушки после набора давления;
- рассматривается движение двухкомпонентной гомогенной системы изопропанол–сверхкритический диоксид углерода, которая является вязкой сжимаемой жидкостью;
- две расчетные области – свободный объем реактора  $\Theta$  и объем пористого тела (геля)  $\Omega$ ; поверхность, соединяющая области, является границей сильного разрыва по скорости (рис. 3.9);
- массоперенос в пористом теле описывается уравнением диффузии Фика без учета конвективного транспорта;
- температура стенки реактора считается постоянной.

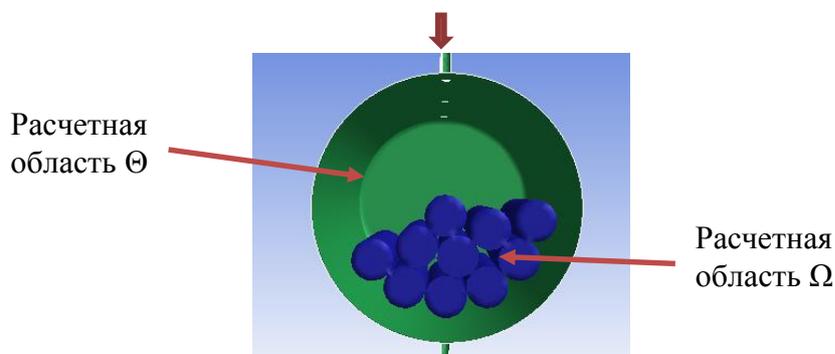


Рис. 3.9. Геометрия реактора

Математическая модель сверхкритической сушки представляет собой систему дифференциальных уравнений, которая состоит из уравнений

материального баланса диоксида углерода и изопропанола, уравнения движения, уравнения сохранения энергии.

Уравнения модели для свободного объема реактора (расчетная область  $\Theta$ ):

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_1) = \nabla(\rho D \nabla Y_1) - J_1 \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_2) = \nabla(\rho D \nabla Y_2) + J_2 \\ \frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla(\tau^{kl}) + \rho \vec{g} \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla(\lambda \nabla T), \end{cases} \quad (3.1)$$

уравнения модели для объема пористого тела (расчетная область  $\Omega$ ):

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla Y_1) + J_1 \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla Y_2) - J_2 \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T), \end{cases} \quad (3.2)$$

дополнительные соотношения:

$$\begin{cases} J_1 = 0, J_2 = 0 \text{ если } x, y, z \notin \Gamma \\ J_1 = \rho D \frac{Y_{1\Theta} - Y_{1\Omega}}{a_{\text{эл}}}, \text{ если } x, y, z \in \Gamma \\ J_2 = \rho D \frac{Y_{2\Omega} - Y_{2\Theta}}{a_{\text{эл}}}, \text{ если } x, y, z \in \Gamma \end{cases} \quad (3.3)$$

$$\tau^{kl} = \mu \left[ (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right], \quad (3.4)$$

со следующими начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} \vec{v}(x, y, z, t)_{t=0} &= v_{\text{нач}} \\ T(x, y, z, t)_{t=0} &= T_{\text{нач}} \\ \forall x, y, z \in \Theta \quad Y_2(x, y, z, t)_{t=0} &= Y_{2_{\text{нач}\Theta}} \\ \forall x, y, z \in \Omega \quad Y_2(x, y, z, t)_{t=0} &= Y_{2_{\text{нач}\Omega}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned}
\vec{v}(x_{\text{ВХ}}, y_{\text{ВХ}}, z_{\text{ВХ}}, t) &= \vec{v}_0 \\
\vec{v}(x_{\text{СТ}}, y_{\text{СТ}}, z_{\text{СТ}}, t) &= 0 \\
\vec{v}(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma} \in \Theta} &= 0 \\
T(x_{\text{ВХ}}, y_{\text{ВХ}}, z_{\text{ВХ}}, t) &= T_0 \\
T(x_{\text{СТ}}, y_{\text{СТ}}, z_{\text{СТ}}, t) &= T_{\text{СТ}} \\
\nabla T(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma} \in \Theta} &= \nabla T(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma} \in \Omega}
\end{aligned} \tag{3.6}$$

$$Y_2(x_{\text{ВХ}}, y_{\text{ВХ}}, z_{\text{ВХ}}, t) = 0$$

$$\nabla Y_2(x_{\text{СТ}}, y_{\text{СТ}}, z_{\text{СТ}}, t) = 0$$

$$\nabla Y_2(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma} \in \Theta} = \nabla Y_2(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma} \in \Omega'}$$

где  $\rho$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $\vec{v}$  – вектор скорости движения смеси, м/с;  $T$  – температура смеси, К;  $p$  – давление, Па;  $Y_1$  – массовая доля диоксида углерода, кг/кг;  $Y_2$  – массовая доля спирта, кг/кг;  $\vec{g}$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/м·К;  $E$  – полная удельная энергия, Дж/кг;  $\tau^{\text{kl}}$  – тензор вязких напряжений,  $J_1$  и  $J_2$  – перенос массы через границу между расчетными областями;  $\Gamma$  – граница между расчетными областями (поверхность геля);  $Y_{1\Omega}$  – массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области  $\Omega$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $Y_{2\Omega}$  – массовая доля спирта на границе в расчетной области  $\Omega$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $Y_{1\Theta}$  – массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области  $\Theta$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $Y_{2\Theta}$  – массовая доля спирта на границе в расчетной области  $\Theta$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $a_{\text{эл}}$  – площадь элементарного участка границы, м<sup>2</sup>;  $\mu$  – вязкость, кг/м·с;  $\mathbf{I}$  – единичный тензор; индексы:  $vx$  – значения на входе в реактор,  $st$  – значения на стенке реактора,  $z$  – значения на границе между расчетными областями.

### 3.2.2 Расчет плотности смеси

Рассматриваемая в данной работе система находится в сверхкритическом состоянии, поэтому для ее расчета используется одно из уравнений состояния – уравнение Пенга–Робинсона(3.7). Существуют уравнения, разработанные специально для описания поведения диоксида углерода в сверхкритическом

состоянии, но было выбрано именно это уравнение как наиболее универсальное и подходящее для описания многокомпонентных систем:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}, \quad (3.7)$$

где  $v$  – молярный объем, м<sup>3</sup>/кмоль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К);  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы вещества, а в многокомпонентных системах от состава.

Расчет констант  $a$  и  $b$  осуществляется следующим способом:

$$a = \frac{0.457247R^2T_{кр}^2}{P_{кр}} \left\{ 1 + n \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_{кр}} \right)^{0.5} \right] \right\}^2$$

$$n = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (3.8)$$

$$b = \frac{0.07780RT_{кр}}{P_{кр}},$$

где  $\omega$  – ацентрический фактор смеси.

Для расчета с помощью уравнения состояния многокомпонентных систем используются правила смешения Ван-Дер-Ваальса. С их использованием определяются псевдокритические параметры смеси:

$$T_{кр} = \frac{\left( \frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}^2} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}^2} \right)^2}{\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}}}, \quad P_{кр} = \frac{T_{кр}}{\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}}}, \quad (3.9)$$

где  $T_{кр}$  – псевдокритическая температура смеси, К;  $P_{кр}$  – псевдокритическое давление смеси, Па.

### 3.2.3 Определение коэффициента диффузии

Предполагается, что внутренняя структура пористого тела, кривизна пор, пористость не влияют на транспорт вещества. Такое предположение обосновано тем, что длина свободного пробега молекул в жидкостях сравнима с их размерами. Эти размеры значительно меньше, чем диаметр пор пористого тела. Поэтому влиянием кнудсеновской диффузии и диффузии вдоль внутренней поверхности

пористого тела можно пренебречь. Для определения бинарного коэффициента диффузии использован подход, предложенный Гриффином [149]. Значения молекулярной диффузии, полученные с его применением, близки к значениям, полученным экспериментально (глава 1), что является подтверждением возможности его использования.

Бинарный коэффициент диффузии рассчитывается по следующему соотношению:

$$D = (D_{12})^{x_2} (D_{21})^{x_1}, \quad (3.10)$$

где  $x_1$  – молярная доля диоксида углерода в смеси;  $x_2$  – молярная доля изопропанола в смеси;  $D_{12}$  – коэффициент диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта, м<sup>2</sup>/с;  $D_{21}$  – коэффициент диффузии изопропилового спирта в растворе сверхкритического диоксида углерода, м<sup>2</sup>/с.

Уравнение Тина и Калуса [45] основано на теории Стокса–Эйнштейна и подходит для расчета диффузии в жидкостях при высоком давлении. В случае, когда молекулы системы имеют сходные размеры, межмолекулярное взаимодействие учитывается отношением молярных объемов при нормальной температуре кипения. Уравнение Тина и Калуса используется для определения коэффициента диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта:

$$D_{12} = 8.93 \times 10^{-8} \left( \frac{V_1}{V_2^2} \right)^{1/6} \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{0.6} \frac{T}{\eta_2}, \quad (3.11)$$

где  $V_1$ ,  $V_2$  – молярный объем диоксида углерода и изопропанола при нормальной температуре кипения, соответственно, м<sup>3</sup>/кмоль;  $P_1$ ,  $P_2$  – паракоры диоксида углерода и изопропанола, соответственно, Дж<sup>1/4</sup>·м<sup>5/2</sup>·кмоль<sup>-1</sup>;  $\eta_2$  – динамическая вязкость изопропанола, сП.

Для определения коэффициента диффузии изопропилового спирта в сверхкритическом диоксиде углерода используется уравнение предложенное Хи и Ю [150]. Оно разработано специально для сверхкритических флюидов и основано на предположении, что диффузия в плотных средах происходит путем

перемещения молекул растворенного вещества в пустотах между молекулами растворителя:

$$D_{21} = \alpha \times 10^{-5} \left( \frac{T}{M_2} e^{\frac{-0.3887}{V_{\text{пр1}} - 0.023}} \right) \quad (3.12)$$

$$\alpha = 14.882 + 0.005908 \frac{T_{\text{кр1}} V_{\text{кр1}}}{M_1} + 2.0821 \times 10^{-6} \left( \frac{T_{\text{кр1}} V_{\text{кр1}}}{M_1} \right)^2,$$

где  $V_{\text{пр1}}$  – приведенный молярный объем диоксида углерода, м<sup>3</sup>/кмоль;  $M_2$ ,  $M_1$  – молярная масса изопропанола и диоксида углерода соответственно, кг/кмоль;  $T_{\text{кр1}}$  – критическая температура диоксида углерода, К;  $V_{\text{кр1}}$  – критический молярный объем диоксида углерода, м<sup>3</sup>/моль.

Уравнение (3.12) выполняется в области температур  $0.66 < \frac{T}{T_{\text{кр}}} < 1.78$  и для плотности сверхкритического флюида  $0.22 < \frac{P}{P_{\text{кр}}} < 2.62$ . Ошибка этого уравнения меньше 8 % при расчете коэффициентов диффузии жидких органических веществ плотностью около 800–900 кг/м<sup>3</sup>. Следовательно, уравнение подходит для описания диффузии изопропилового спирта в сверхкритическом диоксиде углерода.

### 3.2.4 Теплоперенос

В уравнении сохранения энергии из системы (3.1) – (3.2) изменение энергии системы осуществляется за счет теплопереноса. Полная удельная энергия  $E$  рассчитывается в соответствии с уравнением:

$$E = h - \frac{P}{\rho} + \frac{\vec{v}^2}{2}, \quad (3.13)$$

где  $h$  – удельная энтальпия, Дж/кг;  $P$  – давление системы, Па;  $\rho$  – плотность системы, кг/м<sup>3</sup>;  $\vec{v}$  – вектор скорости, м/с.

Для идеального газа удельная энтальпия вычисляется по следующему уравнению:

$$h_{\text{ид}} = Y_1 h_1 + Y_2 h_2 \quad (3.14)$$

$$h_1 = \int_{T_{н.у.}}^T C_{p,1} dT$$

$$h_2 = \int_{T_{н.у.}}^T C_{p,2} dT,$$

где  $Y_1, Y_2$  – массовая доля диоксида углерода и изопропанола, соответственно, кг/кг;  
 $C_{p,1}, C_{p,2}$  – теплоемкость диоксида углерода и изопропанола, соответственно, Дж/К;  
 $T_{н.у.}$  – температура, равная 298 К.

Для реальных систем необходимо вводить поправку:

$$h = h_{ид} - \frac{\Delta h}{M}$$

$$\Delta h = -PV + RT - \frac{T \frac{\partial a}{\partial T} - a}{2.82b^2} \ln \left[ \frac{2V + 2b + 2.82b^2}{2V + 2b - 2.82b^2} \right], \quad (3.15)$$

где  $M$  – молярная масса смеси, кг/кмоль;  $h_{ид}$  – энтальпия для идеального газа, Дж/кг;  
 $a$  и  $b$  – эмпирические коэффициенты, рассчитываются по уравнениям (3.8).

### 3.3 Математическая модель сверхкритической адсорбции

#### 3.3.1 Уравнения модели

При разработке математического описания процесса сверхкритической адсорбции приняты следующие допущения:

- рассматривается движение двухкомпонентной гомогенной системы ибупрофен–сверхкритический диоксид углерода, которая является вязкой сжимаемой жидкостью; аппарат работает в периодическом режиме;
- система включает в себя две расчетные области: свободный объем реактора  $\Theta$  и объем пористого тела (аэрогель)  $\Omega$ ; поверхность, соединяющая области, является границей сильного разрыва по скорости.
- массоперенос в пористом теле описывается уравнением диффузии Фика без учета конвективного транспорта; в области пористого тела имеет место адсорбция, которая подчиняется теории Ленгмюра;

- температура стенки реактора считается постоянной.

Математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений, которая состоит из уравнений материального баланса диоксида углерода и активного вещества, уравнения движения, уравнения сохранения энергии.

Уравнения модели для свободного объема реактора (расчетная область  $\Theta$ ):

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_{1a})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_{1a}) = \nabla(\rho D_{\Theta} \nabla Y_{1a}) + J_1 \\ \frac{\partial(\rho Y_{2a})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_{2a}) = \nabla(\rho D_{\Theta} \nabla Y_{2a}) - J_2 \\ \frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla(\tau^{kl}) + \rho \vec{g} \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla(\lambda \nabla T), \end{cases} \quad (3.16)$$

уравнения модели для объема пористого тела (расчетная область  $\Omega$ ):

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_{1a})}{\partial t} = \nabla(\rho D_{\Omega} \nabla Y_{1a}) - J_1 \\ \frac{\partial(\rho Y_{2a})}{\partial t} = \nabla(\rho D_{\Omega} \nabla Y_{2a}) + \rho S_q + J_2 \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T), \end{cases} \quad (3.17)$$

дополнительные соотношения:

$$\begin{cases} J_1 = 0, J_2 = 0 \text{ если } x, y, z \notin \Gamma \\ J_1 = \rho D \frac{Y_{1a\Omega} - Y_{1a\Theta}}{a_{\text{эл}}}, \text{ если } x, y, z \in \Gamma \\ J_2 = \rho D \frac{Y_{2a\Theta} - Y_{2a\Omega}}{a_{\text{эл}}}, \text{ если } x, y, z \in \Gamma \end{cases} \quad (3.18)$$

$$S_q = -KY_{2a}(q_{\infty} - q) \quad (3.19)$$

$$\tau^{kl} = \mu \left[ (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right], \quad (3.20)$$

со следующими начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} \vec{v}(x, y, z, t)_{t=0} &= 0 \\ T(x, y, z, t)_{t=0} &= T_{\text{нач}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\forall x, y, z \in \Theta Y_{2a}(x, y, z, t)_{t=0} = 0$$

$$\forall x, y, z \in \Omega Y_{2a}(x, y, z, t)_{t=0} = 0$$

$$\vec{v}(x_{\text{ист}}, y_{\text{ист}}, z_{\text{ист}}, t) = 0$$

$$\vec{v}(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}, t) = 0$$

$$\vec{v}(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma} \in \Theta} = 0$$

$$T(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}, t) = T_{\text{ст}} \quad (3.22)$$

$$T(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma} \in \Theta} = T(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma} \in \Omega}$$

$$Y_{2a}(x_{\text{ист}}, y_{\text{ист}}, z_{\text{ист}}, t) = Y_p$$

$$\nabla Y_{2a}(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}, t) = 0$$

$$\nabla Y_{2a}(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma} \in \Theta} = \nabla Y_{2a}(x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma}, t)_{\forall x_{\Gamma}, y_{\Gamma}, z_{\Gamma} \in \Omega'}$$

где  $\rho$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $\vec{v}$  – вектор скорости движения смеси, м/с;  $T$  – температура смеси, К;  $p$  – давление, Па;  $Y_{1a}$  – массовая доля диоксида углерода, кг/кг;  $Y_{2a}$  – массовая доля активного вещества, кг/кг;  $\vec{g}$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $D_{\Theta}$  и  $D_{\Omega}$  – коэффициенты диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $E$  – полная энергия, Дж/кг;  $\tau^{kl}$  – тензор вязких напряжений;  $J_1$  и  $J_2$  – перенос массы через границу между расчетными областями,  $S_q$  – изменение массы за счет адсорбции;  $\Gamma$  – граница между расчётными областями (поверхность аэрогеля);  $Y_{1a\Omega}$  – массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области  $\Omega$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $Y_{2a\Omega}$  – массовая доля активного вещества на границе в расчетной области  $\Omega$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $Y_{1a\Theta}$  – массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области  $\Theta$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $Y_{2a\Theta}$  – массовая доля активного вещества на границе в расчетной области  $\Theta$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $a_{\text{эл}}$  – площадь элементарного участка границы, м<sup>2</sup>;  $K$  – константа скорости адсорбции, кг<sub>см</sub>/(кг·с);  $q$  – величина адсорбции, кг/кг<sub>см</sub>;  $q_{\infty}$  – предельная величина адсорбции, кг/кг<sub>см</sub>;  $\mu$  – вязкость, кг/м·с;  $I$  – единичный тензор; индексы: *ист* – значения на поверхности источника активного вещества, *ст* – значения на стенке реактора, *г* – значения на границе между расчетными областями (на поверхности аэрогеля).

### 3.3.2 Физико-химические свойства сверхкритического диоксида углерода

В отличие от математического описания процесса сверхкритической сушки при описании процесса сверхкритической адсорбции принимается, что физико-химические свойства смеси не зависят от концентрации активного вещества и принимаются равными физико-химическим свойствам диоксида углерода. Плотность рассчитывается аналогично разделу 3.2.2 с применением уравнения Пенга–Робинсона (3.7) (используются критические параметры только диоксида углерода), полная энергия рассчитывается по уравнению (3.13) (см раздел 3.2.4).

### 3.3.3 Определение константы скорости и предельной величины адсорбции

Модель кинетики адсорбции ибупрофена построена исходя из положений теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Константа скорости адсорбции рассчитывается на основании молекулярно-кинетической теории [151].

$$K = \frac{PS_{уд}M_a^2}{q_{\infty}M_{p-ра}\sqrt{2\pi M_a RT}}, \quad (3.23)$$

где  $S_{уд}$  – величина внутренней удельной поверхности аэрогеля,  $m^2/g$ ;  $M_a$  – молярная масса активного вещества,  $g/mol$ .

Предельная величина адсорбции характеризует количество активного вещества, которое находится в связанном с внутренней поверхностью аэрогеля адсорбированном состоянии при достижении равновесия. Предельная загрузка активного вещества – это величина, которая определяется на основании экспериментальных данных, и она отражает общее максимальное количество активного вещества, которое включено в состав аэрогеля. Необходимо отметить, что внутри аэрогеля, в ходе процесса сверхкритической адсорбции, часть активного вещества растворена в сверхкритическом диоксиде углерода, который находится внутри пор, а другая часть находится в адсорбированном состоянии на внутренней поверхности аэрогеля. Для вычисления предельной величины адсорбции используется уравнение:

$$q_{\infty} = \frac{A_{\infty} \rho_{\text{аэп}}}{(1 - A_{\infty}) \rho \varepsilon} - Y_p, \quad (3.24)$$

где  $\rho_{\text{аэп}}$  – плотность аэрогеля, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность диоксида углерода при параметрах ведения процесса сверхкритической адсорбции, кг/м<sup>3</sup>;  $A_{\infty}$  – предельная загрузка активного вещества в аэрогель (табл. 2.2), %;  $Y_p$  – растворимость активного вещества при параметрах ведения процесса сверхкритической адсорбции, кг/кг;  $\varepsilon$  – пористость аэрогеля.

### 3.3.4 Определение коэффициента диффузии

Растворимость рассматриваемого активного вещества сравнительно мала, поэтому скорость молекулярной диффузии в исследуемой системе не зависит от состава. Для расчета коэффициента молекулярной диффузии можно использовать уравнение Хи и Ю (3.12). Данный коэффициент использовался для расчета скорости диффузии в свободном объеме реактора.

Любое активное вещество обладает сравнительно более сложной структурой и строением чем, например, изопропиловый спирт. Поэтому нельзя пренебречь взаимодействием активного вещества с пористым телом (аэрогелем). Это взаимодействие оказывает непосредственное влияние на скорость диффузии активного вещества в области пористого тела, т. е. помимо молекулярной диффузии в этой области имеет место также диффузия Кнудсена и диффузия вещества вдоль внутренней поверхности пористого тела. Теоретическая оценка соответствующего коэффициента затруднена ввиду сложности задачи, поэтому он определяется с использованием экспериментальных данных.

Для определения коэффициента диффузии в области пористого тела вводится эмпирическая зависимость от температуры и давления. Чтобы определить вид этой зависимости используются экспериментальные данные кинетики процесса сверхкритической адсорбции. Причем для этого из десяти экспериментальных кривых выбирается шесть. Затем для каждой из экспериментальных кривых производится подбор значения коэффициента диффузии так, чтобы минимизировать ошибку расчетной кривой (полученной с использованием

предложенной модели) по отношению к экспериментальной. Таким образом получают значения коэффициента диффузии в области пористого тела при различных температуре и давлении. Далее, с использованием метода наименьших квадратов, получают уравнение зависимости коэффициента диффузии от температуры и давления (раздел 4.3.3). Зависимость индивидуальна для каждой конкретной пары активное вещество – аэрогель.

