

## ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ФРЕОН R404A— АЦЕТОН И СКФ-ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АЦЕТОНА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ФРЕОНОМ R404A

**З.И. Зарипов** — ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-9524-4272. Эл. почта: zufar\_zaripov@mail.ru

**Р.Р. Накипов** — ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-2078-0396. Эл. почта: nakip88@yandex.ru

**Р.А. Усманов** — ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0001-7007-0328. Эл. почта: usmanoff@gmail.com

**А.У. Аетов** — ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-9371-332X. Эл. почта: aetovalmaz@mail.ru (для переписки)

**Ф.М. Гумеров** — ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-3806-2165. Эл. почта: gum@kstu.ru

©2025 г. Поступила в редакцию 08.07.2025 г. Прошла рецензирование 07.10.2025 г.  
Принята к печати 07.10.2025 г.

Представлены результаты экспериментального исследования фазового поведения бинарной смеси фреон R404A—ацетон, проведенного при температурах 356,15, 372,15 и 392,15 К. Установлен I—II тип фазового поведения смеси по классификации Уильямса. Приведены результаты исследования сверхкритического флюидного (СКФ) экстракционного процесса применительно к задаче извлечения ацетона из его водного раствора 3,5%-ной и 10%-ной массовой концентрации. В процессе, осуществленном при температуре 356,15 К (82,85 °С), установлено увеличение эффективности экстракционного процесса по мере приближения давления к его критическому значению для обозначенной бинарной системы.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** бинарная система, фазовое поведение, сверхкритическое флюидное состояние, экстракция, эффективность процесса.

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно представлениям работ [1—2], для систем СКФ-экстракции предпочтительными являются I—II типы фазового поведения, а не V тип по классификации Уильямса [3]. Это справедливо для задач извлечения органических компонентов из промышленных водных стоков. Однако в некоторых случаях для достижения желаемого (I или II) типа фазового поведения требуется изменить физико-химическую природу одного из компонентов бинарной смеси.

В «фенольном» промышленном водном стоке ПАО «Казаньоргсинтез», подлежащем утилизации [4], такие компоненты, как фенол и ацетон ценны как важные реагенты для химической промышленности, но способны создавать серьезные экологические проблемы (особенно фенол). При этом, если

ацетон с распространенным и удобным во многих отношениях диоксидом углерода формирует предпочтительный I–II тип фазового поведения, то бинарная система CO<sub>2</sub>–фенол проявляет лишь V тип фазового поведения, определяя тем самым пониженную эффективность СКФ-экстракционного процесса. В работе [4] авторами настоящей статьи показано, что замена диоксида углерода на пропан/бутановую смесь в бинарной смеси с фенолом, определившая I–II тип фазового поведения обновленной системы, привела к 4-х кратному увеличению эффективности СКФ-экстракционного процесса выделения фенола из его водного раствора. При всем понимании важности факта трехкратного снижения рабочего давления в процессе с пропан/бутановым экстрагентом [4] нельзя не обратить внимание на достаточно высокую и энергозатратную температуру этого процесса, которая составила 415 К (142 °С).

В рамках поиска иной физико-химической природы экстрагента с меньшим значением критической температуры в сопоставлении с пропаном или пропан/бутановой смесью выбор был остановлен на фреоне R404A, характеризуемом более умеренными значениями критических параметров:  $T_{кр} = 345,2$  К (72,2 °С);  $P_{кр} = 3,7289$  МПа;  $\rho_{кр} = 486,54$  кг/м<sup>3</sup> [5].

Лишь ограниченная информация по фазовому поведению бинарной смеси фреон R404A–ацетон от авторов настоящей статьи [6], явилась основанием для его более углубленного изучения в рамках настоящего исследования, а также реализации СКФ-экстракционного процесса выделения ацетона из его водного раствора с использованием в качестве экстрагента фреон.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** При исследовании фазового равновесия бинарной системы фреон R404A–ацетон и СКФ-экстракционного процесса применительно к задаче извлечения ацетона из его водного раствора 3,5 %-ной и 10 %-ной массовой концентрации с использованием в качестве экстрагента фреона R404A применяли:

