

УДК 542.61

© 1991 г.

**СУПЕРКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ
НОВЫХ БЕССТОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ***Пичугин А. А., Тарасов В. В.*

Даны основные представления о новом методе разделения — суперкритической экстракции, рассмотрены ее достоинства и недостатки. Обсуждены свойства суперкритических газов, такие, как растворяющая способность и селективность. Продемонстрированы возможности суперкритической экстракции в решении прикладных задач защиты окружающей среды: очистка сточных вод, регенерация сорбентов, обезвреживание токсикантов.

Библиография — 32 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2412
II. Свойства суперкритических газов как экстрагентов	2413
III. Организация процесса суперкритической экстракции	2417
IV. Применение суперкритической экстракции	2418

I. ВВЕДЕНИЕ

Задачи, встающие перед современной химической технологией в связи с проблемами охраны окружающей среды, могут быть решены лишь на основе экологической оптимизации существующих и создания новых неэнергоемких и малоотходных химических процессов. Одно из перспективных направлений создания таких процессов, привлекающее в последнее десятилетие возрастающее внимание исследователей и технологов, основано на использовании суперкритических газов в качестве экстрагентов и растворителей для целей извлечения, разделения и очистки веществ, а также в качестве среды для проведения различных химических реакций [1]. Несмотря на то что первые работы по применению суперкритических газов как растворителей были опубликованы еще в прошлом веке [2], начало систематических фундаментальных и прикладных исследований в этой области относится к 1970-м годам, что связано с возросшей актуальностью проблем энергосбережения и защиты окружающей среды. Среди работ, выполненных к настоящему времени в этом направлении, подавляющее большинство посвящено суперкритической экстракции (СЭ) различных веществ как с точки зрения исследования физико-химических закономерностей СЭ, так и с точки зрения ее химико-аналитических и технологических приложений.

Суперкритическая экстракция — это метод извлечения компонентов твердых или жидких смесей в фазу суперкритического газа, который выполняет в данном случае роль экстрагента. Суперкритический газ (*super-critical fluid*) представляет собой вещество, находящееся в суперкритическом состоянии, т. е. при температуре и давлении выше его критической точки. Благодаря невысокой критической температуре наибольшее применение в исследовательской и технологической практике в качестве экстрагентов находят диоксид углерода, этан, этилен, пропан, гексафторид серы

и др., среди которых наибольшей популярностью пользуется суперкритический CO_2 по причине его высокой растворяющей способности в отношении многих органических веществ, доступности, дешевизне, негорючести и нетоксичности. Существенным преимуществом суперкритических газов (СГ) по сравнению с обычными жидкими растворителями (экстрагентами) является то, что растворяющая способность СГ проявляет сильную зависимость от температуры и давления, что позволяет весьма простым способом (т. е. путем изменения температуры (T) или давления (p)) регулировать селективность СЭ, а также осуществлять полную регенерацию экстрагента, не прибегая к реагентным методам или к дистилляции. Другой привлекательной стороной применения СГ является то, что для СГ характерны высокие значения коэффициентов молекулярной диффузии (на 1–2 порядка выше, чем в обычных жидкостях) и низкая вязкость (по порядку величины приближающаяся к обычным газам).

Несмотря на то что СЭ является новым и пока относительно дорогим процессом, результаты целого ряда исследовательских работ уже нашли промышленную реализацию и коммерциализованы. Например, в США некоторые новые технологические процессы, основанные на СЭ, включают в себя регенерацию адсорбентов и катализаторов, извлечение некоторых токсичных органических веществ из водных растворов и почвы, деасфальтирование тяжелых нефтяных фракций, обессеривание угля, извлечение кофеина из зерен кофе, извлечение некоторых биологически активных веществ из растительного сырья и др. Сфера промышленного применения СЭ постепенно расширяется. Расгущее применение находит СЭ в аналитической химии как селективный метод разделения и концентрирования компонентов сложных смесей органических веществ.

Учитывая, что в одной статье невозможно в полной мере охватить современное состояние исследований в области СЭ, которые в последнее время приняли междисциплинарный характер, а также то, что в отечественной научной литературе пока не опубликовано обзоров на эту тему, цель данной работы — дать основные представления о СЭ и ее прикладном значении и, кроме того, отразить некоторые последние тенденции в развитии этого перспективного направления.

II. СВОЙСТВА СУПЕРКРИТИЧЕСКИХ ГАЗОВ КАК ЭКСТРАГЕНТОВ

Суперкритические газы занимают как бы промежуточное положение между обычными газами и обычными жидкостями, сочетая в себе свойства и тех, и других и обладая в то же время своими собственными свойствами. Суперкритическое состояние — это такое качественное состояние вещества, в котором газообразное и жидкое состояния становятся неотличимыми друг от друга [3]. На фазовой диаграмме (рис. 1) показано, что, двигаясь по траектории (рис. 1, показано стрелкой), проходящей через суперкритическую область, возможно осуществить перевод жидкого состояния в газообразное и наоборот без фазовых переходов первого рода (в данном случае это испарение и конденсация).

Одним из важнейших качеств суперкритического газа как экстрагента является его растворяющая способность. Она определяется молекулярной структурой и плотностью СГ и может быть количественно охарактеризована параметром растворимости δ (квадратный корень из величины плотности энергии когезии). Эта величина может быть строго рассчитана из термодинамических свойств на основе теории Гильдебрандта [3]. Растворяющая способность СГ увеличивается с ростом температуры при постоянной плотности и с ростом плотности (давления) при постоянной температуре. Зависимость параметра растворимости от давления для газообразного, жидкого и суперкритического CO_2 представлена на рис. 2. Как видно,

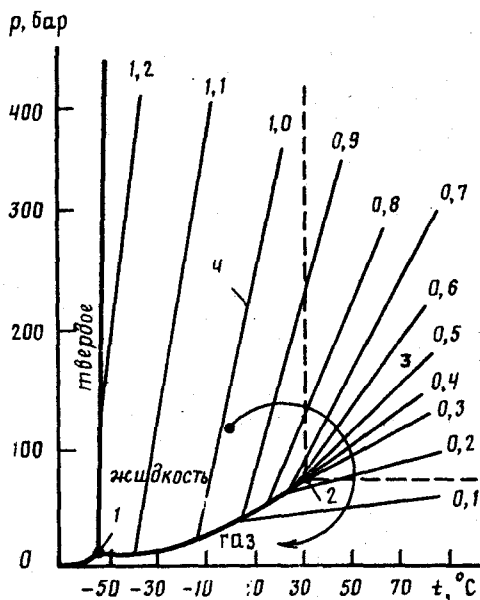


Рис. 1

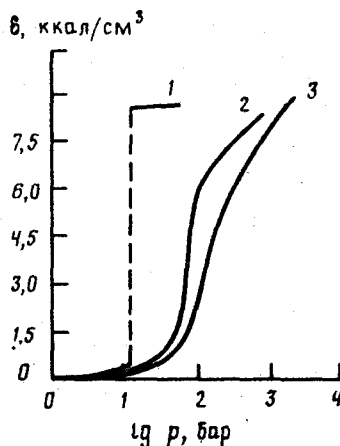


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма температура – давление для CO_2 с указанием линий постоянной плотности: 1 – тройная точка; 2 – критическая точка (критическая температура – $31,06^\circ\text{C}$; критическое давление – $73,8$ бар); 3 – суперкритическая область; 4 – линии плотности (г/см^3)

Рис. 2. Зависимость параметра растворимости (δ , $(\text{ккал/см}^3)^{0,5}$) от давления для CO_2 при различных температурах: 1 – -30 , 2 – $+32$, 3 – $+70^\circ\text{C}$ [1]

для газообразного CO_2 δ близка к нулю и при температуре ниже критической (в данном случае $t = -30^\circ\text{C}$) все изменение δ с ростом давления заключается в скачкообразном возрастании δ по достижении некоторого p , что обусловлено конденсацией CO_2 . Для жидкого CO_2 величина δ уже незначительно отличается от таковой для органических растворителей, например таких, как толуол, гексан и др. [3, 4]. При температуре, превышающей критическую (проиллюстрированы случаи 32 и 70°C), рост p не вызывает фазового перехода 1-го рода и возможно плавное регулирование растворяющей способности (δ) в широких пределах путем относительно небольших изменений температуры или давления. Наиболее сильные изменения δ (так же как и плотности, см. рис. 1) наблюдаются в окрестности критической точки, так как в критической точке сжимаемость становится практически неограниченной. Возможность регулирования растворяющей способности СГ, а следовательно, и растворимости извлекаемых компонентов путем варьирования давления или температуры, является уникальным характерным качеством суперкритических газов с точки зрения их использования как экстрагентов [5].

Растворимость извлекаемых компонентов в СГ определяется закономерностями их распределения между контактирующими фазами в состоянии равновесия. Современная термодинамика позволяет достаточно надежно и во многих случаях с высокой степенью точности описывать фазовые равновесия в различных системах с участием СГ. Подробное описание этих вопросов можно найти в [5–10], здесь мы остановимся лишь на принципиальных моментах, важных для понимания того, какими факторами определяется растворимость веществ в СГ и селективность суперкритической экстракции.

Рассмотрим относительно простой случай равновесного распределения компонента i между твердой (τ) и суперкритической (c) фазами. Состоянию равновесия соответствует равенство летучестей i -го компонента в фазах:

$$f_i^\tau = f_i^c. \quad (1)$$

Летучести компонентов могут быть определены с использованием коэффициентов летучести ϕ_i :

$$f_i = y_i \phi_i p. \quad (2)$$

В уравнении (2) p обозначает давление; y_i — мольную долю компонента i в суперкритической фазе или в паре. Для наиболее простого случая, когда твердая фаза представляет собой чистый компонент i , можно записать [8]:

$$y_i^c \phi_i^c p = \phi_i^\tau p_i^\tau \exp \int_0^p (V_i^\tau / RT) dp, \quad (3)$$

где p_i^τ — давление насыщенного пара компонента i при температуре T ; ϕ_i^τ — коэффициент летучести компонента i , соответствующий давлению p_i^τ ; V_i^τ — мольный объем компонента i ; ϕ_i^c — коэффициент летучести в суперкритической фазе. Если мольный объем V_i^τ не зависит от p , то уравнение (3) приобретает вид:

$$y_i^c \phi_i^c p = \phi_i^\tau p_i^\tau \exp \left(\frac{V_i^\tau (p - p_i^\tau)}{RT} \right). \quad (4)$$

Отсюда можно найти растворимость компонента i в суперкритической фазе:

$$y_i^c = \frac{p_i^\tau}{p} \left[\frac{\phi_i^\tau}{\phi_i^c} \exp \left(\frac{V_i^\tau (p - p_i^\tau)}{RT} \right) \right]. \quad (5)$$

Смножитель в квадратных скобках в уравнении (5) есть фактор усиления (E), который показывает, во сколько раз действительная растворимость компонента i в суперкритической фазе (y_i^c) больше, чем в идеальном газе (p_i^τ/p):

$$E = \frac{\phi_i^\tau \exp \left(\frac{V_i^\tau (p - p_i^\tau)}{RT} \right)}{\phi_i^c}. \quad (6)$$

Числитель в уравнении (6) характеризует влияние давления на летучесть компонента i , а знаменатель (ϕ_i^c) отражает влияние межмолекулярных взаимодействий в суперкритической фазе и плотности. Величина ϕ_i^c может быть найдена из уравнений состояния, таких, как Соаве-Редлиха-Вонга или Пена-Робинсона [3]. Из уравнения (6) следует, что компонент с большим мольным объемом V_i^τ характеризуется и большим фактором E при тех же p и T и идентичных межмолекулярных взаимодействиях в суперкритической фазе. Обычно по порядку величины фактор E лежит в диапазоне 10^4 — 10^7 для различных типов веществ. На рис. 3 представлены зависимости E от плотности суперкритического CO_2 для ряда полярных органических соединений с различными функциональными группами [11]. Видно, что фактор E изменяется в ряду этих соединений примерно в пределах полутора порядков. Вместе с тем, как показано в [11], диапазон изменения растворимости в ряду этих соединений гораздо больше и составляет несколько порядков величины, поскольку растворимость определяется не только фактором усиления, характеризующим взаимодействия растворитель — растворенное вещество, но и величиной давления насы-

