

На правах рукописи



АЛИЕВ АСЛАН МУРАДАЛИЕВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук.

Научный руководитель: **Абдулагатов Ильмутдин Магомедович**, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Боголицын Константин Григорьевич**, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»;

Саламатин Артур Андреевич, кандидат физико-математических наук, Институт механики и машиностроения – структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск

Защита состоится «30» июня 2026 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=584672>.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.01, кандидат химических наук, доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

С развитием науки и технологий было установлено, что различные компоненты растений обладают свойствами, которые позволяют значительно расширить область их практического применения. Это послужило основой для изучения экстракционных процессов, выделения отдельных компонентов и анализа их свойств. Однако традиционные методы извлечения веществ (мацерация, экстракция по Сокслету, гидродистилляция и др.) не всегда удовлетворяют высоким требованиям современной промышленности из-за низкого выхода конечного продукта, сложности фракционирования экстрактов, продолжительности процесса, сложности очистки от остаточных вредных растворителей и т.д. В этой связи активно рассматривается аномально высокая растворяющая способность газов в сверхкритическом (СК) состоянии для веществ растительного происхождения (ВРП). Хотя в данной области проведено множество исследований, технологии сверхкритических флюидов (СКФ) пока не нашли широкого применения в промышленности, в том числе в процессах экстракции ценных растительных веществ из-за того, что многие фундаментальные проблемы СКФ экстракции остаются не решенными. Это в значительной степени связано со сложностью предсказания поведения систем в сверхкритическом состоянии, включая существование «жидко-подобной» и «газо-подобной» областей СКФ, где свойства сверхкритического флюида существенно изменяются вследствие наличия крупномасштабных флуктуаций плотности (вблизи линии Видома). Эти обстоятельства требуют глубоких и комплексных исследований процессов СКФ экстракции для разработки стандартизируемых технологий. В этой связи глубокое изучение фундаментальных основ сверхкритической экстракции (физико-химических процессов, происходящих в сверхкритических флюидах, влияние параметров экстракции на качество и выход экстракта, влияние соразтворителей на состав извлекаемых веществ, селективность процесса), представляют собой весьма актуальные и востребованные направления.

Степень разработанности темы исследования

В научной литературе представлено значительное количество исследований, посвящённых изучению фазового поведения веществ вблизи критической точки. Исследования в этом направлении ведутся в ряде научно-исследовательских и образовательных учреждений России (КНИТУ, Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, ИХР РАН, ОИВТ РАН, Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, МГУ, КФУ, ДФИЦ РАН и др.). Большой вклад в развитие данного направления внесли Х.И. Амирханов, И.М. Абдулагатов, М.Г. Киселев, С.Б. Киселев, М.А. Анисимов, В.Ф. Хайрутдинов, К.Г. Боголицын, Ф.М. Гумеров, М.Е. Fisher, Q. Aili, G. Andrich, T.M. Ayele, R.P.F.F. da Silva и др. Анализ имеющихся экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о наличии существенных расхождений в результатах, полученных различными

исследователями. В этой связи особую актуальность приобретает задача изучения влияния отдельных веществ растительного происхождения (ВРП) на термодинамические и структурные характеристики сверхкритических сред. При этом разработка универсальных подходов к описанию поведения подобных систем по-прежнему остаётся одной из наименее изученных и наиболее сложных проблем современной физической химии сверхкритических флюидных процессов.

Цели и задачи исследования

Целью диссертационной работы является установление закономерностей фазового поведения, термодинамических и структурных характеристик систем «сверхкритический диоксид углерода + вещества растительного происхождения» в зависимости от параметров состояния и природы растворённого компонента, а также выявление факторов, определяющих селективность и молекулярно-массовый состав продуктов сверхкритической флюидной экстракции.

Задачи, решаемые для достижения поставленной цели:

1. Определение фазового равновесия (P – T – x – y), критических линий (в P_c – x , T_c – x и P_c – T_c проекциях) и зависимости теплоемкости от температуры, давления и концентрации (C_pPTx) для систем СК- CO_2 + ВРП.

2. Определение параметра Кричевского, $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TcVc}^{\infty}$, для систем СК- CO_2 + ВРП и установление его зависимости от химической природы растворенного компонента.

3. Установление закономерностей изменения парциального мольного объема \bar{V}_2^{∞} CO_2 +ВРП в СК областях в зависимости от температуры, давления и химической природы вещества.

4. Определение структурных характеристик растворов (прямого C_{12} и полного H_{12} корреляционных интегралов и числа избыточных молекул N_{exc}^{∞}) и установление их зависимости от температуры, давления и химической природы растворенного вещества в системах СК- CO_2 + ВРП.

5. Установление зависимости молекулярно-массовых характеристик экстракта от давления СК- CO_2 и выявление термодинамических факторов, определяющих селективность процесса.

6. Выявление закономерностей фазового перераспределения компонентов на основе визуальных наблюдений в оптической ячейке высокого давления.

Научная новизна

1. Установлены закономерности фазового поведения многокомпонентных систем CO_2 + ВРП, включая P – T – x – y зависимости и характер изменения критических линий (P_c – x , T_c – x , P_c – T_c).

2. Определена зависимость поведения изобарной теплоёмкости $C_p(P, T, x)$ и положение линии максимумов C_p (линии Видома) в СК области, что

позволяет выделить область «сверхкритического фазового перехода» от «жидко-подобного» к «газо-подобному» состоянию.

3. Обоснован критерий выбора сверхкритического экстрагирующего агента, основанный на анализе параметра Кричевского $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TcVc}^{\infty}$, отражающего характер межмолекулярных взаимодействий между СК растворителем и ВРП.

4. Установлены закономерности изменения парциального мольного объема \bar{V}_2^{∞} в СК области и показана его связь с природой растворенного вещества.

5. Выявлен характер изменения микроструктурных характеристик растворов (прямой и полный корреляционные интегралы, размеры кластеров N_{exc}^{∞}) в зависимости от температуры, давления и природы растворённого вещества, что позволяет связывать макроскопические свойства с особенностями межмолекулярных взаимодействий между молекулами СК растворителя и ВРП.

6. Показана зависимость состава и молекулярно-массовых характеристик экстрактов от термодинамических параметров СК-СО₂, что позволяет прогнозировать эффективность и селективность экстракции ВРП.

7. Выявлено влияние соразтворителей на растворяющую способность СК СО₂ и селективность экстракции, а также проведена сравнительная оценка эффективности СКФ-экстракции и экстракции в аппарате Сокслета.

8. Выявлены особенности фазового поведения многокомпонентных систем СК-СО₂ + ВРП на основе визуальных наблюдений в оптической ячейке высокого давления в суб- и СК областях.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установлены закономерности фазового поведения и термодинамических свойств сверхкритических систем на основе диоксида углерода с ВРП, включая особенности критических линий, параметра Кричевского и изобарной теплоёмкости, что позволяет раскрыть взаимосвязь между межмолекулярными взаимодействиями, структурными характеристиками и макроскопическими свойствами растворов.

Разработаны подходы к количественной оценке структурных и термодинамических параметров сверхкритических растворов, обеспечивающие описание их поведения вблизи критических состояний. Полученные экспериментальные данные и установленные закономерности могут быть использованы при моделировании, оптимизации и повышении эффективности процессов сверхкритической флюидной экстракции ВРП, а также при разработке экологически безопасных технологий переработки растительного сырья.

Методология и методы исследований. Методологической основой работы являются положения термодинамики растворов, теории критических явлений и статистической теории жидкостей, применительно к сверхкритическим флюидным системам. В работе использованы

экспериментальные и теоретические методы исследования систем СК-СО₂ + ВРП, включая хромато-масс-спектрометрию, а также расчёт фазовых равновесий, термодинамических и структурных характеристик.

Положения, выносимые на защиту:

1. Фазовые равновесия (P - T - x - y), критические линии (P_c - x , T_c - x , P_c - T_c) и изобарная теплоёмкость $C_p(P, T, x)$ бинарных систем СО₂ + ВРП;
2. Зависимость параметра Кричевского $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TcVc}^{\infty}$ от природы растворённого компонента и его связь с растворяющей способностью СК СО₂.
3. Зависимости парциального мольного объёма \bar{V}_2^{∞} систем СК-СО₂+ ВРП от температуры, давления и природы вещества;
4. Структурные характеристики систем СО₂ + ВРП: корреляционные интегралы S_{12} , H_{12} и размеры кластеров N_{exc}^{∞} в зависимости от термодинамических параметров состояния;
5. Зависимости состава и молекулярно-массовых характеристик экстрактов растительного сырья от термодинамических параметров процесса СКФ экстракции на основе СО₂;
6. Влияние соразработителей на эффективность и селективность СКФ экстракции компонентов растительного сырья.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечиваются использованием положений классической термодинамики, физической химии растворов и современной теории критических явлений, а также применением общепринятых экспериментальных и расчётных методов исследования сверхкритических систем. Надёжность результатов подтверждается воспроизводимостью измерений, оценкой погрешностей и их статистической обработкой, а также согласованностью полученных данных с литературными источниками

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: X Научно-практическая конференция (с международным участием) «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г., Ростов-на-Дону, 2019 г.); IX Научно-практическая конференция (с международным участием) «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Сочи, 2017 г.); Международная конференция "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах" (г. Махачкала, 2010 г.); Всероссийская школа-семинар молодых ученых, посвященный памяти Х.И. Амирханова (г. Махачкала, 2003 г.); Международная конференция "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах" (г. Махачкала, 2004 г.); XIV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (г. Казань, 2014 г.); Всероссийская школа-семинар молодых ученых "Физика фазовых переходов" (г. Махачкала, 2012 г.); XV международная конференция по химической термодинамике в России. RCST-2005 (г. Москва,

2005 г.); 6-й Международный симпозиум по сверхкритическим флюидам (Версаль, Франция, 2003).

Личный вклад автора состоит в разработке и создании экспериментальных установок, проведении экспериментальных исследований, определении химического состава экстрактов методом хромато-масс-спектрометрии, математическом моделировании поведения систем СК-СО₂ + ВРП вблизи критической точки растворителя, а также в обработке, анализе, интерпретации полученных результатов и их представлении в научных публикациях.

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 11 научных статьях (из них: две – Q1, две – Q2, одна – Q3, четыре – Q4, одна – индексируемая в базе Scopus, одна – ВАК), опубликованных в рецензируемых российских и международных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, а также в 12 материалах и тезисах конференций российского и международного уровня. Получено 2 патента Российской Федерации и опубликована 1 монография.

Структура и объем работы. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы (275 источников), иллюстрирована 20 таблицами и 60 рисунками.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, профессору Абдулагатову И.М., за повседневную помощь; академику РАН, д. ф.-м. н. Муртазаеву А.К. и д.б.н. Асадулаеву З.М. за помощь в организации научно-исследовательской работы; компании Schlumberger Logeco Inc. (Панама) за предоставленную возможность использовать программную платформу Symmetry; компании Solix BioSystems (США) за предоставленный образец *Nannochloropsis salina*.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение включает анализ актуальности темы, постановку целей и задач исследования, а также формулировку ключевых положений, отражающих научную новизну и прикладное значение результатов.

В первой главе представлен обзор литературных данных, посвящённых критическим аномалиям термодинамических и транспортных свойств СКФ и их роли в экстракционных процессах. Рассмотрены термодинамические основы процессов СКФ-экстракции растительного сырья, включая влияние соразтворителей, а также описано поведение термодинамических свойств веществ в околкритической области состояния.

Вторая глава посвящена методам исследования и описанию экспериментальной установки для СКФ экстракции. В ней изложены методика проведения экспериментов и конструктивные особенности установки, используемой для визуальных исследований фазового поведения систем.

Приведено описание традиционных методов извлечения жирорастворимых веществ в аппаратах Сокслета и Клевенджера, а также

хромато-масс-спектральных методов анализа состава экстрактов, выполненных на приборе Shimadzu GCMS QP2010 Plus (Япония).

Обоснован выбор программного пакета Symmetry для расчёта критических параметров бинарных систем.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований зависимости состава СК-СО₂-экстрактов от давления процесса экстракции, применения соразтворителей и условий произрастания растительного сырья.

Для оценки влияния давления на динамику СК-СО₂-экстракции извлечение проводилось последовательно из одной порции сырья можжевельника продолговатого при давлениях 10, 20 и 30 МПа и фиксированной температуре 40°C.

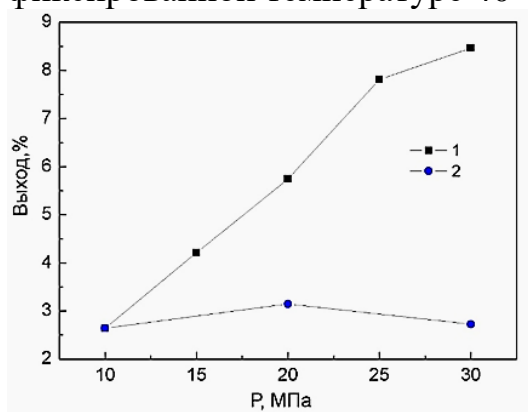


Рисунок 1 – Зависимость выхода экстрактивных веществ из шишкоягод можжевельника продолговатого от давления при температуре 40°C при СК-СО₂-экстракции: 1 – новая порция сырья; 2 – последовательная экстракция из одной порции

Проведённые исследования показали, что повышение давления при фиксированной температуре, увеличивает выход компонентов с более высокой молекулярной массой (рисунки 1, 2).

Приведены результаты исследования зависимости состава экстрактов надземной части *Satureja hortensis* L. от давления при СК-СО₂-экстракции (10 и 30 МПа) при последовательном извлечении из одной порции сырья, а также анализа эфирного масла, полученного методом Клевенджера. Было установлено, что с увеличением давления увеличивается выход высокомолекулярных веществ. Кроме того, содержание тимохинона в СК-СО₂-экстракте, полученном при 10 МПа, в 5,66 раза превышает его концентрацию в эфирном масле. Отсутствие в СК-СО₂-экстрактах и наличие в эфирном масле хамазулена, который образуется при гидролитическом разложении сесквитерпенового лактона при ≈100 °С показывает, что СКФ технология

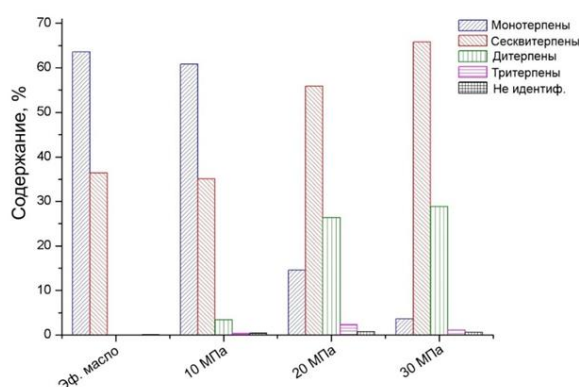


Рисунок 2 – Содержание основных классов веществ в эфирном масле и СК-СО₂ экстрактах, полученных при 10, 20, 30 МПа и температуре 40°C

позволяет извлекать биологически активные вещества без термической деструкции.