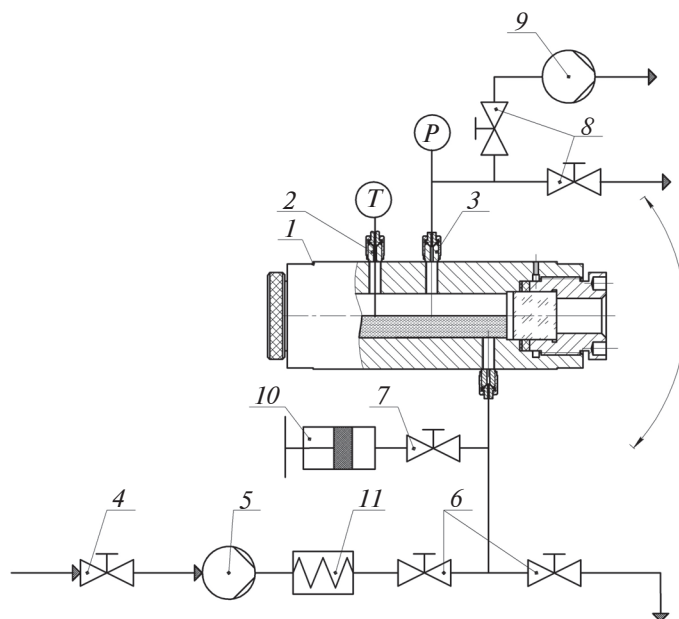
– ацетон (номер CAS 67-64-1, химическая формула C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, молярная масса  $M = 58,08$  г/моль), был предоставлен компанией АО «Акос1» (Россия) и был использован без дополнительной очистки; заявленная чистота образца > 0,998 массовых долей (ГЖХ), показатель преломления ( $n_D^{20} = 1,3585$ ), плотность  $\rho_{20}^4 = 790$  кг/м<sup>3</sup>);

– фреон марки R404A [квазиазетропная смесь трех хладагентов: тетрафторэтана (CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub>) R134A, пentaфторэтана (CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) R125 и трифторэтана (CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) R143A с массовыми долями 0,04, 0,44 и 0,52 соответственно] был предоставлен компанией «ZJ со. LTD»;

– вода, полученная в стеклянном бидистилляторе (тип БС).

**Методика исследования фазового равновесия.** Выполнено комплексное исследование параметров фазового равновесия и термодинамического состояния бинарной системы фреон R404A–ацетон в непосредственной близости от критической точки с применением специализированной оптической ячейки высокого давления (см. рис. 1).

В рамках подготовки экспериментальной установки реализуется комплексная процедура предварительной обработки измерительной камеры. На начальном этапе производят тщательную дегазацию рабочей области с целью элиминации остаточных паров растворителя и атмосферного воздуха посредством вакуум-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления:

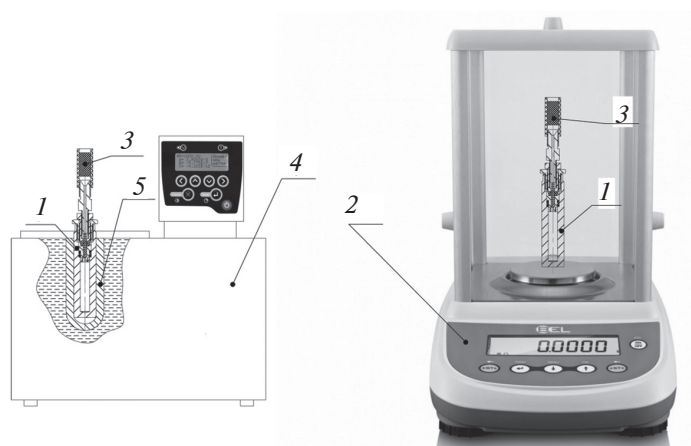
1 — оптическая ячейка; 2 — датчик температуры (термопара); 3 — датчик давления; 4 — вентиль подачи газа; 5 — насос высокого давления; 6, 7, 8 — вентили; 9 — вакуумный насос; 10 — шприцевой насос; 11 — теплообменник

ной обработки. После завершения подготовительного этапа осуществляют процесс термостатирования экспериментальной ячейки. Температурный режим доводят до заданных параметров с использованием интегрированной системы контроля, включающей высокоточный температурный датчик, регулятор ТРМ202 и электронагревательный элемент. Для минимизации теплопотерь наружную поверхность ячейки оснащают теплоизоляционным покрытием. По достижении требуемой температуры реализуют последовательное заполнение рабочей камеры. Жидкую фазу (ацетон) вводят в ячейку при помощи прецизионного шприцевого насоса; при этом количественный контроль осуществляют гравиметрическим методом. После стабилизации температурных показателей производят подачу газообразной компоненты (фреона R404A) до достижения состояния насыщения ацетона. В процессе насыщения реализуется интенсивное перемешивание содержимого путем циклического вращения ячейки относительно продольной оси на угол  $\pm 45^\circ$ . По достижении равновесного состояния и стабилизации давления систему подвергают тридцатиминутной выдержке, что обеспечивает полную стабилизацию всех параметров экспериментальной установки.