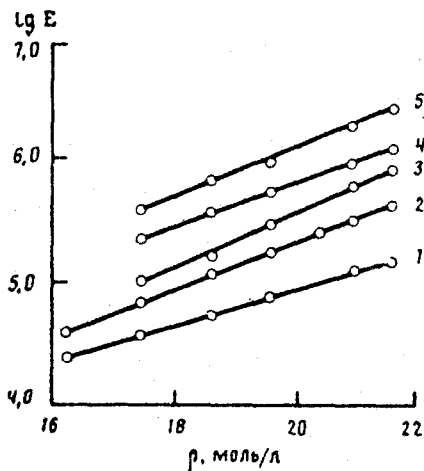


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость фактора усиления E от плотности (ρ) суперкритического CO_2 ($t=35^\circ\text{C}$) для различных веществ: 1 – гексаметилбензол; 2 – нафтол; 3 – фталевый ангидрид; 4 – антрацен; 5 – акридин [11]

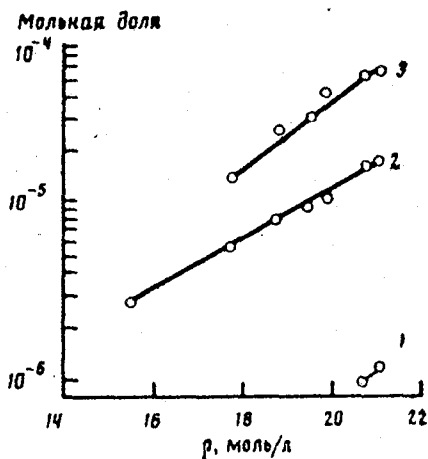


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость растворимости различных стероидов в суперкритическом CO_2 ($t=35^\circ\text{C}$) от его плотности; 1 – эргостерин, 2 – стигмастерин, 3 – холестерин [12]

щенного пара (см. уравнение (5)). Влияние давления насыщенного пара на растворимость и, следовательно, селективность иллюстрирует рис. 4, где представлена зависимость растворимости близких по свойствам тетрациклических стероидов в суперкритическом CO_2 от его плотности. Растворимость в отношении холестерина на два порядка выше, чем в отношении эргостерина. Объяснить этот факт можно тем, что эти два соединения, обладая близкими значениями E , весьма сильно (примерно на два порядка) различаются по величинам давления насыщенного пара в пользу холестерина, хотя значения эти очень малы ($<10^{-10}$ бар) [12]. Таким образом, селективность извлечения при суперкритической экстракции пропорциональна отношению давлений насыщенных паров, хотя они и могут представлять собой пренебрежимо малые величины. С ростом p_i^* возрастающий вклад в селективность будут вносить взаимодействия растворитель – растворенное вещество, т. е. фактор E .

Весьма эффективным способом повышения растворимости извлекаемых компонентов в суперкритической фазе и селективности извлечения является изначальное введение в суперкритический газ, например в CO_2 , добавок углеводородов и полярных органических растворителей [5, 13]. Этот прием широко используется в исследовательской и технологической практике, поскольку существенно раздвигает границы применимости суперкритической экстракции [14]. В качестве таких добавок (модификаторов) к CO_2 наиболее часто используют пропан, гексан, спирты (метанол, этанол, октанол), ацетон, трибутилфосфат и др. [14]. Подобные модификаторы не только позволяют повысить растворимость и селективность, но и в подавляющем большинстве случаев усиливают зависимость растворяющей способности экстрагента от давления и температуры, дают возможность снизить рабочие p и T , а также уменьшить затраты экстрагента. Механизм действия модификаторов различен и зависит от их природы. Так, например, пропан, обладая высокой растворяющей способностью по отношению к нефтепродуктам, резко увеличивает их растворимость в смеси CO_2 с пропаном по сравнению с CO_2 [14]. Полярные органические ве-

**Влияние модификаторов на растворимость извлекаемых компонентов
в сверхкритическом CO₂ при температуре 35° С [13]**

Извлекаемый компонент	Модификатор	F *
Акридин	Метанол (3,5%)	2,3
2-Аминобензойная кислота	Метанол (3,5%)	7,2
Холестерин	Метанол (3,5%)	100
Гидрохинон	Три- <i>n</i> -бутилфосфат (2%)	300
»	Этанол (5%) + ПАВ ** (0,5%)	>200
Триптофан	Этанол (5%) + ПАВ (0,5%)	>100

* F — параметр показывает, во сколько раз увеличивается растворимость в присутствии модификатора.

** В качестве ПАВ использовался ди-2-этилгексилсульфосукцинат натрия.

щества в отличие от сверхкритического CO₂, являющегося липофильным растворителем с весьма низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon=0,5$ при $t=50^\circ\text{C}$ и $p=250$ бар), способны образовывать донорно-акцепторные комплексы с извлекаемыми компонентами, что влияет на растворимость и селективность гораздо сильнее, чем это можно было бы ожидать, исходя только из летучестей [13]. Некоторые примеры возрастания растворимости в присутствии полярных модификаторов приведены в таблице. Обращают на себя внимание две последние строки таблицы, которые показывают, что в качестве модификаторов могут быть использованы даже ионные ПАВ, в данном случае ди-2-этилгексилсульфосукцинат натрия. Сверхкритический CO₂, даже будучи модифицирован этанолом, не способен растворять значительные количества гидрофильных веществ. Однако, как видно из таблицы, в присутствии ПАВ CO₂ способен солиubilизировать гидрофильные молекулы за счет образования обратных мицелл или микроэмульсии [1].

Во многих случаях роль модификаторов могут играть компоненты, входящие в состав сложной смеси, обрабатываемой сверхкритическим газом. При этом одни компоненты, растворяясь в сверхкритической фазе, увеличивают растворимость других, как это происходит, например, при обработке смеси нафталин — бензойная кислота сверхкритическим CO₂ [15]. В данном случае наблюдается синергетный эффект (рис. 5), т. е. растворимость в тройной системе (два растворенных вещества, один растворитель) превышала растворимость в бинарной системе (одно растворенное вещество, один растворитель).

III. ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СУПЕРКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Принципиальная схема осуществления процесса сверхкритической экстракции представлена на рис. 6 [16]. Экстрагент (сверхкритический газ) проходит непрерывным потоком через экстрактор (смеситель или колонный аппарат), где контактирует с обрабатываемой твердой или жидкой смесью, извлекая растворимые компоненты. Выходящий из экстрактора экстрагент, содержащий растворенные целевые компоненты, далее поступает на обработку, главная задача которой выделить целевой продукт из экстракта и тем самым регенерировать экстрагент. Это осуществляется путем контролируемого снижения температуры или давления. Затем параметры (p и T) регенерированного экстрагента доводят до требуемых величин и вновь направляют его в экстрактор, организуя таким образом циркуляцию экстрагента. На рис. 7 представлена схема разделения компонентов А и В для случая полной смешиваемости компонента А с суперкри-

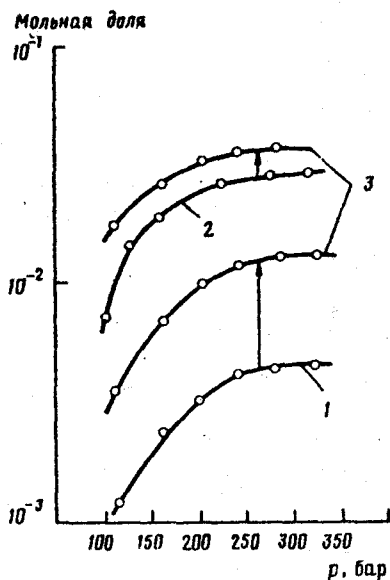


Рис. 5

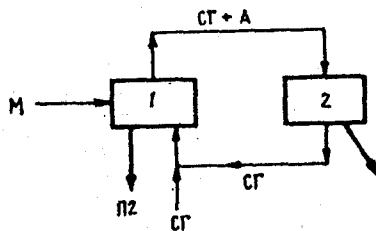


Рис. 6

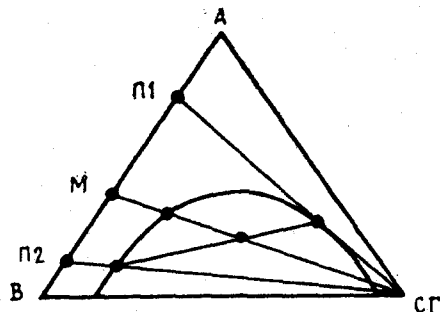


Рис. 7

Рис. 5. Взаимное влияние нафталина и бензойной кислоты при их экстракции суперкритическим CO_2 ($t=35^\circ\text{C}$); зависимость растворимости в суперкритическом CO_2 от давления в системах: бензойная кислота - CO_2 (1), нафталин - CO_2 (2), нафталин+бензойная кислота - CO_2 (3) [15]

Рис. 6. Принципиальная схема проведения процесса суперкритической экстракции; 1 - извлечение; 2 - регенерация экстрагента и выделение продукта; М - смесь компонентов А и В, подлежащих разделению; П1 - продукт, обогащенный компонентом А; П2 - продукт, обогащенный компонентом В

Рис. 7. Схема разделения бинарной смеси М компонентов А и В путем суперкритической экстракции в соответствии со схемой на рис. 6

титическим газом. Очевидно, что полное разделение А и В может быть достигнуто только в случае, когда экстрагент и В смешиваются ограниченно. Ряд основных достоинств и недостатков суперкритической экстракции как технологического процесса приведены ниже [14, 17, 18].

Преимущества: по растворяющей способности СГ сравнимы с жидкими органическими растворителями; растворяющую способность СГ и растворимость извлекаемых компонентов можно варьировать путем изменения p или T ; возможность полной регенерации экстрагента путем изменения p или T ; высокие коэффициенты диффузии и низкая вязкость СГ; невысокие рабочие температуры; невысокие затраты энергии на проведение процесса.

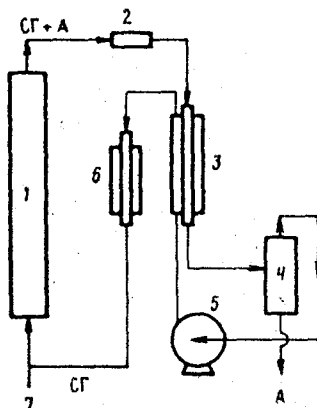
Недостатки: повышенные рабочие давления; высокая стоимость оборудования; необычные для многих отраслей условия проведения процесса; сложный характер фазового равновесия в системах с СГ.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Как показывает анализ литературы, среди разнообразных аспектов технологического применения суперкритической экстракции объектом, пожалуй, наибольшего интереса в настоящее время являются природоохранные аспекты, поскольку именно в этом плане преимущества суперкритической экстракции делают ее весьма привлекательной для решения широкого круга прикладных задач.

Процессы, основанные на применении суперкритических газов, можно условно разделить на три категории: одностадийное разделение, двухстадийное разделение и разделение с одновременным химическим превращением извлекаемых компонентов. При одностадийном разделении исходный обрабатываемый материал приводится в прямой контакт с суперкритическим газом с целью, например, очистки от токсикантов или с целью извлечения ценных компонентов. При двухстадийном разделении исходный обрабатываемый материал, например вода, загрязненная органическими токсикантами, приводится в контакт не с суперкритическим газом, а с извлекающей фазой иного типа, чаще всего с сорбентом. Далее сорбент под-

Рис. 8. Принципиальная схема процесса регенерации сорбента с помощью суперкритической экстракции; 1 — аппарат, в котором происходит извлечение адсорбата из сорбента суперкритическим газом; 2 — редуктор; 3 — теплообменник; 4 — сепаратор; 5 — компрессор; 6 — теплообменник. А — адсорбат



вергается регенерации путем обработки его суперкритическим газом. В процессах третьей категории исходная обрабатываемая смесь приводится в прямой контакт с суперкритическим газом, который выступает не только как растворитель (экстрагент), но и одновременно служит средой для протекания химических реакций, например, таких, как окисление органических токсикантов.

Одностадийное разделение наиболее пригодно в тех случаях, когда концентрация извлекаемых компонентов в смеси относительно высока. Для таких случаев разработаны, например, процессы извлечения фенола, спиртов, альдегидов, кетонов из сбросных водных растворов суперкритическими CO_2 и углеводородами [19—23, 27]. Весьма эффективным использованием суперкритического CO_2 оказалось, например, извлечение пиретрина из растительного сырья. Пиретрин высоко токсичен для насекомых и почти безвреден для теплокровных. Это вещество не является устойчивым и не накапливается в окружающей среде в отличие от пестицидов. Применение суперкритической экстракции для этих целей позволило почти в 2 раза сократить капитальные и эксплуатационные затраты по сравнению с обычной многоступенчатой жидкостной экстракцией [24, 25]. Другим примером одностадийного процесса является извлечение высокотоксичных органических веществ, таких, как хлорсодержащие пестициды и полихлорированные бифенилы из почвы и твердых отходов суперкритическим CO_2 [24, 26]. Эффективность одностадийного разделения существенно повышается при введении в суперкритический газ модификаторов, повышающих растворяющую способность.

Двухстадийное разделение весьма эффективно при малых концентрациях загрязнителей. В данном случае суперкритическая экстракция предлагает отличные возможности для регенерации таких широко используемых сорбентов, как активированные угли и синтетические полимерные сорбенты [28—30]. Обычные методы регенерации, такие, как об-

работка острым паром и термическая обработка, весьма энергоемки и дороги. По сравнению с этими методами использование суперкритической экстракции позволяет, например, более чем в 2 раза снизить затраты на регенерацию сорбента в процессах очистки сточных вод производства пестицидов от таких загрязнителей, как атразин, динитробутилфенол, ала-хлор и др. [29]. Весьма существенным преимуществом применения суперкритической экстракции является также то, что многократно удлиняется срок службы сорбента, поскольку он не теряет заметно своих свойств даже после многих циклов регенерации. На рис. 8 представлена принципиальная схема процесса регенерации сорбента суперкритическим CO_2 [28].

Большими потенциальными возможностями обладает использование суперкритических газов как среды для проведения химических превращений. В этом направлении все большее внимание исследователей и технологов привлекает суперкритическая вода. При переходе в суперкритическое состояние свойства воды кардинальным образом меняются и по своей растворяющей способности она становится подобной неполярным органическим растворителям. Суперкритическая вода практически не растворяет неорганические вещества ионной природы и полностью смешивается с углеводородами [31]. В суперкритической воде ($t > 374^\circ \text{C}$, $p > 218$ атм) органические токсиканты способны окисляться кислородом воздуха до простейших продуктов, таких, как CO_2 и др. [31]. Исследования свойств суперкритической воды позволили разработать эффективный процесс очистки сточных вод от токсичных органических компонентов, таких, как хлорсодержащие пестициды, полихлорированные бифенилы, трихлорэтан, перхлорэтилен, и др. [31, 32]. Единственным реагентом, используемым в данном процессе, является сжатый воздух. Для всех исследованных токсикантов степень их превращения в простейшие продукты в результате окисления составила более 99,99%, что существенно превышает степени превращения, реализующиеся в процессах сжигания токсичных отходов. Немаловажное значение имеет и то, что в отличие от сжигания при окислении, например, хлорированных ароматических углеводородов в суперкритической воде не происходит образования таких опасных токсикантов, как диоксины и дибензофураны. Техничко-экономические оценки показывают, что затраты на сжигание существенно превышают затраты на проведение процесса с использованием суперкритической воды, что связано с меньшим расходом топлива в последнем случае. Топливо необходимо лишь на начальных стадиях процесса для создания необходимой температуры, которая затем поддерживается за счет экзотермичности реакции окисления.

Другим важным примером использования суперкритических газов и в качестве растворителя, и в качестве реагента является десульфуризация углей суперкритическим этанолом. В суперкритический этанол извлекаются серосодержащие органические соединения и восстанавливаются там до таких продуктов, как этилсульфид, этилдисульфид, тиофен и др. Такая обработка позволяет понизить содержание серы в угле более чем в 2 раза [24].

ЛИТЕРАТУРА

1. Johnston K. P. // *Supercritical Fluid Science and Technology*. ACS Symp. Ser. 400. Washington, 1989. P. 1.
2. Hannay J. B., Hagarth J. // *Chem. News*. 1979. V. 40. P. 256.
3. Руд Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газ в и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
4. Francis A. W. // *J. Phys. Chem.* 1954. V. 58. P. 1099.