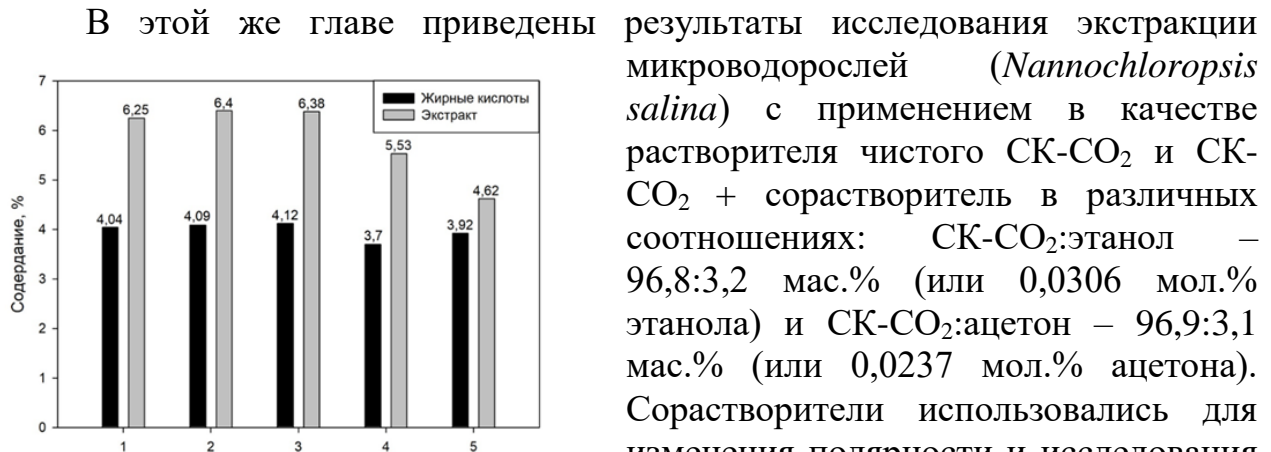


Рисунок 3 – Общий выход экстрактивных веществ и содержание в них жирных кислот: 1- СК СО₂ экстракция; 2 – СК СО₂ +этанол; 3 – СК СО₂ +ацетон; 4 – Сокслет экстракт (*n*-гексан); 5 – Сокслет экстракт (хлороформом)

использовании чистого СК-СО₂ (6,25 масс. %). В экстрактах из аппарата Сокслета с *n*-гексаном и хлороформом содержание жирных кислот было ниже (рисунок 3). Модификация СК-СО₂ соразтворителями позволяет увеличивать выход целевых веществ без изменения технологических параметров процесса.

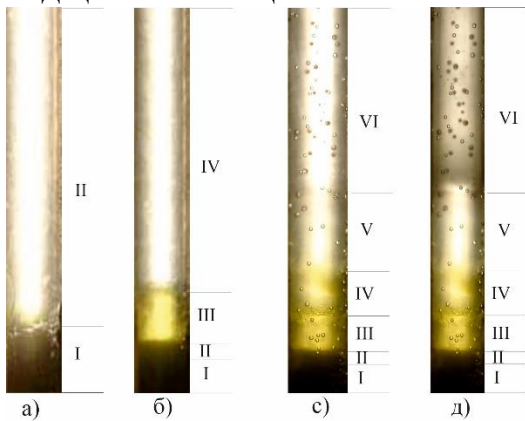


Рисунок 4 – Разделение экстракта шалфея лекарственного на фракции под воздействием давления в среде диоксида углерода при постоянной температуре 31,6°С: а)- 0 МПа; б)-6,5 МПа; в)- 11,32 МПа; г)- ≈11,9 МПа

Результаты исследования фазового поведения экстракта вблизи критической точки СО₂, выполненные в оптической ячейке высокого давления, показали, что оптимальные термодинамические параметры СК-СО₂-экстракции зависят от состава экстракта. При давлении 11,9 МПа в ячейке была зафиксирована опалесценция в фракции VI (рисунок 4-г), что указывает на локальный переход в СК состояние. Полученные данные могут быть использованы для разработки конструкций сепараторов для сложных смесей и СКФ экстракционных реакторов.

В четвёртой главе представлены результаты термодинамических исследований СКФ-экстракции на примере бинарных систем «СКФ + ВРП». Несмотря на многочисленные исследования того, как длина углеродной цепи

влияет на поведение углеводородов в сверхкритических условиях, влияние молекулярной структуры вещества на критический locus смеси изучено недостаточно. В настоящей работе были выбраны ВРП с одинаковым числом атомов углерода, но различающиеся по содержанию водорода и кислорода, а также по химической структуре (α -пинен, камфора, пулегон, терпинеол, линалоол и тимохинон). Для этих систем рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия с CO_2 в СК состояниях с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона:

$$P = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}$$

Достоверность полученных результатов проверялась сравнением расчётной зависимости P - T - x - y с литературными экспериментальными данными на примере системы CO_2 + камфора (рисунок 5). Максимальное расхождение между расчетными и имеющимися экспериментальными данными вблизи критической точки не превышало 3,75%.

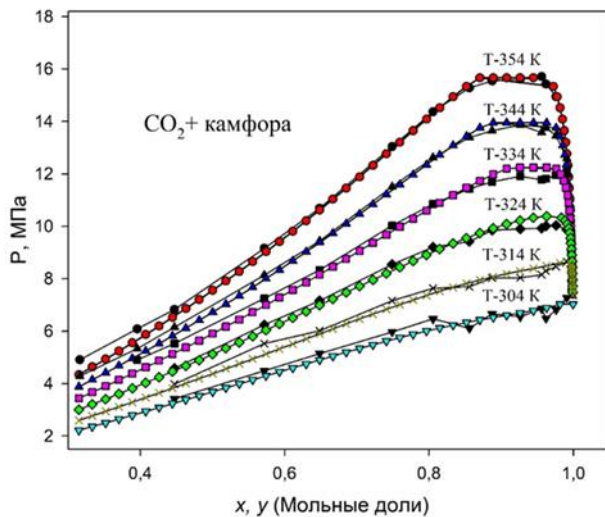


Рисунок 5 – P - T - x - y диаграмма фазового равновесия бинарной системы CO_2 + камфора для разных изотерм: ●, ▲, ■, ◆, ×, ▼ – литературные данные; ●, ▲, ■, ◆, ×, ▼ – наши данные

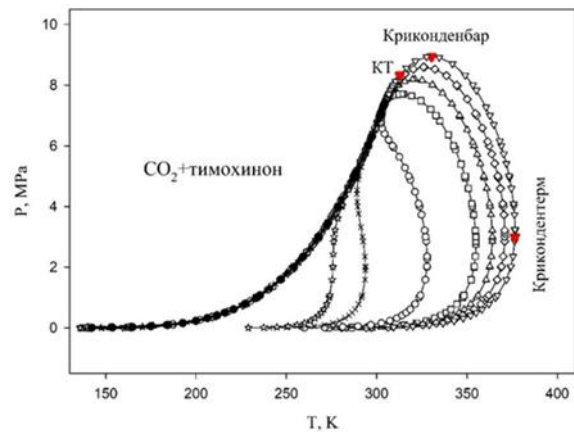


Рисунок 6 – P - T фазовая диаграмма системы CO_2 + тимохинон при различных концентрациях тимохинона: ▽- 0,5%, ◇-0,4%, △- 0,3%, □-0,2%, ○- 0,05%, × - 0,005%, *-0,001%, ●-чистый CO_2

Как видно из рис. 6, P - T диаграмма для системы CO_2 + тимохинон при $x \rightarrow 0$, для концентраций 0,001; 0,005; 0,05; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 мас.% тимохинона, с увеличением количества растворённого в СКФ вещества, возрастает вероятность перехода системы в двухфазную (некритическую) область. Экстракция вещества (в данном случае тимохинона) будет протекать более эффективно при параметрах, превышающих значения точек криконтентермы и криконтенбары.

Определены критические линии P_c - x и T_c - x системы CO_2 + тимохинон (рисунки 7 и 8). Критическое давление P_c увеличивается от 7,381 МПа (чистый CO_2) вплоть до концентрации 0,15 мольной доли тимохинона, после чего

уменьшается до 2,002 МПа (чистый тимохинон). Критическая температура (КТ) T_c увеличивается от 304,2 К до 691,5 К, при этом наиболее резкий рост наблюдается при концентрациях до 0,3 мольной доли, т.е., в начальном участке критической кривой, что имеет важное теоретическое значение (см. ниже).

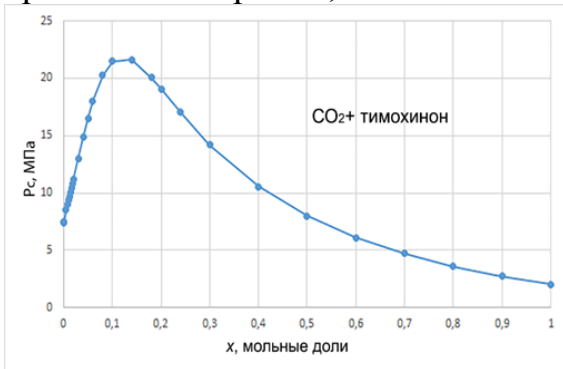


Рисунок 7 – Поведение $P_c - x$ критической линии системы CO_2 + тимохинон

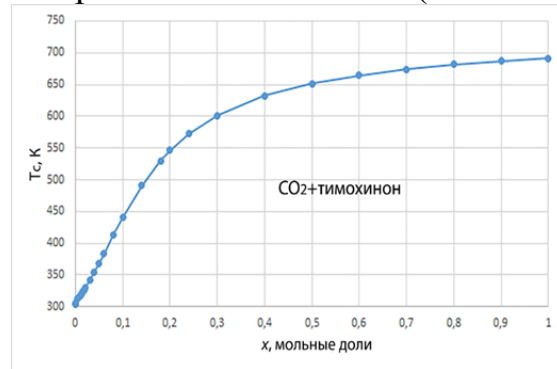


Рисунок 8 – Поведение $T_c - x$ критической линии системы CO_2 + тимохинон

Были определены фазовые $P-T$ диаграммы и критические линии в разных проекциях ($P_c - x$, $T_c - x$, и $P_c - T_c$) для всех систем « CO_2 + модельные вещества» (рисунок 9-а). Поведения критических линий в $P_c - T_c$ плоскости для всех систем имеют ярко выраженный максимум и плавно соединяют критические точки чистых компонентов. Как видно из рисунка 9 -б, критическая линия $P_c - T_c$ системы « CO_2 + тимохинон» (BC) начинается в критической точке более летучего компонента – CO_2 (точка B) и заканчивается в критической точке второго компонента – тимохинона (точка C).

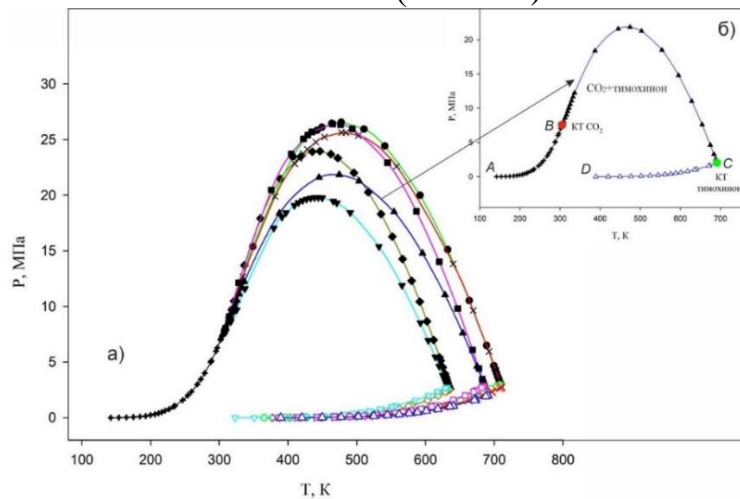


Рисунок 9 – а) - критические линии бинарных систем в $P_c - T_c$ проекциях: — ● — — CO_2 +камфора, — ■ — — CO_2 +терпинеол, — × — — CO_2 +пулегон, — ◆ — — CO_2 +линалоол, — ▲ — — CO_2 +тимохинон, — ▼ — — CO_2 + α -пинен и давления насыщенных паров чистых компонентов: — ○ — — камфора, — □ — — терпинеол, — × — — пулегон, — ◇ — — линалоол, — △ — — тимохинон, — ▽ — — α -пинен, — + — — CO_2 ; б) – давление насыщенных паров чистого CO_2 ($A-B$), критическая линия системы CO_2 +тимохинон ($B-C$) и давление насыщенных паров чистого тимохинона ($D-C$).

Под критической кривой располагается двухфазная область, а над ней – однофазная (СК состояние), характеризующееся аномально высокой растворяющей способностью вследствие интенсивных флуктуаций плотности. Отрезки AB и CD соответствуют кривым давления насыщенного пара чистых компонент – CO_2 и тимохинона, соответственно, которые также завершаются в их критических точках (B и C). Исследуемые системы по поведению (или форме) критических линий, а также по начальному и конечному наклонам критических линий, условно можно разделить на две группы:

– первая группа: CO_2 + тимохинон, CO_2 + камфора, CO_2 + α -пинен, CO_2 + пулегон;

– вторая группа: CO_2 + линалоол и CO_2 + терпинеол.

Это имеет существенное значение для теории и практического приложения (см. ниже).

Поскольку изобарная теплоёмкость (C_p) является ключевой термодинамической характеристикой сверхкритических флюидов и может использоваться для определения линий Видома, были получены зависимости C_p – T и C_p – P для пяти концентраций тимохинона в CO_2 : 0,001; 0,03; 0,1; 0,3; 0,5 мас.% (рисунок 10).

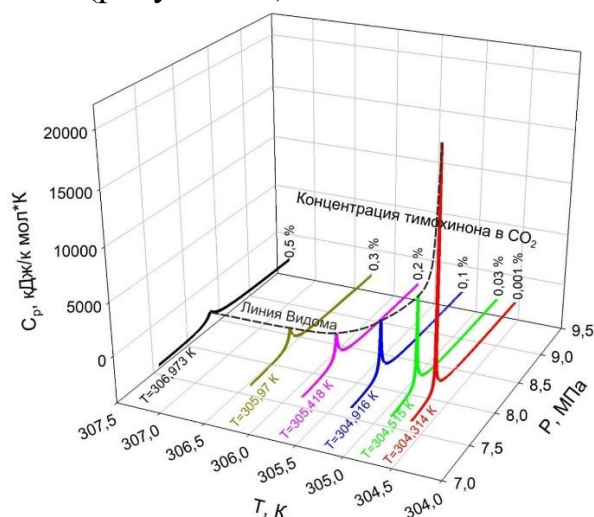


Рисунок 10 – Зависимость теплоемкости C_p от T и P для различных постоянных концентраций тимохинона в CO_2 . Пунктирная линия-Линия Видома

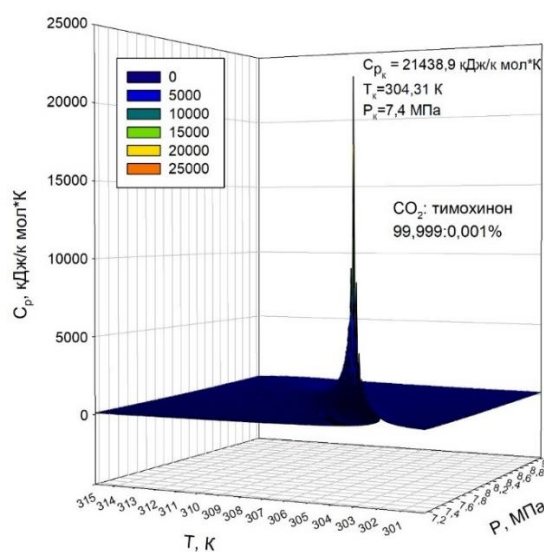


Рисунок 11 – Зависимость теплоемкости C_p от давления по изотермам 300 - 315 К для концентрации тимохинона в CO_2 0,001%

Линия максимумов теплоемкости C_p в T - P проекции (линия Видома), является важнейшей характеристикой смеси, определяющей границу закритических (фазовых переходов от «жидко-подобного» к «газо-подобному» фазам) аномалий СКФ, что может быть использована для прогноза эффективных термодинамических параметров сверхкритической флюидной экстракции. Одна из полученных C_p - P - T зависимостей для системы CO_2 +тимохинон концентрации 99,999:0,001% представлена на рисунке 11.

Разница между максимумами теплоемкости C_p для концентрации 0,001% и 0,5% тимохинона в CO_2 составляет более чем 16,5 раз. Исследования показывают, что с уменьшением концентрации второго компонента в СКФ значение максимума C_p увеличивается, следовательно, СК экстракция будет проходить лучше при $x \rightarrow 0$, то есть, для бесконечно разбавленного раствора (БРР).

Важный вклад в исследование поведения БРР вблизи критической точки чистого растворителя внес Российский ученый Кричевский И.Р., который впервые получил соотношение, связывающее производные $\frac{dT_c}{dx}$, $\frac{dP_c}{dx}$ при $x \rightarrow 0$,

$\left(\frac{dP_S}{dT}\right)_{CXC}^C$ чистого растворителя и величину $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VCTC}^\infty$ (параметр Кричевского),

которая определяется по формуле

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VCTC}^\infty = \left(\frac{dP_C}{dx}\right)_{CRL}^C - \left(\frac{dP_S}{dT}\right)_{CXC}^C \left(\frac{dT_C}{dx}\right)_{CRL}^C, \quad (1)$$

или в эквивалентной форме можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VCTC}^C = \left[\left(\frac{dP_C}{dT_C}\right)_{CRL}^C - \left(\frac{dP_S}{dT}\right)_{CXC}^C \right] \left(\frac{dT_C}{dx}\right)_{CRL}^C, \quad (2)$$

То есть, по углам наклона касательных к критическим линиям в плоскостях $P_c - x$ (рисунок 12), $T_c - x$ (рисунок 13) при $x \rightarrow 0$ и углу наклона давления насыщенных

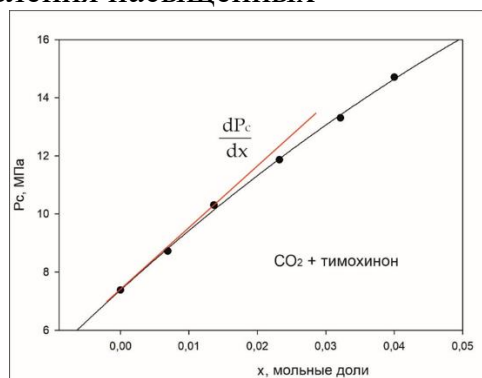


Рисунок 12 – Поведение $P_c - x$ критической линии системы CO_2 + тимохинон вблизи КТ чистого CO_2

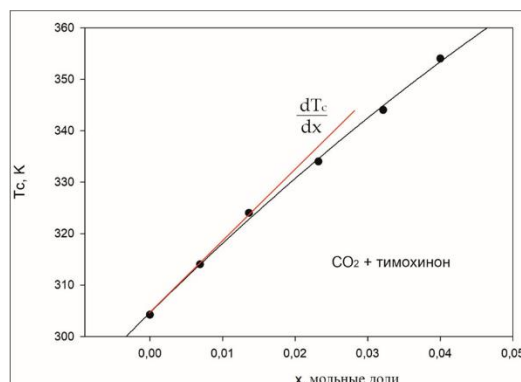


Рисунок 13 – Поведение $T_c - x$ критической линии системы CO_2 + тимохинон вблизи КТ чистого CO_2

паров касательной к критической точке чистого растворителя, для CO_2 $\left(\frac{dP_S}{dT}\right)_{CXC}^C = 0,1712$ МПа/К, можно определить характер поведения системы при любых температурах и давлениях в сверхкритической области.

Из (1) были рассчитаны значения параметра Кричевского для систем СК- CO_2 +ВРП (таблица 1), где системы разделились на две группы: с положительным и отрицательными значениями. Согласно классификации Дебинидетти-Мохаммада (в зависимости от знака параметра Кричевского), системы CO_2 - α -пинен, CO_2 -тимохинон, CO_2 -камфора, CO_2 -пулегон являются притягивающимися, в то время как молекулы CO_2 -линалол и CO_2 -терпинеол – отталкивающимися.

Таблица 1 – Параметр Кричевского для исследуемых веществ

Вещества	$\left(\frac{dP_c}{dx}\right)_{vcT_c}$, МПа	$\left(\frac{dT_c}{dx}\right)_{vcT_c}$, К	$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{vcT_c}^{\infty}$, МПа
СО ₂ +тимохинон	225,71	1517,55	-34,09
СО ₂ + α-пинен	64,52	614,63	-40,71
СО ₂ +камфора	74,42	516,17	-13,95
СО ₂ +пулегон	149,70	886,22	-2,03
СО ₂ +линалоол	76,46	434,94	2,00
СО ₂ +терпинеол	129,39	689,29	11,38

Знак параметра Кричевского показывает характер взаимодействия веществ, а величина - степень (силу) взаимодействия. Таким образом, параметр Кричевского позволяет анализировать свойства БРР вблизи критической точки и может быть использован как критерий выбора сверхкритического растворителя для экстракции целевых веществ (см. ниже).

Одним из ключевых и фундаментальных термодинамических свойств БРР является парциальный мольный объем (\bar{V}_2^{∞}). Он играет важную роль в определении растворимости веществ вблизи критической точки, т.е., имеет важное значение для характеристики процессов экстракции и сепарации биологически активных веществ в сверхкритических флюидах. Парциальный мольный объем для систем СО₂+ВРП (α-пинен, тимохинон, камфора, пулегон, линалоола терпинеол) был рассчитан, используя параметр Кричевского, $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty}$ при бесконечном разбавлении, используя соотношение

$$\bar{V}_2^{\infty} = \rho_0^{-1} \left[K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty} + 1 \right] \quad (3)$$

где K_T – изотермическая сжимаемость, ρ_0 – плотность чистого растворителя (углекислого газа), а $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty}$ – функция Кричевского.

Учитывая чувствительность парциального мольного объёма \bar{V}_2^{∞} к температуре, расчёты были проведены при температурах, близких к КТ чистого растворителя (СО₂): 306, 308, 310 и 312 К (рисунок 14) – на примере системы СО₂ + тимохинон. Из рисунка видно, что повышение температуры относительно КТ приводит к снижению экстракционных свойств сверхкритического флюида и увеличению эффективного давления извлечения. На рисунке 15 представлена зависимость \bar{V}_2^{∞} от природы вещества при фиксированной сверхкритической температуре 308 К.

Таким образом, отрицательные значения \bar{V}_2^{∞} для систем СО₂+α-пинен, СО₂+тимохинон, СО₂+камфора и СО₂+пулегон указывают на их хорошую растворимость в СК- СО₂, тогда как положительные значения \bar{V}_2^{∞} для систем СО₂+линалоол и СО₂+терпинеол – на их низкую растворимость.

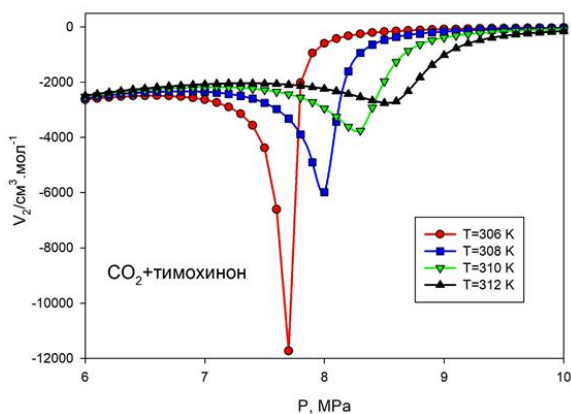


Рисунок 14 – Парциальный мольный объём системы CO_2 +тимохинон вдоль СК изотерм 306, 308, 310 и 312 К

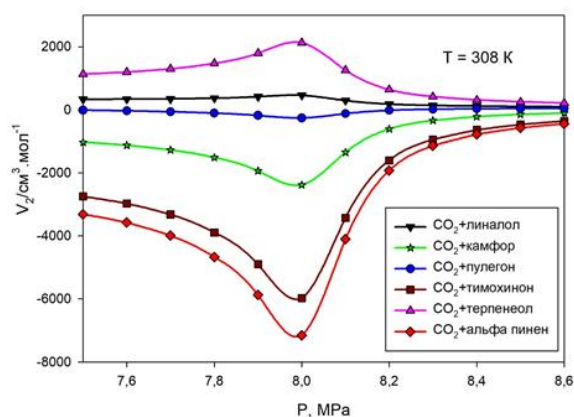


Рисунок 15 – Парциальные мольные объёмы CO_2 +ВРП как функция давления для модельных систем вдоль СК изотермы $T=308\text{K}$

Пятая глава посвящена исследованию структурных свойств систем СК- CO_2 +ВРП, в частности – определению прямого (C_{12}) и полного (H_{12}) корреляционных интегралов для выявления локальных микроскопических эффектов вблизи критической точки, которые могут быть выражены

следующим образом:
$$-C_{12} = \frac{\bar{V}_2^\infty}{K_T RT \rho} - \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

$$\bar{V}_2^\infty = V + (H_{11} + H_{12}), \quad (5)$$

$$-C_{12} = \frac{1}{RT \rho^2} \left[J + \frac{1}{K_T} \right] - \frac{1}{\rho}. \quad (6)$$

Поскольку в КТ изотермическая сжимаемость (K_T) стремиться к бесконечности, то прямой корреляционный интеграл C_{12} можно записать следующим образом

$$-C_{12} = \frac{1}{RT_C \rho_C^2} J_C - \frac{1}{\rho_C}, \quad (7).$$

Иными словами, прямой корреляционный интеграл (C_{12}) содержит информацию о микроскопических взаимодействиях частиц вблизи КТ, а также об изменениях плотности числа частиц на малых расстояниях в окрестности молекулы растворителя (в данном случае диоксида углерода) и молекул ВРП. Согласно (7), при отрицательном значении прямого корреляционного интеграла C_{12} молекулы диоксида углерода и ВРП притягиваются, в то время как при положительном значении наблюдается обратная закономерность.

Интегралы прямой (C_{12}) и полный (H_{12}) корреляционных функций можно записать через уравнение Орнштейна-Зерника как

$$H_{12} = C_{12} + \rho C_{12} H_{11}, \quad (8)$$

где $H_{12} = K_T J + 1 - K_T RT \rho$

или

$$H_{12} = -\bar{V}_2^\infty / V. \quad (9)$$

Также существует зависимость функции Кричевского от полного корреляционного интеграла, которая выражается в виде

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty} = \rho(H_{11} - H_{12})/K_T. \quad (10)$$

Прямой корреляционный интеграл C_{12} для 1-2 парных взаимодействий и параметра Кричевского связаны соотношением

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty} = RT\rho^2(C_{11} - C_{12}). \quad (11)$$

Расчеты C_{12} по уравнению (6) на примере систем CO_2 + ВРП показывают, что прямой корреляционный интеграл (C_{12}) зависит от природы вещества (рисунок 16) тогда как полный корреляционный (H_{12}) интеграл, рассчитанный из соотношения (9) существенно зависит как от температуры (рисунок 17), так и от природы вещества (рисунок 18). С увеличением температуры значение максимумов полного корреляционного интеграла (H_{12}) уменьшается, что означает ослабевание взаимодействия между молекулами CO_2 и ВРП, следовательно, и экстракционной способности сверхкритического CO_2 . Из проведённых исследований видно, что взаимодействие молекул растворяемого компонента смеси и СК CO_2 изменяет структуру и плотность числа диоксида углерода вокруг молекул растворённого ВРП.

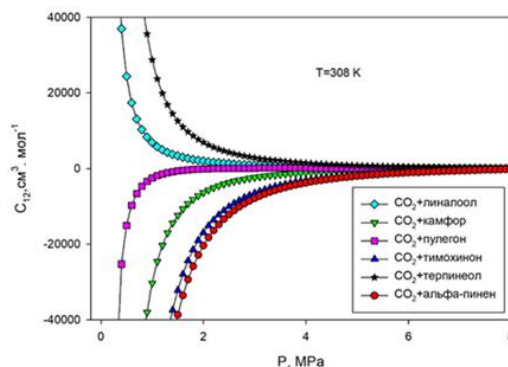


Рисунок 16 – Прямой корреляционный интеграл (C_{12}) для CO_2 +ВРП систем как функция от давления по СК изотерме 308 К

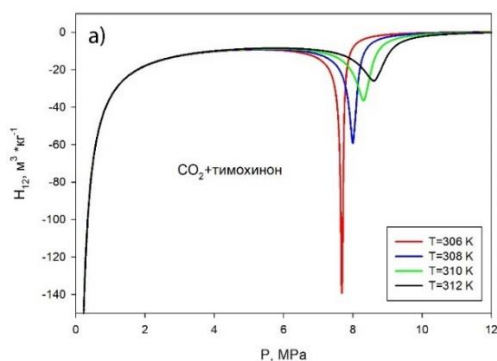


Рисунок 17 – Полный корреляционный интеграл (H_{12}) системы CO_2 +timoхинон вдоль СК изотерм 306, 308, 310 и 312 К как функция от давления

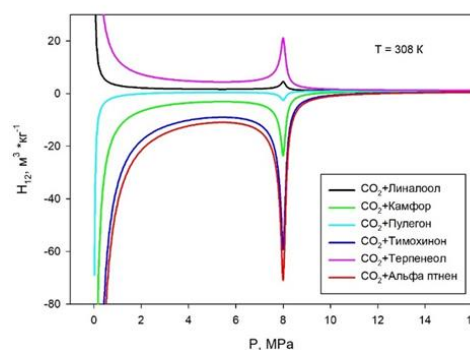


Рисунок 18 – Полный корреляционный интеграл (H_{12}) для разных систем по фиксированной СК изотерме 308 К как функция от давления

Для количественного описания структуры БРР используется параметр, позволяющий определить избыточное количество молекул сверхкритического углекислого газа в окрестности растворённой молекулы. Он выражается следующим образом:

$$N_{exc}^{\infty} = N_{12} - N_{11}, \quad (12)$$

где N_{12} и N_{11} – размеры кластеров (число молекул), или, иными словами, координационные числа первой сольватационной оболочки для разнородных ($\text{CO}_2 + \text{ВРП}$) и однородных (углекислого газа) молекул, которые определяются следующими соотношениями:

$$N_{12} = 4\pi\rho \int_0^R g_{12}(r)r^2 dr, \quad (13)$$

$$N_{11} = 4\pi\rho \int_0^R g_{11}(r)r^2 dr, \quad (14)$$

где $g_{ij}(r)$ – радиальная функция распределения. Таким образом значение структурного параметра N_{exc}^∞ можно рассчитать из следующего соотношения

$$N_{exc}^\infty = 4\pi\rho \int_0^{R_{shell}} [g_{12}(r) - g_{11}(r)] r^2 dr. \quad (15).$$

Параметр Кричевского также может быть использован для определения избыточного числа молекул диоксида углерода, которые находятся в окрестности отдельной растворённой молекулы ВРП, по сравнению с плотностью в системе, состоящей только из молекул чистого диоксида углерода. Эта зависимость через функцию Кричевского дается следующим уравнением

$$N_{exc}^\infty = -K_T \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{TV}^\infty, \quad (16)$$

Схематически величины N_{11} , N_{22} и N_{12} могут быть представлены как показано на рис. 19. Если рассмотреть сферу радиусом R вокруг одной

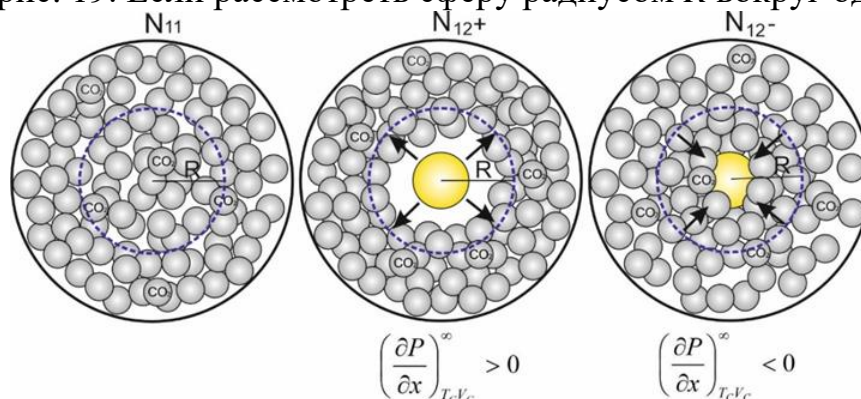


Рисунок 19 – Схематическое изображение изменения числа молекул растворителя (СК CO_2) вокруг молекулы ВРП

молекулы чистого диоксида углерода, содержащей N_{11} молекул, а затем заменить центральную молекулу CO_2 молекулой ВРП, то молекулы углекислого газа, в зависимости от знака параметра Кричевского, будут либо вытесняться (рисунок 19, область N_{12+}), либо концентрироваться (рисунок 19, область N_{12-}) вокруг введённой молекулы ВРП, образуя сольватационную оболочку радиусом R .

В случае внесения в сферу N_{11} с молекулами диоксида углерода молекулы ВРП, обладающего отрицательным значением параметра Кричевского, они притягиваются, увеличивая число молекул в пределах сферы с радиусом R и образуя сольватационную поверхность (рисунок 19, область N_{12-}).

В случае внесения в сферу N_{11} с молекулами диоксида углерода молекулы ВРП, обладающего положительным значением параметра Кричевского, они

отталкиваются друг от друга, уменьшая число молекул в пределах сферы с радиусом R (рисунок 19, область N_{12+}). Величина сольватационной поверхности пропорциональна значению параметра Кричевского. Зависимость избыточного числа молекул углекислого газа вблизи рассматриваемых модельных молекул ВРП, рассчитанная из ур. (16) по фиксированной сверхкритической изотерме 308 К, показана на рисунок 20. Для бинарных систем с отрицательным значением параметра Кричевского ($\text{CO}_2 + \alpha$ -пинен, $\text{CO}_2 +$ тимохинон, $\text{CO}_2 +$ камфора, $\text{CO}_2 +$ пулегон) наблюдается увеличение числа молекул диоксида углерода вблизи растворённой молекулы ВРП ($N_{exc}^\infty = N_{11} - N_{12+}) > 0$. Следовательно, чем больше значение избыточного числа молекул растворителя вблизи молекул растворенного вещества, тем процесс СК экстракции будет протекать более эффективно. Обратная зависимость наблюдается для систем с положительным значением параметра Кричевского ($\text{CO}_2 +$ линалоол, $\text{CO}_2 +$ терпинеол), где фиксируется уменьшение числа молекул диоксида углерода вблизи внесённой (растворённой) молекулы ВРП ($N_{exc}^\infty = N_{11} - N_{12+}) < 0$.

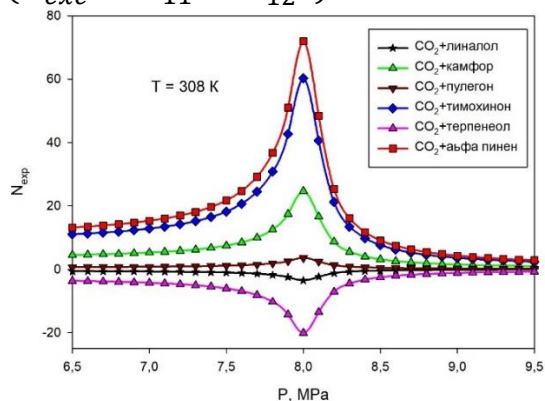


Рисунок 20 – Размеры кластеров N_{exc}^∞ для исследуемых систем по СК изотерме 308 К как функция от давления

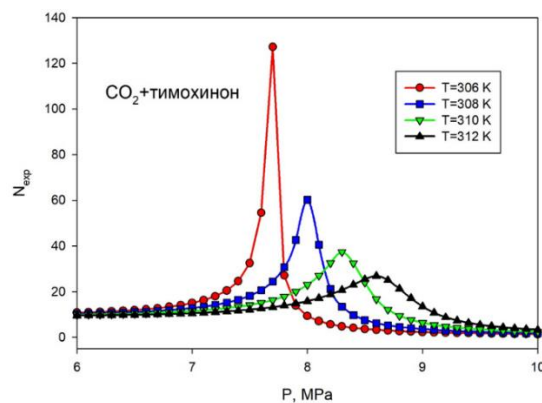


Рисунок 21 – Размеры кластеров N_{exc}^∞ для системы $\text{CO}_2 +$ тимохинон на СК изотермах 306, 308, 310 и 312 К как функция от давления

Помимо зависимости размеров кластеров N_{exc}^∞ от природы растворенного в CO_2 вещества, была также исследована зависимость N_{exc}^∞ от функции давления вдоль различных сверхкритических изотерм на примере системы « $\text{CO}_2 +$ тимохинон». На рисунок 21 приведены кривые, рассчитанные из (16), описывающие зависимость избыточного числа молекул углекислого газа вблизи молекулы тимохинона в зависимости от давления по изотермам 306, 308, 310 и 312 К. Для данной системы избыточное количество молекул растворителя в пределе бесконечного разбавления имеет положительное значение, и наблюдается существенная зависимость N_{exc}^∞ от температуры: чем ближе температура бинарной системы к КТ чистого CO_2 , тем больше молекул диоксида углерода собирается вокруг молекулы тимохинона.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Определены фазовые равновесия и построены критические линии в (T_c-x, P_c-x, P_c-T_c) проекциях бинарных систем $\text{CO}_2 + \text{ВРП}$. Установлено, что увеличение концентрации растворённого компонента смещает положение критических линий и повышает вероятность перехода системы в двухфазную область. Для системы $\text{CO}_2 + \text{timoхинон}$ выявлена зависимость изобарной теплоёмкости от параметров состояния и определена линия максимумов C_p (линия Видома), отражающая особенности флуктуационной структуры (переход от «жидкоподобного» к «газоподобному» состоянию) системы в СК области.

2) Показано, что знак и величина параметра Кричевского для систем $\text{CO}_2 + \text{исследованные компоненты}$ коррелируют с характером межмолекулярных взаимодействий молекул СК растворителя и растворяемого вещества и растворимостью вещества в СКФ. Обоснована возможность использования параметра Кричевского в качестве термодинамического критерия оценки растворяющей способности СК- CO_2 .

3) Установлено, что парциальные мольные объёмы компонентов растительного происхождения в системе CO_2 демонстрируют аномальное поведение вблизи критической точки чистого растворителя. Характер и знак отклонений \bar{V}_2^∞ определяются природой растворённого вещества и отражают степень специфических взаимодействий в растворе. По мере удаления от критической точки влияние флуктуационных эффектов ослабевает.

4) Показано, что структурные характеристики СК растворов (корреляционные интегралы C_{12} , H_{12} и размеры кластеров N_{exc}^∞) чувствительны к природе растворённого компонента и параметрам состояния. В СК области наблюдается изменение локальной координации молекул CO_2 вокруг растворённого вещества, что отражает перестройку микроструктуры СК раствора и изменение характера межмолекулярных взаимодействий молекул растворителя и растворяемого вещества.

5) Установлено, что повышение давления при СК экстракции на основе CO_2 приводит к смещению состава экстракта в сторону соединений с большей молекулярной массой. Показано, что данный эффект обусловлен изменением плотности и растворяющей способности СКФ, а также влиянием растворённого вещества на критические параметры систем $\text{CO}_2 + \text{ВРП}$. Подтверждена возможность извлечения термолабильных соединений без их термической деструкции в условиях СК состояния растворителя.

6) Установлено, что модификация СК CO_2 сорастворителями (этанол, ацетон) изменяет характер межмолекулярных взаимодействий в системе и приводит к увеличению выхода жирных кислот из микроводорослей *Nannochloropsis salina* по сравнению с экстракцией чистым CO_2 и жидкостной экстракцией. Повышение эффективности связано с увеличением полярности флюида и усилением специфических взаимодействий с целевыми компонентами.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы

В процессе работы над диссертацией были получены новые результаты, которые открывают возможности для дальнейших исследований:

- определить параметр Кричевского для модельных веществ, используя в качестве растворителя другие сверхкритические флюиды, и провести сравнительный анализ с результатами, полученными в данной работе;

- определить энергию взаимодействия веществ (микроскопические параметры модельной потенциальной функции), используя полученные значения параметра Кричевского;

- Исследовать поведение линий максимумов C_p (линии Видома) в РТх-проекции в зависимости от свойств вещества для повышения точности прогнозирования поведения смеси в СК области параметров состояния;

Полученные в работе данные и предложенный подход к расчёту характера взаимодействия веществ вблизи и в СК области состояния могут быть использованы при дальнейшем исследовании механизма процессов экстракции, оптимизации и контроля этими процессами, а также при проектировании экстракционного оборудования и сепараторов чистых веществ. Результаты могут стать основой для создания базы данных и интеллектуальных систем подбора СК растворителя и оптимизации экстракционных процессов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. AL-Hmadi, H.B. Comparative GC–MS Analysis of Supercritical CO₂ Extracts from Roots and Aerial Parts of *Glycyrrhiza glabra* L / H.B. AL-Hmadi, S. Majdoub, **A.M. Aliev**, S. Hammami // Chemistry Africa. – 2026. – Т. 9. – №. 83. – С. 1-8. (Scopus, WoS, Q3).

2. **Алиев, А.М.** Сверхкритическая CO₂-экстракция *Salvia sclarea* L. как метод получения экстрактов, обогащённых склареолом / А.М. Алиев, И.М. Абдулагатов, З.А. Гусейнова // Бутлеровские сообщения. – 2026. – Т.85. – №3. – С.124-132. (БАК)

3. **Aliev, A.M.** Relationship of the Component Composition of Supercritical CO₂ Extracts of Wild Carrots with Growing Conditions / A.M. Aliev, G.K. Radzhabov, F.A. Vagabova, F.I. Islamova, S.V. Goriainov, F. Hajjar, S. Hammami // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2023. – Т. 17. – №. 8. – С. 1619-1627 (Scopus, WoS, Q4).

4. **Aliev, A.M.** The Dependence of the Component Composition of the Extract of *Satureja hortensis* L. on the Pressure of the Process of Supercritical CO₂ Extraction / A.M. Aliev, G. K. Radzhabov // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – Т. 16. – №. 8. – С. 1402-1408 (Scopus, WoS, Q4).

5. Shakhbanov, K. S. Supercritical carbon dioxide extraction of parthenocissus wild grape seed fatty oil / K. S. Shakhbanov, I. M. Abdulagatov, **A. M. Aliev** // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – Т. 16. – №. 7. – С. 1213-1217. (Scopus, WoS, Q4).

6. Majdoub, S. Effect of pressure variation on the efficiency of supercritical fluid extraction of wild carrot (*Daucus carota* subsp. *maritimus*) extracts / S. Majdoub, R.E. Mokni., **A.M. Aliev**, A. Piras, S. Porcedda, S. Hammami // Journal of Chromatography B. – 2019. – Т. 1125. – С. 1-6 (Scopus, WoS, Q2)
7. Nikolai, P. Supercritical CO₂: Properties and technological applications-a review / P. Nikolai, B. Rabiyyat, **A. Aslan**, A. Ilmutdin // Journal of Thermal Science. – 2019. – Т. 28. – С. 394-430 (Scopus, WoS, Q2).
8. **Aliev, A.M.** The study of microalgae *Nannochloropsis salina* fatty acid composition of the extracts using different techniques. SCF vs conventional extraction / A.M. Aliev, I.M. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – Т. 239. – С. 96-100 (Scopus, WoS, Q1).
9. **Aliev, A.M.** Dynamics of supercritical extraction of biological active substances from the *Juniperus communis* var. *saxatillis* / A.M. Aliev, G.K. Radjabov, A.M. Musaev // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Т. 102. – С. 66-72 (Scopus, WoS, Q1).
10. **Aliev, A.M.** Composition of extract of the *Juniperus oblonga* M. Bieb. fruits obtained by supercritical CO₂ extraction / A.M. Aliev, G.K. Radjabov, G.V. Stepanov // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – Т. 7. – №. 7. – С. 795-801 (Scopus, WoS, Q4).
11. **Алиев, А.М.** Анализ экстрактов шалфея, полученных сверхкритической углекислотной экстракцией / А.М. Алиев, И.Н. Зилфикаров, Г.В. Степанов, З.А. Гусейнова // Химия растительного сырья. – 2009. – №. 1. – С. 97-102 (Scopus).
12. **Алиев, А.М.** Способ получения эфирного масла из шалфея лекарственного / А.М. Алиев, Г.В. Степанов // Патент РФ № 2360953 от 10.07.2009.
13. Зилфикаров, И.Н. Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами/ И.Н. Зилфикаров, В.А. Челомбитько, **А.М. Алиев**; под редакцией проф. Челомбитько В.А. –Пятигорск: Типография «ООО «Рекламно-информационное агентство на «КМВ», 2007. – 244 с.
14. Дадашев, М.Н. Способ получения биологически активных веществ из лузги гречихи / М.Н. Дадашев, **А.М. Алиев**, Р.А. Рустамов, Р.З. Гасанов // Патент РФ № 2222995 от 10.02.2004.
15. **Алиев, А.М.** Влияние давления на процесс сверхкритической экстракции биологически активных вещества из *Satureja hortensis* / А.М. Алиев, И.М. Абдулагатов, А.М. Мусаев, М.М. Мамалиева, Г.К. Раджабов // Тезисы докладов X Научно-практической конференции (с международным участием) «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». 2019. г. Ростов-на-Дону. – С. 437-438.
16. **Алиев, А.М.** Зависимость компонентного состава сверхкритического СО₂ экстракта *Nigella sativa* L. от почвенно-климатических условий произрастания / А.М. Алиев, И.М. Абдулагатов, М.И. Гаджиев, А.Д. Хабибов // Тезисы докладов IX Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды:

фундаментальные основы, технологии, инновации» (с международным участием). 2017. г. Сочи. – С. 187-188.

17. **Алиев, А.М.** Получение жирных кислот из микроводорослей для производства биотоплива и медицинских препаратов / А.М. Алиев, И.М. Абдулагатов // Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ. 2014. г. Казань. – С. 116-118.

18. **Алиев, А.М.** Сверхкритическая CO₂-экстракция из растительного сырья / А.М. Алиев, Г.К. Раджабов, Г.К. Степанов // Материалы Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». 2010. г. Махачкала. – С. 351-354.

19. **Aliev, A.M.** The supercritical CO₂ extraction of *Juniperus oblonga L.* / A.M. Aliev, G.V. Stepanov, G.K. Radjabov, G.A. Sadikova // 9th International Symposium on Supercritical Fluids “New Trends in Supercritical fluids: Energy, Materials, Processing”. 2009. г. Аркашон (Франция). – С. 1-2.

20. **Aliev, A.M.** The analysis of supercritical CO₂ extracts of sage / A.M. Aliev, G.V. Stepanov, I.N. Zilfikarov // 10th European Meeting on Supercritical Fluids Reactions, Materials and Natural Products Processing. 2005. г. Страсбург/Кольмар (Франция). – С. 1-5.

21. **Алиев, А.М.** Влияние экстрагируемого вещества на критические параметры сверхкритических флюидов / А.М. Алиев, Г.В. Степанов // Тезисы докладов XV международной конференции по химической термодинамике. RCST-2005. 2005. г. Москва. – С. 137.

22. **Алиев, А.М.** Анализ процессов экстракции жидким и сверхкритическим CO₂ / А.М. Алиев, Г.В. Степанов, Р.З. Гасанов, Г.К. Раджабов // Материалы Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». 2004. г. Махачкала. – С. 279-281.

23. **Aliev, A.M.** The visual investigation of solubility of biological active substances / A.M. Aliev, G.V. Stepanov // 9th Meeting on Supercritical Fluids, 2004. г. Триест (Италия). – С. 1-4.

24. **Алиев, А.М.** Экспериментальное исследование растворимости биологически активных веществ в диоксиде углерода / А.М. Алиев, Р.З. Гасанов // Сборник трудов Всероссийской школы-семинара молодых ученых. 2003. г. Махачкала. – С. 74-76.

25. **Aliev, A.M.** The Investigation on supercritical fluid extraction and separation of biologically active substances of *Hippophae rhamnoides* and grape seeds / A.M. Aliev, R.Z. Gasanov // 6th International Symposium on Supercritical Fluids. 2003. г. Версаль (Франция). – С. 177-181.

26. **Aliev, A.M.** The dynamics of the supercritical extraction / A.M. Aliev, R.Z. Gasanov, I.A. Nevruzov // 6th International Symposium on Supercritical Fluids. 2003. г. Версаль (Франция). – С. 623-624.