### **3.4 Численные методы решения уравнений математической модели**

Решение системы уравнений для каждой модели, осуществляется методом конечных объемов. В некоторой замкнутой области осуществляется расчет полей зависимых переменных – скорости, давления, температуры, состава, величины адсорбции – которые описывают состояние рассматриваемой системы и удовлетворяют принятым математическим выражениям. Условно в данном методе можно выделить три основные стадии:

- разделение рассматриваемой области на ячейки – создание расчетной сетки, дискретизация замкнутой области;
- запись уравнений модели в каждой ячейке для создания алгебраических уравнений в дискретной форме, необходимых для расчета полей зависимых переменных;
- линеаризация алгебраических уравнений в дискретной форме и решение полученной таким образом системы линейных уравнений для получения дискретных значений зависимых переменных в каждой расчетной ячейке.

#### **3.4.1 Расчетная сетка**

Создание расчетной сетки – важный и неотъемлемый этап метода конечных объемов. В зависимости от используемой геометрии, может быть использовано множество алгоритмов построения трехмерных сеток, как регулярных, так и нерегулярных. Сетка может состоять из ячеек в форме тетраэдров или гексаэдров. Каждая ячейка имеет свои координаты, а также соседей. Построение расчетной

сетки осуществляется с применением специализированных программных продуктов.

При построении расчетных сеток использовалось два метода:

- метод скошенных ячеек (с англ. cutcell)
- метод тетраэдров (с англ. tetrahedrons)

Для реализации метода скошенных ячеек используется подход, при котором не имеет значения, принадлежат ли грани ячеек, а также их ребра и вершины границам расчетной области. Сетка, состоящая из гексагональных ячеек, создается во всей области без учета ее внешних и внутренних границ, затем происходит обрезание ячеек, пересекающихся с границами, чтобы сформировать сетку, которая ограничивается поверхностью расчетной области. Использование такого подхода позволяет получить регулярную сетку, но предъявляет высокие требования к качеству виртуальной геометрии. Недопустимы ошибочное наложение поверхностей в геометрии, наличие отрицательных объемов и прочие неточности.

Метод тетраэдров основан на том же подходе, имеет приблизительно те же основные преимущества и недостатки. Построение расчетной сетки этим методом осуществляется с использованием предварительно построенной методом скошенных ячеек сетки. На выходе получают нерегулярную сетку более высокой плотности чем исходная, причем такая сетка состоит из тетраэдров.

Рассмотрим некоторые основные этапы построения расчетной сетки произвольной геометрии методом скошенных ячеек. Для примера рассмотрим двумерный случай.

- В заданной расчетной области строится равномерная декартова сетка прямоугольной формы, состоящая из квадратных ячеек одинакового размера. Размер ячеек рассчитывается с использованием специальной функции на основе параметров, задаваемых пользователем, в том числе максимального и минимального размеров виртуальной геометрии. Общий размер данной сетки больше размера геометрии по обеим координатам.

- Производится локальное уточнение построенной сетки путем разбиения ячеек в тех местах, где того требует геометрия.
- Помечаются те ячейки, которые пересекаются линиями геометрии. Узлы этих ячеек (вершины) проецируются на линии геометрии. Форма помеченных ячеек изменяется.
- Задается соответствие между сторонами измененных ячеек и линиями виртуальной геометрии, т. е. происходит идентификация расчетной сетки на линиях (границе) виртуальной геометрии.
- Сетка за пределами границ виртуальной геометрии удаляется.
- Проверяется качество сетки, и она разбивается на зоны в соответствии с конфигурацией виртуальной геометрии.

Оценка качества полученной расчетной сетки осуществляется на основании трех факторов: скорости сходимости, точности решения, времени необходимого для расчета. Как правило, качество расчетной сетки повышается с увеличением ее плотности. При этом время, необходимое для расчета увеличивается. Для определения качества расчетных сеток использовался такой параметр, как ассиметричность (от англ. skewness). Данный параметр демонстрирует, насколько форма ячеек расчетной сетки в среднем близка к идеальной. При рассмотрении двумерного случая, идеальная форма треугольной ячейки – равносторонний треугольник, четырехугольной ячейки – прямоугольник. Необходимо отметить, что в трехмерном случае грани ячеек также являются треугольниками и четырехугольниками, поэтому оценка качества трехмерных сеток с применением данного параметра (ассиметричности) возможна. Когда ассиметричность равна нулю, ячейка является идеальной, когда она равна единице, ячейка вырождается, потому что ее узлы лежат на одной прямой. Соответственно, чем ближе значение ассиметричности к нулю, тем выше качество расчетной сетки. При построении расчетных сеток считалось, что полученный вариант является удовлетворительным если максимальное значение ассиметричности среди всех ячеек меньше 0.9.

### 3.4.2 Преобразование и расчет уравнений модели

Дискретизация уравнений модели осуществляется путем записи уравнений для каждой ячейки в интегральной форме с их последующим преобразованием по теореме Остроградского–Гаусса для перехода к интегрированию по поверхности. Для примера приводится одно из уравнений сохранений массы (3.1) после преобразования:

$$\int_V \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} dV + \oint \rho \vec{v} Y_1 \cdot d\vec{A} = \oint \rho D \nabla Y_1 \cdot d\vec{A}, \quad (3.25)$$

где  $\vec{A} = \vec{n} \cdot A$  – вектор площади поверхности.

Подобное преобразование уравнений модели осуществляется для каждой ячейки расчетной области. Для примера, на рис. 3.10 показана ячейка в двумерном пространстве.

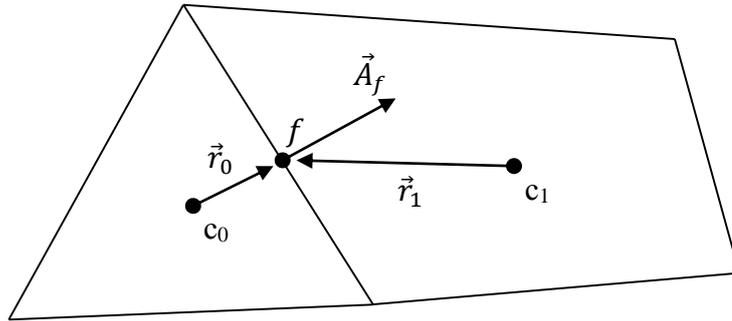


Рис. 3.10. Ячейка расчетной области

$c_0, c_1$  – центры тяжести соответствующих ячеек;  $f$  – грань смежных ячеек;  $\vec{r}_0, \vec{r}_1$  – векторы соединяющие центры тяжести ячеек с центром тяжести соответствующей грани

Дискретизацию уравнения (3.25) по данной ячейке можно представить следующим выражением:

$$\frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} V + \sum_f^{N_f} \rho_f \vec{v}_f Y_{1f} \cdot \vec{A}_f = \sum_f^{N_f} \rho_f D_f \nabla Y_1 \cdot \vec{A}_f, \quad (3.26)$$

где  $f$  – множество граней, принадлежащих соответствующей ячейке;  $N_f$  – число граней ячейки;  $Y_{1f}$  – изменение массовой доли через грань  $f$ ;  $\rho_f \vec{v}_f \cdot \vec{A}_f$  – массовый

поток через ячейку  $f$ ;  $\vec{A}_f$  – вектор площади грани  $f$  (в трехмерном измерении  $|\vec{A}| = A_x \hat{i} + A_y \hat{j} + A_z \hat{k}$ );  $\nabla Y_1$  – градиент массовой доли в ячейке.

Расчет градиентов искомым переменных через грань ячейки осуществлялся с использованием следующего выражения (на примере материального баланса из системы (3.1)):

$$\nabla Y_1 = \frac{1}{V_{\text{я}}} \sum_f \frac{1}{N_n} \sum_n^{N_n} Y_{1n}, \quad (3.27)$$

где  $n$  – множество узлов соответствующей грани  $f$  (точки пересечения ребер);  $N_n$  – число узлов у грани  $f$ ;  $V_{\text{я}}$  – объем ячейки;  $Y_{1n}$  – значение искомой переменной в соответствующем узле (вычисляется как среднее взвешенное среди значений искомой переменной в прилежащих к соответствующему узлу ячейках).

Полученные после дискретизации уравнения чаще всего имеют нелинейную форму. После линеаризации рассматриваемое для примера уравнение примет следующий вид:

$$a_c Y_1 = \sum_{cc} a_{cc} Y_{1cc} + b, \quad (3.28)$$

где индекс «сс» введен для обозначения ячеек соседей,  $a_c$  и  $a_{cc}$  – коэффициенты линеаризации для значения массовой доли в текущей ячейке и в соседних ячейках соответственно.

Таким образом, в каждой ячейке расчетной области после всех необходимых преобразований каждое уравнение модели записывается в виде линейного алгебраического уравнения. Каждое уравнение модели преобразуется, как описано выше, только массовая доля заменяется соответствующей зависимой переменной. Итоговая система линейных уравнений решается итерационным методом Гаусса–Зейделя. Результатом решения является поле искомым переменных, которое соответствует состоянию рассматриваемой системы.

Решения системы по времени осуществляется итерационно. Рассчитывается состояние системы на каждом шаге по времени. Используется неявная разностная схема. Для примера приводится уравнение материального баланса системы (3.1)

записанное с помощью такой разностной схемы, причем для большей наглядности вводится обозначение  $\frac{\partial Y_1}{\partial t} = F(Y_1)$ :

$$\frac{Y_1^{n+1} - Y_1^n}{\Delta t} = F(Y_1^{n+1}). \quad (3.29)$$

Алгоритм расчета системы уравнений модели представлен на рисунке 3.11.



3.11. Алгоритм расчёта системы уравнений модели

После инициализации производится последовательное решение уравнений сохранения импульса, материального баланса, сохранения энергии. На каждой итерации происходит расчет невязки решения и ее сравнение с заранее заданным

значением. После того, как значение невязки становится меньше заданного, происходит переход на следующий шаг по времени и заново запускается расчет уравнений модели.

### ***Точность расчета***

Для увеличения точности расчета проводились серии расчетов с увеличением плотности расчетной сетки. Чтобы при увеличении плотности увеличивать качество сетки наиболее эффективно (с наименьшим увеличением времени расчета), необходимо увеличивать плотность сетки только в наиболее важных локальных областях. К ним относятся области резкого изменения физико-химических свойств системы, скорости ее движения и прочие области, где значения градиентов рассчитываемых величин значительны. Метод такого увеличения плотности расчетной сетки называется ее адаптацией. Она производится уже после расчета уравнений модели в рамках предварительно созданной расчетной сетки. В первую очередь выбирается ключевой параметр, по изменению которого определяют необходимость в последующих адаптациях. Ячейки этой сетки, в которых градиент интересующего параметра выше заданного пользователем, помечаются. Затем помеченные ячейки разбиваются. Одна ячейка в форме тетраэдра, шестигранника и призмы дает восемь новых ячеек; одна ячейка в форме пирамиды дает десять новых ячеек. С использованием полученной сетки производится повторный расчет уравнений модели. Определяется значение ключевого параметра. Таким образом осуществляется один цикл адаптации. Один расчет уравнений модели занимает значительное время, поэтому для адаптации расчетной сетки введено упрощение модели. Считается, что рассматривается стационарная гомогенная однокомпонентная система (состоящая из диоксида углерода). Ключевой параметр – средняя скорость движения среды в свободном объеме реактора. Для каждой построенной расчетной сетки проводилось не менее четырех циклов адаптации, до тех пор, пока относительное изменение ключевого параметра после последней адаптации не становилось меньше 1 %.

Расчеты производились с использованием высокопроизводительного компьютера для моделирования и проведения высокоскоростных параллельных вычислений. Он состоит из шасси с блейд-серверами HP BladeSystem c7000 Enclosure (16 x сервер ProLiant BL460c Xeon E5345 QuadCore). Чистое время, необходимое на один расчет уравнений модели сверхкритической сушки: 6 – 24 ч. Время, необходимое на один расчет уравнений модели сверхкритической адсорбции: 2 – 8 ч. Для расчетов использовался программный пакет Ansys Fluent.

## **Глава 4. Результаты моделирования процессов сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции**

В данной главе рассматриваются процессы сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции с применением математической модели, предложенной в главе 3. Результатами расчета уравнений модели являются поля скоростей, температур, плотности, состава рассматриваемой системы в рамках заданной виртуальной геометрии, и их изменение во времени. Количественная оценка результатов расчета осуществляется с использованием данных о составе системы.

Любая математическая модель, в первую очередь требует подтверждения. Проверка адекватности математической модели сверхкритической сушки осуществлялась с использованием экспериментальных данных кинетики данного процесса.

Для математической модели сверхкритической адсорбции, с использованием экспериментальных данных, получены уравнения для расчета коэффициента диффузии и предельной загрузки. Проверена адекватность математической модели.

### **4.1 Результаты моделирования процесса сверхкритической сушки**

Проверка математической модели осуществляется с использованием результатов экспериментального исследования кинетики процесса сверхкритической сушки [145]. Результатом такого исследования являются данные об изменении массы спирта внутри реактора во времени, причем измерения начинаются уже после сброса спирта из свободного объема реактора. В ходе эксперимента рассматривается только период диффузионного замещения растворителя. Описанные далее геометрия и прочие исходные данные соответствуют использованным в экспериментальном исследовании. Важно отметить, что взятый для проверки адекватности модели эксперимент проводился без описанного в разделе 3.1 подхода с использованием увеличения объема жидкой

фазы до начала процесса диффузионного замещения. Реактор изначально, до загрузки гелей заполнялся спиртом на 1/3 объема. Такое количество спирта ограничивает увеличение объема жидкой фазы внутри реактора, что учитывается при расчете начального условия по концентрации спирта. Также в эксперименте в ходе набора давления реактор не выдерживался при постоянных условиях для достижения равновесия.

#### 4.1.1 Построение геометрии реактора

При описании процесса сверхкритической сушки были использованы размеры описанного в разделе 2.2 реактора длиной 0.1046 м и диаметром 0.055 м. Внутри основного цилиндра находятся N-цилиндров, описывающих пористое тело (гель). Количество входов в реактор – три, выходов – два. На рис. 4.1 представлена геометрия реактора с загрузкой 10 монолитов гелей.

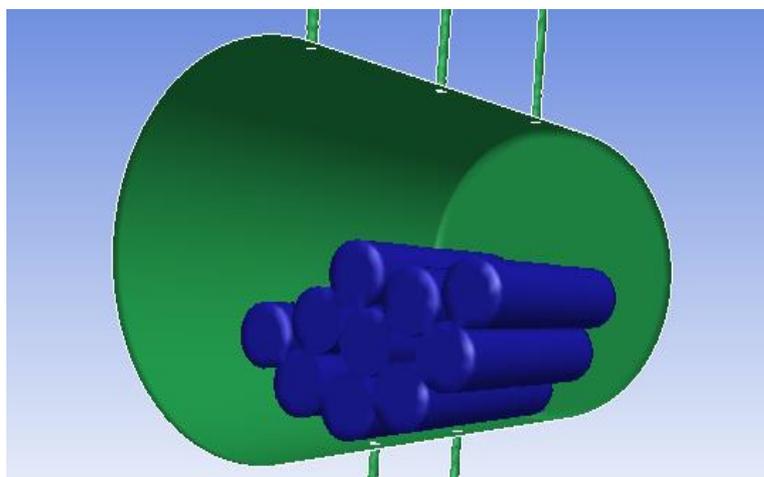


Рис. 4.1. Геометрия аппарата с загрузкой 10 монолитов гелей

В рамках предложенной геометрии построена расчетная сетка. Проводилась адаптация сетки, для достижения необходимой точности расчета (см. раздел 3.4.2). После чего была получена расчетная сетка, состоящая из 1 593 995 ячеек.

#### 4.1.2 Задание исходных данных расчета

Физико-химические свойства сверхкритического диоксида углерода и изопропанола определялись из справочных данных [45] или рассчитывались по

приведённым в разделе 3.2 уравнениям при следующих параметрах процесса сверхкритической сушки (раздел 2.3) – температуре 40 °С и давлении 140 атм.

Важным параметром, необходимым для расчетов, является начальное содержание спирта внутри пористого тела и в свободном объеме реактора (раздел 3.2.5). Причем для модели начальным считается момент окончания набора давления в реакторе и начала сброса растворителя из его объема. В рамках эксперимента реактор заполняли на 1/3 объема. Необходимо отметить, что в ходе эксперимента набор давления осуществлялся в течение 5 минут. Такого времени недостаточно для того, чтобы установилось равновесие в двухкомпонентной системе изопропанол–диоксид углерода, поэтому при расчете начального содержания спирта эффект увеличения объема жидкой фазы (см. раздел 3.1) не учитывается. Для данного расчета считалось, что в ходе набора давления масса спирта внутри пористого тела (геля) не изменялась. Таким образом в начальный момент времени масса спирта внутри гелей составляет 28 г, а масса спирта в свободном объеме реактора – 55 г. Состояние смеси спирт–сверхкритический диоксид углерода при параметрах процесса определяется по уравнению состояния Пенга–Робинсона. На основании этих данных определяется массовая доля изопропилового спирта в свободном объеме реактора и в объеме пористого тела.

#### **4.1.3 Результаты расчетов**

Осуществлялся расчет уравнений модели в рамках данной геометрии. Определялось состояние системы в каждый момент времени. Результат расчета – поля скоростей, давления, состава, физико-химических свойств системы внутри реактора в каждый момент времени процесса сверхкритической сушки.

Для более наглядного представления результатов рассмотрим состояние системы через два часа после начала процесса сверхкритической сушки. На рисунке 4.2 показано распределение содержания изопропанола по продольному сечению реактора, а также вектора скоростей движения смеси в этом сечении. Цветом отмечены области с различным составом системы: от темно-синего (массовая доля изопропанола 0 кг/кг) до красного (массовая доля изопропанола >

0.6 кг/кг). Вектора скоростей показаны стрелками, величина соответствующего вектора показана цветом: от темно-синего (скорость 0 м/с) до красного (скорость > 0.005 м/с). На рисунке 4.3 приведены аналогичные данные для поперечных сечений реактора, плоскости сечений обозначены на рисунке 4.2.

Из приведенных данных видно, что в свободном объеме реактора в областях, где скорость движения системы выше, за прошедшие два часа процесса содержание изопропанола снизилось значительно. Также в областях с низкими скоростями движения наблюдается тенденция к образованию застойных зон. Видно, что поток, проходящий через центральный входной патрубок встречается с верхней поверхностью пористого тела, на границе между свободным объемом и пористым телом создается максимальный градиент концентрации изопропанола, благодаря чему в данной области пористого тела происходит более быстрый массоперенос. Видно, что концентрация в этой части пористого тела близка к 0.03 – 0.06 кг/кг уже через два часа после начала процесса сверхкритической сушки. Представленные данные подтверждают, что необходимо создавать активную гидродинамическую обстановку в свободном объеме реактора. Если обеспечить минимальную концентрацию изопропанола у поверхности пористого тела в течении всего процесса, а особенно в начале него, то это позволит уменьшить общее время процесса.

В результате расчёта также были получены картины распределения концентрации изопропанола по двум сечениям реактора (рис. 4.4 – 4.5) в различные моменты времени. Красным цветом на рисунках отмечены области с максимальным содержанием спирта, синим – с минимальным. Для большей наглядности красным цветом показаны области, где содержание спирта выше 0.6 кг/кг. Как видно на рис. 4.4 – 4.5, в течении первых двух часов процесса в основном происходит удаление спирта из свободного объема реактора, диффузия спирта из пористого тела замедлена ввиду высокой концентрации спирта у его поверхности. Начиная со второго часа скорость диффузии спирта из пористого тела увеличивается, начинается процесс диффузионного замещения спирта на сверхкритический диоксид углерода.

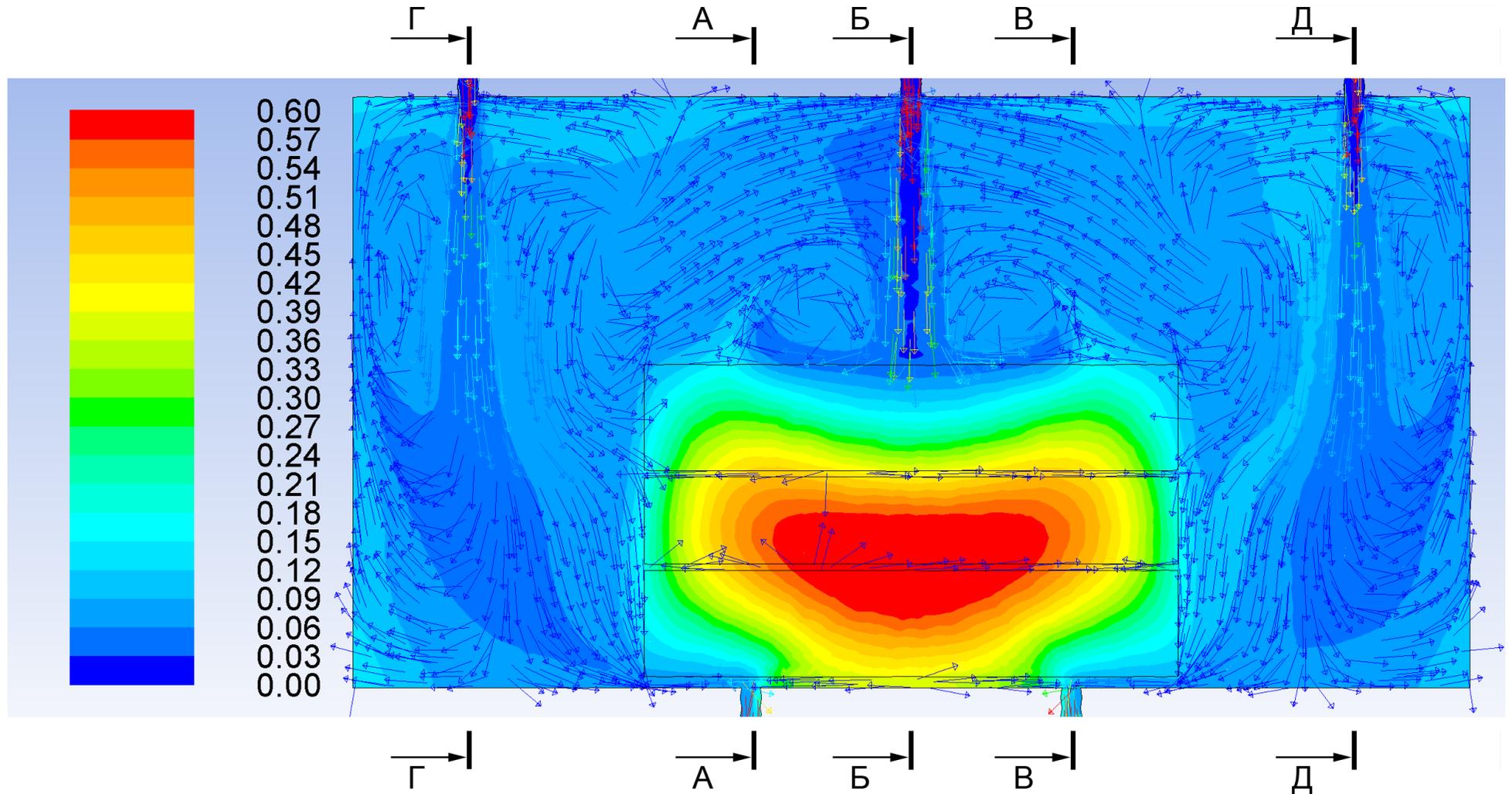


Рис. 4.2. Распределение содержания изопропанола по продольному сечению реактора (цветом отмечена массовая доля изопропанола) и вектора скоростей движения смеси в продольном сечении реактора (отмечены стрелками, цвет которых отражает величину скорости: синий – 0 м/с, красный – скорость не менее 0.005 м/с) через два часа после начала сброса растворителя

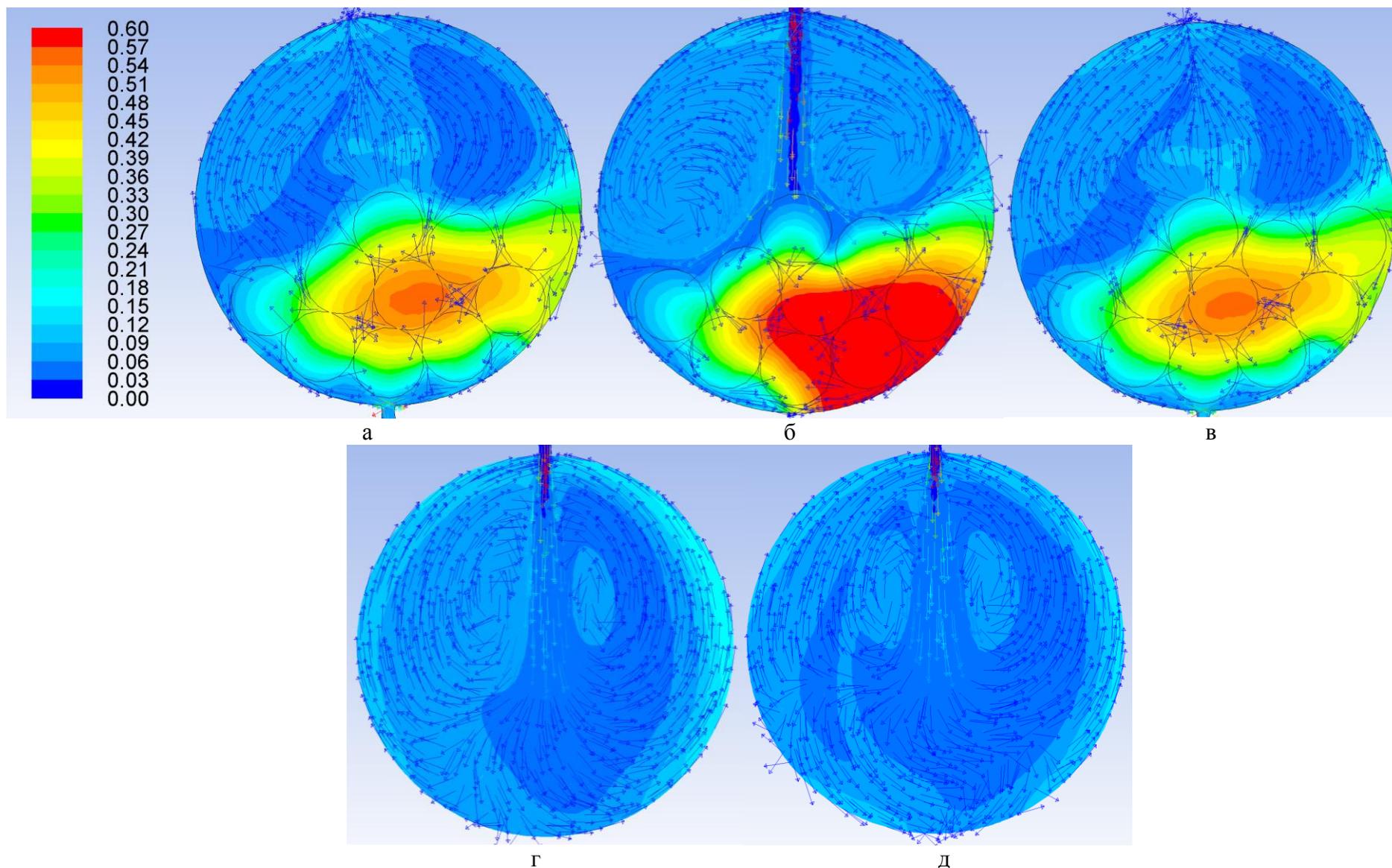


Рис. 4.3. Распределение содержания изопропанола по поперечным сечениям реактора (цветом отмечена массовая доля изопропанола) и вектора скоростей движения смеси в продольном сечении реактора (отмечены стрелками, цвет которых отражает величину скорости: синий – 0 м/с, красный – скорость не менее 0.005 м/с) через два часа после начала сброса растворителя: а – сечение А-А; б – сечение Б-Б; в – сечение В-В; г – сечение Г-Г; д – сечение Д-Д

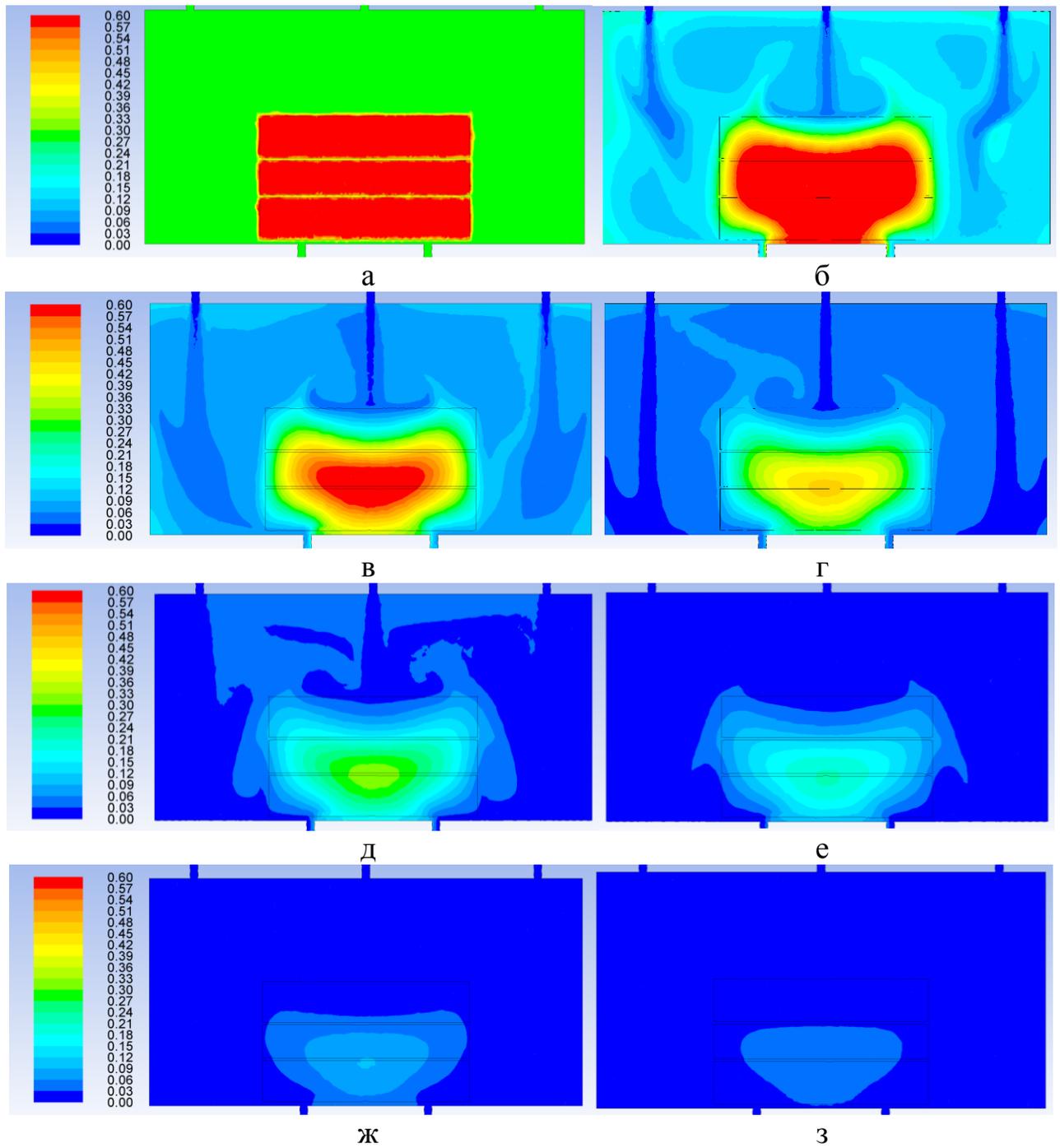


Рис. 4.4. Распределение содержания изопропанола по продольному сечению реактора во времени: а) начало процесса; б) по истечении одного часа; в) по истечении двух часов; г) по истечении трех часов; д) по истечении четырех часов; е) по истечении пяти часов; ж) по истечении шести часов; з) по истечении семи часов

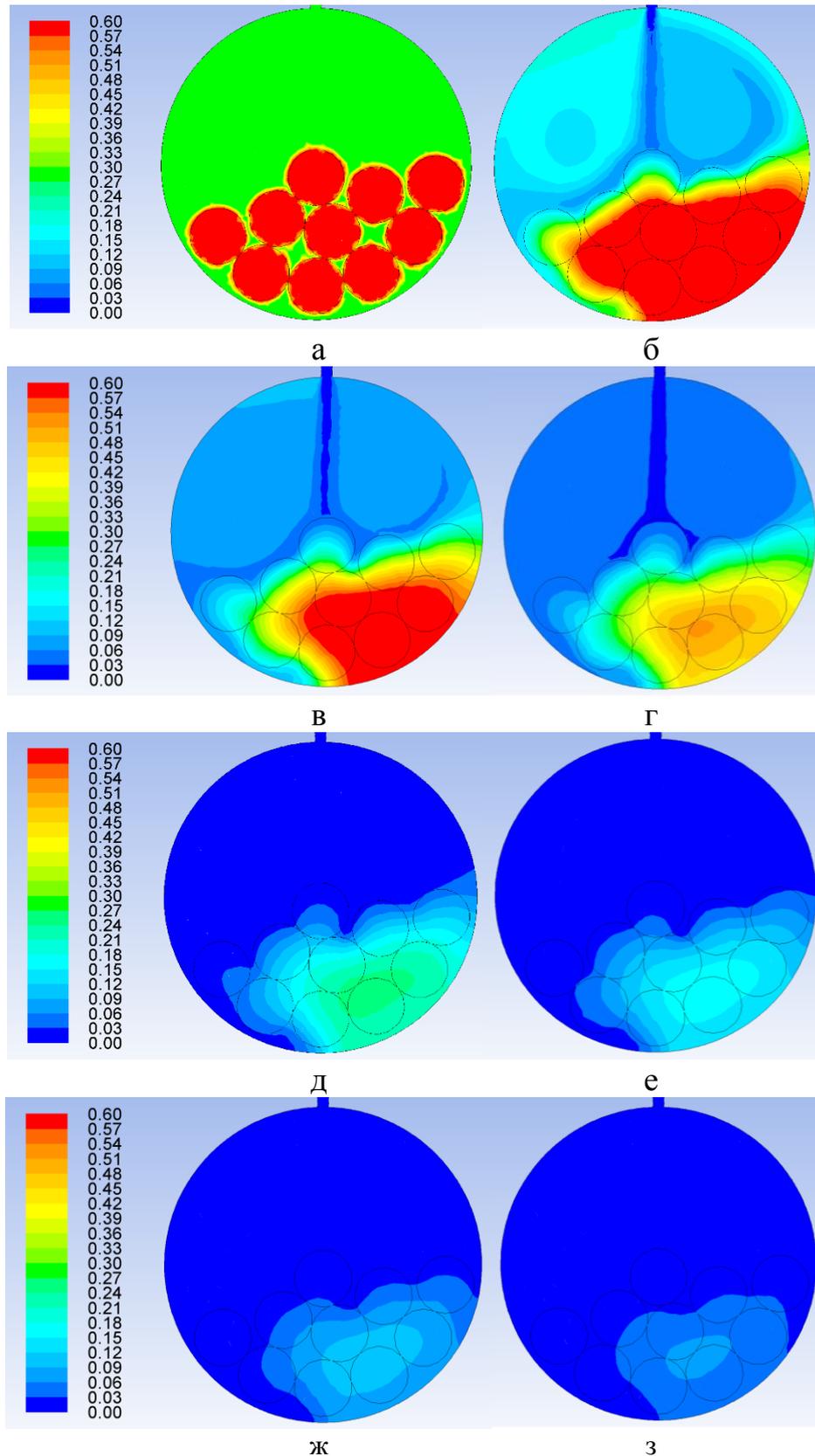


Рис. 4.5. Распределение содержания изопропанола по поперечному сечению реактора во времени: а) начало процесса; б) по истечении одного часа; в) по истечении двух часов; г) по истечении трех часов; д) по истечении четырех часов; е) по истечении пяти часов; ж) по истечении шести часов; з) по истечении семи часов

Данное разделение условно, потому что диффузия спирта из пористого тела и его вытеснение из свободного объема реактора идут постоянно в течение всего процесса. По истечении 8 ч удаляется весь спирт, находящийся как в свободном объеме реактора, так и в пористом слое.

Результаты сравнения экспериментальных данных по изменению массы спирта в реакторе во времени, в процессе сверхкритической сушки, с расчетными данными представлены на рис. 4.6. Видно, что расчетная кривая удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Относительная ошибка модели составляет 9,5 %.

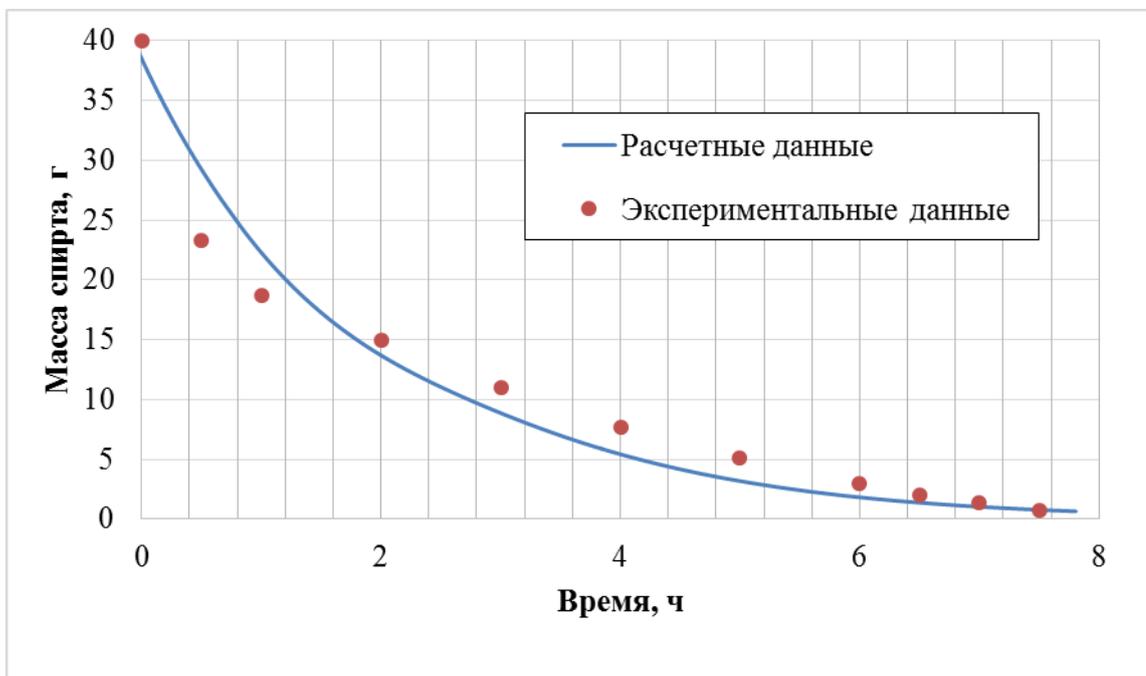


Рис. 4.6. Расчетная кривая кинетики сверхкритической сушки при загрузке реактора 10 монолитов

Результаты расчетов демонстрируют точность модели. Также они представляют некоторые возможности, которыми модель обладает. Расчет уравнений модели в рамках геометрии позволяет описывать состояние системы (локальные скорости, температуру, давление, состав, плотность и пр.) в каждой точке исследуемой области. Такие данные могут быть использованы для выявления ключевых параметров эффективности процесса, для выбора оптимальной

геометрии, для более глубокого понимания процессов массопереноса, имеющих место внутри реактора. Модель универсальна и может быть использована в широких пределах внешних параметров, конфигураций геометрии и прочих условий. Задача масштабирования процесса сверхкритической сушки может быть решена с использованием предложенной модели.

## **4.2 Результаты моделирования процесса сверхкритической адсорбции**

Основным этапом получения материалов на основе аэрогелей является процесс сверхкритической адсорбции. Поэтому исследование этого процесса наиболее интересно. Как указано в разделе 2.4, в роли модельного активного вещества выбран ибупрофен и проводилось экспериментальное исследование процесса его сверхкритической адсорбции в аэрогелевую матрицу на основе диоксида кремния, приготовленную в форме монолита. Для расчета уравнений модели сверхкритической адсорбции необходим расчет некоторых коэффициентов и их зависимости от параметров ведения процесса. Поэтому основная часть экспериментальных данных использована для их расчета. Таким образом на примере создания системы ибупрофен–аэрогель на основе диоксида кремния в данном разделе показан подход к моделированию процесса сверхкритической адсорбции.

### **4.2.1 Построение геометрии реактора**

При описании процесса сверхкритической адсорбции были использованы размеры описанного в разделе 2.2 реактора цилиндрической формы диаметром 32 мм и высотой 67.7 мм. Внутри аппарата расположен один цилиндр, представляющий собой монолит аэрогеля, и один параллелепипед, характеризующий конверт с навеской ибупрофена. Геометрия реактора представлена на рис. 4.7.

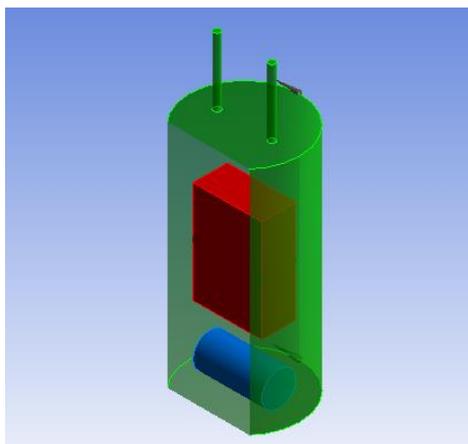


Рис. 4.7. Геометрия реактора сверхкритической адсорбции

В рамках предложенной геометрии построена расчетная сетка. Проводилась адаптация сетки, для достижения необходимой точности расчета (см. раздел 3.4.2). После чего была получена расчетная сетка, состоящая из 57 998 ячеек. Такое число ячеек позволило проводить расчеты с приемлемой скоростью и с необходимой точностью.

#### 4.2.2 Задание исходных данных расчета

Физико-химические свойства смеси принимаются равными свойствам диоксида углерода и не зависят от концентрации ибупрофена. Предполагается, что коэффициент теплопроводности, теплоемкость и энтропия образования не зависят от параметров ведения процесса и используются справочные значения. Коэффициент молекулярной диффузии рассчитывается в соответствии с методикой (раздел 3.3.4). Величина предельной адсорбции определяется экспериментально. Коэффициент эффективной диффузии внутри пористого тела и его зависимость от температуры и давления определяются на основании экспериментальных данных с использованием некоторых результатов расчетов.

Концентрация активного вещества на поверхности источника соответствует концентрации насыщения раствора при данных условиях. Предполагается, что количества активного вещества в источнике достаточно для того, чтобы обеспечить на его поверхности предельную концентрацию в ходе всего процесса сверхкритической адсорбции.

### 4.2.3 Результаты расчетов

Осуществлялся расчет уравнений модели в рамках данной геометрии. Определялось состояние системы в различные моменты времени.

Результатом расчета являются изменение распределения содержания ибупрофена по сечению реактора, а также изменение загрузки ибупрофена внутри пористого тела (кинетика процесса сверхкритической адсорбции). Загрузка представляет собой отношение суммарного количества ибупрофена в связанном с поверхностью (адсорбированном) и свободном состояниях к общей массе аэрогеля (раздел 3.3.3).

Предварительно для определения эффективного коэффициента диффузии в области пористого тела проводилась серия расчетов уравнений модели при различных параметрах ведения процесса, температуре и давлении. В рамках серии расчетов осуществлялся подбор значения коэффициента диффузии так, чтобы минимизировать ошибку расчетной кривой кинетики адсорбции по сравнению с экспериментальными данными. Для поиска минимума использовался метод золотого сечения. Для расчета эффективного коэффициента диффузии при различных температурах и давлениях было использовано шесть экспериментов кинетики сверхкритической адсорбции (раздел 2.4) которые проводились при давлении 120 и 200 атм и температурах 313, 323, 333 К.

Для примера, на рис. 4.8 и 4.9 представлены результаты одного из этих расчетов: изменение распределения концентрации ибупрофена внутри реактора во времени при давлении  $P = 200$  атм и температуре  $T = 313$  К и изменение содержания ибупрофена внутри пористого тела во времени.

Каждому из расчетов соответствует определенное значение коэффициента диффузии. Полученные таким образом значения показывают зависимость коэффициента диффузии в области пористого тела от температуры и давления в системе. Данную зависимость можно выразить следующим образом [45].

$$D = Ae^{-\frac{B}{T}}, \quad (4.1)$$

где  $A$ ,  $B$  – эмпирические коэффициенты.

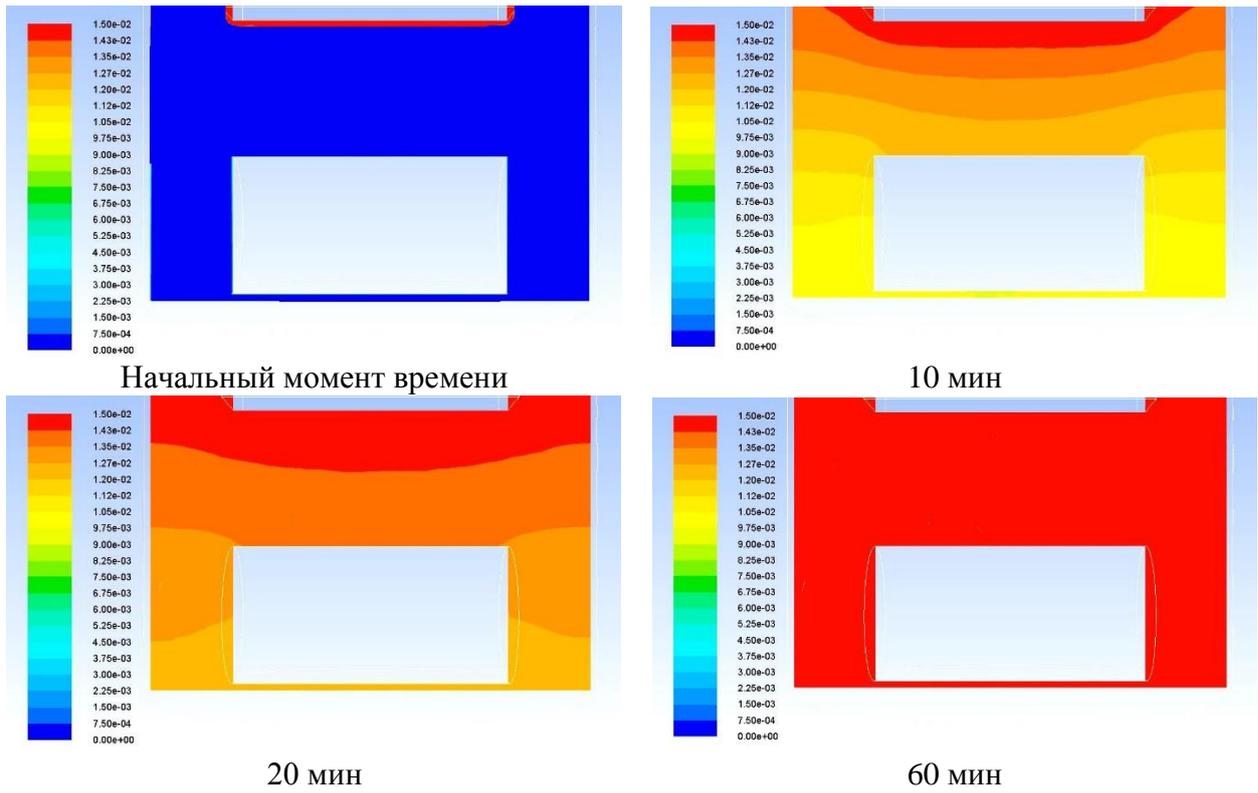


Рис. 4.8. Изменение распределения содержания ибупрофена во времени ( $P = 200$  атм,  $T = 313$  К) в свободном объеме реактора

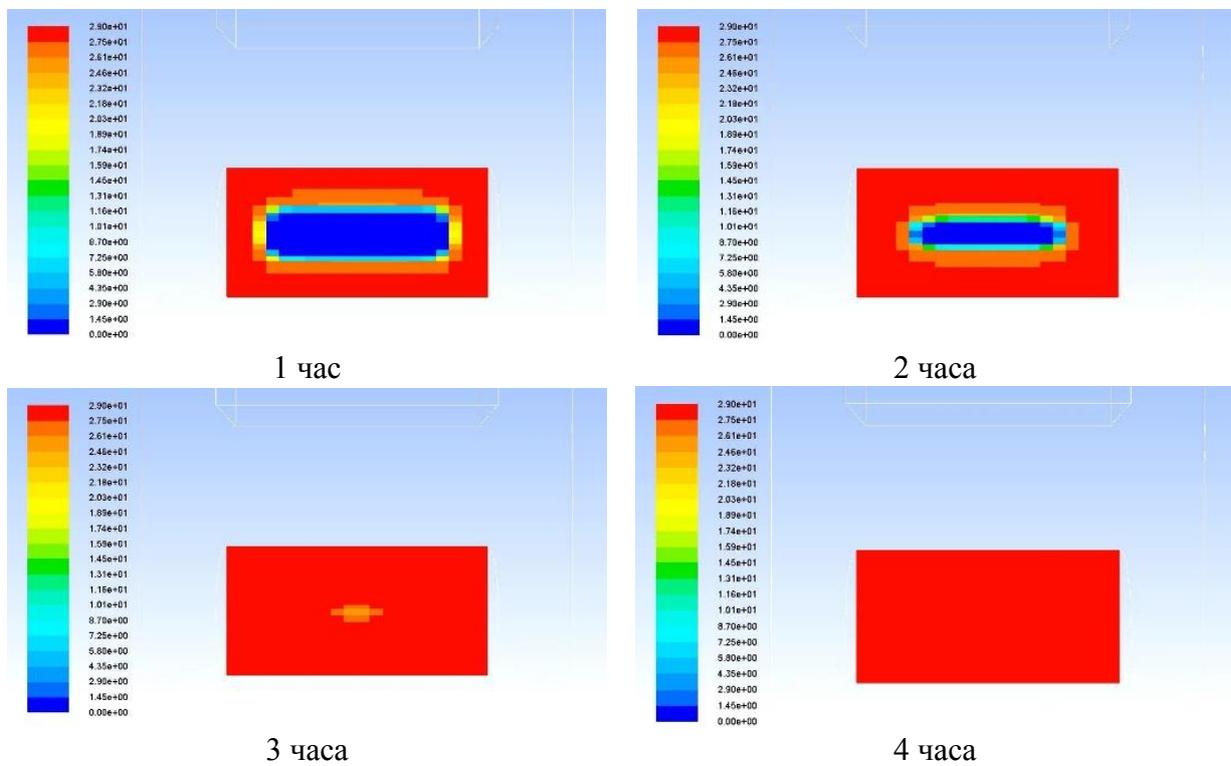


Рис. 4.9. Изменение распределения содержания ибупрофена во времени ( $P = 200$  атм,  $T = 313$  К) внутри пористого тела

Предполагается, что зависимость коэффициентов А и В от давления является линейной. Полученная зависимость коэффициента диффузии в области пористого тела от давления и температуры имеет следующий вид:

$$D_{\Omega}(T, P) = (0.013 \cdot P - 0.71)e^{-\frac{7.4 \cdot P + 4825}{T}} \quad (4.2)$$

Значения предельной загрузки ибупрофена в аэрогель, которые получены из экспериментальных данных при различных параметрах ведения процесса представлены в разделе 2.4. Предполагается, что предельная загрузка зависит от давления незначительно и линейно от температуры. Полученная после обработки экспериментальных данных (использовалось только шесть экспериментов кинетики сверхкритической адсорбции) зависимость предельной величины адсорбции от температуры имеет следующий вид:

$$A_{\infty} = 0.01 \cdot T - 2.79 \quad (4.3)$$

Для проверки полученных уравнений, а также для подтверждения адекватности модели произведены расчеты адсорбции ибупрофена при давлении 160 атм и температурах 313, 323, 333 К, а также при давлении 140 атм и температуре 323 К (рис. 4.10). Соответствующие экспериментальные данные не использовались для определения коэффициента диффузии и предельной адсорбции. С использованием уравнений (4.2) и (4.3) получены значения эффективного коэффициента диффузии ибупрофена внутри пористого тела и предельной величины адсорбции ибупрофена в аэрогеле на основе диоксида кремния при данных параметрах. Полученные значения использовались для расчета уравнений модели. На рис. 4.10 представлены расчетные кривые кинетики сверхкритической адсорбции и соответствующие экспериментальные данные. Относительная ошибка модели находится в пределах от 5 до 10 %.

Предложенная модель сверхкритической адсорбции использована для обработки экспериментальных данных по кинетике процесса сверхкритической адсорбции. Получены уравнения для расчета эффективного коэффициента диффузии и предельной величины адсорбции при различных параметрах ведения процесса. Таким образом, для системы ибупрофен–аэрогель на основе диоксида

кремния получены уравнения для расчета всех необходимых коэффициентов. Математическая модель проверена с использованием тех экспериментальных данных, которые не использовались для расчета коэффициентов. Далее модель вместе с полученными соотношениями может быть использована для расчета процесса сверхкритической адсорбции в рамках произвольной геометрии, с применением образцов аэрогелей различной формы.

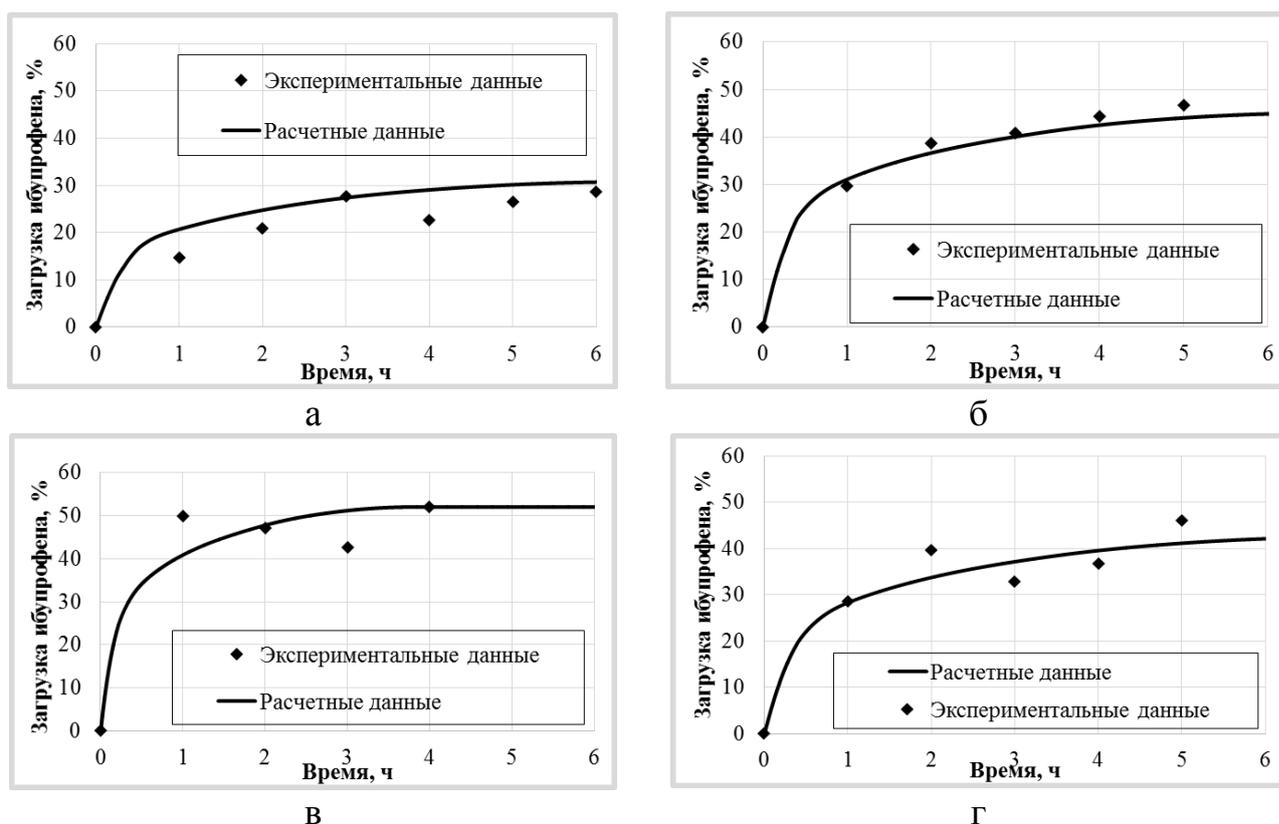


Рис. 4.10. Экспериментальные данные и расчетная кривая кинетики адсорбции ибупрофена в аэрогель на основе диоксида кремния при:

- а)  $P = 160$  атм,  $T = 313$  К; б)  $P = 160$  атм,  $T = 323$  К;  
 в)  $P = 160$  атм,  $T = 333$  К; г)  $P = 140$  атм,  $T = 323$  К

Математическая модель позволяет предсказать поведение системы (локальные скорость среды, температуру, давление, состав, плотность и пр.) в каждой точке исследуемой области, предсказать скорость транспорта активного вещества внутри пористого тела в зависимости от геометрии реактора, структуры потоков в нем, температуры и давления процесса.

Представленный в работе подход можно также применить для расчета процесса получения различных материалов на основе аэрогелей. Каждая новая пара активное вещество–аэрогель требует проведения экспериментального исследования кинетики процесса сверхкритической адсорбции для определения всех необходимых коэффициентов. Такой эксперимент не требует использования промышленного оборудования, он сравнительно дешев.

Предложенная математическая модель может быть использована для оптимизации процессов в существующих лабораторных установках, для масштабирования процесса получения функциональных материалов на основе аэрогелей в среде сверхкритического диоксида углерода.

## Глава 5. Масштабирование процесса сверхкритической сушки

Пример использования математической модели – масштабирование реактора и оптимизация процессов, протекающих в нем. В данной работе предложена геометрия аппарата объемом 5 л для проведения процесса сверхкритической сушки. В рамках данной геометрии с использованием разработанной модели показана зависимость кинетики процесса сверхкритической сушки от формы монолитов высушиваемого геля, от загрузки реактора, от расхода при различных загрузках, от толщины высушиваемых гелей.

### 5.1 Построение геометрии реактора объемом 5 л

Предложенная геометрия представляет собой цилиндр диаметром 185 мм и высотой 185 мм с эллиптическим днищем и плоской крышкой. Имеется четыре входных патрубка диаметром 4 мм каждый, которые расположены на крышке, а также один выход диаметром 7 мм, расположенный в днище. Монолиты высушиваемых гелей располагаются на полках с перфорацией, число которых варьируется. Предложенная геометрия реактора представлена на рис. 5.1. Все использованные для расчетов варианты геометрии представлены на рис. 5.2.

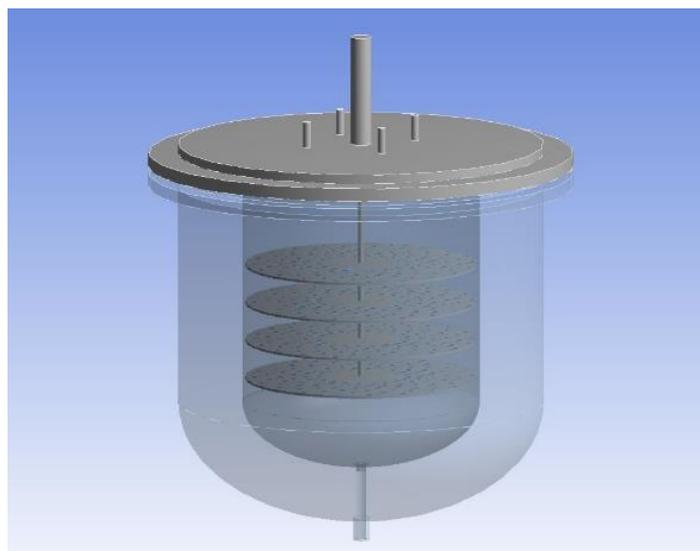


Рис. 5.1. Геометрия реактора объемом 5 л (отображены также стенки реактора и крышка, которые в расчете не учитываются)

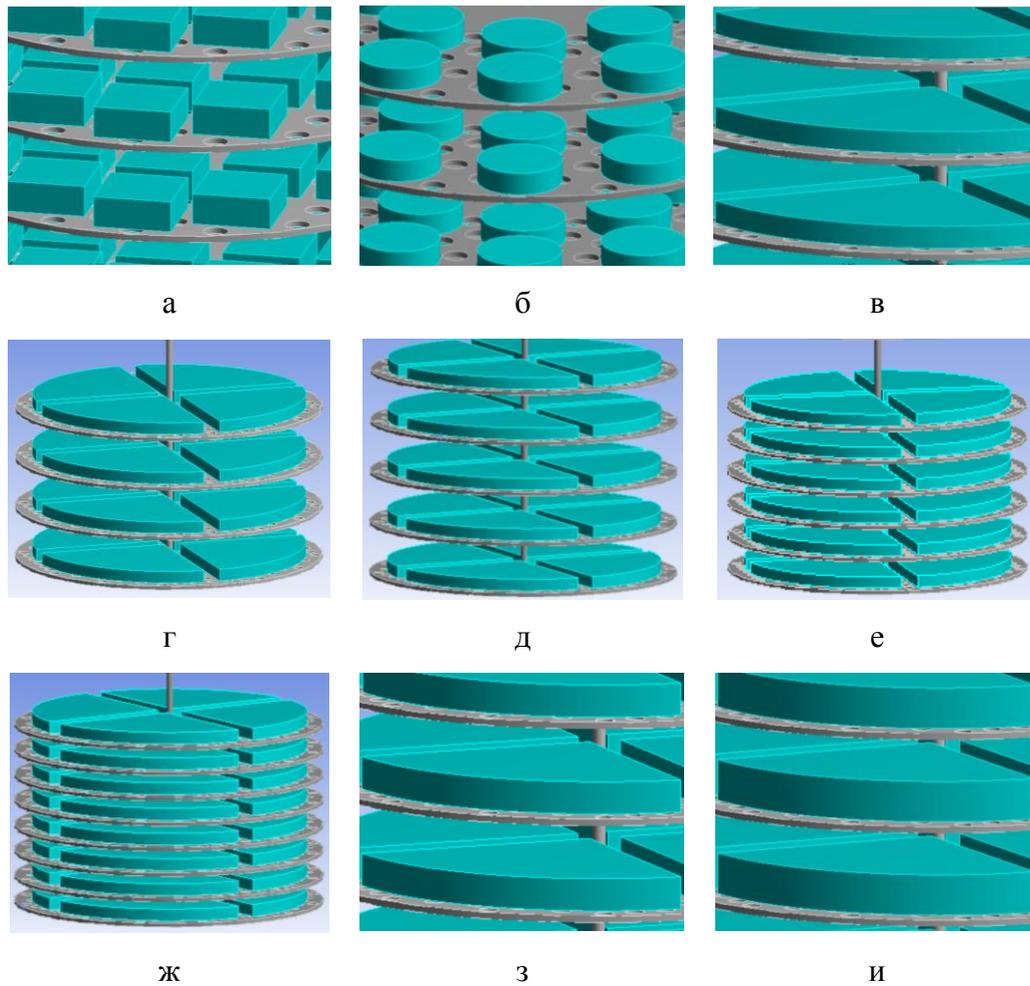


Рис. 5.2. Различные геометрии для расчета

а – гели формы I; б – гели формы II; в – гели формы III; г – гели формы III, 4 полки; д – гели формы III, 5 полок; е – гели формы III, 6 полок; ж – гели формы III, 8 полок; з – гели формы III, 4 полки, толщина гелей 10 мм; и – гели формы III, 4 полки, толщина гелей 13 мм

Для расчета использовались три различные формы монолитов гелей:

форма I – параллелепипед  $25 \times 25 \times 10$  мм (рис. 5.2а);

форма II – диск  $26 \times 7$  мм (рис. 5.2б);

форма III –  $\frac{1}{4}$  диска диаметром 150 мм толщиной 7 мм (рис. 5.2в).

Аэрогели, которые имеют форму I и II могут использоваться как детекторы, изоляционные материалы. Однако наиболее интересной представляется форма III (рис. 5.2в – е). Геометрия такой формы, помимо цельных монолитов, может представлять собой специальные поддоны для высушивания микрочастиц аэрогелей. В рамках задачи получения аэрогелей как носителей активных веществ необходимо получение именно микрочастиц. Поэтому более предпочтительными с

практической точки зрения являются гели формы III, и они используются во всех прочих расчетах. Расчеты сверхкритической сушки с гелями формы I и II приводятся для сравнения.

Для исследования влияния величины загрузки на ход процесса сверхкритической сушки предложены геометрии реакторов с различным числом полок (рис. 5.2г – ж) и различной толщиной высушиваемых гелей. В некоторых случаях требуется получение аэрогелей заданной толщины, соответствующие расчеты позволят оценить изменение эффективности процесса с изменением толщины. Необходимо отметить, что время, необходимое на диффузионное замещение спирта внутри гелей, сильно зависит от минимального размера высушиваемого образца, поэтому предполагается, что увеличение загрузки за счет толщины будет значительно отражаться на длительности процесса сверхкритической сушки.

## **5.2 Задание исходных данных расчета**

Параметры ведения процесса следующие: давление составляет 140 атм, а температура 40 °С; соответствующие физико-химические свойства системы берутся аналогично разделу 4.1. Растворитель, которым заполнены гели – изопропиловый спирт. Коэффициент диффузии рассчитывается аналогично разделу 3.2.3.

Предложенная модель рассматривает процесс сверхкритической сушки после набора давления – сброс растворителя из свободного объема реактора и период диффузионного замещения спирта внутри пористого тела на сверхкритический диоксид углерода. Важной величиной является начальное условие, задающее массовую долю спирта в свободном объеме реактора и в объеме пористого тела в начальный момент времени. Для расчета данных величин необходимо более подробно рассмотреть процесс набора давления в реакторе для сверхкритической сушки. Перед началом набора давления в реакторе находятся гели известного объема (содержащие в себе спирт), а также дополнительное известное количество спирта. Далее давление в системе увеличивают за счет тока

диоксида углерода до 80 атм. Систему выдерживают в течение 20 минут для установления равновесия. Диоксид углерода быстро растворяется в спирте (в том числе, находящемся внутри гелей), из-за чего значительно увеличивается объем жидкой фазы [47, 48]. Увеличение ограничено объемом реактора, но за счет него некоторая часть спирта покидает гель. Далее давление увеличивают до 140 атм и этот момент считается начальным для модели. Расчет остаточного количества спирта внутри пористого тела осуществляется с использованием фазовой диаграммы и данных об объемном расширении жидкой фазы в системе изопропиловый спирт–диоксид углерода (раздел 3.1). Для уменьшения вычислительных затрат массовая доля спирта в свободном объеме реактора в начальный момент времени принимается равной нулю.

### 5.3 Результаты расчетов

Результатом каждого расчета является кривая кинетики сверхкритической сушки – изменение содержания спирта в процентах внутри гелей во времени (рис. 5.3 – 5.7), а также распределение массовой доли спирта в смеси спирт – сверхкритический диоксид углерода по сечению аппарата и по поверхности гелей в различные моменты времени (рис. 5.8 – 5.13).

Для получения кривой кинетики использовались значения массовой доли спирта в смеси спирт – сверхкритический диоксид углерода в области пористого тела (внутри гелей) в каждый момент времени. Общая масса спирта внутри гелей определялась путем интегрирования по области пористого тела:

$$M_2 = \int_V Y_2 \rho dV, \quad (5.1)$$

где  $Y_2$  – массовая доля изопропилового спирта в смеси спирт – сверхкритический диоксид углерода, кг/кг;  $\rho$  – плотность смеси спирт – сверхкритический диоксид углерода, кг/м<sup>3</sup>;  $V$  – объем пористого тела (геля), м<sup>3</sup>.

Расчет содержания спирта внутри гелей осуществлялся по следующему уравнению:

$$\omega\% = \frac{M_2}{\rho_{\text{аэр}} \cdot V_{\text{аэр}} + M_2}, \quad (5.2)$$

где  $\rho_{\text{аэр}}$  – масса аэрогеля (для всех пересчетов используется типичное значение плотности аэрогелей  $100 \text{ кг/м}^3$ ),  $V_{\text{аэр}}$  – объем аэрогеля,  $\text{м}^3$ .

Исходное содержание спирта в гелях до начала процесса сверхкритической сушки можно определить по следующей формуле:

$$\omega_{\text{исх}}\% = \frac{\rho_{\text{изо}} \cdot \varepsilon}{\rho_{\text{аэр}} + \rho_{\text{изо}} \cdot \varepsilon}, \quad (5.3)$$

где  $\rho_{\text{изо}}$  – плотность изопропилового спирта при атмосферном давлении,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\rho_{\text{аэр}}$  – плотность аэрогеля,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\varepsilon$  – пористость аэрогеля (для всех пересчетов используется типичное значение пористости аэрогелей 0.9).

Таким образом исходное содержание спирта составляет 87.6 %. В ходе набора давления содержание спирта внутри пористого тела снижается (см. раздел 5.2). Полученное после пересчета содержание спирта внутри гелей после набора давления составляет 58.8 %. Данное значение соответствует начальному условию по массовой доле спирта внутри пористого тела для математической модели.

Далее приведен полный перечень проводимых расчетов с указанием всех изменяемых параметров.

- Различные формы гелей, расход диоксида углерода  $2.6 \text{ кг/ч}$ , 4 полки; расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки представлены на рисунке 5.3, распределение концентрации спирта по сечению реактора и по поверхности пористого тела приведены на рис. 5.8 – 5.10.
- Различное число полок, расход диоксида углерода  $2.6 \text{ кг/ч}$ , III форма гелей; расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки представлены на рисунке 5.4, распределение концентрации спирта по сечению реактора и по поверхности пористого тела приведены для 4 и 8 полок на рис. 5.10 и 5.11 соответственно.
- Различная толщина гелей, III форма гелей, расход диоксида углерода  $2.6 \text{ кг/ч}$ , 4 полки; расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки представлены на рис. 5.5.

- Различный расход диоксида углерода, 4 полки, III форма гелей; расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки представлены на рисунке 5.6, распределение концентрации спирта по сечению реактора приведены и по поверхности пористого тела для расхода 2.6 кг/ч и 0.65 кг/ч на рис. 5.10 и 5.12 соответственно.
- Различный расход диоксида углерода, 8 полок, III форма гелей; расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки представлены на рисунке 5.7, распределение концентрации спирта по сечению реактора и по поверхности пористого тела приведены для расхода 2.6 кг/ч и 0.65 кг/ч на рис. 5.11 и 5.13 соответственно.

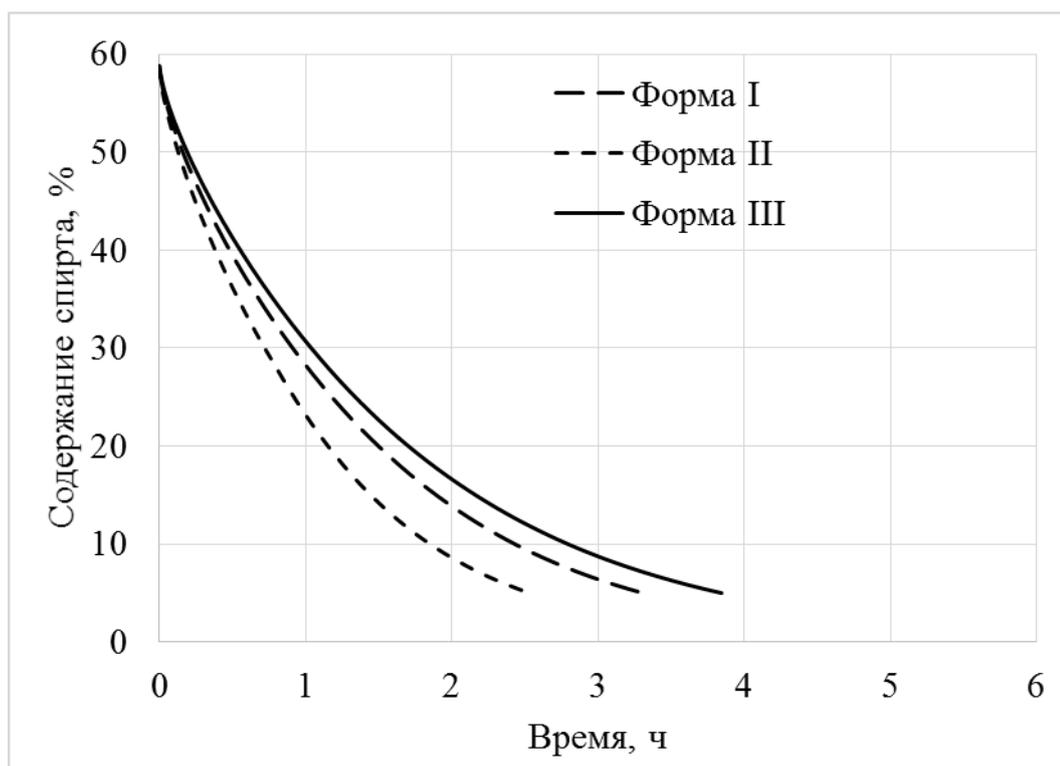


Рис. 5.3. Расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки – различные формы гелей, расход диоксида углерода 2.6 кг/ч, 4 полки

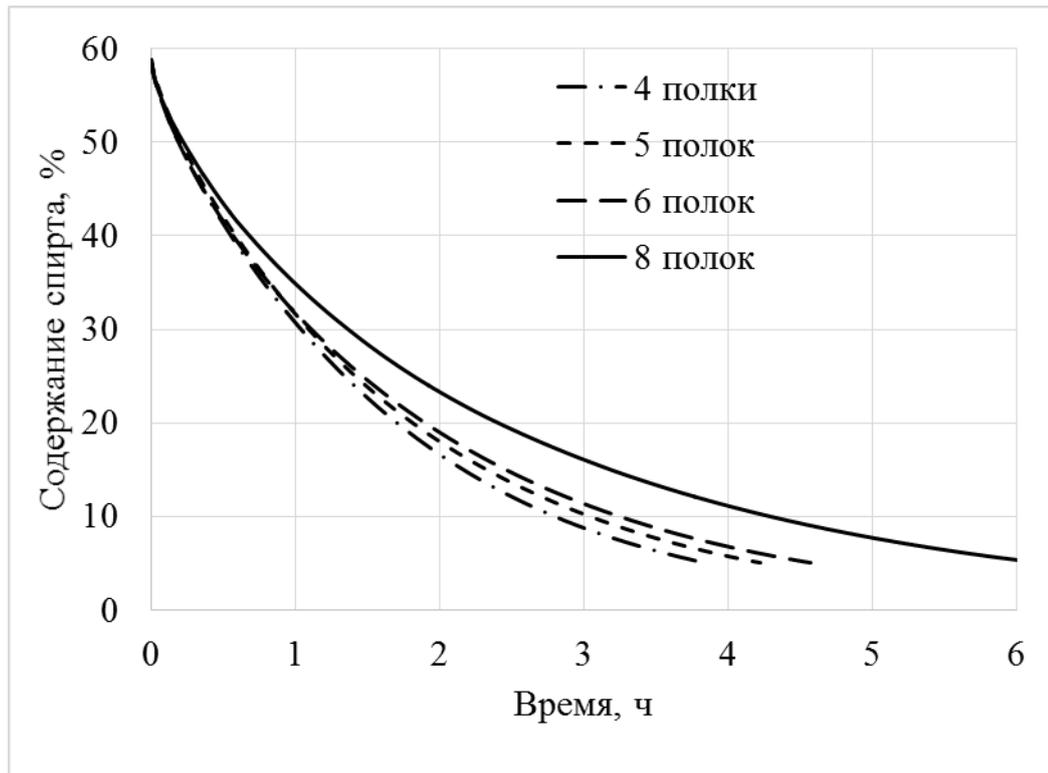


Рис. 5.4. Расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки – различное число полок, расход диоксида углерода 2.6 кг/ч, III форма гелей

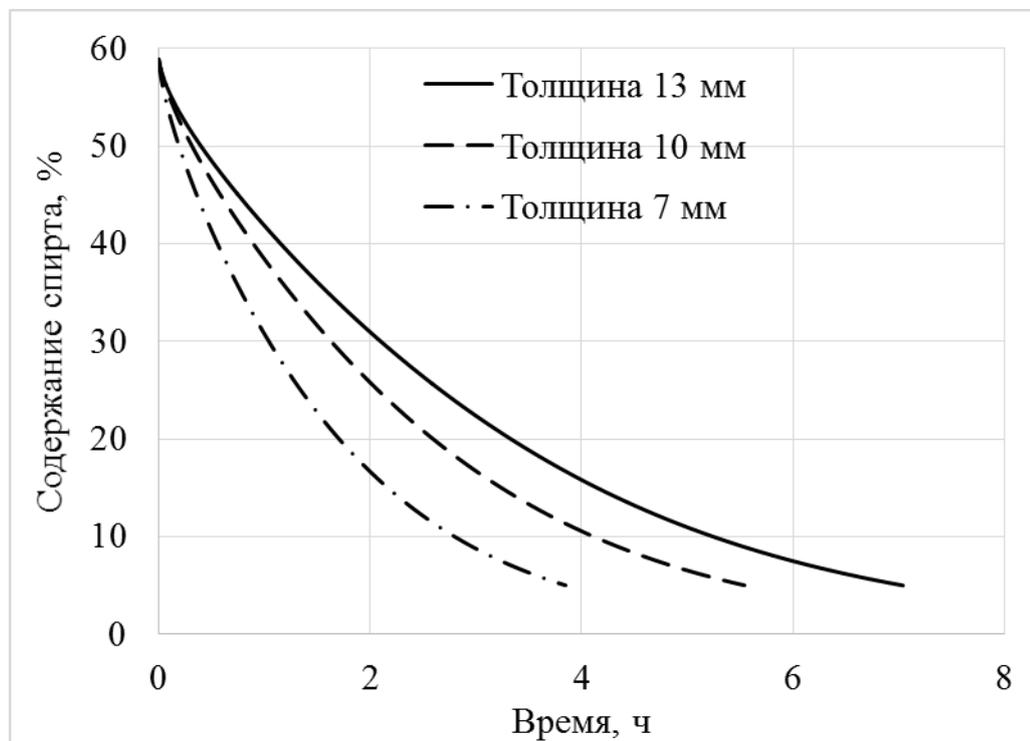


Рис. 5.5. Расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки – различная толщина гелей, III форма гелей, расход диоксида углерода 2.6 кг/ч, 4 полки

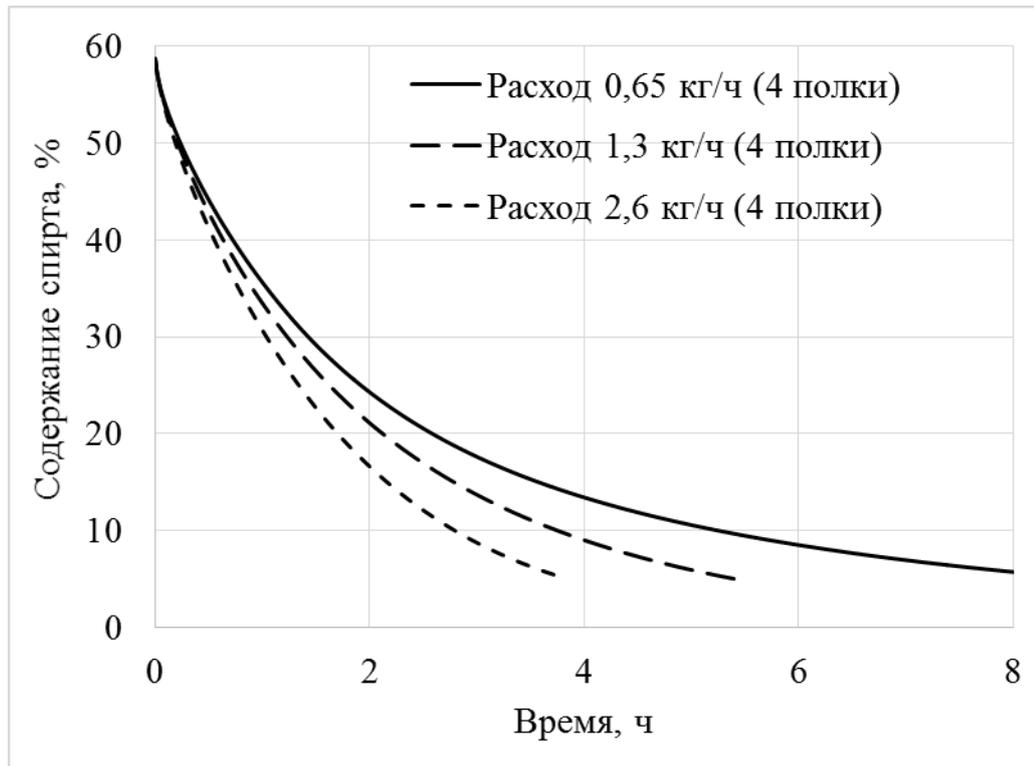


Рис. 5.6. Расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки – различный расход диоксида углерода, 4 полки, III форма гелей

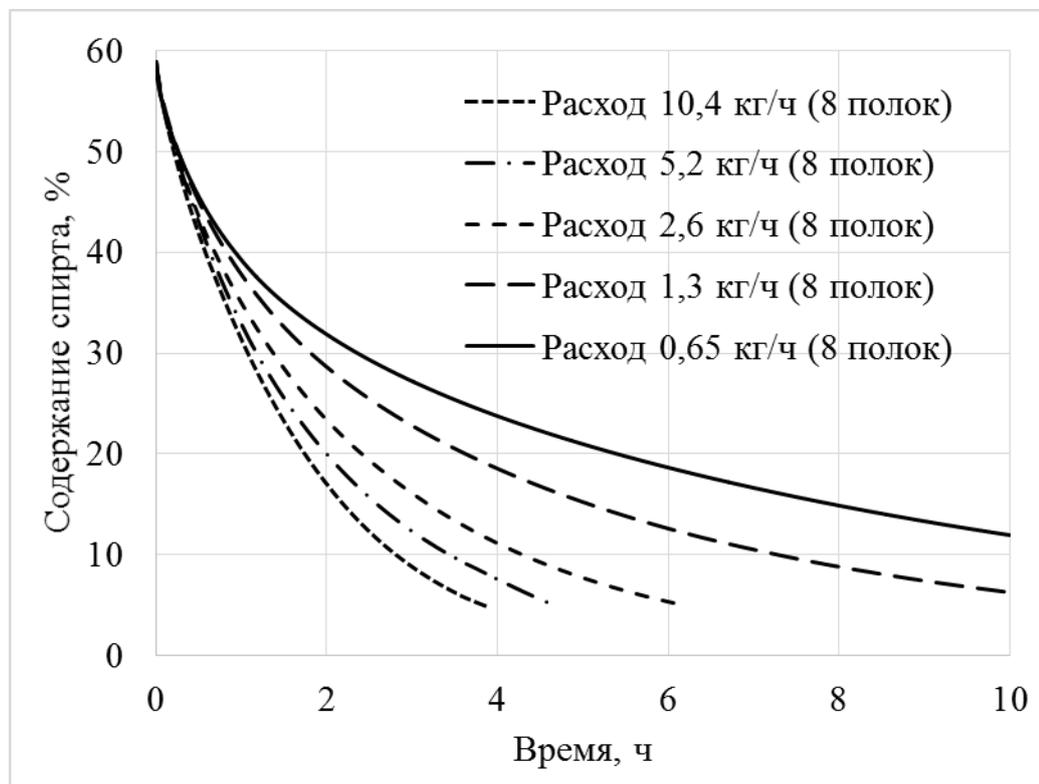


Рис. 5.7. Расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки – различный расход диоксида углерода, 8 полок, III форма гелей

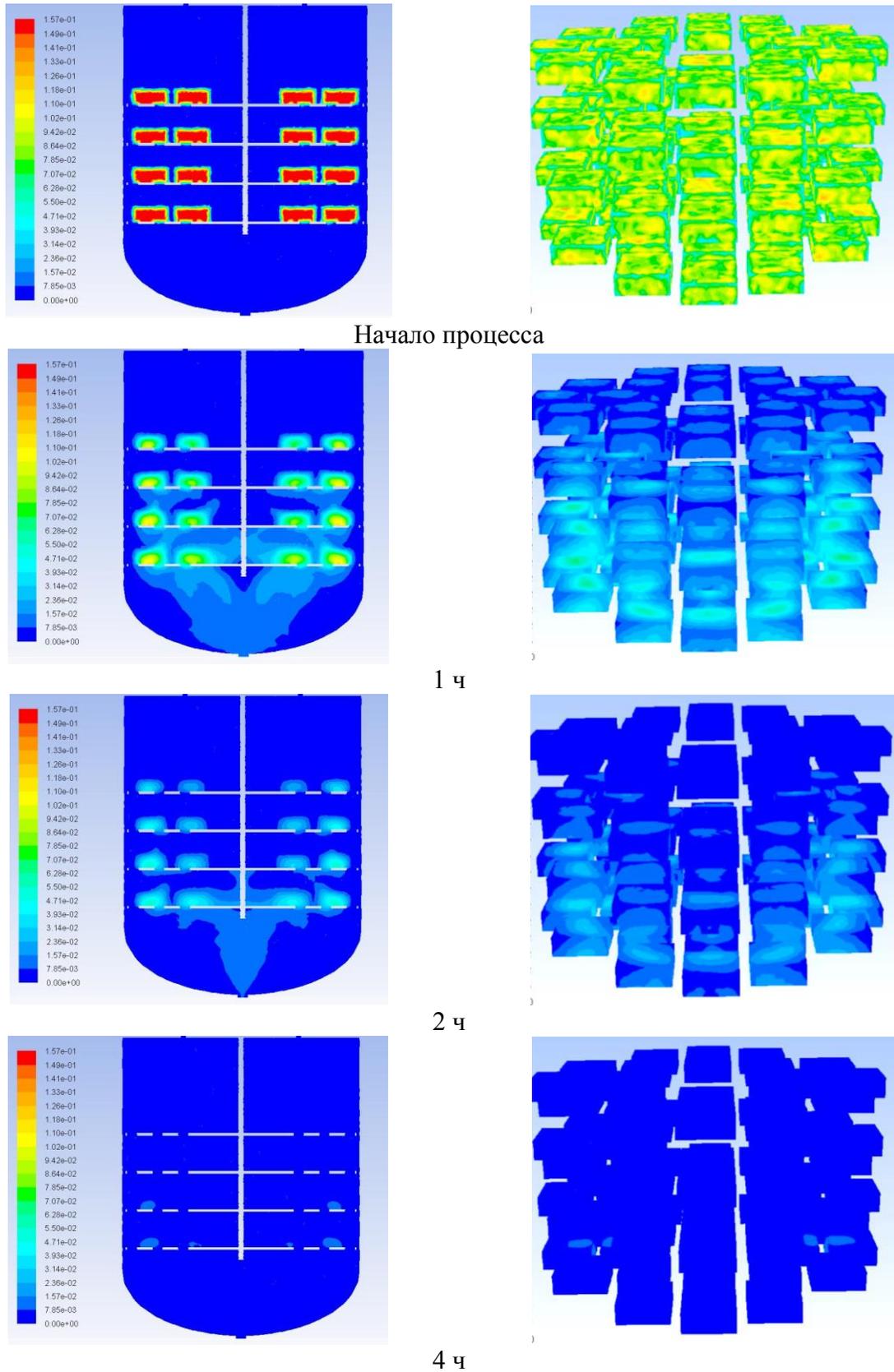


Рис. 5.8. Распределение содержания спирта по сечению реактора (слева) и по поверхности пористого тела (справа) в различные моменты времени для соответствующего расчета: гели формы I, 4 полки, расход 2,6 кг/ч

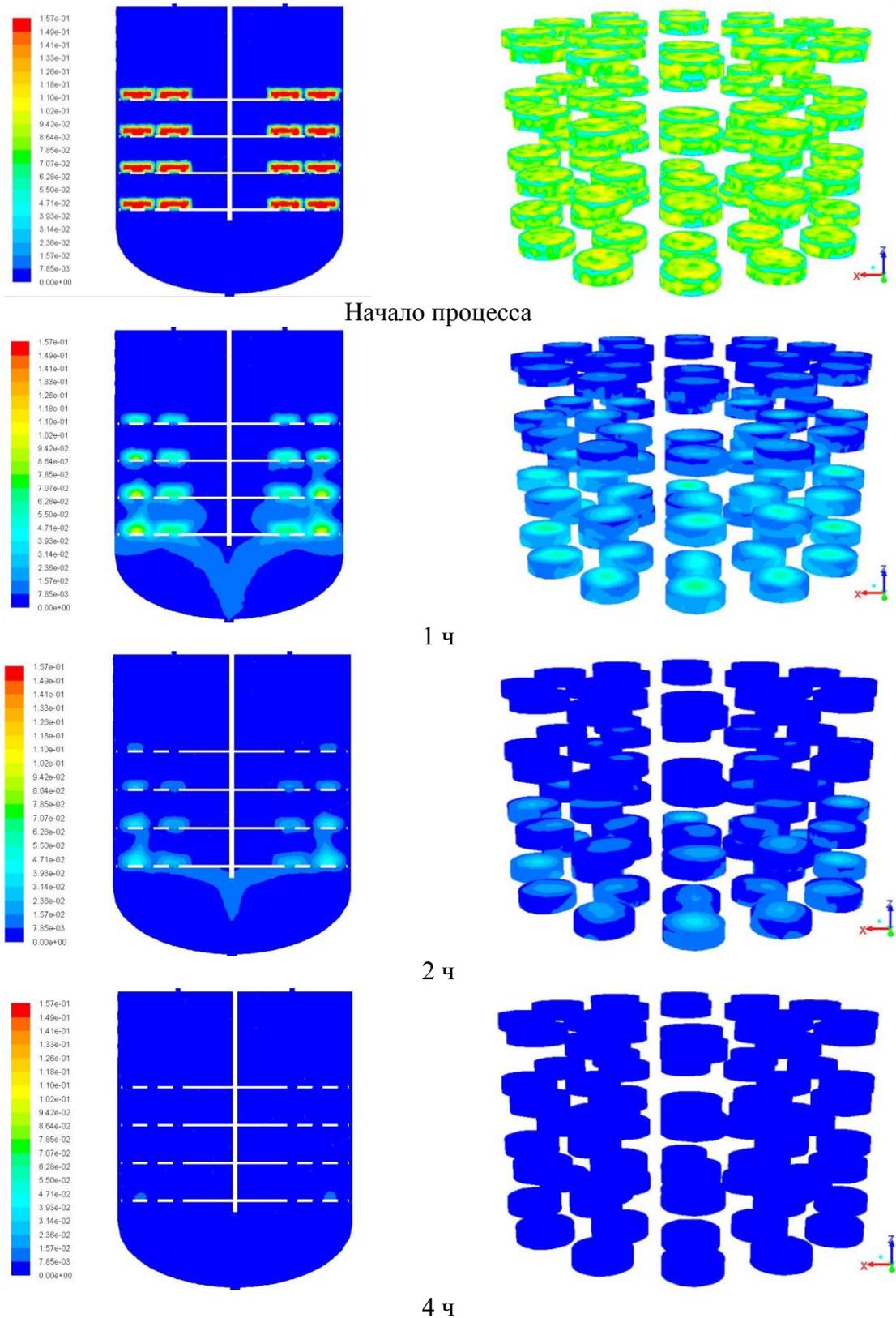


Рис. 5.9. Распределение содержания спирта по сечению реактора (слева) и по поверхности пористого тела (справа) в различные моменты времени для соответствующего расчета: гели формы II, 4 полки, расход 2,6 кг/ч

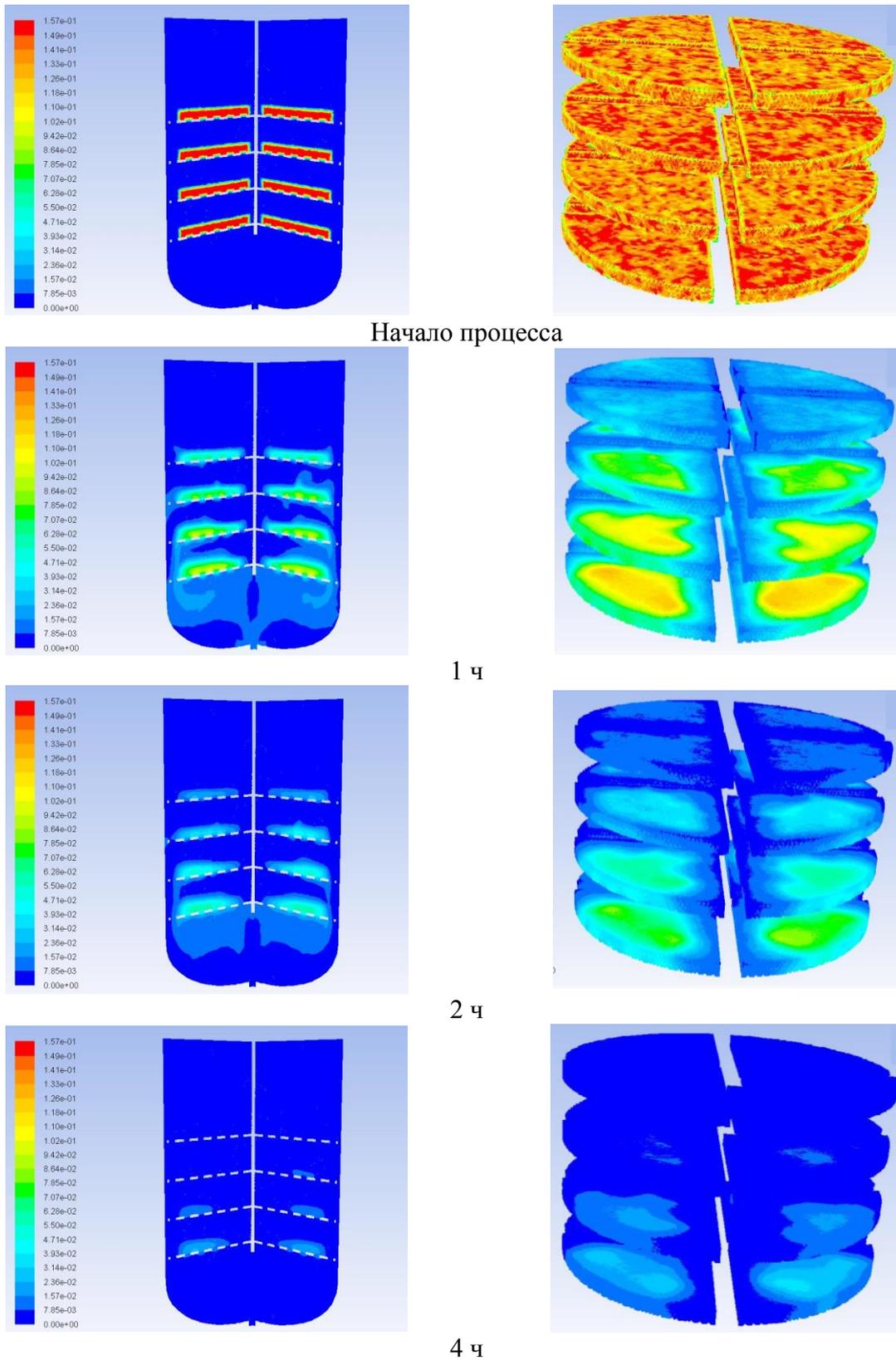


Рис. 5.10. Распределение содержания спирта по сечению реактора (слева) и по поверхности пористого тела (справа) в различные моменты времени для соответствующего расчета: гели формы III, 4 полки, расход 2,6 кг/ч

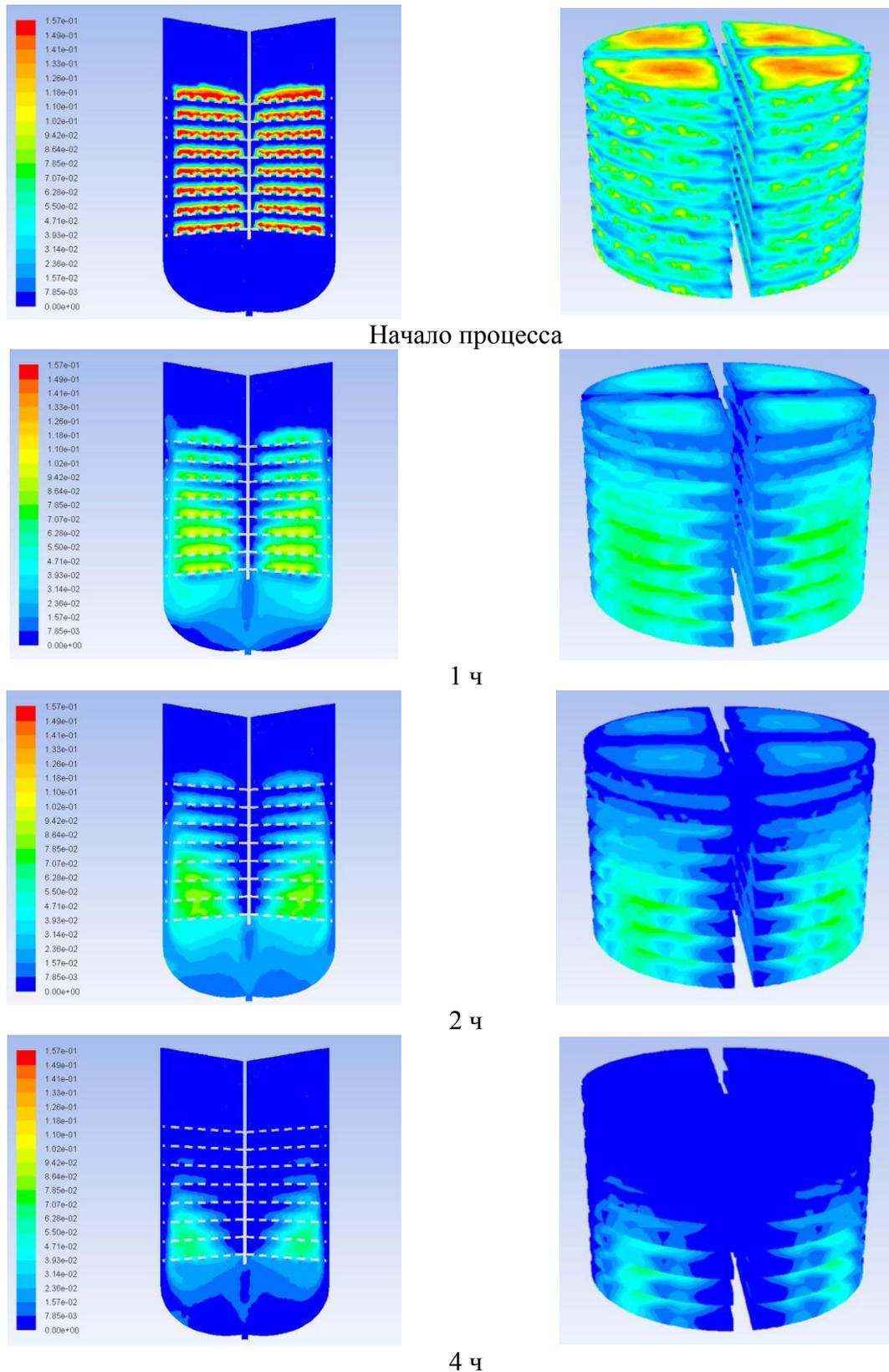


Рис. 5.11. Распределение содержания спирта по сечению реактора (слева) и по поверхности пористого тела (справа) в различные моменты времени для соответствующего расчета: гели формы III, 8 полок, расход 2,6 кг/ч

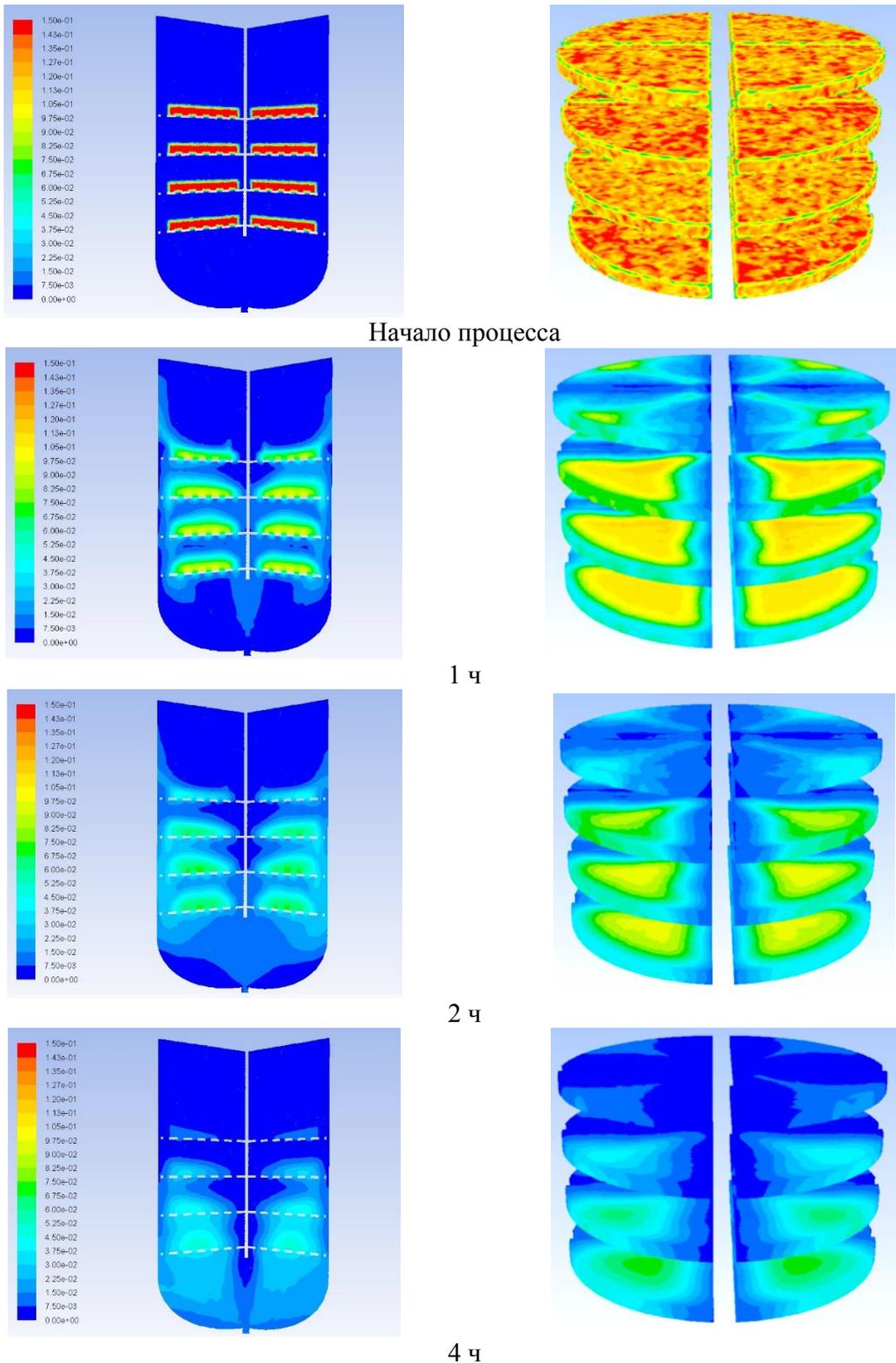


Рис. 5.12. Распределение содержания спирта по сечению реактора (слева) и по поверхности пористого тела (справа) в различные моменты времени для соответствующего расчета: гели формы III, 4 полки, расход 0,65 кг/ч

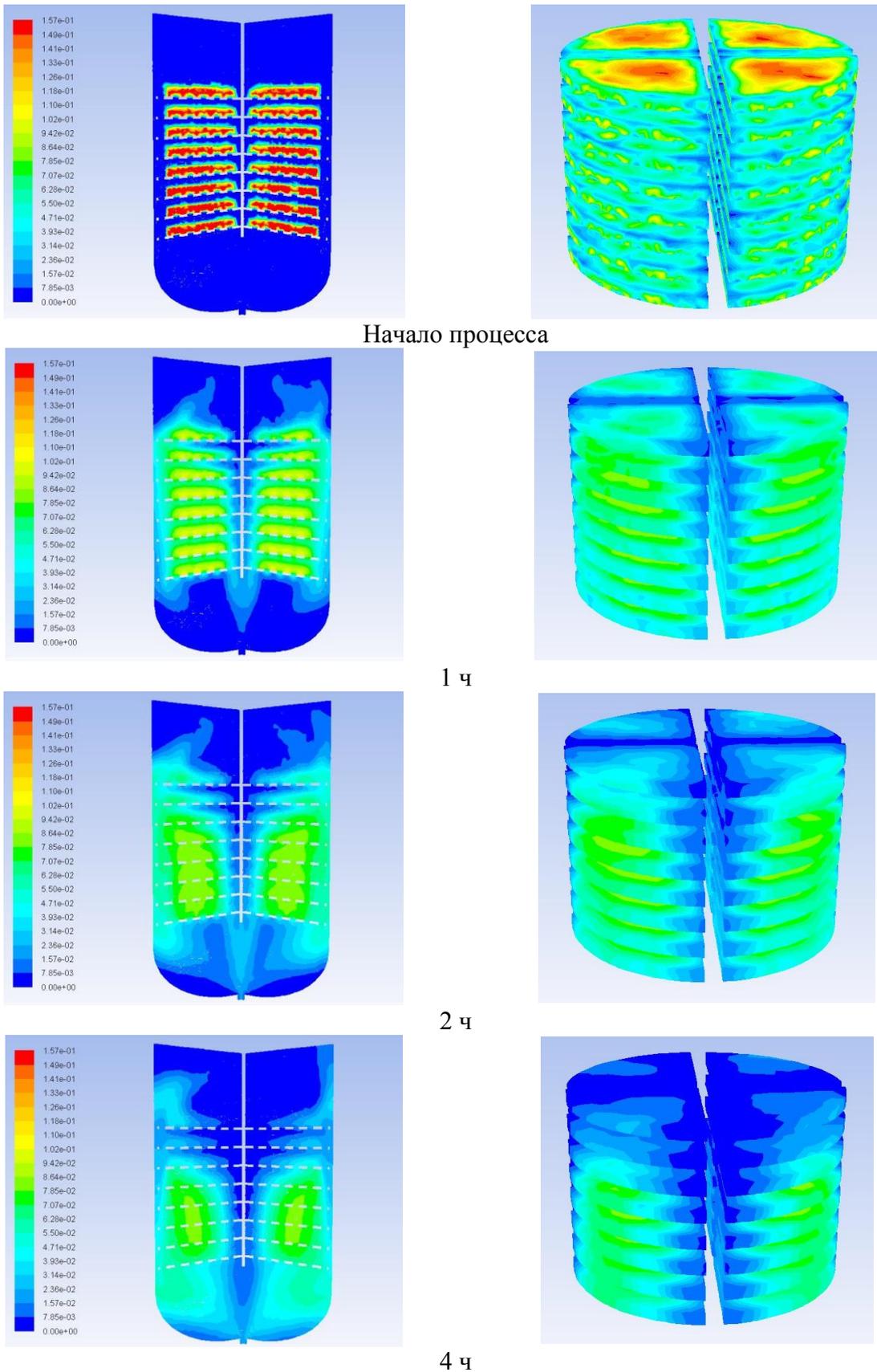


Рис. 5.13. Распределение содержания спирта по сечению реактора (слева) и по поверхности пористого тела (справа) в различные моменты времени для соответствующего расчета: гели формы III, 8 полок, расход 0,65 кг/ч

а) Различная форма гелей. Из рис. 5.3 видно, что наибольшее время необходимо для высушивания монолитов формы III. Наименьшее время необходимо для высушивания монолитов формы II. Наибольшая скорость сушки монолитов формы II обусловлена их меньшей чем у монолитов формы I толщиной (7 мм) и большей чем у монолитов формы III площадью контакта с окружающей средой. При одинаковом числе полок объем загрузки реактора для монолитов формы II наименьший. Для монолитов формы I и III объем загрузки приблизительно одинаковый. Принято решение – дальнейшие расчеты проводить с монолитами формы III, так как с практической точки зрения такая форма наиболее интересна – как указано выше, форма III может представлять собой специальный поддон для высушивания микрочастиц аэрогеля. Помимо этого, при использовании такой формы гель занимает наибольшую площадь полки и имеет наименьшую площадь контакта на единицу своего объема (по сравнению с прочими формами). Изменение, например, толщины таких гелей значительно скажется на кинетике процесса сверхкритической сушки. Такой вариант является наименее выгодным с точки зрения эффективности массопереноса в ходе сушки.

б) Изменение числа полок. Далее рассматриваются результаты расчёта кинетики процесса сверхкритической сушки в реакторе при различной загрузке (рис. 5.4). Загрузка изменяется путем увеличения числа полок (4, 5, 6, 8 полок). Из результатов видно, что при используемом расходе диоксида углерода изменение числа полок оказывает влияние на ход процесса сверхкритической сушки, причем имеет место резкое увеличение времени процесса при увеличении числа полок до 8-ми. Вероятно, это связано с возникновением застойных зон между полками (см. рис. 5.13).

в) Изменение толщины гелей. Для дополнительного увеличения объема высушиваемого геля возможно некоторое увеличение толщины гелей. Результаты расчетов кинетики сушки для гелей различной толщины представлены на рис. 5.5. В ходе сверхкритической сушки лимитирующим является процесс диффузии спирта внутри пористого тела (геля). Скорость процесса зависит от величины минимального линейного размера геля. В данном случае минимальным линейным

размером является толщина. Изменение толщины, таким образом, должно значительно влиять на кинетику процесса сверхкритической сушки, что и подтверждается результатами расчетов (рис. 5.5).

г) Влияние расхода диоксида углерода. Важный технологический параметр процесса сверхкритической сушки – это расход диоксида углерода, подаваемого на вход в реактор. Исследовано влияние расхода на кинетику процесса сверхкритической сушки (рис. 5.6, 5.7). Полученный результат наглядно демонстрирует зависимость кинетики процесса сверхкритической сушки от расхода диоксида углерода. Видно, что с увеличением расхода, время необходимое для проведения процесса сверхкритической сушки уменьшается.

Для количественной оценки полученных результатов введен критерий эффективности, который включает в себя время, количество диоксида углерода и энергозатраты, необходимые для получения 10 л аэрогеля:

$$K_{\text{эф}} = \frac{1}{\tau_{\text{общ}} \cdot M_{\text{СКДУ}} \cdot E_{\text{общ}}}, \quad (5.3)$$

где  $K_{\text{эф}}$  – критерий эффективности,  $(\text{ч} \cdot \text{кг} \cdot \text{кВтч})^{-1}$ ;  $\tau_{\text{общ}}$  – время, необходимое для получения требуемого объема аэрогеля, ч,  $M_{\text{СКДУ}}$  – масса диоксида углерода необходимая для получения требуемого объема аэрогеля, кг,  $E_{\text{общ}}$  – энергия необходимая на обеспечение давления и расхода для получения требуемого объема аэрогеля, кВтч.

Уравнения для расчёта общего времени, массы диоксида углерода и затрачиваемой энергии имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{общ}} &= \{(\tau_{\text{СКДУ}} + \tau_{\text{п}}) \cdot N\} \\ M_{\text{СКДУ}} &= \{(G_{\text{СКДУ}} \cdot \tau_{\text{СКДУ}} + G_{\text{п}} \cdot \tau_{\text{п}}) \cdot N\} \\ E_{\text{общ}} &= \{(\tau_{\text{СКДУ}} + \tau_{\text{п}}) \cdot P \cdot N\}, \end{aligned} \quad (5.4)$$

где  $\tau_{\text{СКДУ}}$  – время сверхкритической сушки (время необходимое для достижения в гелях усредненного содержания спирта 5 %), ч,  $\tau_{\text{п}}$  – время, необходимое для проведения подготовительных мероприятий (набор/сброс давления, очистка и загрузка/выгрузка реактора), ч,  $N$  – число циклов сверхкритической сушки,

необходимое для получения требуемого количества аэрогеля (зависит от объема загрузки реактора),  $G_{СКДУ}$  – расход диоксида углерода в процессе сушки, кг/ч,  $G_{п}$  – усредненное значение расхода диоксида углерода подаваемого в течение периода подготовки реактора, кг/м<sup>3</sup>,  $P$  – мощность насосной установки (принята равной 0.9 кВт), кВт.

Значения полученного критерия для каждого из расчетов представлены в табл. 5.1. Полученные значения критерия подтверждают предварительные выводы. Увеличение значения критерия эффективности говорит об увеличении эффективности процесса.

а) Различная форма гелей. Наименее эффективным является использование гелей формы II. Загрузка реактора при использовании такой формы является наименьшей – требуется значительно больше циклов для получения аэрогеля необходимого объема, то есть производительность реактора снижается. При использовании гелей формы I и III загрузка приблизительно одинакова, однако внешняя площадь поверхности для гелей формы I получается значительно больше. Поэтому несмотря на большую толщину гелей формы I использование такой формы более эффективно, чем использование гелей формы III.

б) Изменение числа полок. Увеличение числа полок и, соответственно, увеличение загрузки реактора увеличивает эффективность процесса сверхкритической сушки. Важно отметить, что при увеличении числа полок с 4 до 5 критерий увеличивается в 1.8 раза, с 5 до 6 – в 1.6 раза, а с 6 до 8 – в 1.1 раза. Таким образом, дальнейшее увеличение числа полок не вызовет значимого увеличения эффективности, что связано с возникновением застойных зон между полками и соответствующим замедлением процесса. Данный эффект виден при сравнении соответствующих распределений концентрации спирта по сечению аппарата, рис. 5.10 и 5.11.

в) Изменение толщины гелей. Альтернативный способ увеличения загрузки реактора – использование гелей большей толщины. Такой способ не вызывает возникновения значительных застойных зон между полками, так как число полок остается минимальным.

Таблица 5.1

Количественная оценка результатов моделирования с использованием критерия эффективности

| Форма                      | Число полок | Расход $G_{скду}$ , кг/ч | Толщина гелей, мм | Загрузка реактора, л | Число циклов N | Время сушки $\tau_{общ}$ , ч | $M_{скду}$ , кг | Энергия $E_{общ}$ , кВт·ч | Критерий, $K_{эф} \times 10^6$ |
|----------------------------|-------------|--------------------------|-------------------|----------------------|----------------|------------------------------|-----------------|---------------------------|--------------------------------|
| Различная форма гелей      |             |                          |                   |                      |                |                              |                 |                           |                                |
| I                          | 4           | 2.6                      | 10                | 0.51                 | 20             | 96.29                        | 352.35          | 86.66                     | 0.34                           |
| II                         | 4           | 2.6                      | 7                 | 0.30                 | 34             | 137.13                       | 529.95          | 123.42                    | 0.11                           |
| III                        | 4           | 2.6                      | 7                 | 0.48                 | 22             | 117.60                       | 417.95          | 105.84                    | 0.19                           |
| Различное число полок      |             |                          |                   |                      |                |                              |                 |                           |                                |
| III                        | 4           | 2.6                      | 7                 | 0.48                 | 22             | 117.60                       | 417.95          | 105.84                    | 0.19                           |
| III                        | 5           | 2.6                      | 7                 | 0.60                 | 17             | 97.35                        | 339.82          | 87.62                     | 0.34                           |
| III                        | 6           | 2.6                      | 7                 | 0.71                 | 14             | 85.03                        | 292.47          | 76.52                     | 0.53                           |
| III                        | 8           | 2.6                      | 7                 | 0.95                 | 11             | 84.65                        | 276.20          | 76.19                     | 0.56                           |
| Различная толщина гелей    |             |                          |                   |                      |                |                              |                 |                           |                                |
| III                        | 4           | 2.6                      | 7                 | 0.48                 | 22             | 117.60                       | 417.95          | 105.84                    | 0.19                           |
| III                        | 4           | 2.6                      | 10                | 0.68                 | 15             | 105.70                       | 351.31          | 95.13                     | 0.28                           |
| III                        | 4           | 2.6                      | 13                | 0.88                 | 12             | 102.50                       | 327.69          | 92.25                     | 0.32                           |
| Различный расход (4 полки) |             |                          |                   |                      |                |                              |                 |                           |                                |
| III                        | 4           | 0.65                     | 7                 | 0.48                 | 22             | 225.32                       | 323.01          | 202.79                    | 0.07                           |
| III                        | 4           | 1.3                      | 7                 | 0.48                 | 22             | 151.97                       | 352.65          | 136.77                    | 0.14                           |
| III                        | 4           | 2.6                      | 7                 | 0.48                 | 22             | 117.60                       | 417.95          | 105.84                    | 0.19                           |
| Различный расход (8 полок) |             |                          |                   |                      |                |                              |                 |                           |                                |
| III                        | 8           | 0.65                     | 7                 | 0.95                 | 11             | 216.02                       | 228.69          | 194.42                    | 0.10                           |
| III                        | 8           | 1.3                      | 7                 | 0.95                 | 11             | 142.14                       | 262.34          | 127.93                    | 0.21                           |
| III                        | 8           | 2.6                      | 7                 | 0.95                 | 11             | 84.65                        | 276.20          | 76.19                     | 0.56                           |
| III                        | 8           | 5.2                      | 7                 | 0.95                 | 11             | 68.01                        | 366.87          | 61.21                     | 0.65                           |
| III                        | 8           | 10.4                     | 7                 | 0.95                 | 11             | 58,85                        | 539.44          | 52.97                     | 0.60                           |

Однако, как отмечалось выше, толщина геля наиболее сильно влияет на скорость процесса диффузии, что, в свою очередь увеличивает время процесса. Для большей наглядности сравнивается увеличение загрузки за счет изменения числа полок и за счет изменения толщины гелей (см. табл. 5.2). Из данных таблицы видно, что при использовании 6-ти полок и гелей толщиной 10 мм (варианты 3 и 6) получают сравнимую загрузку, однако критерий эффективности при использовании 6-ти полок в 1.9 раз выше. Далее, при использовании 8-ми полок и гелей толщиной 13 мм (варианты 4 и 7) также получают сравнимую загрузку реактора, критерий эффективности, аналогично предыдущему случаю отличается в 1.8 раза. Таким образом, увеличение загрузки реактора за счет увеличения толщины гелей менее эффективно чем за счет числа полок.

Таблица 5.2

Количественная оценка результатов моделирования при изменении загрузки реактора

| №                       | Форма | Число полок | Расход $G_{скду}$ , кг/ч | Толщина гелей, мм | Загрузка реактора, л | Время сушки $\tau_{общ}$ , ч | Критерий, $K_{эф} \times 10^6$ |
|-------------------------|-------|-------------|--------------------------|-------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Различное число полок   |       |             |                          |                   |                      |                              |                                |
| 1                       | Ш     | 4           | 2.6                      | 7                 | 0.48                 | 117.60                       | 0.19                           |
| 2                       | Ш     | 5           | 2.6                      | 7                 | 0.60                 | 97.35                        | 0.34                           |
| 3                       | Ш     | 6           | 2.6                      | 7                 | 0.71                 | 85.03                        | 0.53                           |
| 4                       | Ш     | 8           | 2.6                      | 7                 | 0.95                 | 84.65                        | 0.56                           |
| Различная толщина гелей |       |             |                          |                   |                      |                              |                                |
| 5                       | Ш     | 4           | 2.6                      | 7                 | 0.48                 | 117.60                       | 0.19                           |
| 6                       | Ш     | 4           | 2.6                      | 10                | 0.68                 | 105.70                       | 0.28                           |
| 7                       | Ш     | 4           | 2.6                      | 13                | 0.88                 | 102.50                       | 0.32                           |

г) Влияние расхода на ход процесса рассмотрено при различном количестве полок. Полученные значения критерия демонстрируют, что изменение расхода по-разному влияет на эффективность процесса сушки при различной загрузке. Увеличение расхода при использовании 4 полок дает увеличение критерия эффективности в 2.0 раза и в 1.4 раза при увеличении расхода соответственно с 0.65 кг/ч до 1.3 кг/ч и с 1.3 кг/ч до 2.6 кг/ч. Увеличение

расхода при использовании 8 полок дает увеличение критерия в 2.1 раза и в 2.7 раза при увеличении расхода соответственно с 0.65 кг/ч до 1.3 кг/ч и с 1.3 кг/ч до 2.6 кг/ч. Таким образом, увеличение расхода при большей загрузке более значительно сказывается на увеличении эффективности процесса. Большой расход позволяет снизить влияние застойных зон, которые возникают между полками. Очевидно, что объем застойных зон при большем количестве полок выше. Исходя из расчетных данных можно сделать вывод, что наибольшую эффективность процесса позволяет обеспечить расход 5.2 кг/ч (табл. 5.1). Снижение эффективности с последующим увеличением расхода связано с возрастанием массы диоксида углерода, необходимой для получения 10 л аэрогеля.

По итогам анализа расчетных данных с использованием предложенного критерия можно сделать следующий вывод. Процесс сверхкритической сушки в реакторе объемом 5 л гелей формы III является наиболее эффективным при расходе 5.2 кг/ч и использовании 8-ми полок.

Процессы, протекающие под высоким давлением, требуют использования сложного металлоемкого оборудования. Применение математического моделирования позволяет удешевить создание новых образцов такого оборудования. Проблема масштабного перехода от лабораторных и пилотных установок к промышленным решается использованием математических моделей. Предложенная модель использована для масштабирования, на примере создания реактора объемом 5 л. Получены расчетные кривые кинетики сверхкритической сушки в реакторе данного объема при различных: форме гелей, числе полок, расходе диоксида углерода. Для количественной оценки результатов расчета введен критерий эффективности. Оценка результатов расчета показала, что увеличение загрузки путем увеличения толщины гелей менее эффективно, чем увеличение загрузки за счет увеличения числа полок. Было подтверждено, что выбранный первоначально расход диоксида углерода достаточен, его дальнейшее увеличение не приводит к значительному улучшению эффективности процесса сверхкритической сушки.

Таким образом, использование предложенной модели для масштабирования процесса сверхкритической сушки является перспективным и подходит для создания новых, изменения конфигурации и модернизации существующих пилотных и промышленных установок для сверхкритической сушки.

## Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования получения аэрогелей различной природы: на основе диоксида кремния, крахмала и альгината. Зарегистрировано НОУ-ХАУ на установки собственной конструкции для сверхкритической сушки и адсорбции. Экспериментально исследована зависимость кинетики процесса сверхкритической адсорбции от температуры (313 – 333 К) и давления (120 – 200 атм).

2. Получены композиции «аэрогель–активное вещество» с использованием аэрогелей на основе диоксида кремния, крахмала и альгината натрия; исследована биодоступность соответствующих активных веществ в составе полученных композиций по сравнению с активными веществами в кристаллическом состоянии.

3. Теоретически исследованы свойства систем в сверхкритическом состоянии, указаны их особенности, которые важны для сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции.

4. Разработаны математические модели процессов сверхкритической сушки и адсорбции, рассчитаны коэффициенты, проверена адекватность моделей. Разработанные модели позволяют рассчитывать поля скоростей, давления, состава и физико-химических свойств исследуемой системы в различные моменты времени. Полученные в работе расчетные данные наглядно демонстрируют гидродинамическую обстановку, тепло- и массоперенос в ходе процессов сверхкритической сушки и адсорбции.

5. Проведено масштабирование процесса сверхкритической сушки, предложена геометрия реактора объемом 5 л, подобраны наиболее эффективные параметры ведения процесса сверхкритической сушки в данном реакторе. Дальнейшее использование предложенных математических моделей для масштабирования является перспективным и может упростить процесс создания промышленных установок для проведения процессов сверхкритической сушки и адсорбции.

### Список использованной литературы

1. Pierre A. C., Pajonk G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications // *Chemical Reviews*. – 2002. – V. 102, № 11. – P. 4243-4266.
2. Смирнов Б. М. Аэрогели // *Успехи физических наук*. – 1987. – V. 152. – P. 133 – 157.
3. Gibiat V., Lefeuvre O., Woignier T., Pelous J., Phalippou J. Acoustic Properties and Potential Applications of Silica Aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1995. – V. 186. – P. 244-255.
4. Maleki H., Duraes L., Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2014. – V. 385. – P. 55-74.
5. Guo H. Q., Nguyen B. N., McCorkle L. S., Shonkwiler B., Meador M. A. B. Elastic low density aerogels derived from bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfide, tetramethylorthosilicate and vinyltrimethoxysilane via a two-step process // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – V. 19, № 47. – P. 9054-9062.
6. Boday D. J., Keng P. Y., Muriithi B., Pyun J., Loy D. A. Mechanically reinforced silica aerogel nanocomposites via surface initiated atom transfer radical polymerizations // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20, № 33. – P. 6863-6865.
7. Jones S. M. Aerogel: Space exploration applications // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2006. – V. 40, № 2-3. – P. 351-357.
8. Tsou P. Silica Aerogel Captures Cosmic Dust Intact // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1995. – V. 186. – P. 415-427.
9. Aegerter M. A., Leventis N., Koebel M. A. Aerogels handbook. Advances in sol-gel derived materials and technologies. – New York: Springer, 2011. 932 p.
10. Moner-Girona M., Martínez E., Roig A., Esteve J., Molins E. Mechanical properties of silica aerogels measured by microindentation: influence of sol-gel processing parameters and carbon addition // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – V. 285, № 1-3. – P. 244-250.

11. Rao A. P., Rao A. V., Gurav J. L. Effect of protic solvents on the physical properties of the ambient pressure dried hydrophobic silica aerogels using sodium silicate precursor // *Journal of Porous Materials*. – 2008. – V. 15, № 5. – P. 507-512.
12. Karmakar B., De G., Ganguli D. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – V. 272, № 2-3. – P. 119-126.
13. L. Durães M. O., A. Portugal, N. Duarte, J.P. Dias, N. Rocha, J. Hernandez. Tailored silica based xerogels and aerogels for insulation in space environments // *Advanced Sciences and Technologies*. – 2010. № 63. – P. 41–46.
14. Dorcheh A. S., Abbasi M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – V. 199, № 1-3. – P. 10-26.
15. Siouffi A. M. Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures // *Journal of Chromatography A*. – 2003. – V. 1000, № 1-2. – P. 801-818.
16. Wu G., Wang J., Shen J., Yang T., Zhang Q., Zhou B., Deng Z., Bin F., Zhou D., Zhang F. Properties of sol-gel derived scratch-resistant nano-porous silica films by a mixed atmosphere treatment // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – V. 275, № 3. – P. 169-174.
17. Alie C., Ferauche F., Pirard R., Lecloux A. J., Pirard J. P. Preparation of low-density xerogels by incorporation of additives during synthesis // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – V. 289, № 1-3. – P. 88-96.
18. Brinker C. J., Scherer G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, 1990. – XIV, 908 p.
19. Rao A. V., Haranath D. Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1999. – V. 30, № 2-3. – P. 267-273.
20. Omranpour H., Motahari S. Effects of processing conditions on silica aerogel during aging: Role of solvent, time and temperature // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – V. 379. – P. 7-11.

21. He F., Zhao H., Qu X., Zhang C., Qiu W. Modified aging process for silica aerogel // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2009. – V. 209, № 3. – P. 1621-1626.
22. Garcia-Gonzalez C. A., Jin M., Gerth J., Alvarez-Lorenzo C., Smirnova I. Polysaccharide-based aerogel microspheres for oral drug delivery // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – V. 117. – P. 797-806.
23. Leventis N., Sadekar A., Chandrasekaran N., Sotiriou-Leventis C. Click Synthesis of Monolithic Silicon Carbide Aerogels from Polyacrylonitrile-Coated 3D Silica Networks // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22, № 9. – P. 2790-2803.
24. Meador M. A. B., Capadona L. A., McCorkle L., Papadopoulos D. S., Leventis N. Structure-property relationships in porous 3D nanostructures as a function of preparation conditions: Isocyanate cross-linked silica aerogels // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 19, № 9. – P. 2247-2260.
25. Copeland L., Blazek J., Salman H., Tang M. C. M. Form and functionality of starch // *Food Hydrocolloids*. – 2009. – V. 23, № 6. – P. 1527-1534.
26. Garcia-Gonzalez C. A., Uy J. J., Alnaief M., Smirnova I. Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsion-gelation method // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – V. 88, № 4. – P. 1378-1386.
27. Alnaief M., Smirnova I. In situ production of spherical aerogel microparticles // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2011. – V. 55, № 3. – P. 1118-1123.
28. Duarte A. R. C., Mano J. F., Reis R. L. Preparation of starch-based scaffolds for tissue engineering by supercritical immersion precipitation // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2009. – V. 49, № 2. – P. 279-285.
29. Баркан Я. Г. Органическая химия: учеб. пособие для с.-х. вузов. Москва: Высш. школа, 1973. – 552 с.
30. Трегубов Н. Н., Жарова Е. Я., Жушман А. И., Сидорова Е. К. Технология крахмала и крахмалопродуктов: учебник для вузов по спец. "Технология сахаристых веществ". 5-е изд., перераб. и доп. изд. – М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1981. – 471 с.
31. Сарафанова Л. А. Применение пищевых добавок. 6-е изд., испр. и доп. изд. – СПб.: ГИОРД, 2005. – 194 с.

32. Zhang Y. J., Liu W., Liu C. M., Luo S. J., Li T., Liu Y. F., Wu D., Zuo Y. N. Retrogradation behaviour of high-amylose rice starch prepared by improved extrusion cooking technology // *Food Chemistry*. – 2014. – V. 158. – P. 255-261.
33. Barker E. D. Starch-based hydrogel for biomedical applications // Patent No. 20100331232. – 2010.
34. Mehling T., Smirnova I., Guenther U., Neubert R. H. H. Polysaccharide-based aerogels as drug carriers // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2009. – V. 355, № 50-51. – P. 2472-2479.
35. Alnaief M., Alzaitoun M. A., Garcia-Gonzalez C. A., Smirnova I. Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – V. 84, № 3. – P. 1011-1018.
36. Rehm B. H. A. *Alginates: biology and applications*. Berlin: Springer, 2010. – VIII, 266 p.
37. Robitzer M., David L., Rochas C., Di Renzo F., Quignard F. Nanostructure of Calcium Alginate Aerogels Obtained from Multistep Solvent Exchange Route // *Langmuir*. – 2008. – V. 24, № 21. – P. 12547-12552.
38. Robitzer M., Di Renzo F., Quignard F. Natural materials with high surface area. Physisorption methods for the characterization of the texture and surface of polysaccharide aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – V. 140, № 1-3. – P. 9-16.
39. Akimov Y. K. Fields of application of aerogels (Review) // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2003. – V. 46, № 3. – P. 287-299.
40. Estella J., Echeverria J. C., Laguna M., Garrido J. J. Effect of supercritical drying conditions in ethanol on the structural and textural properties of silica aerogels // *Journal of Porous Materials*. – 2008. – V. 15, № 6. – P. 705-713.
41. Fenech J., Viazzi C., Bonino J. P., Ansart F., Barnabe A. Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel // *Ceramics International*. – 2009. – V. 35, № 8. – P. 3427-3433.

42. Soleimani Dorcheh A., Abbasi M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – V. 199, № 1–3. – P. 10-26.
43. Glenn G. M., Klamczynski A. P., Woods D. F., Chiou B., Orts W. J., Imam S. H. Encapsulation of Plant Oils in Porous Starch Microspheres // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2010. – V. 58, № 7. – P. 4180-4184.
44. Franks F. Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 1998. – V. 45, № 3. – P. 221-229.
45. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. The properties of gases and liquids. 5th. ed. – New York: McGraw-Hill, 2001.
46. Zhang Y., Cao J. X., Nie D. P., Yang C. W., Chen X., Zhao L., Liu Y. Y. Effect of Preparation Condition on Pore Structure of SiO<sub>2</sub>-Aerogel // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2009. – V. 38. – P. 350-353.
47. Tajiri K., Igarashi K., Nishio T. Effects of Supercritical Drying Media on Structure and Properties of Silica Aerogel // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1995. – V. 186. – P. 83-87.
48. Garcia-Gonzalez C. A., Camino-Rey M. C., Alnaief M., Zetzl C., Smirnova I. Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – V. 66. – P. 297-306.
49. Kocon L., Despetis F., Phalippou J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – V. 225, № 1-3. – P. 96-100.
50. Estella J., Echeverria J. C., Laguna M., Garrido J. J. Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2007. – V. 102, № 1-3. – P. 274-282.
51. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Masson E., Pizzi A., Celzard A. Impact of depressurizing rate on the porosity of aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – V. 152. – P. 240-245.

52. Czakkel O., Nagy B., Geissler E., Laszlo K. In situ SAXS investigation of structural changes in soft resorcinol-formaldehyde polymer gels during CO<sub>2</sub>-drying // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – V. 75. – P. 112-119.
53. Novak Z., Knez Z. Diffusion of methanol-liquid CO<sub>2</sub> and methanol-supercritical CO<sub>2</sub> in silica aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1997. – V. 221, № 2-3. – P. 163-169.
54. Gutierrez J. E., Bejarano A., de la Fuente J. C. Measurement and modeling of high-pressure (vapour plus liquid) equilibria of (CO<sub>2</sub> + alcohol) binary systems // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2010. – V. 42, № 5. – P. 591-596.
55. Secuianu C., Feroiu V., Geana D. High-pressure vapor-liquid equilibria in the system carbon dioxide and 2-propanol at temperatures from 293.25 K to 323.15 K // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2003. – V. 48, № 6. – P. 1384-1386.
56. Kordikowski A., Schenk A. P., Van Nielen R. M., Peters C. J. Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 1995. – V. 8, № 3. – P. 205-216.
57. Sanz-Moral L. M., Rueda M., Mato R., Martín Á. View cell investigation of silica aerogels during supercritical drying: Analysis of size variation and mass transfer mechanisms // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – V 92. – P. 24-30.
58. Shimoyama Y., Ogata Y., Ishibashi R., Iwai Y. Drying processes for preparation of titania aerogel using supercritical carbon dioxide // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2010. – V. 88, № 10. – P. 1427-1431.
59. McHugh M. A., Krukonis V. J. *Supercritical fluid extraction: principles and practice*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann, 1994. – VII, 512 p.
60. Dñabrowski A., Tertykh V. A. *Adsorption on new and modified inorganic sorbents*. Elsevier, 1996. 923 p.
61. Gorle B. S. K., Smirnova I., Arlt W. Adsorptive crystallization of benzoic acid in aerogels from supercritical solutions // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2010. – V. 52, № 3. – P. 249-257.

62. Caputo G., Scognamiglio M., De Marco I. Nimesulide adsorbed on silica aerogel using supercritical carbon dioxide // *Chemical Engineering Research & Design*. – 2012. – V. 90, № 8. – P. 1082-1089.
63. Murillo-Cremaes N., Lopez-Periago A. M., Saurina J., Roig A., Domingo C. Nanostructured silica-based drug delivery vehicles for hydrophobic and moisture sensitive drugs // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – V. 73. – P. 34-42.
64. Betz M., Garcia-Gonzalez C. A., Subrahmanyam R. P., Smirnova I., Kulozik U. Preparation of novel whey protein-based aerogels as drug carriers for life science applications // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – V. 72. – P. 111-119.
65. Ulker Z., Erkey C. An emerging platform for drug delivery: Aerogel based systems // *Journal of Controlled Release*. – 2014. – V. 177. – P. 51-63.
66. Suttiruengwong S., Rolker J., Smirnova I., Arlt W., Seiler M., Luderitz L., de Diego Y. P., Jansens P. J. Hyperbranched polymers as drug carriers: Microencapsulation and release kinetics // *Pharmaceutical Development and Technology*. – 2006. – V. 11, № 1. – P. 55-70.
67. Smirnova I., Suttiruengwong S., Arlt W. Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – V. 350. – P. 54-60.
68. Schwertfeger F. Z. A., Krempel H. Use of inorganic aerogels in pharmacy // *Book Use of inorganic aerogels in pharmacy / Editor*. – US, 2001.
69. Hentzschel C. M., Alnaief M., Smirnova I., Sakmann A., Leopold C. S. Enhancement of griseofulvin release from liquid compact // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2012. – V. 80, № 1. – P. 130-135.
70. Murillo-Cremaes N., López-Periago A. M., Saurina J., Roig A., Domingo C. Nanostructured silica-based drug delivery vehicles for hydrophobic and moisture sensitive drugs // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – V. 73. – P. 34-42.
71. Guenther U., Smirnova I., Neubert R. H. H. Hydrophilic silica aerogels as dermal drug delivery systems – Dithranol as a model drug // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2008. – V. 69, № 3. – P. 935-942.

72. Falk L., Nikita A., Christian S., Antje P., Thomas R. Bacterial Cellulose Aerogels: From Lightweight Dietary Food to Functional Materials // Functional Materials from Renewable Sources American Chemical Society, 2012. – P. 57-74.
73. Lu T. H., Li Q., Chen W. S., Yu H. P. Composite aerogels based on dialdehyde nanocellulose and collagen for potential applications as wound dressing and tissue engineering scaffold // Composites Science and Technology. – 2014. – V. 94. – P. 132-138.
74. Ge J. H., Li M. S., Zhang Q. G., Yang C. Z., Wooley P. H., Chen X. F., Yang S. Y. Silica Aerogel Improves the Biocompatibility in a Poly-epsilon-Caprolactone Composite Used as a Tissue Engineering Scaffold // International Journal of Polymer Science. – 2013. ArtID 402859
75. Gonzalez R. D., Lopez T., Gomez R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts // Catalysis Today. – 1997. – V. 35, № 3. – P. 293-317.
76. Pajonk G. M. Catalytic aerogels // Catalysis Today. – 1997. – V. 35, № 3. – P. 319-337.
77. Zhang Y., Kang D., Aindow M., Erkey C. Preparation and Characterization of Ruthenium/Carbon Aerogel Nanocomposites via a Supercritical Fluid Route // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109, № 7. – P. 2617-2624.
78. Zhang Y., Erkey C. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review // The Journal of Supercritical Fluids. – 2006. – V. 38, № 2. – P. 252-267.
79. Caputo G., De Marco I., Reverchon E. Silica aerogel–metal composites produced by supercritical adsorption // The Journal of Supercritical Fluids. – 2010. – V. 54, № 2. – P. 243-249.
80. Bozbag S. E., Zhang L. C., Aindow M., Erkey C. Carbon aerogel supported nickel nanoparticles and nanorods using supercritical deposition // The Journal of Supercritical Fluids. – 2012. – V. 66. – P. 265-273.
81. Peng B., Chen J. Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium // Energy & Environmental Science. – 2008. – V. 1, № 4. – P. 479-483.

82. Song L., Wang S., Jiao C., Si X., Li Z., Liu S., Liu S., Jiang C., Li F., Zhang J., Sun L., Xu F., Huang F. Thermodynamics study of hydrogen storage materials // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2012. – V. 46. – P. 86-93.
83. Rueda M., Sanz-Moral L. M., Nieto-Márquez A., Longone P., Mattea F., Martín Á. Production of silica aerogel microparticles loaded with ammonia borane by batch and semicontinuous supercritical drying techniques // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – V. 92. – P. 299-310.
84. Hu X., Zheng S., Zhu L., Tanyi A. R., Lan H., Hong Y., Su Y., Wang H., Li J. Adsorption of 2-phenylethyl alcohol on silica aerogel from saturated solution in supercritical CO<sub>2</sub> // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – V. 79. – P. 41-45.
85. Mo E. K., Sung C. K. Phenylethyl alcohol (PEA) application slows fungal growth and maintains aroma in strawberry // *Postharvest Biology and Technology*. – 2007. – V. 45, № 2. – P. 234-239.
86. Qi H., Liu J., Pionteck J., Pötschke P., Mäder E. Carbon nanotube–cellulose composite aerogels for vapour sensing // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – V. 213. – P. 20-26.
87. de Melo M. M. R., Silvestre A. J. D., Silva C. M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – V. 92. – P. 115-176.
88. Chen J., Li J., Sun A. D., Zhang B. L., Qin S. G., Zhang Y. Q. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and pre-column derivatization of polysaccharides from *Artemisia sphaerocephala* Krasch seeds via gas chromatography // *Industrial Crops and Products*. – 2014. – V. 60. – P. 138-143.
89. Montanes F., Catchpole O. J., Tallon S., Mitchell K., Lagutin K. Semi-preparative supercritical chromatography scale plant for polyunsaturated fatty acids purification // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – V. 79. – P. 46-54.
90. Zou D. A., Chi Y., Dong J., Fu C., Wang F., Ni M. J. Supercritical water oxidation of tannery sludge: Stabilization of chromium and destruction of organics // *Chemosphere*. – 2013. – V. 93, № 7. – P. 1413-1418.

91. Zou D. A., Chi Y., Fu C., Dong J., Wang F., Ni M. J. Co-destruction of organic pollutants in municipal solid waste leachate and dioxins in fly ash under supercritical water using  $H_2O_2$  as oxidant // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – V. 248. – P. 177-184.
92. Xu K., Tang L., Meng H. Numerical study of supercritical-pressure fluid flows and heat transfer of methane in ribbed cooling tubes // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2015. – V. 84. – P. 346-358.
93. Belinsky M. R. *Supercritical fluids*. – Nova Science Publishers, 2010. – 296 p.
94. Fraile Arranz M., Martín Martínez A., Cocero Alonso M. J. Solubility enhancement of poorly water soluble compounds by supercritical fluids processes: Tesis-Universidad de Valladolid, 2013; Universidad de Valladolid. Valladolid, 2013. – 232 p.
95. Базаров И. П. Термодинамика учебник. 5-е изд., стер. изд. СПб: Лань, 2010. – 375 с.
96. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. – 461 с.
97. Мейсон Э. А., Сперлинг Т., Козлов А. Д., Сычев В. В. Вириальное уравнение состояния. М.: Мир, 1972. – 280 с.
98. Atkins P. W., De Paula J. *Atkins' Physical chemistry*. 10th ed. New York: Oxford University Press, 2014. – XXV, 1008 p.
99. Mansour E. M., Farag A. B., El-Dars F. S., Desouky S. M., Batanoni M. H., Mahmoud M. R. M. Predicting PVT properties of Egyptian crude oils by a modified Soave–Redlich–Kwong equation of state // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2013. – V. 22, № 1. – P. 137-148.
100. Heidaryan E., Jarrahian A. Modified Redlich-Kwong equation of state for supercritical carbon dioxide // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – V. 81. – P. 92-98.
101. Gupta R. B., Shim J.-J. *Solubility in supercritical carbon dioxide*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007. – 909 p.

102. Фаловский В.И. Х. А. С., Шахов В.Г. Современный подход к моделированию фазовых превращений углеводородных систем с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 120-125.
103. Guevara-Rodríguez F. d. J., Romero-Martínez A. An empirical extension for a generalized cubic equation of state, applied to a pure substance with small molecules // Fluid Phase Equilibria. – 2013. – V. 347. – P. 22-27.
104. Yazdizadeh M., Eslamimanesh A., Esmaeilzadeh F. Applications of cubic equations of state for determination of the solubilities of industrial solid compounds in supercritical carbon dioxide: A comparative study // Chemical Engineering Science. – 2012. – V. 71. – P. 283-299.
105. Olivares-Carrillo P., Quesada-Medina J., de los Rios A. P., Hernandez-Fernandez F. J. Estimation of critical properties of reaction mixtures obtained in different reaction conditions during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol from soybean oil // Chemical Engineering Journal. – 2014. – V. 241. – P. 418-432.
106. Aungier R. H. A Fast, Accurate Real Gas Equation of State for Fluid Dynamic Analysis Applications // Journal of Fluids Engineering. – 1995. – V. 117, № 2. – P. 277-281.
107. Heidaryan E., Hatami T., Rahimi M., Moghadasi J. Viscosity of pure carbon dioxide at supercritical region: Measurement and correlation approach // Journal of Supercritical Fluids. – 2011. – V. 56, № 2. – P. 144-151.
108. Ouyang L.-B. New Correlations for Predicting the Density and Viscosity of Supercritical Carbon Dioxide Under Conditions Expected in Carbon Capture and Sequestration Operations // Open Petroleum Engineering Journal. – 2011. – V. 4. – P. 13-21.
109. Amooey A. A. A simple correlation to predict thermal conductivity of supercritical carbon dioxide // The Journal of Supercritical Fluids. – 2014. – V. 86. – P. 1-3.

110. Jarrahan A., Heidaryan E. A novel correlation approach to estimate thermal conductivity of pure carbon dioxide in the supercritical region // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – V. 64. – P. 39-45.
111. Teymourtash A. R., Rezaei Khonakdar D., Raveshi M. R. Natural convection on a vertical plate with variable heat flux in supercritical fluids // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – V. 74. – P. 115-127.
112. Bermejo M. D., Martín A., Cocero M. J. Application of the Anderko–Pitzer EoS to the calculation of thermodynamical properties of systems involved in the supercritical water oxidation process // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2007. – V. 42, № 1. – P. 27-35.
113. Yener M. E., Kashulines P., Rizvi S. S. H., Harriott P. Viscosity measurement and modeling of lipid-supercritical carbon dioxide mixtures // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 1998. – V. 11, № 3. – P. 151-162.
114. Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., Azevedo E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. 3rd. ed. – Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, 1999. – XXIII, 860 p.
115. Magalhães A. L., Lito P. F., Da Silva F. A., Silva C. M. Simple and accurate correlations for diffusion coefficients of solutes in liquids and supercritical fluids over wide ranges of temperature and density // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – V. 76. – P. 94-114.
116. Wilke C. R., Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions // *AIChE Journal*. – 1955. – V. 1, № 2. – P. 264-270.
117. Tyn M. T., Calus W. F. Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1975. – V. 20, № 1. – P. 106-109.
118. Magalhães A. L., Da Silva F. A., Silva C. M. Free-volume model for the diffusion coefficients of solutes at infinite dilution in supercritical CO<sub>2</sub> and liquid H<sub>2</sub>O // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – V. 74. – P. 89-104.

119. Vaz R. V., Magalhães A. L., Silva C. M. Prediction of binary diffusion coefficients in supercritical CO<sub>2</sub> with improved behavior near the critical point // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – V. 91. – P. 24-36.
120. Magalhães A. L., Da Silva F. A., Silva C. M. Tracer diffusion coefficients of polar systems // *Chemical Engineering Science*. – 2012. – V. 73. – P. 151-168.
121. Magalhães A. L., Da Silva F. A., Silva C. M. New models for tracer diffusion coefficients of hard sphere and real systems: Application to gases, liquids and supercritical fluids // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2011. – V. 55, № 3. – P. 898-923.
122. Magalhães A. L., Da Silva F. A., Silva C. M. New tracer diffusion correlation for real systems over wide ranges of temperature and density // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 166, № 1. – P. 49-72.
123. Fonseca J. M. S., Dohrn R., Peper S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008) // *Fluid Phase Equilibria*. – 2011. – V. 300, № 1–2. – P. 1-69.
124. Mirzajanzadeh M., Ardjmand M., Moghadamzadeh H., Khosravani L., Saberi F., Lashgari S. S. Determining Sublimation Pressure of Ibuprofen from Solubility Data in Supercritical Carbon Dioxide // *Procedia Engineering*. – 2012. – V. 42. – P. 408-419.
125. Zhu J., Li M., Zhang H., Ning Y., Jin J. Determination and calculation for solubility of m-nitroaniline and its mixture in supercritical carbon dioxide // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2014. – V. 92, № 12. – P. 2806-2813.
126. Wawrzyniak P., Rogacki G., Pruba J., Bartczak Z. Effective diffusion coefficient in the low temperature process of silica aerogel production // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – V. 285, № 1–3. – P. 50-56.
127. Mukhopadhyay M., Rao B. S. Modeling of supercritical drying of ethanol-soaked silica aerogels with carbon dioxide // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2008. – V. 83, № 8. – P. 1101-1109.

128. A. Orlovic S. P., D. Skala. Mathematical modeling and simulation of gel drying with supercritical carbon dioxide // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2005. № 70. – P. 125-136.
129. Masmoudi Y., Rigacci A., Ilbizian P., Cauneau F., Achard P. Diffusion during the supercritical drying of silica gels // *Drying Technology*. – 2006. – V. 24, № 9. – P. 1121-1125.
130. Wawrzyniak P., Rogacki G., Pruba J., Bartczak Z. Diffusion of ethanol carbon dioxide in silica gel // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – V. 225, № 1. – P. 86-90.
131. Guiochon G., Tarafder A. Fundamental challenges and opportunities for preparative supercritical fluid chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – V. 1218, № 8. – P. 1037-1114.
132. Brunner G., Gast K., Chuang M. H., Kumar S., Chan P., Chan W. P. Process for production of highly enriched fractions of natural compounds from palm oil with supercritical and near critical fluids: patent US. № 20090155434 A1; filed 31.01.07; publ. 18.06.09.
133. Monsalvo M. A., Shapiro A. A. Study of high-pressure adsorption from supercritical fluids by the potential theory // *Fluid Phase Equilibria*. – 2009. – V. 283, № 1–2. – P. 56-64.
134. Tenorio M. J., Pando C., Renuncio J. A. R., Stevens J. G., Bourne R. A., Poliakoff M., Cabañas A. Adsorption of Pd(hfac)<sub>2</sub> on mesoporous silica SBA-15 using supercritical CO<sub>2</sub> and its role in the performance of Pd–SiO<sub>2</sub> catalyst // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – V. 69. – P. 21-28.
135. Qiu H., Lv L., Pan B.-c., Zhang Q.-j., Zhang W.-m., Zhang Q.-x. Critical review in adsorption kinetic models // *Journal of Zhejiang University Science A*. – 2009. – V. 10, № 5. – P. 716-724.
136. Ho Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 136, № 3. – P. 681-689.

137. Kannan N., Rengasamy G. Comparison of Cadmium Ion Adsorption on Various activated carbons // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2005. – V. 163, № 1-4. – P. 185-201.
138. Ushiki I., Ota M., Sato Y., Inomata H. A kinetic study of organic compounds (acetone, toluene, n-hexane and n-decane) adsorption behavior on activated carbon under supercritical carbon dioxide conditions at temperature from 313 to 353 K and at pressure from 4.2 to 15.0 MPa // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – V. 95. – P. 187-194.
139. Cunha M. A. E., Neves R. F., Souza J. N. S., França L. F., Araújo M. E., Brunner G., Machado N. T. Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in  $\gamma$ -alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – V. 66. – P. 181-191.
140. Bałdyga J., Czarnocki R., Shekunov B. Y., Smith K. B. Particle formation in supercritical fluids—Scale-up problem // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2010. – V. 88, № 3. – P. 331-341.
141. Zlokarnik M. *Scale-up in Chemical Engineering*. 2nd ed. Germany: Wiley-VCH, 2006. – 296 p.
142. Касаткин А.Г. *Основные процессы и аппараты химической технологии*. 15-е изд., стер. изд. М.: Альянс, 2009. 750 с.
143. Masters K. *Spray drying handbook*. 5th ed. New York: Longman, 1991. – XIV, 725 p.
144. Thybo P., Hovgaard L., Lindeløv J., Brask A., Andersen S. Scaling Up the Spray Drying Process from Pilot to Production Scale Using an Atomized Droplet Size Criterion // *Pharmaceutical Research*. – 2008. – V. 25, № 7. – P. 1610-1620.
145. Катаевич А. М. *Процессы получения высокопористых материалов в сверхкритическом флюиде: дис. ... канд. техн. наук*. М., 2013. 185 с.
146. Mirzajanzadeh M., Ardjmand M., Zabihi F. Solubility Measurements of Ibuprofen in Supercritical CO<sub>2</sub> by a Dynamic Method // *Cbee 2009: Proceedings of the 2009 International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering*. – 2010. – P. 180-183.

147. Кузнецова И. В. Расширение растворов "сверхкритический CO<sub>2</sub>-метилпарабен" и "сверхкритический CO<sub>2</sub>-ибупрофен" через микронные каналы: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2012. – 141 с.
148. Lazzaroni M. J., Bush D., Eckert C. A., Gläser R. High-pressure vapor–liquid equilibria of argon + carbon dioxide + 2-propanol // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2006. – V. 37, № 2. – P. 135-141.
149. Griffin J. S., Mills D. H., Cleary M., Nelson R., Manno V. P., Hodes M. Continuous extraction rate measurements during supercritical CO<sub>2</sub> drying of silica alcogel // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – V. 94. – P. 38-47.
150. He C.-H., Yu Y.-S. New Equation for Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical and High-Temperature Liquid Solvents // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1998. – V. 37, № 9. – P. 3793-3798.
151. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1962. 252 с.

**Приложение 1. Приказы о регистрации «НОУ-ХАУ»**

## ПРИКАЗ

ректора Российского химико-технологического университета

от 09 04 2013г.№ 64А

О регистрации научно-технических достижений, представляющих коммерческую тайну «НОУ-ХАУ».

## ПРИКАЗЫВАЮ:

Согласно приказу № 2293/146 от 19.10.2009г. ЗАРЕГИСТРИРОВАТЬ, созданные в рамках выполнения работ в соответствии с заданием Минобрнауки РФ в рамках ФЦНТИ « Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы : ГК № 02.513.11.3359» как « НОУ-ХАУ .

Предмет «НОУ-ХАУ»:

« Установка сверхкритической сушки для получения наноструктурированных высокопористых материалов»

Ответственным за сохранение коммерческой тайны назначить профессора кафедры КХТИ Меньшутину Н.В.

РЕКТОР



КОЛЕСНИКОВ В.А.

ПРИКАЗ  
ректора Российского химико-технологического университета  
имени Д. И. Менделеева

от 13 06 2014г.

№ 182 А

О регистрации научно-технических достижений, представляющих  
коммерческую тайну «НОУ-ХАУ».

ПРИКАЗЫВАЮ:

Согласно приказа №146А от 22.05.2014 г. ЗАРЕГИСТРИРОВАТЬ  
созданные в рамках выполнения служебных обязанностей авторами  
Меньшутина Н.В. и др. результаты интеллектуальной деятельности как  
НОУ-ХАУ.

Предмет «НОУ-ХАУ»:

«Установка для проведения процесса сверхкритической адсорбции и  
получения композитов на основе аэрогелей»».

Ответственность за сохранение коммерческой тайны возложить на  
руководителя международного учебно-научного центра трансфера  
фармацевтических и биотехнологий Меньшутину Н.В.

РЕКТОР

КОЛЕСНИКОВ В.А.

## Приложение 2. Полученные награды





Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева  
 Российский союз химиков  
 Российский химико-технологический университет  
 имени Д.И. Менделеева



# ДИПЛОМ

**награждается**

*Лебедев Артем Евгеньевич*

*РХТУ им. Д.И. Менделеева*

*Ловская Дарья Дмитриевна*

лауреат  
**I ПРЕМИИ**  
**VII КОНКУРСА ПРОЕКТОВ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

**СОПРЕДСЕДАТЕЛИ**

Виде-президент  
 РСХ и РХО им. Д.И. Менделеева,  
 профессор С.В. Голубков

Ректор  
 РХТУ им. Д.И. Менделеева,  
 профессор В.А Колесников

Ректор  
 ВолгГТУ,  
 академик И.А. Новаков



Москва, 29 октября 2013 г.