5. *McHugh M. A., Krukonis U. J.* Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice. Boston, 1986.
6. *Lira C. T.* // Supercritical Fluid Extraction and Chromatography. Techniques and Application. ACS Symp. Ser. 366. Washington, 1988. P. 1.
7. *Johnston K. P., Ziger D. H., Eckert E. C.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1982. V. 21. P. 191.
8. *Kurnik R. T., Holla S. J., Reid R. S.* // J. Chem. Eng. Data. 1981. V. 26. P. 47.
9. *Van Leer R. A., Paulaitis M. E.* // Ibid. 1980. V. 25. P. 257.
10. *Johnston K. P., Eckert E. C.* // Amer. Inst. Chem. Technol. J. 1981. V. 27. P. 773.
11. *Dobbs J. M., Johnston K. P.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. P. 1476.
12. *Wong J. M., Johnston K. P.* // Biotech. Progr. 1986. V. 2. P. 29.
13. *Johnston K. P., Kim S., Combes J.* // Supercritical Fluid Science and Technology. ACS Symp. Ser. Washington, 1989. P. 52.
14. *Brunner G.* // Ion Exchange and Solvent Extraction / Eds J. A. Marinsky, Y. Marcus. N. Y.: Marcel Dekker, 1988. V. 10. P. 105.
15. *Kurnik R. T., Reid R. C.* // Fluid Phase Equilib. 1982. V. 8. P. 93.
16. *Bohm F., Heinisch R., Peter S., Weider E.* // Supercritical Fluid Science and Technology. ACS Symp. Ser. Washington, 1989. P. 499.
17. Supercritical Fluid: Chemical Engineering Principles and Application. ACS Symp. Ser. 329 / Eds T. G. Squires, M. E. Paulaitis. Washington, 1987.
18. *Krukonis U. J.* // Supercritical Fluid Extraction and Chromatography. Techniques and Application ACS Symp. Ser. 366. Washington, 1988. P. 26.
19. *Roop R. K., Hess R. K., Akqerman A.* // Supercritical Fluid Science and Technology. ACS Symp. Ser. 400. Washington, 1989. P. 468.
20. *Kuk M. S., Montagna J. C.* // Chem. Eng. at Super Fluid Conditions / Ed. M. E. Paulaitis. Ann. Arbor, Mich.: Ann. Arbor Science, 1983. P. 101.
21. *Suzuki T., Tsuge N., Nagahama* // Abstracts Int. Solv. Extr. Conf. 1980. (ISEC'90). Kyoto, Japan, 1990. P. 295.
22. *Knez Z., Pesel F., Krmelj I.* // Ibid. 1990. P. 296.
23. *Brunner G., Dorhn R.* // Preprints ISEC'86. Munchen, 1986. V. 3. P. 783.
24. *Eckert E. C., Van Alsten J. G., Stoicos T.* // Environ. Sci. Technol. 1986. V. 20. P. 319.
25. *Bunzenberger G., Marr R.* // Preprints ISEC'88. M., 1988. V. 3. P. 386.
26. *Knopf F. C., Brady B., Groves F. R.* // CRC Crit. Rev. Environ. Control. 1985. V. 15. P. 237.
27. *Knez Z., Ozin U., Sencar P.* // Preprints ISEC'88. Moscow, 1988. V. 1. P. 252.
28. *Fillippi R. P., Robey R. J.* Supercritical Fluid Regeneration of Adsorbents. EPA - 600/52-83-038. Washington: EPA, 1983.
29. *Prich R. D.* // Amer. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 1982. V. 78. P. 136.
30. *King J. W., Eissler R. L., Friedrich J. P.* // Supercritical Fluid Extraction and Chromatography. ACS Symp. Ser. 366 / Eds B. A. Charpentier, M. R. Sevenants. Washington, 1988. P. 63.
31. *Josephson J.* // Environ. Sci. Technol. 1982. V. 16. P. 548A.
32. *Barner H. E., Huang C. Y., Gohnson T.* Supercritical Water Oxidation - an Engineering Technology: PreprintsACHEMA'91. Frankfurt-Main, 1991.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева