

И. Ш. Хабриев, В. Ф. Хайрутдинов, Ф. Р. Габитов,
Ф. М. Гумеров

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ И ФАРМПРЕПАРАТОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ

Ключевые слова: сверхкритический флюид, антирастворитель, полистирол.

Разработана экспериментальная установка для диспергирования полимеров и фармпрепаратов методом сверхкритического антирастворителя в диапазоне давлений 7-45МПа и температуры до 473,15К. Проведено пробное диспергирование полистирола и дано сравнение с литературными данными.

Keywords: supercritical fluid, antisolvent, polystyrene.

The experimental setup for dispersion polymers and pharmaceuticals by supercritical antisolvent at pressures up to 45MPa and temperatures up to 473.15 K. Conducted a trial dispersion of polystyrene and a comparison with literature data.

Введение

Использование сверхкритических флюидов в качестве экологически чистых, эффективных растворителей является в настоящее время быстро развивающимся направлением в разработке принципиально новых технологий как в крупных промышленно развитых странах мира (США, Великобритания, Германии, Австрия, Франции, Японии), так и в развивающихся странах (Сингапуре, Южной Кореи и др.). Изучением флюидной тематики только в США занято 3 специализированных научных центра, не считая отдельных исследовательских групп при университетах и крупных фирмах. Следует подчеркнуть, что практически все национальные лаборатории США имеют подразделения, прекрасно оснащенные современным сверхкритическим оборудованием, активно используемым в различных исследованиях [1].

Широкое развитие технологий с применением сверхкритических растворителей связано с использованием их уникальных свойств [2]:

- сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность);
- растворяющая способность сверхкритических флюидов очень чувствительна к изменению давления или температуры;
- быстрый массоперенос, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии;
- сочетание пренебрежимо малого межфазного натяжения с низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, позволяющее сверхкритическим флюидам проникать в пористые среды более легко, по сравнению с жидкостями;
- простота разделения сверхкритических флюидов и растворённых в них веществ понижением давления.

Уникальные свойства сверхкритических флюидов стали широко использовать только в 1980-х гг., когда общий уровень развития индустрии стран

Запада позволил производить установки различных масштабов для проведения таких процессов.

В настоящее время в России отсутствует сертифицированное производство оборудования лабораторного, пилотного и промышленного масштаба по сверхкритической переработке сырья. Приобретение аналогичного зарубежного оборудования сдерживается высокими ценами и ограничениями на распространение высокотехнологических разработок (табл.1).

Таблица 1 - Производители сверхкритического оборудования

Наименование производителя	Назначение оборудования
Thar Technologies, Inc. (США)	Лабораторное и аналитическое оборудование для работы с СК растворителями
Natex (Австрия)	Промышленное оборудование
Separex (Франция)	Оборудование позволяет выполнять весь спектр исследовательских работ и промышленного производства
SITEC (Швейцария)	Пилотное оборудование для сверхкритической экстракции, микронизации, стерилизации.
Eden Labs, LLC. (США)	Лабораторное оборудование
Kobelco (Япония)	Промышленное оборудование
Chemateur (Швеция)	Промышленное оборудование
ИТТ (Индия)	Промышленное оборудование
Китай	Промышленное оборудование
Испания	Промышленное оборудование

Экспериментальная часть

В данной работе, для реализации процесса нанодиспергирования полимеров и фармпрепаратов с использованием метода сверхкритического антирастворителя, была разработана экспериментальная установка (рис. 1 и 2). Данная установка позволяет

проводит диспергирование полимеров и фармпрепаратов в среде сверхкритического CO_2 при давлениях до 45 МПа, в диапазоне температур до 473,15К, с максимальной скоростью прокачки диоксида углерода 50 г/мин, максимальная скорость прокачки раствора активного вещества 50 г/мин.

Экспериментальная установка состоит из систем создания, регулирования и измерения давления, систем измерения и регулирования температуры, системы подачи смеси «органический растворитель-полимер», сосуда образования частиц, ячейки улавливания частиц.

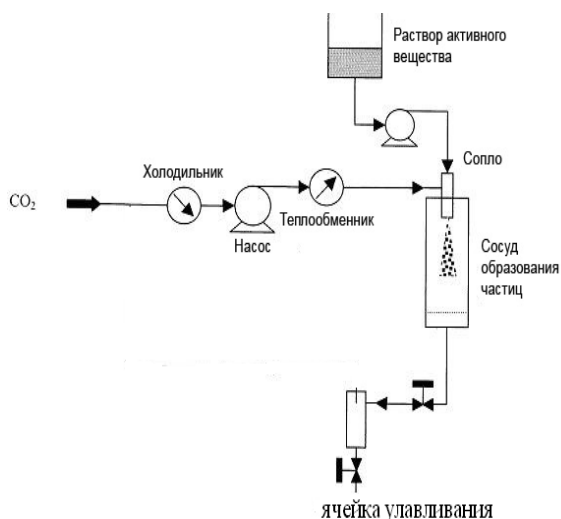


Рис. 1 - Схема экспериментальной установки, реализующий метод сверхкритического флюидного антирастворителя

Методика проведения экспериментов заключается в следующем. По первой линии через фильтр осушитель подается диоксид углерода (CO_2), который поступает в холодильник и охлаждается до 268,15К, что обеспечивает переход CO_2 в жидкую фазу. Далее CO_2 сжимается плунжерным насосом фирмы Thag, который способен создавать давление до 60МПа, и поддерживать расход до 50 г/мин.

Сжатый CO_2 подается в теплообменник, представляющий собой медный блок с намотанным электрическим нагревательным кабелем марки КМНСХН. Температура в теплообменнике регулируется автоматически с помощью измерителя-регулятора ТРМ 202 и способен поддерживать температуру до 473,15К.

Нагретый и сжатый до рабочих параметров CO_2 поступает в сосуд образования частиц. Для равномерного распределения температуры сосуд находится внутри медной «рубашки» с намотанным в него электрическим нагревательным кабелем и автоматически регулируется с помощью измерителя-регулятора ТРМ 202. Давление внутри сосуда измеряется образцовым манометром модели 1226 и датчиком давления «Корунд».

По другой линии плунжерным насосом через теплообменник подается раствор активного вещества (полимер растворенный в органическом рас-

творителе). Впрыскивание раствора активного вещества и подача сверхкритического CO_2 происходит одновременно через коаксиальное сопло [3]. При этом раствор полимера подается по внутреннему отверстию, а CO_2 по внешнему кольцевому отверстию.



Рис. 2 - Общий вид экспериментальной установки

Далее раствор активного вещества попадает в сверхкритическую среду. Сверхкритический CO_2 растворяет в себе органический растворитель, тем самым снижает растворяющую способность органического растворителя и приводит к выпадению в осадок полимера в форме наночастиц. Для сбора диспергированных частиц используется ячейка улавливания.

Для подтверждения достоверности установки было проведено диспергирование полистирола, для которого в литературе имеются данные[4,5]. В качестве антирастворителя использован диоксид углерода с чистотой 99%, а роль органического растворителя выполняет толуол. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 3.

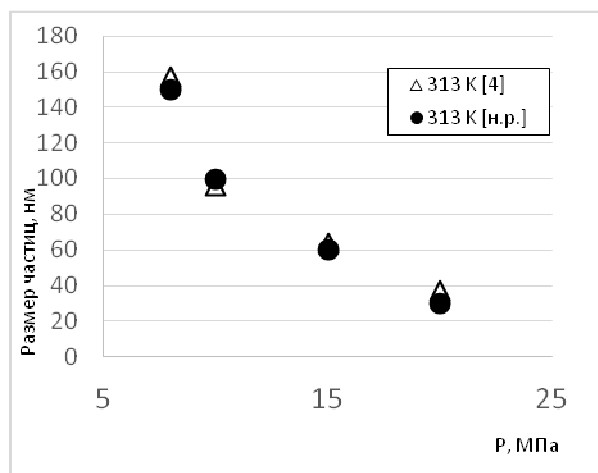


Рис. 3 - Зависимость среднего размера частиц от давления по результатам, представленных в [4], и, полученных в настоящей работе: при T=313К, диаметре сопла 70 мкм и 2% концентрации полистирола в толуоле

Как видно из результатов (рис. 3) расхождение лежит в пределах суммарной ошибки измерений размера частиц.

Выводы

1. Разработана установка для нанодиспергирования полимеров и фармпрепаратов по методу SAS при температурах до 473,15К и давлениях до 45 МПа.
2. Проведены тарировочные эксперименты по диспергированию полистирола. Погрешность измерения не превышают 3%.
3. Дальнейшее развитие этой работы предполагают нанодиспергирование фармпрепаратов.

Литература

1. Бекетова А.Б. Современное состояние развития сверхкритических флюидных технологий /А.Б. Бекетова, Ж.М. Касенова // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, 2012, №4, с. 249-255.

2. Гумеров, Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова - Казань : Изд-во ФЭН, 2000. - 328 с.
3. Гильмутдинов И.М. Нанодиспергирование полимерных материалов с помощью сверхкритических флюидных сред / И.М. Гильмутдинов, В.Ф. Хайрутдинов, И.В. Кузнецова, В.А. Гревцев, Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Ф.Р. Габитов, А.А. Мухамадиев // Вестник Казан. Технол. ун-та. – 2008. –№6.Ч1. – С.172-178.
4. Хайрутдинов В.Ф. Получение наночастиц полистирола с использованием метода сверхкритического флюидного антирастворителя / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, П.Р. Хуснутдинов // Вестник Казан. Технол. ун-та. – 2009. –№2. – С.130-136.
5. Kurniawansyah, F. The study of nozzle type application on polystyrene microsphere processing using anti-solvent technology / F. Kurniawansyah //11th European Meeting on Supercritical Fluids, Barcelona (Spain), 2008.-PM21.

© **И. Ш. Хабриев** – асп. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, termi0@yandex.ru; **В.Ф. Хайрутдинов** - к.т.н., доцент той же кафедры; **Ф. Р Габитов** - д-р техн. наук, проф. той же кафедры; **Ф. М. Гумеров** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ.