

**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО ИНЖЕНЕРНА ХИМИЯ**

**маг. инж. Грета Пеева Найденова**

**СВРЪХКРИТИЧНА ЕКСТРАКЦИЯ НА СЪЕДИНЕНИЯ С ПРИЛОЖЕНИЕ В  
БИОТЕХНОЛОГИЯТА**

**Автореферат**

на дисертационен труд за присъждане на научна и образователна степен

„ДОКТОР“

по научна специалност 4.2. Химически науки

(Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология)

Научен ръководител: проф. д-р Драгомир Симеонов Янков

Научен консултант: prof. Jose A.P. Coelho

София

2018 г.

Дисертационният труд съдържа 94 страници, 8 таблици и 29 фигури. В библиографията са включени 190 литературни източника. Експерименталната работа е извършена в Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) и Институт по Инженерна Химия – БАН, София.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на ..... от ..... часа в Институт по Инженерна Химия – БАН, София, ул. “Акад. Георги Бончев“, блок 103.

Материалите по защитата са на разположение, на интересуващите се в канцеларията на Института по Инженерна Химия.

Автор: маг. инж. Грета Пеева Найденова

Тема: **Свр̀хкритична екстракция на съединения с приложение в биотехнологията**

**ИНСТИТУТ ПО ИНЖЕНЕРНА ХИМИЯ – БАН**

**маг. инж. Грета Пеева Найденова**

**СВРЪХКРИТИЧНА ЕКСТРАКЦИЯ НА СЪЕДИНЕНИЯ С ПРИЛОЖЕНИЕ В  
БИОТЕХНОЛОГИЯТА**

**Автореферат**

на дисертационен труд за присъждане на научна и образователна степен

„ДОКТОР“

по научна специалност 4.2. Химически науки

(Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология)

Научен ръководител: проф. д-р Драгомир Симеонов Янков

Научен консултант: prof. Jose A.P. Coelho

Научно жури: проф. д-р Драгомир Янков  
проф. д-рн Георги Ангелов  
проф. д-р Владимир Димитров  
проф. д-р Мария Кършева  
проф. д-р Красимир Димитров

София

2018 г.

## СЪДЪРЖАНИЕ

1.	ВЪВЕДЕНИЕ .....	1
2.	ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД .....	2
3.	МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ .....	3
3.1.	Избор на обекти на изследване .....	3
3.2.	Използвани реактиви .....	7
3.3.	Използвана апаратура .....	7
3.4.	Аналитични методики .....	9
3.4.1.	Провеждане на свръхкритичната екстракция с CO <sub>2</sub> .....	9
3.4.2.	Определяне на разтворимостта на първичните амиди .....	11
3.4.3.	Определяне на разтворимостта на резорцинарените .....	11
4.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ .....	12
4.1	Експериментални данни за разтворимостта на първичните амиди- ацетанилид , пропанамида и буранамида в СК-CO <sub>2</sub> .....	12
4.2	Експерименталните данни за разтворимостта на С-тетраметилкаликс [4] резорцинерен и С-тетрапентилкаликс [4] резорцинарен в СК-CO <sub>2</sub> .....	16
4.3	Корелиране на разтворимостта на твърдо вещество в СКФ - структурата на термодинамичната моделираща рамка, видове модели, резултати .....	20
5.	ИЗВОДИ .....	27
6.	ПРИНОСИ .....	28

## СЪКРАЩЕНИЯ

- БАВ – биологично активни вещества  
СКФ – свръхкритични флуиди  
СКЕ – свръхкритична екстракция  
ЙТ – йонни течности  
ОР – органични разтворители  
СК-СО<sub>2</sub> – свръхкритичен въглероден диоксид  
ТМР – термодинамична моделираща рамка  
УС – Уравнения на състоянието  
нм – нано метри  
ФГ – функционални групи  
ПЕИ – полиетилен имин  
ПВА – поливинил амин
- $P_c$  – критичното налягане  
 $t_c$  – критичната температура  
PVC – поливинилхлорид  
IR – инфра червен  
DA – дифузионен коефициент  
EoS – уравнения на състоянието  
HPLC – високоефективна течна хроматография  
T TP – температурата в тройната точка  
P TP – налягането в тройната точка  
CEoS – кубичните уравнения на състоянието  
AARD – абсолютно средно отклонение

# 1. ВЪВЕДЕНИЕ

От десетилетия науката е насочена към пълноценното получаване, изолиране и използване на различни вещества, в това число и на биологично активни вещества, като в резултат на труда на учените са разработени, усъвършенствани и утвърдени много методи за това.

В днешно време във фокуса на изследователите, инженерите и технолозите вече е „зелената“- екосъобразната инженерна химия, която се занимава с разработване на нови авангардни технологии за извличането на съединения с приложение в биотехнологиите, при които значително е намалено или премахнато използването/генерирането на опасни химични вещества.

„Зелените“ разтворители може да са част от по-зеленото бъдеще на планетата, но можем ли ние да предприемем правилните действия за постигането на това по-зелено бъдеще?

Отговорът е – Да можем! Дори нещо повече: Проучванията показват, че най-добрите академични изследователи в областта на зелените разтворители разработват технологии, в които се използват въглероден диоксид (в свръхкритично състояние), йонни течности и вода (в подкритично състояние). Именно тези разтворители са част от групата „зелени“ разтворители, чиято употреба може да подобри пълноценното извличане и получаване на ценни вещества, но и да остави траен отпечатък в опазването на околната среда.

Последващото изложение запознава читателя със същността на биотехнологиите, част от методите за получаване и изолиране на вещества с приложение в биотехнологиите, и разкрива невероятните ползи от употребата на екологично съвместимите разтворители в частност на въглеродния диоксид (в свръхкритично състояние).

## 2. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

**Целта** на настоящия дисертационен труд е да се получат нови експериментални данни за разтворимостта в свръхкритичен CO<sub>2</sub> на два класа (групи) вещества с приложение в биотехнологиите.

За да постигнем целта си, си поставихме **следните задачи**:

- Получаване на нови експериментални данни за разтворимостта в свръхкритичен CO<sub>2</sub> на амиди при различни условия.
- Получаване на нови експериментални данни за разтворимостта в свръхкритичен CO<sub>2</sub> на каликсарени при различни условия.
- Определяне на влиянието на молекулната маса и структурата на веществата върху разтворимостта им в свръхкритичен CO<sub>2</sub>.
- Корелиране на разтворимостта в свръхкритичен CO<sub>2</sub> на изследваните вещества, с помощта на публикувани в литературата методи.

### 3. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

#### 3.1. Избор на обекти на изследване

В настоящия дисертационен труд е разгледана свръхритична екстракция с CO<sub>2</sub> на представители от две групи твърди вещества, представляващи интерес за биотехнологията - **амиди и каликсарени**.

*Амидите* имат разностранни приложения, включително като агрохимикали, багрила, пигменти, фармацевтични продукти, включително витамини, и стабилизатори за поливинилхлорид (PVC) и полиестер.

*Каликсарените* са изключително модерни и перспективни вещества, притежаващи свойства на молекули „хазяи“, благодарение на които могат да се решат много проблеми с отделянето на целеви компоненти от реакционната среда.

Като представители на amidите са избрани първичните амиди (пропанамид (N-пропиламид), бутанамид (N-бутиламид, бутирамид) и ацетанилид (N-фенилацетамид, N-фенилетанамид);

Като представители на каликсарените са избрани (C-Тетраметил каликс[4]резорцинарен и C- Тетрапентил каликс[4]резорцинарен).

Две са основните причини за изборът на тези вещества.

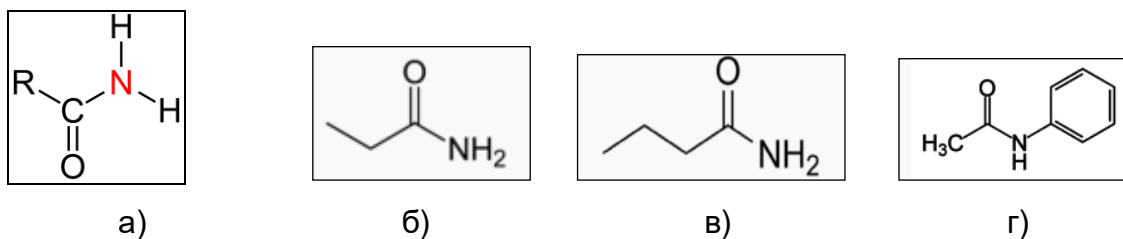
- Първата е, че тези групи съединения са свързани с конкретни приложения в биотехнолоията;

- ✓ Първични амиди

Първичните амиди могат да действат като моделни системи за изследване на сложни биохимични системи, като пептиди и протеини в разтвори.

Особеното значение на тези компоненти е, че те имат amidна връзка (фиг.1-а), подобна на основната връзка между аминокиселините в протеините и се използват като изходен материал за синтеза на много други органични съединения.





Фиг.1. Амиди: а) структурна формула на първичен амид, б) структурна формула на пропанамид, в) структурна формула на пропанамид, г) структурна формула на ацетанилид.

❖ Пропанамидът (фиг. 1-б) има химическа формула  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{O})(\text{NH}_2)$ , молекулна маса 73,09 гр/мол и е производно на пропановата киселина. Представява бяло, кристално вещество, с плътност 1,1 гр/см<sup>3</sup> и температури на топене и кипене съответно 80°C и 213°C.

Това органично съединение е моно-заместен амид, и както останалите органични съединения, съдържащи амидната група може да участва в много различни биологични процеси, като изходно за други полезни съединения.

❖ Бутанамидът (n-бутиламид, бутиламид) (фиг. 1-в) има химична формула  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O})(\text{NH}_2)$ , молекулна маса 87,12 гр/мол и е производно на бутановата киселина. Той е бяло, кристално вещество, с плътност 1,03 гр/см<sup>3</sup> и температури на топене и кипене съответно 115 °C и 216 °C.

Бутанамидът има много голямо приложение, като междинно съединение във фармацевтичната промишленост. Той се използва за получаване на  $\beta$ -амодоорганови съединения. Освен това, бутанамидът е избран и тестван като пример за неутрално съединение, което показва увеличаването на инхибиращия ефект върху синтеза на ДНК в хематомни клетки.

❖ Ацетанилидът (N-фенилетамамид, N-фенилацетамид) (фиг.1-г) има химическа формула  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и молекулна маса 87,12 гр/мол. Този амид е бяло, кристално вещество, с плътност 1,22 гр/см<sup>3</sup> и температури на топене и кипене съответно 114,3 °C и 304 °C.

Приложенията на ацетанилида са многобройни. Използва се като ускорител при производството на каучук, като междинно съединение при синтеза на багрила, и при производството на камфор.

Този първичен амид се използва и за синтез на 4-ацетамидобензенсулфонил хлорид, който е ключов междинен продукт за получаване на сулфо-лекарствени препарати.

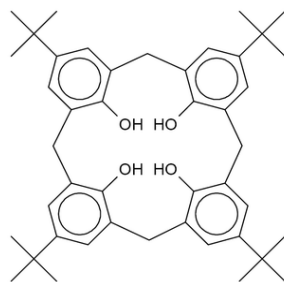
Ацетанилидът може да действа като прекурсор в синтеза на пеницилин и други фармацевтични медикаменти. Необходимо е да се подчертае, че ацетанилидът е първият доказан анилинен дериват, който притежава както обезболяващи така и антипиретични свойства. В резултат на това откритие той бързо е въведен в медицинската практика, под името Antifebrin, през 1886. Днес, обаче, ацетанилидът, вече не се използва като лекарство заради неприемливия си токсичен ефект.

Важно е да се отбележи, че до колкото ни е известно в литературата не са публикувани данни за разтворимостта в СК-СО<sub>2</sub>, на тези значителни за биотехнологията.

#### ✓ Каликсарени

Каликсарените (фиг. 2) са клас циклични олигомери, съставени от фенолни единици, свързани чрез метиленови мостове. Образованата хидрофобна кухина притежава едновременно полярни (долна рамка) и неполярни (горна рамка) свойства. При функционализиране, конформационната им подвижност е ограничена, което позволява да се получат молекули „хазяи“ с функционални групи (ФГ) в строго определени позиции.

В конформация „конус“, те могат да се използват като основен скелет в получаването на синтетични рецептори, които притежават участъци с ФГ, намиращи се в една равнина.

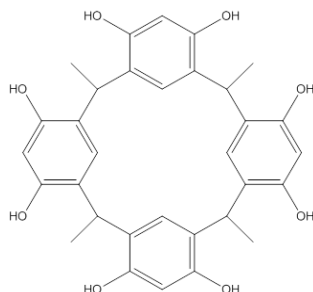


Фиг. 2. Структурна формула на каликс[4]арен.

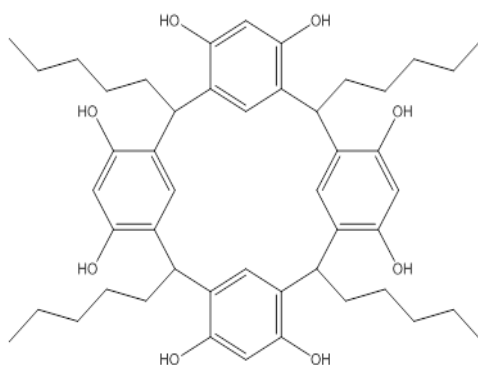
Резорцинарените се получават чрез реакция на поликондензация между резорцин и ацеталдеhid. Те са циклични съединения, принадлежащи към групата на каликсарените. Наличието на две хидроксидни групи в бенzenовите пръстени, води до образуване на макроцикъл, определящ тяхното относително лесно участие в голям брой химични взаимодействия. През последното

десетилетие резорцин каликсарени, и особено каликс [4] резорциарените, най-ниско молекулните членове в семейството на резорциарените, се оказаха ценни за много приложения в областта на химията, биологията, и медицината. Въпреки огромният потенциал на тези вещества, в литературата данните за тяхната разтворимост (в това число и разтворимост в СК-СО<sub>2</sub>) са изключително оскъдни.

Особено значим е и фактът, че обектите на работата, а именно С - Тетраметил каликс[4]резорциарен (фиг.3) и С - Тетрапентил каликс[4]резорциарен (фиг. 4), не се предлагат в търговската мрежа, а са синтезирани от членове на екипа по проекта „Зелени процеси с нови решения на стари проблеми при отделяне на биопродукти инхибитори“.



Фиг. 3. Структурна формула на С - Тетраметил каликс[4]резорциарен.



Фиг. 4. Структурна формула на С - Тетрапентил каликс[4]резорциарен.

- Втората причина да изберем тези групи съединения, е, че дават възможност да се проследи влиянието на температурата, налягането, молната маса и усложняването на структурата на веществото, върху разтворимостта.

### 3.2. Използвани реактиви

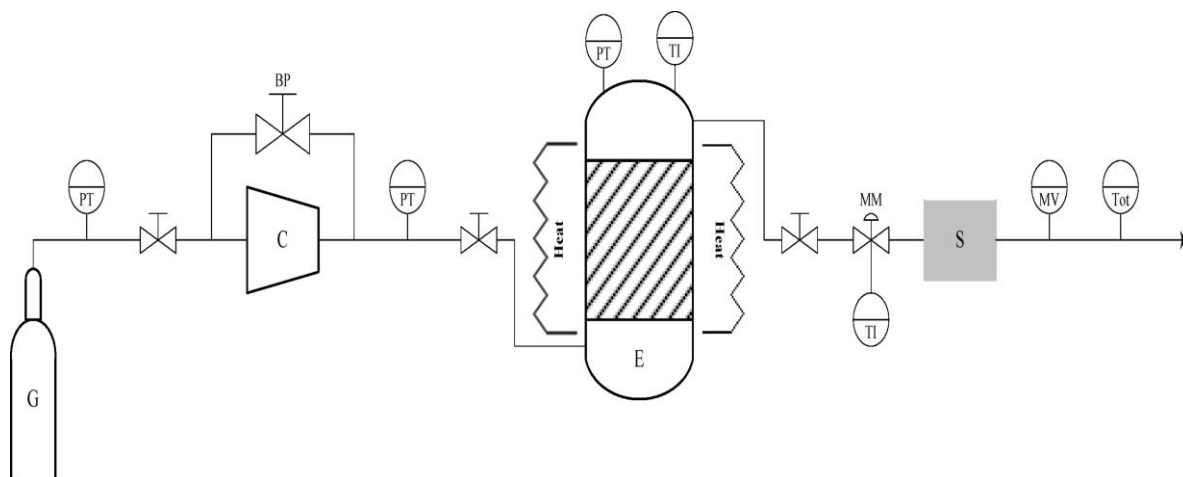
Реактивите, използвани за провеждане на експериментите, са описани в таблица 1.

Табл.1. Реактивите, използвани за провеждане на експериментите.

НАИМЕНОВАНИЕ	ПРОИЗВОДИТЕЛ	ЧИСТОТА (МОЛНИ ФРАКЦИИ)
Въглероден диоксид	Air Liquid	0,99995
N-фенил ацетамид (ацетанилид)	Merck	0,99
Пропанамид	Merck	0,98
Бутанамид	Fluka	0,98

### 3.3. Използвана апаратура

- Апаратурата за свръхкритична екстракция е високо специализирано оборудване, което позволява извършване на експериментални изследвания при високи температура и налягане.



Фиг.5. Блок-схемата на апаратура за СК-CO<sub>2</sub> екстракция: G - бутилка с CO<sub>2</sub>; C - помпа; E - екстрактор; S - сепаратор; BP - регулатор на обратното налягане; MM - микрокран; MV - разходомер; Tot - тотализатор; TI - термометър; PT - манометър.



Фиг. 6. Снимка на апаратурата за свръхкритична екстракция в ISEL-Lisbon.

Експериментите със свръхкритичен CO<sub>2</sub> са проведени в поточен апарат, Applied Separations, Spe-ed SFE (фиг. 5 и фиг. 6). Тази техника позволява извършване на проучвания при температура до 393,2 К и налягане до 60,0 МПа. Отклонението при отчитаните температура и налягане са съответно  $\pm 1$  К и  $\pm 1,0 \cdot 10^5$  Pa.

- Гравиметричните измервания са направени на аналитична везна с отклонение  $\pm 0,1$  мг.

- Високоэффективна течна хроматография (HPLC).

Пробите с резорцинарените бяха анализирани чрез HPLC, хроматографска система HP 1100 (Agilent Technologies) с диоден детектор и колона Kinetex C18, с размери на порите 2,6 нм . Като елуент използвахме смес от ацетонитрил/метанол/вода (18/80/2 об/об/об). Анализите протекоха при T= 30 °C и скорост на потока 1,0 мл.мин<sup>-1</sup>.

- Общият обем на CO<sub>2</sub> се определя чрез разходомер и тотализатор (MV+Tot) марка Alicat Scientific, модел M-5 SLPM-D. Грешката при измерения обем е  $\pm 0,5\%$ .

### 3.4. Аналитични методики

#### 3.4.1. Провеждане на свръхкритичната екстракция с CO<sub>2</sub>

При провеждането на тези експерименти е следван алгоритъма:

1. Избиране на метод за анализ на получените резултати с цел определяне на разтворимостта на amidите и резорциарените.

1.1. При amidите е избран стандартен гравиметричен метод

1.2. За резорциарените е избран анализ чрез HPLC, тъй като предварителните анализи показват, че разтворимостта е твърде ниска, за да може да се използват стандартни гравиметрични методи.

1.2.1. При опитите с резорциарените е нужен подбор на разтворител - след провеждане на тестове с различни разтворители е избран *метанол*, т.к. той има най-малък страничен шум и позволява отчитането на компонент в концентрация до 4E-7 мол/л.

1.2.2. Подготвяне на стандартни разтвори с различна концентрация на всеки от компонентите, построяване на калибровъчни прави и извеждане на уравнения за по-нататъшно изчисляване на концентрацията на съответния резорциарен в пробата - резултатите могат да бъдат видени в **Приложение I**.

2. Запълване на колоната на системата, както следва: синтетична вълна, стъклени топчета, компонент (поставяме произволно количество), синтетична вълна, стъклени топчета и синтетична вълна.

3. Свързване на колоната със системата за СК-CO<sub>2</sub>, пропускане на CO<sub>2</sub> в колоната с цел премахване на съдържащия се в нея въздух. След преминаване на произволно количество (около 1,5 литра) CO<sub>2</sub> през цялата система и колоната, се затваря изходния кран.

4. Така подготвената апаратура се оставя на желаната температура, за да се темперира за най-малко 2 часа.

5. Налягането в системата се повишава, до нужното за целите на експеримента и системата се оставя за най-малко 1 час, за да се стабилизира.

6. Към изходния кран се прикрепва U-образна епруветка (при опитите с amidите) или спринцовка с филтър на дъното (при опитите с резорциарените), които са свързани с шлаух, свързан с разходомер. По време на теста така

подготвената U-образна епруветка или спринцовка се поставя в лед, с цел понижаване на температурата на излизащия CO<sub>2</sub>.

7. При стартиране на експеримента се отчита точното време на теста и обема на CO<sub>2</sub>. Следи се скоростта на излизащия поток CO<sub>2</sub> да е постоянна.

8. След преминаване на определен обем CO<sub>2</sub> през системата, изходният кран се затваря.

8.1. При експериментите с амидите, U-образна епруветка се претегля на аналитична везна и се изчислява масата на екстрахирания амид.

8.2. При опитите с резорцинарените, съдържанието на спринцовката както и количеството, което се намира между изхода на колоната и изхода на системата, се разтваря чрез ръчно впръскване на метанол.

8.2.1. Разтворът се събира в 5 мл мерителна колба, долива се метанол до марката и разтворът се хомогенизира.

8.2.2. Концентрацията на компонента в разтвора се определя чрез измерване на абсорбция чрез UV и последващи изчисления.

9. Тестовите за едни и същи параметри се повтарят докато не се получат най-малко 3 резултата с възможно най-малка грешка и отклонение  $\leq 5\%$ .

10. След достигане на задоволителен резултат, налягането в колоната се повишава, до следващото работно налягане, и системата се оставя да се стабилизира поне 40 мин.

11. След като новите условия в системата достигнат стабилност алгоритъмът се повтаря от т.8.

12. След като за дадена температура се изследват всички налягания, CO<sub>2</sub> от системата се отстранява до достигане на налягане около (40-50) bar и без да се разглобява колоната експерименталните стъпки се повтарят от т. 6.

13. След приключване на всички опити за даденото вещество, налягането в системата се понижава до атмосферното, температурата се понижава до стайната колоната се разглобява, и се изпразва от съдържащите се в нея синтетична вълна, стъклени топчета и неекстрахиран компонент.

14. Цялата система и колоната се промиват добре с метанол, дестилирана вода и отново метанол, подсушават се много добре и се подготвят за работа със следващия компонент като се следва алгоритъмът от т.1.

### 3.4.2. Определяне на разтворимостта на първичните амиди

Разтворимостта на амидите в свръхкритичния CO<sub>2</sub> се изразява като съотношение на масата на екстрахирания амид спрямо количеството CO<sub>2</sub> (обем, измерен при нормално налягане и температура). При всяко експериментално условие се правят минимум три повторения и разтворимостта се получава като средна стойност на тези резултати. При осреднените резултати относителното стандартно отклонение е  $u_r(y) = 0,05$  (5 %).

Мярка на разсейването на резултатите е стандартното отклонение (англ. *standard deviation*). Ниско стандартно отклонение означава, че резултатите се групират много близо до една и съща стойност (средна стойност), докато голямо стандартно отклонение предполага, че данните съдържат голям набор от стойности.

$$u_r(y) = u(y)/|y| \quad (1)$$

където:

$u_r(y)$  - относително стандартно отклонение

$y$  - разтворимост на веществото, изразена като молни фракции

### 3.4.3. Определяне на разтворимостта на резорцинарените

Както беше споменато, екстрахираното количество каликсарени се събира в мерителна колба, под формата на разтвор с метанол.

Първоначалните опити да се определи количествено разтворимостта на двата каликс [4] резорцинарена в СК-CO<sub>2</sub> са проведени с помощта на конвенционален метод като UV спектроскопия. Този метод за анализ, се оказва ненадежден, тъй като не се постигна повторяемост на резултатите при изследваните температури и налягания. Това наложи адаптиране на методиката за определяне на разтворимостта на двата каликс [4] резорцинарена чрез високоефективна течна хроматография. Анализите са направени на HP 1100 хроматограф (Agilent Technologies) с диоден матричен UV детектор и колона Kinetex C18 с размер на порите 2,6. Елуент при тези анализи е смес от ацетонитрил/метанол/вода (18/80/2 обем/обем/обем), работната температура е 30°C и скоростта на потока 1,0 мл\*мин<sup>-1</sup> и са описани подробно в литературата.

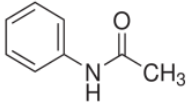
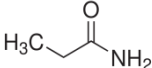
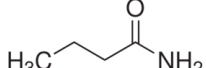


## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ

### 4.1. Експериментални данни за разтворимостта на първичните амиди-ацетанилид, пропанамид и бутанамид в СК-СО<sub>2</sub>

Разтворимостта на първичните амиди е изследвана при 3 различни температури, а именно  $T = (308,2; 318,2; 328,2)$  К, и 10 различни налягания, от 9 до 40 МПа (9; 10; 12; 15; 17.5; 20; 25; 30; 35; 40) МПа и получените резултати са дадени в Таблица 2.

Таблица 2. Разтворимост за ацетанилид (2), пропанамид (2) и бутанамид (2) в суперкритичен СО<sub>2</sub> (1), изразена като молни фракции,  $y_2$ , от  $T = (308,2 \text{ до } 323,2)$  К,<sup>a</sup>.

		Ацетанилид 	Пропанамид 	Бутанамид 
$T/K$	$p/\text{MPa}$	$y_2 \cdot 10^4$	$y_2 \cdot 10^4$	$y_2 \cdot 10^4$
308,2	9,0	0,1372	4,526	1,659
	10,0	0,2181	7,893	2,748
	12,0	0,5526	10,28	4,827
	15,0	1,278	12,68	5,216
	17,5	1,534	14,00	5,804
	20,0	1,986	16,07	5,820
	25,0	2,461	19,60	6,032
	30,0	2,660	20,99	7,387
	35,0	2,716	21,70	7,540
	40,0	2,812	22,20	7,944
313,2	9,0	0,1347	3,344	1,443
	10,0	0,2118	7,793	2,641
	12,0	0,5586	10,31	4,465
	15,0	1,288	13,38	5,620
	17,5	1,944	17,87	5,790
	20,0	2,240	20,28	6,792
	25,0	2,875	22,15	7,744
	30,0	4,098	23,18	10,68
	35,0	4,861	24,09	10,88
	40,0	5,083	25,71	11,60
323,2	9,0	-----	2,104	0,7895
	10,0	0,1980	4,338	1,448
	11,0	0,5466	9,231	2,906
	12,0	2,168	16,77	5,979
	15,0	2,619	19,65	9,237
	20,0	3,590	23,54	10,52
	25,0	5,008	26,07	12,52
	30,0	5,343	29,87	14,66
	35,0	6,107	36,67	15,87
	40,0	6,252	56,85	16,25

<sup>a</sup> Стандартни отклонения  $u$ :  $u(T) = 0,1$  К;  $u(P) = 0,1$  МПа. Относително стандартно отклонение  $u_r(y) = 0,05$ .

Анализът на получените резултати показва, че разтворимостта на всеки от изследваните три първични амида се увеличава с увеличаване на налягането и температурата, като разтворимостта на трите първични амида следва показания по-долу тренд:

ацетанилид <бутанамида <пропанамида.



Вижда се, че именно пропанамида, компонентът с най - ниската моларна маса от трите, показва най-висока разтворимост в суперкритичен CO<sub>2</sub>.

При всеки от трите амида се наблюдава точка на “кръстосване” (crossover region) на съответните изотерми, която се появява в интервала от 12 до 14 МПа. Cross over – означава – по-висока разтворимост при по-ниски температури в областите на по-ниски налягания.

Разтворимостта на ацетанилида и на бутанамида следва обичайния модел на разтворимост, който се проявява от типичните твърди вещества. Същото важи и за пропанамида при  $T = (308,2 \text{ и } 313,2) \text{ K}$ . При  $T = 323,2 \text{ K}$  и при по-високи налягания от около 30 МПа, обаче, разтворимостта се отклонява от обичайния модел и се увеличава рязко. Промяната в разтворимостта на пропанамида може да бъде резултат от промяна във фазовото поведение на системата.

Едно възможно обяснение (без претенция за обхватност) на това поведение е, че в присъствието на свръхкритичен CO<sub>2</sub> е възможна депресия (намаляване) на температурата на топене на пропанамида и, следователно, температура от 323,2 K може вече да е над горната критична температура (UCSP) за бинарната система пропанамида+ CO<sub>2</sub>.

Подобно рязко понижение на температурата на топене на твърди вещества в присъствието на СКФ е описано в литературата. Например, температурата на топене на 2-нафтол намалява с до 70°C в присъствието на метанол като съразтворител. Също така е показано, че температурата на стапяне на нафтаден намалява до 333,25 K (нормална точка на топене на нафтаден е 353,65 K) в присъствието на СК-CO<sub>2</sub>.

Ето защо, гореизложената хипотеза за поведението на пропанамида може да бъде реална.

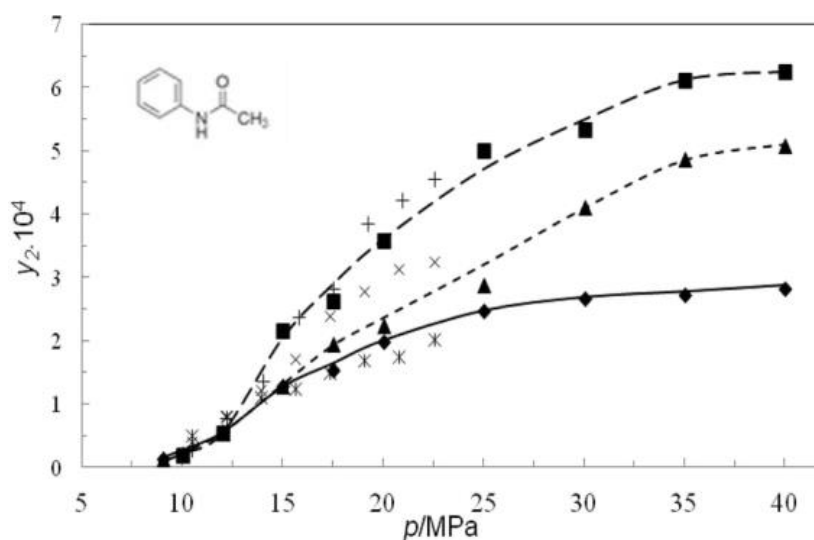
И все пак, както беше посочено, разтворимостта на пропанамида в суперкритичен CO<sub>2</sub> не е изследвана по-рано и, следователно, няма данни с които да сравним получените от нас резултати. Освен това, при нашите

експерименти не е налична оптична клетка за наблюдение на фазовото поведение на пробата.

Разтворимостта на бутанамид не е изследвана по-рано, докато тази на ацетанилид е изследвана и докладвана, в подобна на нашата гама от температури, но при налягане само до 22 MPa. Като цяло съвпадението между нашите данни, за разтворимостта на ацетанилида, и докладваните, в литературата, данни са в рамките на допустимото.

Фигура 7 показва експерименталните данни за ацетанилида, получени при  $T=308,2\text{ K}$ ;  $318,2\text{ K}$ ;  $328,2\text{ K}$ ,  $p = 10,44$  до  $22,50\text{ MPa}$  и данните, докладвани от *Huang et al.* Въпреки че диапазоните на температурата и налягането са различни, двете серии от експерименти са аналогични и получените резултати са съвместими.

Съвпадението, особено при  $T = 308,2\text{ K}$  (температурата при която разтворимостта на ацетанилида се измерва и при двата експеримента), е много добро. Освен това точката на кръстосване (cross over point) на съответните изотерми на двата експеримента се осъществява при приблизително 12,5 MPa. Както се вижда от фигурата с увеличаване на температурата и налягането разтворимостта се увеличава.

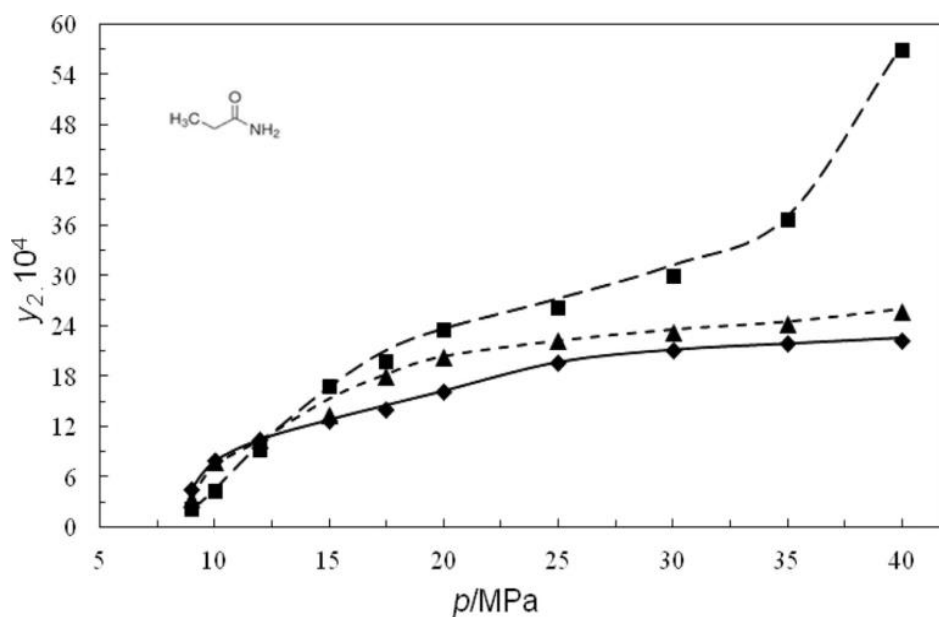


Фиг. 7. Разтворимост на ацетанилид в СК- $\text{CO}_2$ .

Символи представляват експериментална разтворимост; линии представляват корелираната разтворимост (базирана на *SRK EoS*).

◆,  $T = 308,2\text{ K}$ ; ▲,  $T = 313,2\text{ K}$ ; ■,  $T = 323,2\text{ K}$ .

Експерименталните резултати за разтворимост на *Huang et al.*\*,  $T = 308,2\text{ K}$ ; ×,  $T = 318,2\text{ K}$ ; +,  $T = 328,2\text{ K}$ .

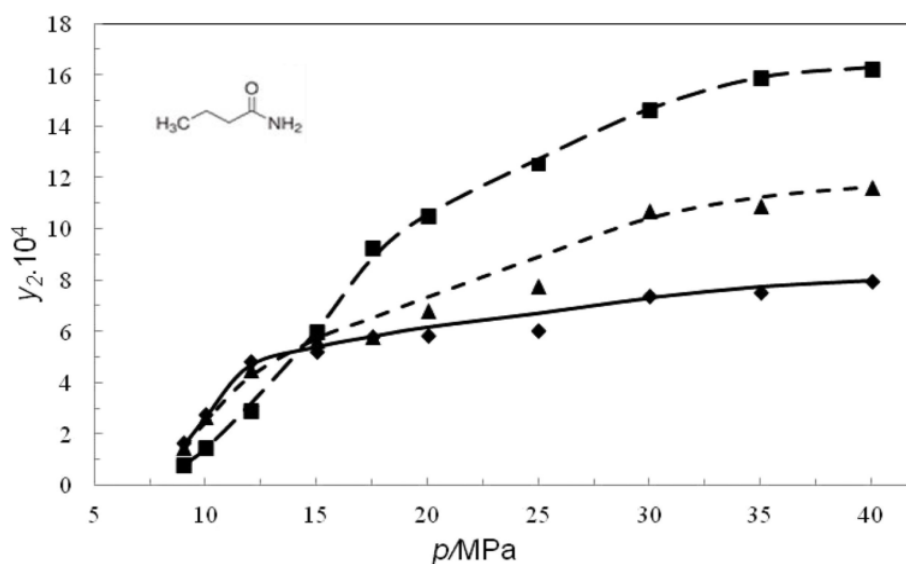


Фиг. 8. Разтворимост на пропанамид в СК-СО<sub>2</sub>.

Символи представляват експериментална разтворимост; линии представляват корелираната разтворимост (базирана на *SRK EoS*).

◆,  $T = 308,2\text{ K}$ ; ▲,  $T = 313,2\text{ K}$ ; ■,  $T = 323,2\text{ K}$ .

Както се вижда на следващата фигура (Фиг. 9) с увеличаване на температурата и налягането разтворимостта на бутанамид се увеличава.



Фиг. 9. Разтворимост на бутанамид в СК-СО<sub>2</sub>.

Символи представляват експериментална разтворимост; линии представляват корелираната разтворимост (базирана на *SRK EoS*).

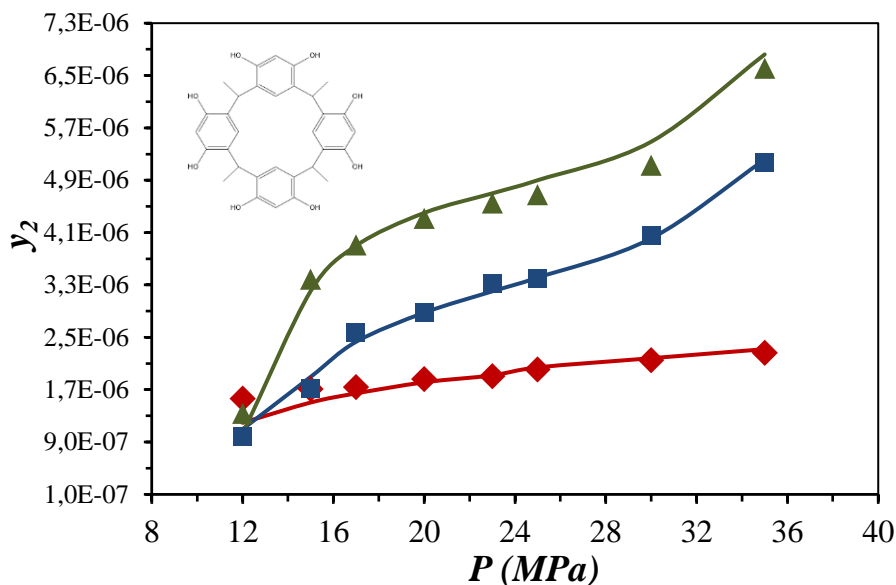
◆,  $T = 308,2\text{ K}$ ; ▲,  $T = 313,2\text{ K}$ ; ■,  $T = 323,2\text{ K}$ .

4.2. Експерименталните данни за разтворимостта на С-тетраметилкаликс [4] резорцинерен и С-тетрапентилкаликс [4] резорцинерен в СК-СО<sub>2</sub>.

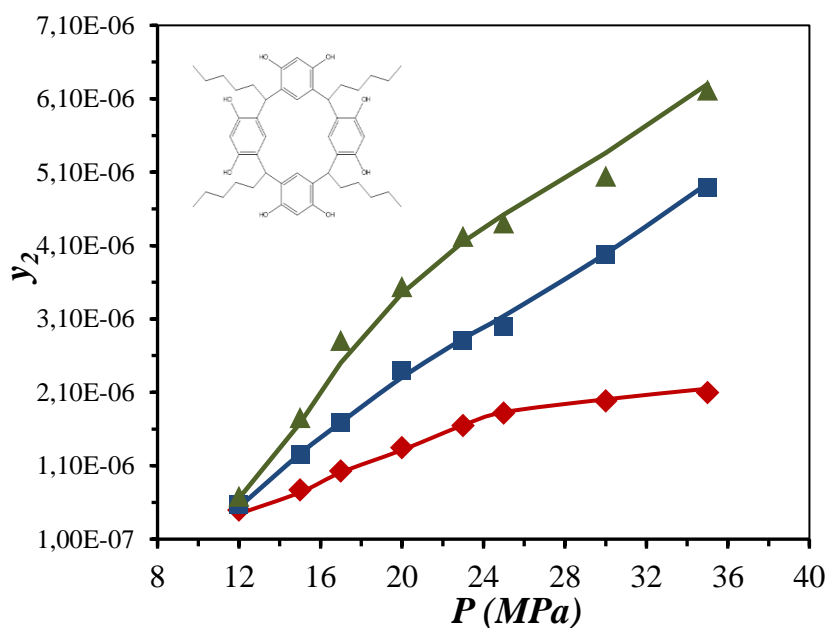
Експерименталните данни за разтворимостта (в молни части) на С - тетраметилкаликс [4] резорцинерен и С - тетрапентилкаликс [4] резорцинерен в СК - СО<sub>2</sub>, получени в изследването, са представени в Таблица 3 и фигури 10 и 11. Както се вижда и от последващите таблица и фигури, с увеличаването на молекулната маса и усложняването на структурата на каликсите, разтворимостта им в СК - СО<sub>2</sub> намалява. При каликарените не се наблюдава ясно изразен crossover region.

Таблица 3. Експерименталните данни за разтворимостта (в молни фракции) на С - тетраметилкаликс [4] резорцинерен и С - тетрапентилкаликс [4] резорцинерен в СК-СО<sub>2</sub>

		С - тетраметилкаликс [4] резорцинерен	С - тетрапентилкаликс [4] резорцинерен
T/K	p/MPa	$y_2 \cdot 10^6$	$y_2 \cdot 10^6$
313,2	12,0	1,563	0,496
	15,0	1,710	0,768
	17,0	1,740	1,026
	20,0	1,862	1,350
	23,0	1,909	1,648
	25,0	2,010	1,818
	30,0	2,155	1,980
	35,0	2,264	2,097
323,2	12,0	0,991	0,566
	15,0	1,721	1,258
	17,0	2,575	1,692
	20,0	2,877	2,403
	23,0	3,320	2,804
	25,0	3,407	2,996
	30,0	4,061	3,977
	35,0	5,182	4,890
333,2	12,0	1,339	0,685
	15,0	3,391	1,760
	17,0	3,913	2,810
	20,0	4,322	3,540
	23,0	4,555	4,223
	25,0	4,679	4,407
	30,0	5,132	5,050
	35,0	6,610	6,216



Фиг. 10. Разтворимост на С - тетраметилкаликс [4] резорциарен и в СК - CO<sub>2</sub>. Символи представляват експериментална разтворимост; линии представляват корелираната разтворимост (базирана на SRK EoS). (♦), 313,2 К; (■), 323,2 К; (▲), 333,2 К.



Фиг. 11. Разтворимост на С - тетрапентилкаликс [4] резорциарен в СК - CO<sub>2</sub>. Символи представляват експериментална разтворимост; линии представляват корелираната разтворимост (базирана на SRK EoS). (♦), 313,2 К; (■), 323,2 К; (▲), 333,2 К.

Както се очаква, поради разликата в моларните маси, разтворимостта на С - тетраметилкаликс [4] резорцинарена в СК - CO<sub>2</sub> е по-висока от тази на С - тетрапентилкаликс [4] резорцинарена. Допълнителни анализи на получените резултати показват, че разтворимостта на двата каликс [4] резорцинарена в СК-CO<sub>2</sub> е по-ниска от разтворимостта на p – t - бутилкаликс [n] арените.

По-високата разтворимост на последното се приписва на естеството на хидроксилните групи на молекулите, което ги прави относително неполярни. По този начин, при условие, че може да се осъществи пълна защита на хидроксилните групи на каликси [4] резорцинарените, може да се очаква, че тяхната разтворимост в СК - CO<sub>2</sub> ще се увеличи драматично.

Моделът на *Méndez-Santiago u Teja* може да бъде използван за тестване на надеждността на получените от нас експериментални данни за разтворимостта на двата каликса.

*Méndez-Santiago u Teja* са показали, че експерименталните данни са адекватни, ако за всички изотерми разтворимостта се групира (разположи) върху една права линия на графиката на  $T \ln (y_2 * P) - d_2 * T$  спрямо плътността на суперкритичния флуид,  $\rho$ . (уравнение)

$$T \ln (y_2 * P) = A + B * \rho + C * T \quad (2),$$

където:

$T$  – температура,

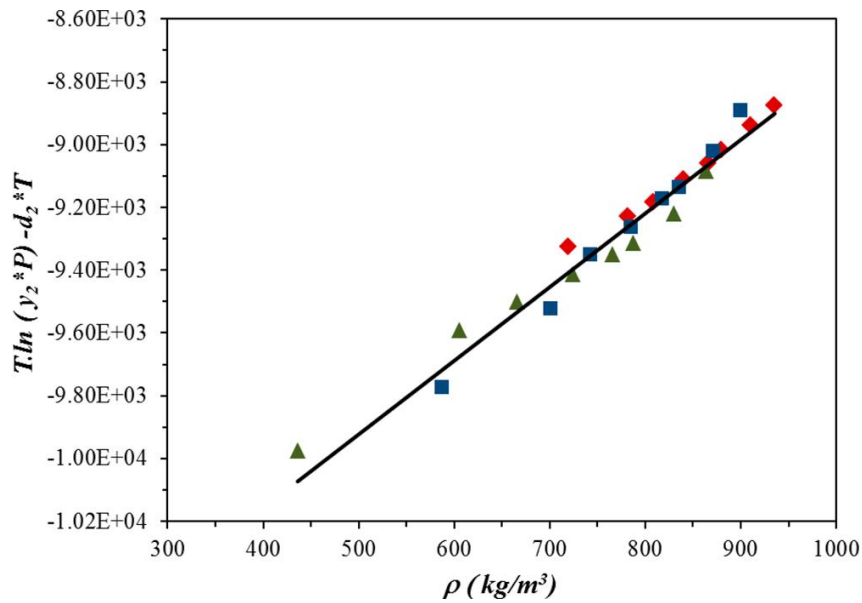
$y_2$  – разтворимост на твърдото вещество

$P$  – налягане

$\rho$  – плътност /плътността на разтворителя при насищане (density of the solvent at saturation)

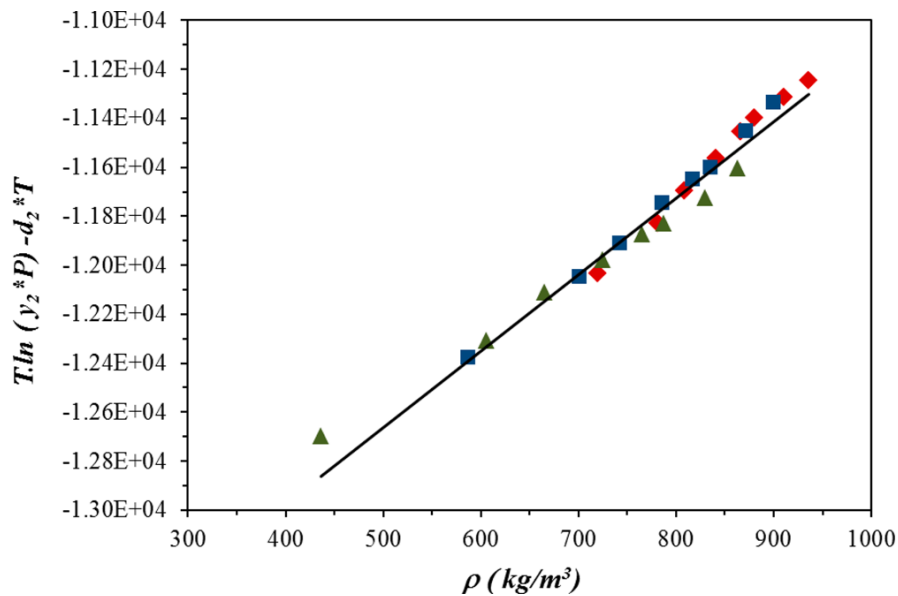
$A, B, C$  – константи

Експерименталните данни за разтворимостта на С - тетраметилкаликс [4] резорцинарен и С - тетрапентил [4] резорцинарен се подчиняват на този критерий [171] и следователно са адекватни и надеждни, както е показано на Фигури 12 и 13, съответно.



Фиг.12. Разтворимост на С - тетраметилкаликс [4] резорцинарен в СК-СО<sub>2</sub>.

Символите показват експерименталните резултати за рзтворимост при съответните температури: (♦), 313,2 К; (■), 323,2 К; (▲), 333,2 К . Плътна линия, показва разтворимостта, корелирана по метода, базиран на уравненията на *Méndez-Santiago and Teja*.



Фиг. 13. Разтворимост на С - тетрапентил [4] резорцинарен в СК-СО<sub>2</sub>,

Символите показват експерименталните резултати за разтворимост при съответните температури: (♦), 313,2 К; (■), 323,2 К; (▲), 333,2 К. Плътнта линия, показва разтворимостта, корелирана по метода, базиран на уравнението, на *Méndez-Santiago and Teja*.

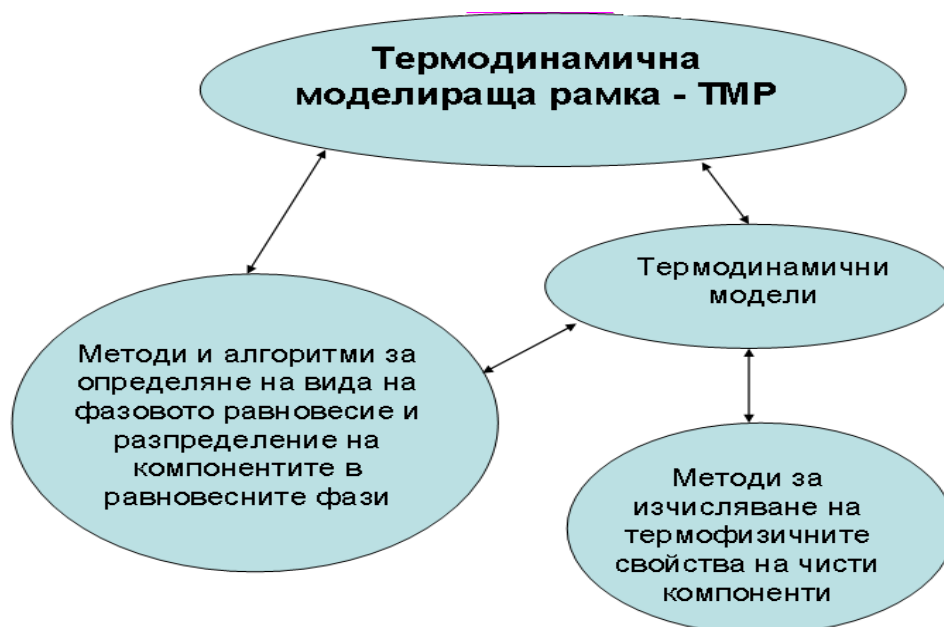


#### 4.3. Корелиране на разтворимостта на твърдо вещество в СКФ - структурата на термодинамичната моделираща рамка, видове модели, резултати

За моделиране на разтворимостта на чисти твърди компоненти в СКФ е необходимо наличието на надеждна, гъвкава и ефективна рамка, включваща термодинамични модели, алгоритми и числени методи, вградени в подходяща софтуерна среда.

В последващото изложение съвсем накратко ще се дискутира структурата на термодинамичната моделираща рамка (TMP) и отделните ѝ елементи.

Структурата на TMP е йерархична и се състои от три елемента (Фиг. 14):



Фиг.14. Структура на TMP

Първият елемент на термодинамичната рамка са моделите, описващи P-V-T свойствата на многокомпонентни неидеални системи.

Когато се разглеждат системи (твърдо вещество + свръхкритичен флуид), най-подходящи и най-често използвани са уравненията на състоянието, напр. Soave – Redlich - Kwong (SRK) или Peng - Robinson (PR).

В нашия случай е използвано уравнението SRK за описване на равновесието между твърдия солут и свръхкритичния солвент, и в термините на този модел разтворимостта на твърдото вещество,  $y_2$ , се изчислява съгласно:

$$y_2 = \frac{P_2^S}{P} \frac{\varphi_2^S \exp \left[ \frac{v_2^S (P - P_2^S)}{RT} \right]}{\varphi_2^G} \quad (3)$$

Където  $P_2^S(T)$  - налягането на парите на чистото твърдо вещество,  $\varphi_2^S$  - коефициент на фугитивност на твърдото чисто вещество при налягане на стапяне (sublimation pressure),  $v_2^S$  - молният обем на твърдото вещество при температура  $T$ .  $\varphi_2^S$  е обикновено близко до единица, и е напълно сигурно да се положи = 1;  $\varphi_2^G$  е коефициент на фугитивност на чистото твърдо вещество в свръхкритичната фаза и неговата стойност е много различна от единица,  $R$  – универсална газова константа.

Следователно, разтворимостта на солвента е функция на неговите термофизични свойства (температура на топене, критична температура и критично налягане, налягане на наситените пари, като функция на температурата, молен обем и енталпия на стапяне), температура и налягане, при които се провежда експеримента, и коефициента на фугитивност на солвента в СКФ, който се изчислява съгласно от термодинамичния модел.

Вторият елемент на термодинамичната рамка включва: Методи за анализ на термодинамичната устойчивост на многокомпонентни системи, т.е. методи, определящи дали при зададени температура, налягане и състав на една многокомпонентна система, в която не протича или протича химична реакция(и), тя е устойчива (хомогенна) или неустойчива и следователно може да се раздели на няколко равновесни фази. Методи за определяне на фазовата конфигурация (брой и вид на равновесните фази, на които се разделя една неустойчива многокомпонентна система) и за изчисляване на разпределението на компонентите в равновесните фази.

Третият елемент на ТМР включва методи за изчисляване на термофизичните свойства на чисти съединения.

Този елемент е от изключителна важност, защото за болшинството компоненти с голяма молекулна маса и/или сложна структура тези параметри не са известни и е необходимо да се използват/създадат надеждни корелации за пресмятане на техните стойности.

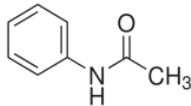
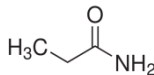
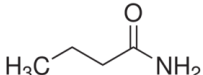
Така например, за изчисляване на разтворимостта на трите твърди първични амида в СКФ съгласно у-ние (3), необходимите свойства на чистите компоненти са: енталпията на топене ( $\Delta H_{fus}$ ), температурата на топене ( $T_m$ ), моларен обем на твърдото вещество в тройната точка, налягане на парите и критичните параметри ( $T_c$  и  $p_c$ ) на чистия компонент.

Експериментално измерените и налични в литературата свойства на трите амида са: температура в тройната точка и енталпия на изпарение. Данните са дадени в таблица 4. Като се има предвид, че разликата между температурата в тройната точка и нормалната температура на топене на органичното вещество е незначителна, при изчисляване на разтворимостта се използва температурата в тройната точка.

В TMP налягането на парите при трите температури, представляващи интерес за експеримента, се изчислява, като се интегрира уравнението на Клапейрон от температурата в тройната точка ( $T_{TR}$ ) и налягането в тройната точка ( $p_{TR}$ ) и се приема незначителна зависимост на енталпията на изпарение по отношение на температурата. Налягането в тройната точка се изчислява с EoS, за всеки от твърдите амиди. Моларните обеми на твърдите вещества се оценяват, като се прилага метода на Bondi и също са дадени в таблица 4.

Наличието на надеждни експериментални данни за критичните свойства на първичните амиди е особен проблем, тъй като тези данни са много ограничени. Въпреки че трите амида, представляващи интерес за нашето изследване, са с малка до средна моларна маса, няма експериментални данни за техните критични температури и налягания. Следователно тези параметри трябва да бъдат изчислени, използвайки различни методи. Така, за ацетанилида се използват стойностите, дадени в литературата, докато стойностите за пропанамид и бутанамид се изчисляват използвайки методите заложи в TMP. Критичните параметри на чистите компоненти също са показани в таблица 4.

Таблица 4 . Параметри на чистите компоненти ацетанилид, пропанамид и бутанамид.

	Ацетанилид 	Пропанамид 	Бутанамид 
Моларна маса /g	135,16	73,09	97,12
Плътност/kg,m <sup>-3</sup>	1103,0	927,0	914,0
$T_{TP}/K$	387,52 <sup>a</sup>	352,8 <sup>a</sup>	388,8 <sup>a</sup>
$\Delta H_{fus}/kJ \cdot mol^{-1}$	21,65 <sup>a</sup>	12,9 <sup>c</sup>	19,2 <sup>c</sup>
$\Delta H_{sub}/kJ \cdot mol^{-1}$	87,30 <sup>d</sup> /99,2 <sup>e</sup>	79,2 <sup>a</sup>	86,42 <sup>a</sup>
$\rho_c/MPa$	4,01 <sup>f</sup>	5,12 <sup>b</sup>	4,70 <sup>b</sup>
$T_c/K$	735,85 <sup>f</sup>	707,31 <sup>b</sup>	706,28 <sup>b</sup>
$\omega$	0,5774	0,5986	0,6061
$\rho^{TP}/MPa$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$
$v^S/m^3 \cdot mol^{-1}$	$11,8935 \cdot 10^{-5}$	$6,921 \cdot 10^{-5}$	$8,4555 \cdot 10^{-5}$
$P_s^{subl}/MPa$ при $T=308,2 K$	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$7,77 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$
$P_s^{subl}/MPa$ при $T=313,2 K$	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$4,04 \cdot 10^{-6}$
$P_s^{subl}/MPa$ при $T=323,2 K$	$5,25 \cdot 10^{-6}$	$3,26 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$

Справка: <sup>a, c, d, e, f</sup> – данни от литературни източници, <sup>b</sup> - данни определени от нас.

За корелиране на разтворимостта на двата каликсарена е необходима информация, аналогична на тази за амидите.

За каликсите, обаче, наличната информация е изключително оскъдна. Така например, единственото, което се знае за температурата на топене/стапяне на С-тетраметилкаликс[4]резорцинарен е, че тя трябва да е по - висока от 300 °С.

В тази връзка са проведени термични измервания на двата полимера (олигомери) чрез DSC анализ и определени темепратурите на стапяне както следва 332,5 °С за С-тетраметилкаликс[4]резорцинарен и 340,56 °С за С - тетрапентилкаликс[4]резорцинарен, съответно.

Останалите необходими термофизични свойства на двата каликсарена са изчислени отново използвайки методите, заложи в ТМР. Получените резултати са обобщени в таблица 5.

Табл. 5. Характеристики на чистите компоненти –  
С-тетраметилкаликс [4 ] резорцинарен и С-тетрапентилкаликс [4]  
резорцинарен

	С- тетраметилкаликс [4 ] резорцинарен  $C_{32}H_{32}O_8$	С- тетрапентилкаликс [4] резорцинарен  $C_{48}H_{64}O_8$
$\rho_c$ /MPa	0,701	0,489
$T_c$ /K	1158,4	1283,23
$p$ /MPa (triple point)	$7,83 \times 10^{-7}$	$2,65 \times 10^{-8}$
$V^S$ /cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	448,86	664,38
$\Delta H_{fus}$ /J mol <sup>-1</sup>	48388 <sup>a</sup>	55910 <sup>a</sup>
$T_m$ /K	605,65 <sup>b</sup>	613,71 <sup>b</sup>
$P_s^{subl}$ /MPa at $T=313,2$ K	$2,21 \times 10^{-16}$	$3,75 \times 10^{-18}$
$P_s^{subl}$ /MPa at $T=323,2$ K	$1,14 \times 10^{-15}$	$1,98 \times 10^{-17}$
$P_s^{subl}$ /MPa at $T=333,2$ K	$4,3 \times 10^{-15}$	$9,44 \times 10^{-17}$

Резултатите от корелиране на разтворимостта на трите амида са показани на фигури 7, 8 и 9, а тези от корелиране на каликсите на фигури 10 и 11.

Полуемпирични модели за изчисляване на разтворимост (Semiempirical Density-Based Equations Models)

В термодинамичната моделираща рамка са включени и представители на т.н. клас Density-Based Models (DBM).

DBM често са избор на много изследователи за корелиране на експериментално получените стойности на разтворимост на различни твърди вещества, тъй като те не изискват информация за свойствата на веществата.

DBM използвани от нас за корелиране на разтворимостта на каликсарените са показани в таблица 6.

Таблица 6. Полуемпирични модели (Semi-empirical density-based equations използвани от нас за корелиране на разтворимостта на каликсарените в СК-CO<sub>2</sub>.

Chrastil, ref. <sup>187</sup>	$\ln y = a_0 + a_1 \ln \rho + \frac{a_2}{T}$
Kumar and Johnston, ref. <sup>188</sup>	$\ln y = b_0 + b_1 \rho + \frac{b_2}{T}$
Bartle <i>et al.</i> , ref. <sup>189</sup>	$\ln \frac{y \cdot P}{P_{ref}} = c_0 + c_1(\rho - \rho_{ref}) + \frac{c_2}{T}$
Méndez–Santiago and Teja, ref. <sup>190</sup>	$T \cdot \ln(y \cdot P) = d_0 + d_1 \cdot \rho + d_2 \cdot T$

Където:  $y$  - разтворимостта на твърдото вещество в СК-CO<sub>2</sub>,  $a_{0,1,2}$ ;  $b_{0,1,2}$   $c_{0,1,2}$   $d_{0,1,2}$  - коефициенти, зависещи от експерименталните данни;  $\rho$  - плътност на СК-CO<sub>2</sub>, като функцията от  $T$  и  $\rho$ .

За amidите отклонението между корелираните (изчислените) стойности на разтворимостта и тези, получени експериментално се изчислява съгласно израза:

$$AARD = \left(\frac{100}{N}\right) \left(\sum_{j=1}^N \frac{|y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}}|}{y_i^{\text{exp}}}\right) \quad (4)$$

където:

$N$  - броят на измерванията, за дадена  $T$

$y_i^{\text{exp}}$  – опитно получената разтворимост на веществото

$y_i^{\text{calc}}$  – разтворимостта на веществото, получена при корелацията

AARD на двете групи съединения (амиди и каликсарени) са съответно между 3,9% и 5,4% за ацетанилида, 1,3% и 3,2% за пропанамида, 2,4% и 6,1% за бутанамида, за С - тетраметилкаликс [4] резорцинарена AARD са в интервала 7,5% до 9,1%, и за С - тетрапентилкаликс [4] резорцинарена AARD са в интервала 8,0% до 12,5%.

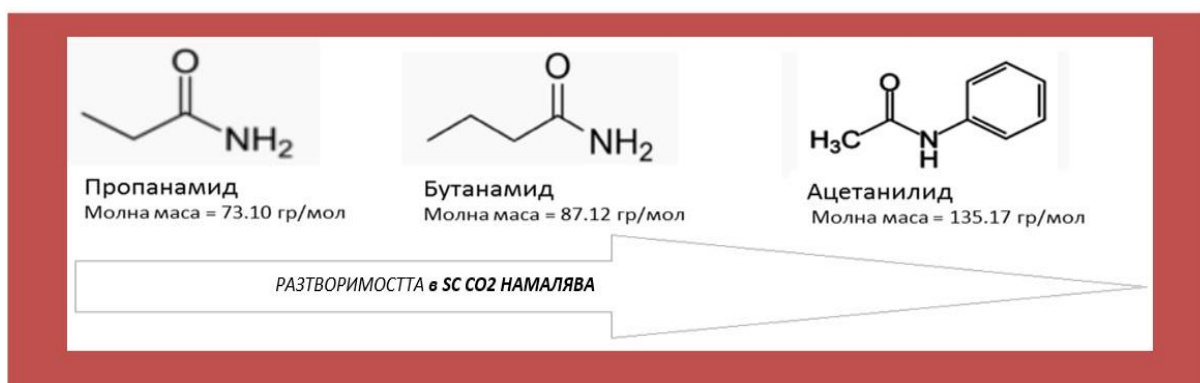
При каликсите, стойностите на AARD са по-високи в сравнение с тези за amidите, което не е изненадващо, отчитайки изключително сложната структура на тези олигомери.

AARD стойности, получени при корелиране на разтворимостта на двата олигомера с помощта на четирите DBM са около 2,0% за С-тетраметилкаликс[4]резорцинарен, докато за С-тетрапентилкаликс[4]резорцинарен, моделът на Bartle дава по високо AARD (3,2 %) в сравнение с другите модели.

AARD стойности получени използвайки EoS за корелиране на разтворимостта са значително по-високи от тези, получени използвайки четирите DBM. Все пак трябва да се отбележи, че SRK EoS възпроизвежда много добре качественото поведение на разтворимостта на двата циклични полимери, както се вижда от фигури 10 и 11.

## 5. ИЗВОДИ

1. Разтворимостта на амидите намалява с увеличаване на молекулната маса и с усложняване на структурата на амида. Стойностите на разтворимост, получени в молни фракции, са в диапазона  $(0,137 \text{ до } 56,85) \pm 10^{-4}$ , като пропанамида показва най-висока разтворимост в СК - CO<sub>2</sub>.



2. При линейни амиди въвеждането на една CH<sub>3</sub> група намалява разтворимостта на амидите - от пропанамида до бутанамида повече от два пъти в целия регион на измерванията.

3. При изотермите на разтворимост на трите първични амида се наблюдава crossover region при около 12,5 MPa.

4. Получените резултати за разтворимостта на ацетанилида в СК - CO<sub>2</sub>, са съпоставими с резултатите, докладвани в литературата.

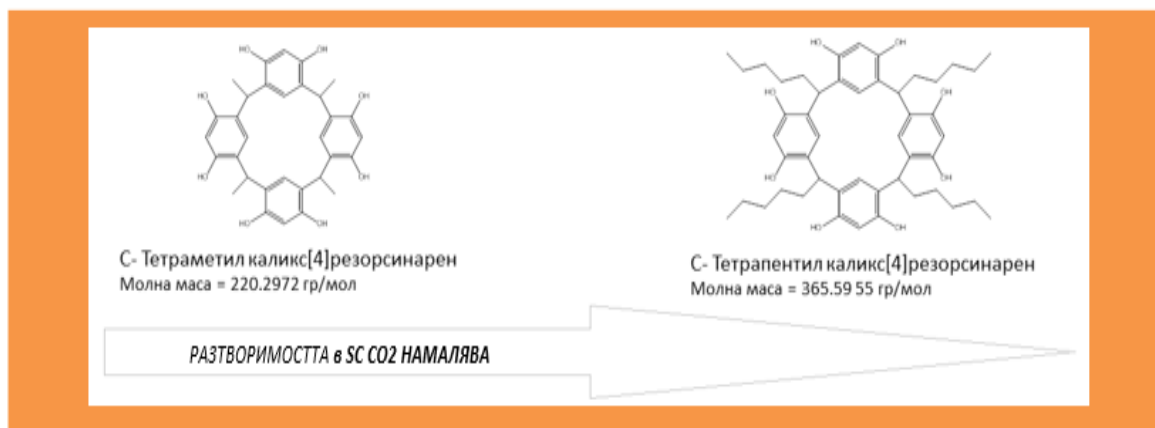
5. Разтворимостта на амидите нараства с повишаване на температурата и налягането.

6. Разтворимостта на каликсарените намалява с увеличаване на молекулната маса и с усложняване на структурата на каликсарена.

C - тетраметилкаликс [4] резорцинарен показва по-висока разтворимост от

C - тетрапентилкаликс[4]резорцинарен, но разтворимостта и на двата циклични олигомери е по-ниска от разтворимостта на p - t - бутилкаликс[n] арени в СК - CO<sub>2</sub>, измерени и докладвани в литературата.





7. При изотермите на разтворимост на каликсарените не се наблюдава ясен crossover region.

8. Разтворимостта на каликсарените нараства с повишаване на температурата и налягането.

9. Термодинамичната моделираща рамка, на основата на УС, а именно уравнението на *Soave – Redlich - Kwong* (SRK EoS), е успешно приложима за моделиране на разтворимостта и на двете групи съединения (амиди и каликсарени), с AARD около и по-малко от 6%, за първичните амиди, и AARD = (7,5 до 12,5)% за каликс[4]резорцинарените.

## 6. ПРИНОСИ

1. Получени са нови данни за разтворимост за три първични амида: ацетанилид, пропанамида и бутанамида в СК - CO<sub>2</sub> при T = (308,2; 313,3 и 323,2) К и налягане в диапазона (9,0 до 40,0) МРа.

2. За първи път е експериментално измерена и докладвана разтворимостта на двата C - тетраалкилкаликс[4]резорцинарена, синтезирани по проект за изследванията в дисертационния труд, в СК - CO<sub>2</sub>.

## ПУБЛИКАЦИИ НА НАУЧНИ РЕЗУЛТАТИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

### ○ В списания с Импакт фактор

J.A.P. Coelho, G.P. Naydenova, D. S. Yankov, R.P. Stateva:  
“Experimental Measurements and Correlation of the Solubility of Three  
Primary Amides in Supercritical CO<sub>2</sub>: Acetanilide, Propanamide, and  
Butanamide”. *J Chem. Eng. Data* 58, 2110–2115 (2013)

- Има забелязани 12 цитата .

J.A.P. Coelho, G.P. Naydenova, S.M. Miloshev, Ch.P. Novakov, P.P.  
Petrova, D.S. Yankov, R.P. Stateva: “Solubilities of C-  
Tetraalkylcalix[4]resorcinarenes in SCCO<sub>2</sub>: Experimental  
Measurements, Characterization, and Correlation”. *J. Chem. Eng.  
Data* 60 (3), 909–918 (2015).

- Има забелязан 1 цитат .

### ○ В списание с SJR

J.A.P. Coelho, R.M. Filipe, A.F. Palavra, G.P. Naydenova, D.S.  
Yankov, R.P. Stateva: “Semi-Empirical Models and Cubic Equations of  
State for Correlation of Solids Solubility in scCO<sub>2</sub>: From Simple to  
Complex Substances”. *The Open Chemical Engineering Journal* 10,  
29-40 ( 2016).

- Има забелязан 1 цитат.

## **ДОКЛАДИ НА НАУЧНИ РЕЗУЛТАТИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА**

### **○ Пред научно мероприятие в страната:**

Greta P.Naydenova, Jose P. Coelho, Dragomir S. Yankov and Roumiana P.Stateva, 2013, ON THE SOLUBILITY OF PROPANAMIDE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE - A GREEN SOLVENT WITH A FUTURE., Anniverary Scientific Conference with Intenational Participation 60 Years UCTM, June 4-5, 2013.

Greta P.Naydenova, Jose P. Coelho, Dragomir S. Yankov and Roumiana P.Stateva, 2014, An environmental friendly extraction technique: Application to amides., Пета постерна сесия „ Младите учени в света на полимерите“, 05 май 2014 г.-

**P.P. Petrova, Greta P.Naydenova, Jose P. Coelho, S. M. Miloshev, C.P. Novakov, Dragomir S. Yankov and Roumiana P.Stateva, 2014, Study on the solubility of C-tetraalkylcalix[4]resorcinarenes in supercritical CO<sub>2</sub>., Eight National Conference on Chemistry, June 26-27, 2014.**

**Постерът е отличен с награда.**

### **○ Пред научни мероприятия в чужбина:**

Greta P.Naydenova, Jose P. Coelho, Dragomir S. Yankov and Roumiana P.Stateva, 2014, MEASUREMENTS AND CORRELATION OF THE SOLUBILITY OF C-TETRAALKYLCALIX[4]RESORCINARENES IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>, 20th European Conference on Thermophysical Properties, ECTP2014, Aug 31- Sept 04, PORTO, Portugal (2014).

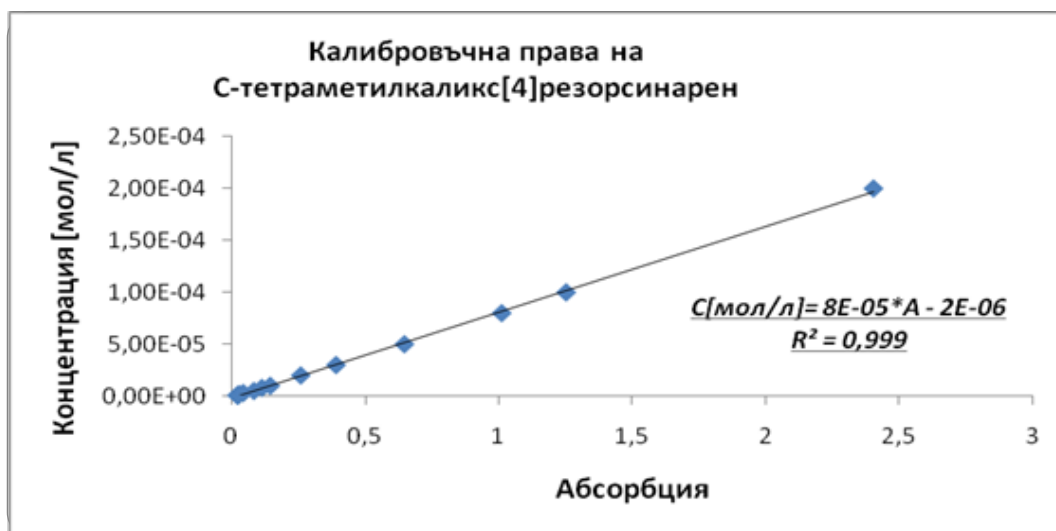
J.A.P. Coelho, G.P. Naydenova, D.S. Yankov, R.P. Stateva: “Comparison of the Correlative Abilities of Semi-Empirical Models and a Cubic Equation of State on Dyes and Calix[4]arenes Solubilities in SCCO<sub>2</sub> as Illustrative Examples”. Xth Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, June 28-July 1, Alicante, SPAIN (2015)

Забележка:

*Номерата на таблиците и фигурите в автореферата на са идентични с тези в дисертацията.*

РЕЗУЛТАТИ ОТ ИЗМЕРВАНИЯ ЗА ПОСТРОЯВАНЕ НА  
КАЛИБРОВЪЧНИ ПРАВИ

1. Калибровъчна права на С-тетраметилкаликс [4]резорцинарен.

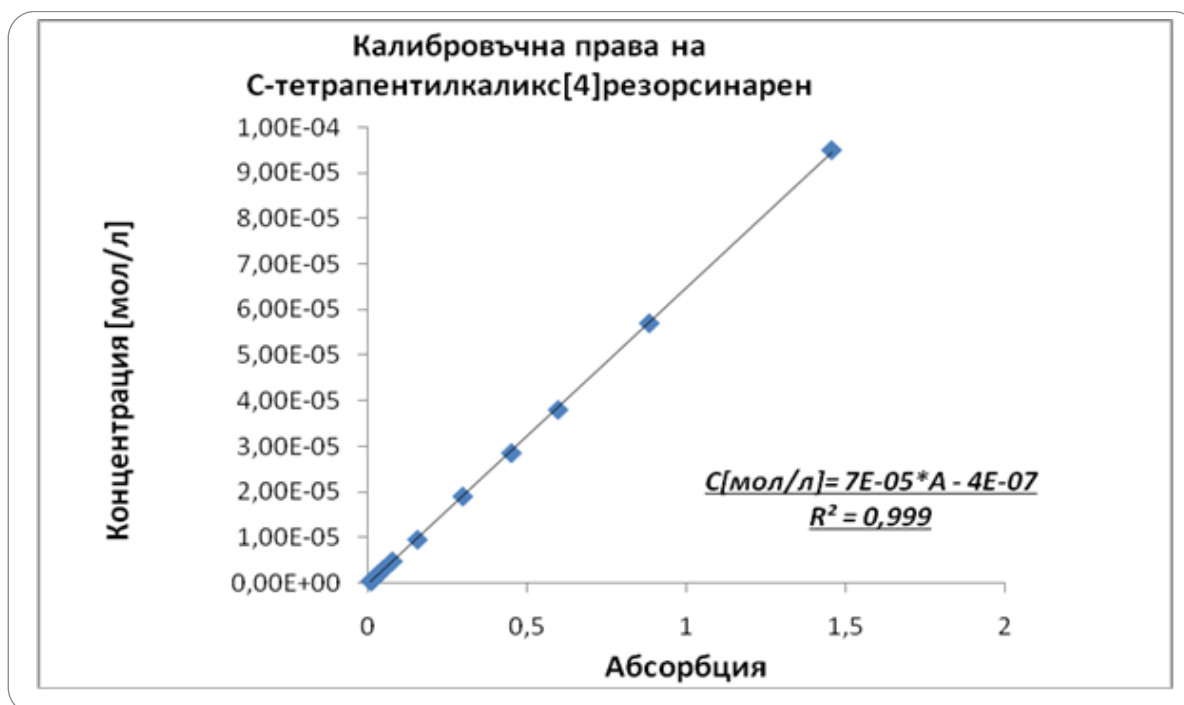


Фиг. 1. Графика на калибровъчна права за определяне на концентрация на С-тетраметилкаликс[4]резорцинарен.

Табл.1. Таблица от резултати на калибровъчна права за определяне на концентрация на С-тетраметилкаликс[4]резорцинарен.

Абсорбция (средна стойност)	С [мол/л]	λ [нм]
0,02533 ± 5,77E-07	5,00E-07	285
0,01086 ± 1,72E-03	8,00E-07	285
0,02264 ± 1,38E-03	1,00E-06	285
0,03114 ± 1,95E-03	2,00E-06	285
0,04617 ± 2,32E-03	3,00E-06	285
0,08633 ± 2,42E-03	5,00E-06	285
0,1165 ± 1,29E-03	8,00E-06	285
0,1472 ± 6,43E-03	1,00E-05	285
0,2613 ± 2,5E-03	2,00E-05	285
0,3936 ± 2,88E-03	3,00E-05	285
0,6487 ± 1,32E-02	5,00E-05	285
1,0127 ± 2,31E-03	8,00E-05	285
1,2535 ± 1,58E-02	1,00E-04	285
2,4023 ± 1,12E-02	2,00E-04	285

2. Калибровъчна права на С-тетрапентилкаликс[4]резорцинарен.



Фиг. 2. Графика на калибровъчна права за определяне на концентрация на С-тетрапентилкаликс[4]резорцинарен.

Табл. 2. Таблица на калибровъчна права за определяне на концентрация на С-тетрапентилкаликс[4]резорцинарен.

Абсорбция (средна стойност)	С [мол/л]	λ [нм]
0,00975 ± 8,37E-04	3,7970E-07	285
0,011667 ± 9,57E-04	4,7463E-07	287
0,017 ± 6,8E-03	7,5941E-07	285
0,01925 ± 5,00E-04	9,4926E-07	287-285
0,033 ± 1,41E-03	1,8985E-06	286
0,04725 ± 4,47E-04	2,8478E-06	287
0,07725 ± 1,26E-03	4,7463E-06	287
0,1564 ± 5,48E-04	9,4926E-06	287
0,2988 ± 1,79E-03	1,8985E-05	287
0,4515 ± 1,00E-03	2,8478E-05	287
0,59825 ± 1,5E-03	3,7970E-05	287
0,8848 ± 1,3E-03	5,6956E-05	286
1,4578 ± 7,06E-03	9,4926E-05	287