Достижение равновесного состояния в исследуемой термодинамической системе верифицируется посредством проведения одного-двух контрольных экспериментов. Подтверждение устанавливается двумя способами: посредством аналитического исследования отобранных проб либо на основании стабильности показателей давления в рабочей камере оптической ячейки. По достижении равновесного состояния процесс перемешивания исследуемого образца прекращают. Контроль формирования фазового равновесия

осуществляют с помощью современной системы видеонаблюдения, интегрированной в экспериментальную установку. Комплекс мониторинга включает внешнюю видеокамеру и персональный компьютер с программным обеспечением, которое обеспечивает синхронную регистрацию визуальной информации и параметров процесса — температуры и давления в оптической ячейке высокого давления. Для детального наблюдения и количественной оценки динамики перемещения межфазной границы на торцевой зажимной гайке, окружающей смотровое окно ячейки, смонтирован специализированный реперный диск. Конструкция диска предусматривает наличие горизонтальных разметочных линий с равномерным шагом, что позволяет проводить точные измерения. Экспериментальная ячейка обладает продуманной конструкцией, предусматривающей возможность забора проб как жидкой, так и газовой фазы для последующего аналитического исследования. Данная особенность существенно расширяет возможности экспериментального изучения системы.

Процедуру пробоотбора и последующего анализа реализуют в следующей последовательности технологических операций. Первоначально производят высокоточное взвешивание пробоотборного устройства на аналитических весах с разрешающей способностью  $\pm 0,001$  г. После этого осуществляют подключение пробоотборника к соответствующим коммуникациям измерительной ячейки посредством специализированного полуоборотного микровентильного узла, обеспечивающего оперативный отбор пробы. Далее следует этап фракционного разделения отобранного образца с использованием установки, собранной на базе термостата ВТ10 (рис. 2). Для этого пробоотборник помещают в термостатируемый латунный блок, размещенный в чаше термостата. Температуру термостатирующей жидкости устанавливают ниже температуры отбора. После охлаждения пробоотборника проводят его взвешивание на аналитических весах для определения массы отобранной пробы. Далее проводят дегазацию газообразной фазы. Для этого на соединительный штуцер пробоотборника надевают фильтр-ловитель, масса которого предварительно определена. Фильтр, изготовленный из газопроницаемого пористого материала,



**Рис. 2.** Схема установки для дегазации содержимого пробоотборника:

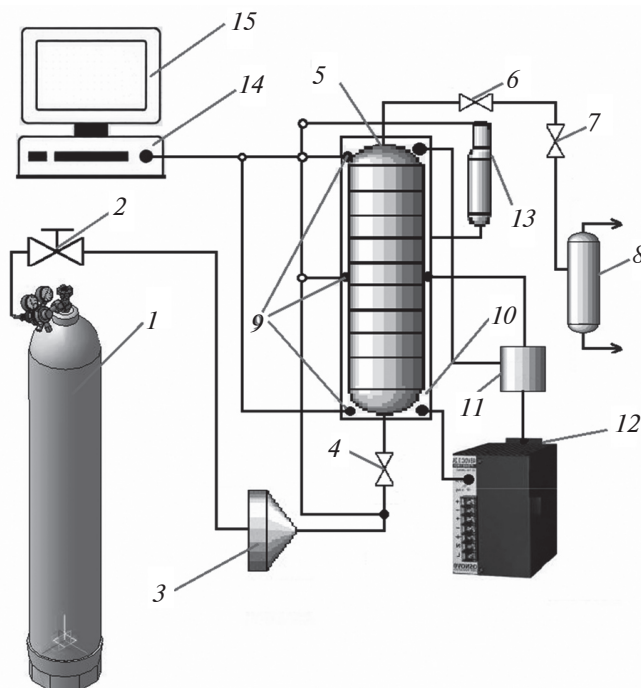
1 — пробоотборник со встроенным игольчатым микровентилем; 2 — аналитические весы DA-514C; 3 — фильтр-ловитель; 4 — термостат жидкостный ВТ10; 5 — термостатируемый латунный блок

предназначен для улавливания паров ацетона, уносимых с парами фреона при дегазации. Процесс дегазации проводят в следующей последовательности: поворотом запорного микровентили на  $1/4$  оборота запускают процесс понижения давления, периодически (раз в 5 мин) взвешивая пробоотборник. Мониторинг изменения массы продолжают до достижения постоянного веса. Затем отдельно взвешивают пробоотборник и фильтр. Полученное значение массы образца в пробоотборнике до и после дегазации позволяет рассчитать концентрацию  $x$  легколетучей компоненты смеси на жидкостной ветви бинодали при отборе жидкой фазы или концентрацию  $x$  легколетучей компоненты смеси на паровой ветви бинодали при отборе газовой фазы. Частичный унос ацетона вместе с отгоняемым фреоном учитывают по изменению массы фильтра-уловителя до и после дегазации.

Важно отметить существенную особенность экспериментальной методики: ввиду ограниченного рабочего объема оптической ячейки процесс отбора пробы неизбежно приводит к значительным изменениям исходной равновесной концентрации компонентов системы. В связи с этим повторное аналитическое исследование отобранной пробы, как правило, требует проведения полного цикла установления равновесного состояния системы. Данная особенность накладывает определенные ограничения на частоту проведения аналитических измерений и требует тщательного планирования экспериментального протокола.

**Методика проведения сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ).** Для реализации СКФ-экстракционного процесса с фреоном R404A в качестве экстрагента, использована установка, схема которой приведена на рис. 3.

Экспериментальная установка позволяет реализовывать СКФЭ-процесс в диапазоне температур 300–373 К и интервале давлений 8–25 МПа. Установка включает в себя систему создания и поддержания давления, систему



**Рис. 3.** Схема экспериментальной установки для реализации СКФ-экстракционного процесса:

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

регулирования и поддержания температуры, экстрактор и систему измерения и регистрации массы экстракта. Система создания давления включает баллон (1) с фреоном R404A объемом 5 л и насос (3) высокого давления марки «Supercritical 24», который обеспечивает расход жидкого фреона R404A в пределах 0,01–24 мл/мин в диапазоне давлений 0–10000 psi (68,948 МПа). Система регулирования и поддержания температуры состоит из электронагревателя (10), термопары ТХА (хромель–алюмель) и измерителя-регулятора ТРМ-1. Система измерения и регистрации массы экстракта включает электронные лабораторные весы с автоматической записью марки ОКБ «Веста» (точность измерения 0,001 г.) и персональный компьютер (15).

В рамках предварительной подготовки экспериментальной установки осуществляют тщательную дегазацию экстрактора посредством вакуумной обработки. Данная процедура направлена на полное удаление остаточных паров растворителя и атмосферного воздуха из рабочей камеры. После завершения подготовительного этапа реализуется процесс заполнения экстрактора исследуемым раствором. Предварительно рассчитанный объем рабочей жидкости вводится в камеру через выходной регулирующий вентиль (6) при полностью закрытом вентиле (4). Количественный контроль жидкофазной компоненты осуществляют гравиметрическим методом. Подачу экстрагента (фреона R404A) в экстрактор осуществляют из специального баллона (1) посредством насоса высокого давления (3). Температурный режим процесса поддерживают интегрированной системой термостатирования, включающей в себя: высокоточный температурный датчик; регулятор температуры модели ТРМ-1 «Овен» (11); электронагревательный элемент (10). Данная система обеспечивает стабильные температурные условия, необходимые для корректного проведения экспериментальных исследований.

Для обеспечения максимальной энергоэффективности экспериментальной установки наружная поверхность экстрактора снабжена высокоэффективным теплоизоляционным покрытием, предотвращающим тепловые потери. После достижения заданного температурного режима осуществляют поэтапную подкачку СКФ-растворителя до целевого значения давления, предусмотренного протоколом эксперимента. По достижении состояния насыщения и стабилизации давления систему подвергают тридцатиминутной выдержке для полной термодинамической стабилизации. Достижение равновесного состояния в термодинамической системе подтверждают отсутствием динамических изменений давления в рабочей камере, которое непрерывно контролируют с помощью высокоточного тензометрического датчика (13). Равномерность температурного распределения в системе мониторится посредством хромель–алюмелевых термопар (9); при этом температурные показатели фиксируют аналого-цифровым преобразователем (АЦП) и регистрируют на персональном компьютере (15). После открытия регулирующих вентилях (6) и (7) СКФ-раствор поступает в сепарационную камеру (8), где происходит фазовое разделение газообразной и жидкой компонент. Стабильность потока СКФ-растворителя с растворенным веществом обеспечивают высокоточными регулировочными возможностями выходного вентиля (7). Сепарационная камера (8) размещена на платформе высокоточных электронных лабораторных весов, оснащенных системой автоматической регистрации весовых показателей на персональный компьютер. Итоговый количественный результат извлеченного из экстрактора ацетона (с незначительным содержанием водной фазы)

определяют посредством финального взвешивания экстрактора на аналитических весах модели «CAS CUX-4200H».

Описанная выше экстракционная установка реализована в двух вариантах исполнения, отличия которых заключаются лишь в производителе жидкостного насоса и характеристиках экстрактора. В основном для данного исследования внутренний объем экстрактора, в отличие от ранее использованного в работе [7], при той же цилиндрической форме составляет 90 мл. При этом 20 мл данного объема в донной части занимают стеклянные шарики диаметром 3,0 мм, предназначенные для обеспечения равномерной по сечению экстрактора обработки водного раствора ацетона газофазным экстрагентом и увеличения площади контакта фаз, способствующих в итоге улучшению массообмена.

Анализ результативности экстракционной процедуры базируется на измерении показателя химического потребления кислорода (ХПК) в рафинате — продукте трансформации исходного водного раствора ацетона после реализации процесса СКФ-экстракции целевого компонента. Данный аналитический контроль осуществляют как на завершающем этапе, так и на начальной стадии экстракции в отношении исходного раствора. Динамика изменения концентрации ацетона в рафинате, обусловленная процессом экстракционного извлечения, оказывает непосредственное влияние на значение ХПК. Наблюдается прямая корреляция: снижение содержания органических соединений, требующих окисления, приводит к пропорциональному уменьшению показателя ХПК. Данная зависимость позволяет использовать изменения ХПК как индикатор эффективности извлечения ацетона из водной среды. Определение показателя ХПК, выступающего в качестве фундаментального критерия оценки эффективности очистки водосодержащих стоков, осуществляли с применением современного фотометрического анализатора «Эксперт-003-ХПК». Техническое оснащение прибора включает термореактор с возможностью одновременного анализа 26 проб, что полностью соответствует нормативам ГОСТ Р52708-2007. Методология определения ХПК основывается на комплексной обработке исследуемого образца посредством серной кислоты в комбинации с бихроматом калия при строго регламентированном температурном режиме. Аналитический процесс предусматривает использование вспомогательных реагентов: сульфата серебра, выполняющего каталитическую функцию в процессе окисления, и сульфата ртути(II), обеспечивающего нивелирование влияния хлоридных соединений. Квантитативная оценка ХПК реализуется через измерение оптической плотности анализируемого раствора при заданных длинах волн (430 нм или 605 нм, выбор определяется диапазоном измерений). Итоговые показатели получают с применением градуировочной зависимости, устанавливающей корреляцию между оптической плотностью раствора и значением ХПК в пределах заданного концентрационного диапазона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Некоторые термодинамические характеристики систем.** В рамках представлений, сформированных в работе [7], постановка задач и анализ результатов экспериментального исследования СКФЭ-процесса извлечения ацетона из его водного раствора с использованием в качестве экстрагента фреона R404A предполагают знание критических параметров как чистых веществ, так и бинарных смесей экстрагент—извлекаемый компонент (табл. 1, 2); при этом

Таблица 1

Критические параметры чистых веществ

Вещество	$T_c$ , К	$P_c$ , МПа	$\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>	Источник
Фреон (R404A)	345,2	3,7289	486,54	[5]
Ацетон	508,65	4,70	278,0	[8]
Вода	647,1	22,06	322,2	[8]

Таблица 2

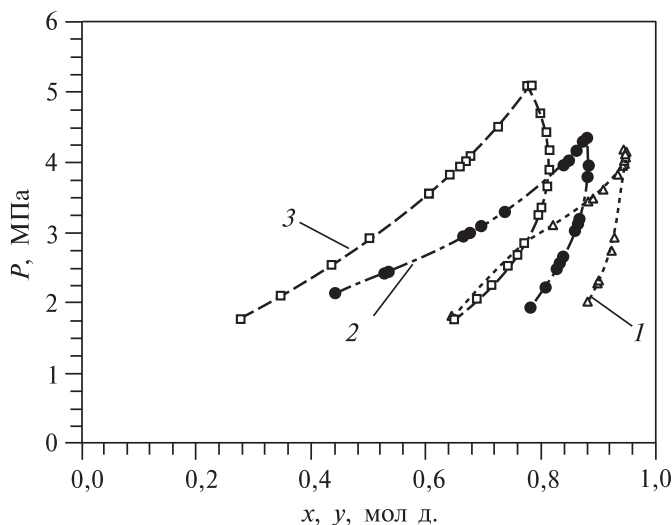
Критические параметры бинарных смесей

Бинарная смесь	Тип фазового поведения	$T_c$ , К	$P_c$ , МПа	Источник
Фреон (R404A)—ацетон	I—II	356,0	4,14	[н.р.]
Фреон (R404A)—вода	V	—	—	[9]

также важно представление о типе фазового поведения системы вода—экстрагент.

**Фазовое поведение.** Результаты экспериментального исследования диаграммы фазового равновесия бинарной системы фреон R404A—ацетон при трех значениях температуры ( $T = 356,15$ ;  $372,15$  и  $392,15$  К) представлены на рис. 4 и в табл. 3. Наблюдается I—II тип фазового поведения, предполагающий наличие области безграничной смешиваемости за пределами бинодали при давлениях, превышающих его критическое значение. Для температуры  $T = 356,15$  К ( $82,85$  °С), при которой запланировано осуществление СКФЭ-процесса, критическое давление составило  $P_c = 414$  МПа. Полученные данные для исследуемой системы согласуются с литературными данными, приведенными в табл. 1, включая ацетон и легколетучие компоненты, критические температуры которых как уступают (диоксид углерода [10–15], этан [16]), так и превосходят (пропан [17], пентан [18]) значение, характерное для фреона R404A.

**Рис. 4.** Фазовое поведение бинарной системы «фреон R404A—ацетон» при различных температурах: 1 —  $T = 356,15$  К [6]; 2 —  $T = 372,15$  К; 3 —  $T = 392,15$  К;  $x$  — концентрация легколетучей компоненты смеси на жидкостной ветви бинодали, мол. д.;  $y$  — концентрация легколетучей компоненты смеси на паровой ветви бинодали, мол. д.



Установление критического значения давления, отнесенного к вершине бинодали, подкреплено фактом отсутствия границы раздела фаз в рамках рассмотрения фазового состояния обсуждаемой бинарной системы с использованием оптической ячейки высокого давления (рис. 1).

Таблица 3

**Экспериментальные данные о равновесии пар-жидкость бинарной системы фреон R404A — ацетон при различных температурах**

T= 356,0 К							
P, МПа	x	P, МПа	y	P, МПа	x	P, МПа	y
2,09	0,659	3,44	0,883	4,09	0,948	2,02	0,881
2,35	0,688	3,49	0,891	4,13	0,949	2,28	0,898
2,50	0,711	3,62	0,910	4,15	0,949	2,31	0,900
2,71	0,747	3,84	0,934			2,76	0,923
2,81	0,767	3,95	0,943			2,93	0,930
3,10	0,822	3,98	0,944			3,18	0,938
3,21	0,843	4,00	0,945			3,50	0,944
3,24	0,848	4,01	0,946			3,60	0,946
3,34	0,867	4,08	0,948			4,15	0,946
T= 371,52 К				T= 392,20 К			
P, МПа	x	P, МПа	y	P, МПа	x	P, МПа	y
2,14	0,442	1,93	0,784	1,77	0,28	2,06	0,69
2,42	0,528	2,22	0,808	2,10	0,35	2,26	0,71
2,44	0,535	2,48	0,828	2,54	0,44	2,54	0,74
2,94	0,666	2,54	0,833	2,90	0,50	2,69	0,76
2,95	0,666	2,56	0,834	3,55	0,60	2,85	0,77
3,00	0,677	3,01	0,859	3,82	0,64	3,24	0,80
3,08	0,697	3,02	0,859	3,93	0,66	3,35	0,80
3,29	0,739	3,11	0,863	4,02	0,67	3,65	0,81
3,94	0,84	3,19	0,867	4,09	0,68	3,90	0,82
4,03	0,85	3,36	0,872	4,50	0,73	3,92	0,82
4,16	0,863	3,51	0,877	5,10	0,78	4,17	0,82
4,29	0,874	3,79	0,882			4,43	0,81
		3,94	0,883			4,70	0,80
		4,33	0,882			5,10	0,78

*Примечание:* x — концентрация легколетучего компонента смеси на жидкостной ветви бинодали, мол. д.; y — концентрация легколетучего компонента смеси на паровой ветви бинодали, мол. д.

Таблица 4

Условия осуществления и результаты СКФ-экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора с использованием фреона R404A

№	$P$ , МПа	$V_0$ , мл	$C_0$ , мас. %	Расход R404A, мл/мин	$\tau$ , мин	ХПК <sub>0</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	$\Delta$ ХПК, %	$\alpha$ , %	$D$
1	4,4	71	10,0	0,3	240	—	—	—	65,2	1,49
2	4,4	71	10,0	0,5	160	—	—	—	64,8	2,68
3	6,0	30	3,5	1,0	3	541	433	19,90	20,38	1,19
4	13,0	30	3,5	1,0	3	541	465	14,00	14,95	1,16
5	13,0	30	3,5	1,0	4	541	470	13,12	14,86	1,17

Примечание:  $V_0$ — исходный объем водного раствора ацетона в экстракторе;  $C_0$  — исходная массовая концентрация ацетона в водном растворе;  $\tau$  — длительность процесса; ХПК<sub>0</sub> — исходное значение ХПК рафината; ХПК — итоговое значение ХПК рафината;  $\Delta$ ХПК =  $(\text{ХПК}_0 - \text{ХПК})/\text{ХПК}_0 \cdot 100\%$  — итоговое изменение ХПК рафината;  $\alpha$  — степень извлечения (итоговое изменение массы экстракта (ацетона) в сепараторе к массе экстрагируемого компонента (ацетона) в исходном растворе);  $D$  — константа экстракции (отношение концентрации вещества в органической фазе (экстрагент) к его концентрации в водной фазе после установления равновесия).

В рамках исследования диаграммы фазового равновесия обсуждаемой смеси, как уже выше отмечено, установлено, что при  $T = 356,15$  К ( $82,85^\circ\text{C}$ ) критическое давление составило  $P_c = 4,14$  МПа.

**Сверхкритическая флюидная экстракция.** Результаты экспериментального исследования процесса СКФ экстракционного извлечения ацетона из его водного раствора с использованием фреона R404A приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, на эффективность экстракционного извлечения ацетона ( $\alpha$ ) из его водного раствора влияют: расход экстрагента, степень заполнения экстрактора  $V_0$  и давление. Увеличение расхода с 0,3 мл/мин до 0,5 мл/мин (пример 1 и 2, табл. 4) приводит к уменьшению длительности процесса экстракции примерно в 1,5 раза при почти равном количестве извлеченного компонента и росту константы экстракции  $D$ . С ростом давления при одинаковом заполнении экстрактора и постоянстве расхода (примеры 3—5, табл. 4) эффективность процесса падает. Степень извлечения  $\alpha$  при изменении давления от 6 МПа до 13 МПа уменьшается на 36 % при незначительном изменении до 2 % константы экстракции  $D$ . Результаты, представленные в табл. 4, качественно согласуются с представлениями, изложенным в работе [7].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты экспериментального исследования фазового поведения бинарной смеси фреон R404A—ацетон. Установлен I—II тип фазового поведения, указывающий на неразрывность критической кривой и наличие области безграничной смешиваемости за пределами бинодали. В рамках представлений о двойственной природе механизма переноса массы в СКФ-экстракционных процессах именно для систем I—II типов фазового поведения проведено экспериментальное исследование процесса с использованием в качестве экстрагента фреона R404A применительно к задаче выделения ацетона из его

водного раствора 3,5 % и 10 %-ной массовой концентрации. Измерения проведены в асимптотической близости к критической точке смешения обозначенной бинарной смеси. Установлено влияние на эффективность извлечения ацетона из его водных растворов степени заполнения ячейки, расхода и близости к критической точке смешения бинарной смеси.

### БЛАГОДАРНОСТИ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zariпов Z.I. // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. Vol. 55. No 3. P. 348.
2. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. СПб.: Лань, 2022. 656 с.
3. Williams D.F. // J. Chem. Eng. Sci. 1981. Vol. 36. No 11. P. 1769.
4. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Мазанов С.В., Накипов Р.Р., Хабриев И.Ш., Ахметзянов Т.Р., Хайрутдинов В.Ф., Аетов А.У., Усманов Р.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. № 4. С. 3.
5. Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O. 2018 NIST Standard Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties. REFPROP, version 10.0. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
6. Zariпов Z.I., Nakipov R.R., Mазанов S.V., Gumerov F.M. // E3S Web of Conference 627 «GEOTECH-2025», 2025. 05025.
7. Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Накипов Р.Р., Мазанов С.В., Сагдеев А.А. // Журн. Технической Физики. 2025. Т. 95. № 10. С. 1995.
8. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2000. 328 с.
9. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти. М.: Недра, 1976. 183 с.
10. Day C.-Y., Chang C.J., Chen C.-Y. // J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol. 41. P. 839.
11. Chang C.J., Day C.-Y., Ko C.-M., Chiu K.-L. // Fluid Phase Equilibria. 1997. Vol. 131. P. 243.
12. Bamberger A., Maurer G. // J. Chem. Thermodyn. 2000. Vol. 32. P. 685.
13. Chen J., Wu W., Han B., Gao L., Mu T., Liu Z., Jiang T., Du J. // J. Chem. Eng. Data. 2003. Vol. 48. P. 1544.
14. Lazzaroni M.J., Bush D., Brown J.S., Eckert C.A. // J. Chem. Eng. Data. 2005. Vol. 50. P. 60.
15. Fabian B., Horvai G., Idrissi A., Jedlovszky P. // J. CO<sub>2</sub> Utilization. 2019. Vol. 34. P. 465.
16. Polishuk I., Cea-Klapp E., Garrido J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59. P. 21567.
17. Gomez-Nieto M., Thodos G. // Chem. Eng. Sci. 1978. Vol. 33 P. 1589.
18. Hajjar R.F., Cherry R.H., Kay W.B. // Fluid Phase Equilib. 1986. Vol. 25. P. 137.

---

---

### PHASE BEHAVIOR OF THE BINARY SYSTEM «FREON R404A— ACETONE» AND SCF EXTRACTION OF ACETONE FROM AN AQUEOUS SOLUTION WITH FREON R404A

**Z.I. Zariпов** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia.  
ORCID: 0000-0002-9524-4272. E-mail: zufar\_zariпов@mail.ru

**R.R. Nakipov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia.  
ORCID: 0000-0002-2078-0396. E-mail: naki p88@yandex.ru

**R.A. Usmanov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia.  
ORCID: 0000-0001-7007-0328. E-mail: usmanoff@gmail.com

**A.U. Aetov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, ORCID: 0000-0002-9371-332X. E-mail: aetovalmaz@mail.ru (*for correspondence*).

**F.M. Gumerov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-3806-2165. E-mail: gum@kstu.ru.

---

The article presents the results of an experimental study of the phase behavior of the binary mixture «freon R404A-acetone» carried out at temperatures of 356.15 K, 372.15 K and 392.15 K. I–II type of phase behavior according to the Williams classification is established. The article presents the results of a study of the supercritical fluid extraction process as applied to the problem of extracting acetone from its aqueous solution of 3.5 % and 10 % concentration. In the process carried out at a temperature of 356.15 K (83 °C), an increase in the efficiency of the extraction process was established as the pressure approaches its critical value for the designated binary system.

**Key words:** binary system, phase behavior, supercritical fluid state, extraction, process efficiency.

---

#### ACKNOWLEDGMENTS

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project No. 22-19-00117-P).

#### REFERENCES

1. Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zaripov Z.I. // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. Vol. 55. No. 3. P. 348.
  2. Gumerov F.M. Sverhkriticheskie flyuidnyye tekhnologii. Sankt-Peterburg: Lan', 2022. 656 p.
  3. Williams D.F. // J. Chem. Eng. Sci. 1981. Vol. 36. No 11. P. 1769.
  4. Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Mazanov S.V., Nakipov R.R., Khabriev I. Sh., Akhmetzyanov T. R., Khairutdinov V.F., Aetov A.U., Usmanov R.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. Vol. 17. P. 1458. DOI: 10.1134/S1990793123070059.
  5. Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O. 2018 NIST Standard Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties. REFPROP, version 10.0. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
  6. Zaripov Z.I., Nakipov R.R., Mazanov S.V., Gumerov F.M. // E3S Web of Conference 627 «GEOTECH-2025», 2025. 05025.
  7. Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Nakipov R.R., Mazanov S.V., Sagdeev A.A. // Zhurnal tekhnicheskoy fiziki, 2025. Vol. 95. No 10. P. 1995 (*in Russ.*)
  8. Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I. Sub- i sverhkriticheskie flyuidy v protsessakh pererabotki polimerov. Kazan': FEN, 2000. 328 p. (*in Russ.*)
  9. Namiot A.Yu. Fazovye ravnovesiya v dobyche nefi. Moscow: Nedra, 1976. 183 p. (*in Russ.*)
  10. Day C.-Y., Chang C.J., Chen C.-Y. // J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol. 41. P. 839.
  11. Chang C.J., Day C.-Y., Ko C.-M., Chiu K.-L. // Fluid Phase Equilibria. 1997. Vol. 131. P. 243.
  12. Bamberger A., Maurer G. // J. Chem. Thermodyn. 2000. Vol. 32. P. 685.
  13. Chen J., Wu W., Han B., Gao L., Mu T., Liu Z., Jiang T., Du J. // J. Chem. Eng. Data. 2003. Vol. 48. P. 1544.
  14. Lazzaroni M.J., Bush D., Brown J.S., Eckert C.A. // J. Chem. Eng. Data. 2005. Vol. 50. P. 60.
  15. Fabian B., Horvai G., Idrissi A., Jedlovszky P. // J. CO<sub>2</sub> Utilization. 2019. Vol. 34. P. 465.
  16. Polishuk I., Cea-Klapp E., Garrido J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59. P. 21567.
  17. Gomez-Nieto M., Thodos G. // Chem. Eng. Sci. 1978. Vol. 33. P. 1589.
  18. Hajjar R.F., Cherry R.H., Kay W.B. // Fluid Phase Equilib. 1986. Vol. 25. P. 137.
-