

РАСТВОРИМОСТЬ ПАЛЬМИТАТА АММОНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

А. А. Захаров, Т. Р. Билалов, Ф. М. Гумеров*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

*gum@kstu.ru

Поступила в редакцию 20.02.2015 г.

Растворимость пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода исследована в динамическом режиме при 308,15—333,15 К и 10,0—35,0 МПа. Экспериментальные данные описаны с использованием уравнения состояния Пенга — Робинсона.

Ключевые слова: пальмитат аммония, сверхкритический диоксид углерода, растворимость, динамический режим.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из перспективных направлений использования рабочих сред в сверхкритическом флюидном состоянии являются регенерация и модификация высокопористых материалов с целью восстановления исходных и придания им дополнительных свойств [1—3]. Речь идет в том числе и об удалении различных примесей из объема обрабатываемого материала с целью его очистки, о внесении дополнительных модификаторов в поры вещества, о создании защитной пленки на его поверхности, включая и внутренние поверхности пор, и т. д.

Формирование на поверхности — в особенности высокопористых веществ или материалов — микропленки, например, предотвращающей их растворение в воде, представляет несомненный интерес как с научной, так и с практической точки зрения. Импрегнация, в том числе нанесение гидрофобного покрытия, с участием растворителя в сверхкритическом флюидном состоянии (СКФ) может эффективно осуществляться как в статическом, так и в динамическом режиме [4—7, 9]. В качестве импрегнационных покрытий в том числе рассматриваются и фторполимеры [8]. В работе [9] для нанесения гидрофобного покрытия из поли(гептадекафтордецил)акрилата использован модифицированный процесс импрегнации из среды СК-СО₂, отличающийся постепенным (а не резким) сбросом давления в импрегнационной камере вплоть до атмосферного давления. Часто, однако, применение гидрофобных покрытий, в т. ч. из фторполимеров, ограничено или даже нежелательно по причине возможного вредного воздействия на свойства готового продукта. Как следствие, поиск альтернативных соединений, хорошо растворимых в сверхкритических флюидных растворителях и пригодных для гидрофобизации поверхности более широкого класса веществ и материалов, по-прежнему актуален.

Одним из таких соединений может явиться пальмитат аммония. Для разработки технологии пропитки материалов с его использованием необходимы надеж-

ные данные по растворимости этого вещества в сверхкритическом диоксиде углерода. Их отсутствие в литературе обусловило предмет настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реагенты:

- углекислота не ниже первого сорта с содержанием CO_2 не менее 99,5 %;
- стеариновая кислота марки «ч.д.а.» с содержанием основного вещества не менее 99,5 %;
- пальмитат аммония марки «ч.д.а.» с содержанием основного вещества не менее 99,5 %.

Для исследования растворимости пальмитата аммония в СК- CO_2 использована экспериментальная установка циркуляционного типа (рис. 1), созданная на базе сверхкритической флюидной экстракционной системы R-401 «Reaction Engineering Ink.», Южная Корея). Установка позволяет проводить процессы экстракции или растворения в динамическом режиме при температурах до 100 °С и давлениях до 40,0 МПа.

Ресивер 3 и экстракционная ячейка 4 имеют объемы 1,5 и 0,1 л соответственно. Ресивер минимизирует пульсации давления и расхода газа. Жидкостной насос 2 для подачи CO_2 имеет максимальную производительность 100 мл/мин. Производительность насоса регулируется с помощью изменения давления сжатого воздуха, подаваемого компрессором. Давление в системе контролируется датчиком давления класса точности 0,5, данные от которого поступают на вторичный прибор, непосредственно управляющий насосом. Точность поддержания давления составляет $\pm 0,025$ МПа. В системе присутствует образцовый манометр 8 класса точности 0,15, показания которого и принимаются в качестве рабочих. Расход газа контро-

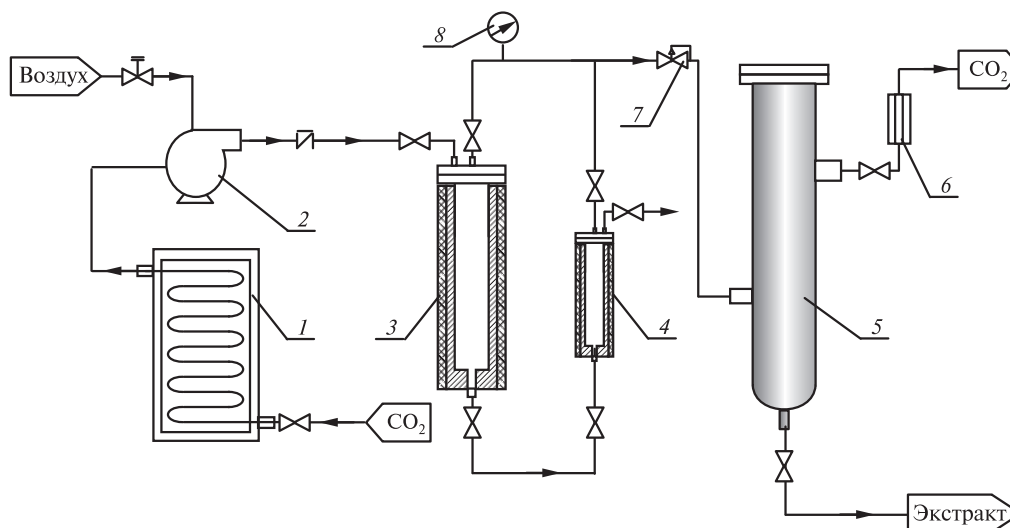


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — холодильник; 2 — насос для подачи CO_2 в систему; 3 — ресивер с системой нагрева и термостатирования; 4 — экстракционная ячейка с системой нагрева и термостатирования; 5 — сепаратор; 6 — массовый расходомер — регулятор расхода газа; 7 — регулятор давления «до себя»; 8 — образцовый манометр

лируется и измеряется регулятором массового расхода 6 марки El-Flow F-201 CV (Bronkhorst), расположенным на выходе из сепаратора 5. Расходомер класса точности 0,25 позволяет регулировать расход CO_2 в диапазоне от 0 до 0,59 г/мин. Система термостатирования позволяет поддерживать заданные температуры с точностью $\pm 0,1$ °С.

Навеска исследуемого вещества помещается в ячейку 4. Газ из баллона поступает в ванну холодильного аппарата 1, охлажденную до $+0,5$ °С, где происходит его ожижение, и с помощью насоса жидкий CO_2 подается в ресивер. Там происходит его нагрев до заданной температуры, после чего CO_2 подается в ячейку с исследуемым веществом. CO_2 растворяет в себе определенное количество исследуемого вещества и, минуя регулятор давления «до себя» 7, поступает в сепаратор. В сепараторе в результате падения давления и, соответственно, растворяющей способности диоксида углерода исследуемое вещество выпадает в осадок и собирается на дне сепаратора, а газообразный CO_2 через выход, расположенный в верхней части сепаратора, поступает на расходомер — регулятор расхода газа, который одновременно измеряет количество CO_2 , прошедшего через систему, и контролирует его массовый расход. После того, как через систему пройдет достаточное количество CO_2 , ячейка отсекается вентилями на входе и выходе, давление в ней сбавляется до атмосферного, навеска вещества извлекается и повторно взвешивается. По разнице начальной и конечной масс исследуемого вещества, а также количеству CO_2 , участвовавшего в процессе растворения, оценивается концентрация растворенного вещества в растворителе. При достаточно большом времени контакта между растворяемым веществом и растворителем эта концентрация стремится к пределу, соответствующему величине растворимости. Расход СК- CO_2 , позволяющий корректно реализовывать методику измерения растворимости, устанавливается на основе предварительного изучения зависимости концентрации растворяемого вещества от расхода растворителя. В качестве рабочего выбирается значение расхода из диапазона, в котором величина концентрации растворенного вещества остается постоянной.

Корректность методики измерения растворимости и работоспособность экспериментальной установки были подтверждены результатами пробных измерений растворимости стеариновой кислоты в чистом СК- CO_2 . Выбор стеариновой кислоты обусловлен, во-первых, тем, что растворимость этого вещества хорошо изучена, в литературе приведены хорошо согласующиеся между собой экспериментальные данные различных авторов. Во-вторых, стеариновая кислота является одним из веществ, которые применяются для создания гидрофобных покрытий в рамках традиционных методик. Исследования проведены при температуре 308,15 К в диапазоне давлений от 10,0 до 20,0 МПа при массовом расходе диоксида углерода, обеспечивающем равновесную концентрацию, равном $0,31 \pm 0,01$ г/мин. Для минимизации погрешности измерения величины изменения массы образцов через ячейку прокачивалось более 50 г CO_2 и на каждую термодинамическую точку приходилось по три измерения. Разброс между полученными значениями для каждой термодинамической точки не превышал 4,6 %.

Результаты измерений и их сопоставление с литературными данными представлены на рис. 2. Из графика видно, что значения растворимости, полученные в настоящей работе, согласуются с литературными данными в пределах суммарной погрешности измерений. Это позволяет сделать вывод о работоспособности установки и реализованной методики, а также надежности получаемых данных.

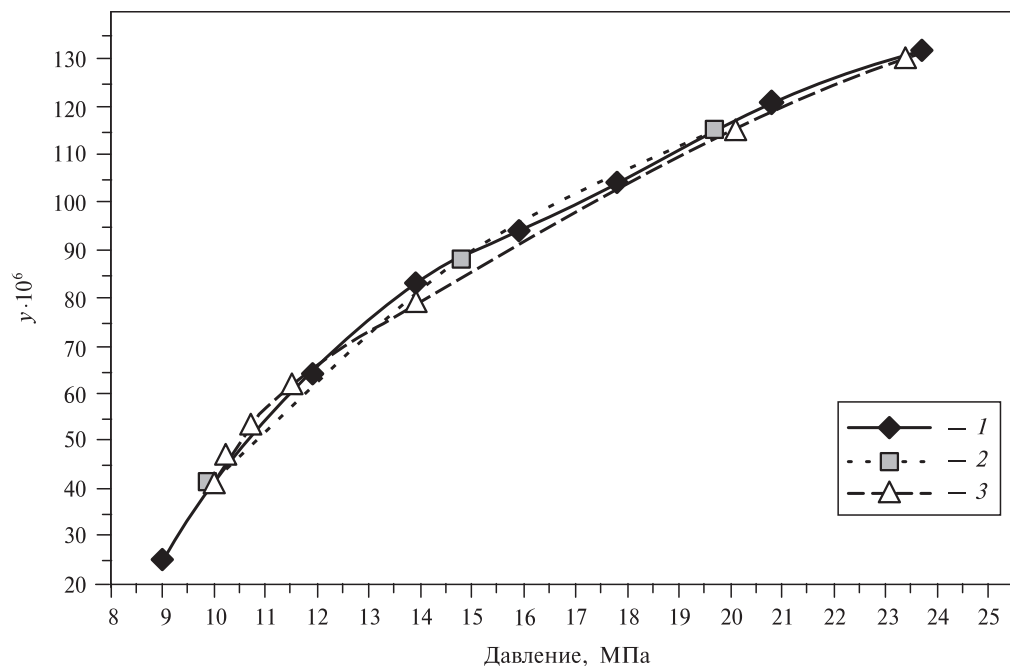


Рис. 2. Мольная доля (y) стеариновой кислоты в насыщенном растворе в СК-СО₂ при 308,15 К:

1 – [10]; 2 – [11]; 3 – настоящая работа

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как сказано выше, этапу исследования растворимости предшествует процедура оценки диапазона изменения расхода сверхкритического флюидного растворителя в проточной системе, обеспечивающего равновесную концентрацию в нем растворенного вещества.

На рис. 3 приведена экспериментально установленная зависимость концентрации пальмитата аммония в СК-СО₂ от массового расхода последнего, которая показывает, что в диапазоне расходов 0–0,3 г/мин концентрация пальмитата аммония практически не зависит от величины расхода растворителя. Это является свидетельством достижения максимума концентрации, соответствующего величине растворимости. Этот диапазон изменения расхода растворителя был выбран в качестве рабочего для проведения основных измерений.

В таблице 1 и на рис. 4 представлены результаты экспериментального исследования растворимости пальмитата аммония в СК-СО₂ на изотермах $T = 308,15; 318,15; 328,15$ и $333,15$ К в диапазоне давлений 10–32 МПа при массовом расходе СК-СО₂ 0,3 г/мин. Погрешность измерения растворимости, рассчитанная в соответствии с методикой [12, 13], составляет 6,78–10,53 %.

Результаты экспериментального исследования растворимости пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода описаны в соответствии с моделью, широко апробированной в работе [14]. Она позволяет описывать растворимость низколетучих и несжимаемых веществ в сверхкритических флюидных средах. Согласно этой модели

$$\ln(y) = \ln(1 - x_2) + \ln(P_v/P) - \ln(\Phi_2) + PV_m/RT,$$

где y — мольная доля растворенного вещества в его насыщенном растворе в сверхкритическом флюиде; x_2 — мольная доля сверхкритического флюида растворителя в его насыщенном растворе в растворяемом веществе; P_v — давление насыщенных паров растворяемого вещества при температуре T ; P — давление в системе; Φ_2 — коэффициент летучести растворенного вещества во флюиде; V_m — приведенный мольный объем чистого растворяемого вещества; R — универсальная газовая постоянная.

Коэффициент летучести растворенного во флюидной фазе вещества может быть вычислен с помощью одного из кубических многопараметрических уравнений состояния. В настоящей работе было использовано двухпараметрическое урав-

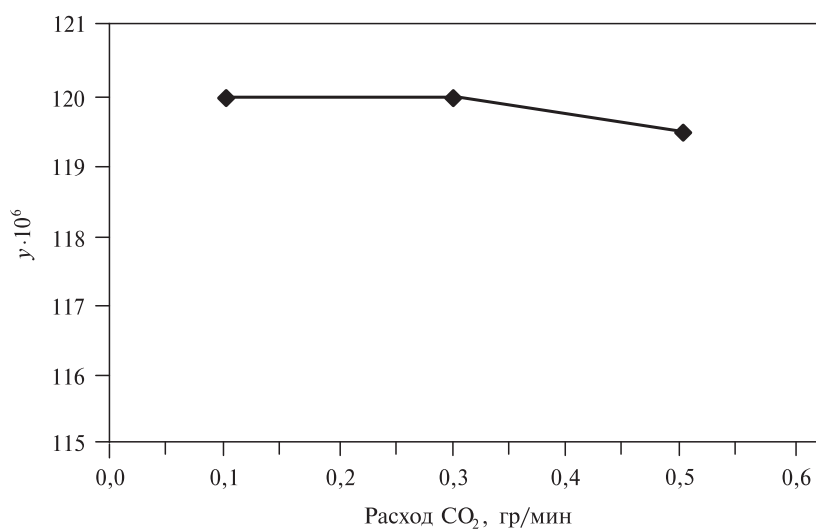


Рис. 3. Зависимость мольной доли (y) пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода от расхода СК-CO₂ при 10 МПа и 308,15 К

Таблица 1

Растворимость пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода, 10⁻⁶ мол. д.

| P , МПа | $T = 308,15$ К | | | $T = 318,15$ К | | | $T = 328,15$ К | | | $T = 333,15$ К | | |
|-----------|----------------|-----|-----|----------------|-----|-----|----------------|-----|-----|----------------|-----|-----|
| | 119 | 120 | 121 | 88 | 89 | 90 | 55 | 56 | 57 | 30 | 31 | 32 |
| 9,9 | 119 | 120 | 121 | 88 | 89 | 90 | 55 | 56 | 57 | 30 | 31 | 32 |
| 10,5 | 123 | 124 | 126 | 110 | 111 | 113 | 70 | 71 | 72 | 95 | 96 | 98 |
| 12,0 | 128 | 129 | 130 | 130 | 131 | 132 | 112 | 113 | 114 | 121 | 124 | 126 |
| 15,0 | 138 | 139 | 141 | 149 | 149 | 151 | 158 | 159 | 161 | 169 | 171 | 176 |
| 17,0 | 144 | 145 | 147 | 168 | 169 | 171 | 178 | 179 | 181 | 219 | 221 | 227 |
| 20,0 | 148 | 149 | 151 | 182 | 183 | 185 | 192 | 193 | 196 | 255 | 257 | 264 |
| 25,0 | 160 | 161 | 163 | 191 | 192 | 194 | 208 | 209 | 211 | 280 | 285 | 291 |
| 28,3 | 170 | 171 | 173 | 197 | 197 | 200 | 216 | 217 | 220 | 294 | 299 | 306 |
| 32,0 | 180 | 181 | 183 | 200 | 201 | 203 | 226 | 227 | 230 | 309 | 311 | 318 |

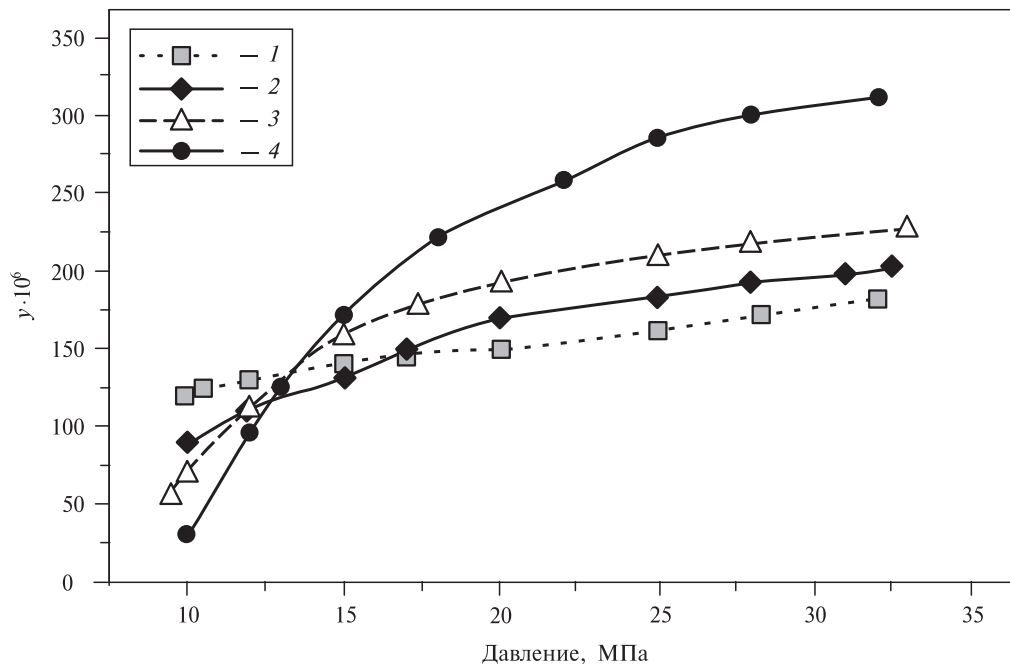


Рис. 4. Мольная доля (y) пальмитата аммония в насыщенном растворе в СК- CO_2 : 1 — 308,15 К; 2 — 318,15 К; 3 — 328,15 К; 4 — 333,15 К

нение состояния Пенга — Робинсона, широко применяемое для расчета фазовых равновесий в системах «вещество — сверхкритический флюид»:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2},$$

где V — удельный объем; a и b — параметры уравнения Пенга — Робинсона для смеси, определяемые следующим образом:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \left(\frac{b}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}},$$

$$b = \sum_i y_i b_i,$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2},$$

$$b_{ij} = (b_{ii} b_{jj})^{1/2},$$

где y_i и y_j — мольные доли соответственно i - и j -го компонентов смеси в любой из равновесных фаз; m_{ij} — эмпирический коэффициент бинарного взаимодействия, учитывающий особенности парного взаимодействия разнородных молекул, определяется в рамках правила комбинирования Мухопадхьяи и Рао [14].

Параметры уравнения Пенга — Робинсона для чистых компонентов являются комбинациями критических давлений и температур:

$$a_i = 0,45724R^2 T_{кр}^2 \alpha_i(T) / P_{кр},$$

$$b_i = 0,0778RT_{кр} / P_{кр},$$

$$\alpha_i(T) = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2)(1 - (T/T_{кр})^{1/2})]^2,$$

где $P_{кр}$, $T_{кр}$ и ω — критическое давление, критическая температура и фактор ацентричности i -го компонента.

Подгоночный эмпирический параметр бинарного взаимодействия m_{ij} определяется при фиксированной температуре путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных данных от экспериментальных точек:

$$F = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i^{расч} - y_i^{экс}}{y_i^{экс}} \right)^2},$$

где n — количество экспериментальных точек на изотерме.

Критические параметры CO_2 взяты из [15]. Поскольку в литературных источниках отсутствуют достоверные данные по критическим параметрам и давлению насыщенных паров пальмитата аммония, то значения этих величин установлены с использованием различных расчетных методик. В частности, метод Дорна [16] выбран для определения критических параметров, а метод Ли — Кеслера [17] — для оценки значений давления насыщенных паров.

В рамках метода Дорна [16] предложено обобщение для a_i и b_i , основанное на использовании мольного объема v_{L20} при температуре 20 °С и температуры кипения $T_{кип}$:

$$b_i / \Omega_b = b^{(1)} v_{L20} T_{кип} + b^{(2)},$$

$$a_i / \Omega_a = a^{(1)} (b_k T_{кип} / \Omega_b)^{a^{(2)}},$$

где $b^{(1)} = 0,02556188 \text{ К}^{-1}$; $b^{(2)} = 0,168721 \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$; $a^{(1)} = 21,26924 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $a^{(2)} = 0,913049$ определены в результате указанного выше обобщения для 380 веществ; Ω_a , Ω_b — специфические константы уравнения состояния, для уравнения состояния Пенга-Робинсона они равны, соответственно 0,45724 и 0,0778 (без единиц измерения).

Установление численных значений a_i и b_i позволяет рассчитать неизвестные критические параметры веществ $T_{кр}$ и $P_{кр}$ по соотношениям

$$T_{кр} = \frac{a_i \Omega_b}{\Omega_a b_i R},$$

$$P_{кр} = \frac{a_i}{\Omega_a} \left(\frac{\Omega_b}{b_i} \right)^2.$$

В работе [16] рекомендуется следующая корреляция для фактора ацентричности:

$$\omega = -\frac{3 \lg(101,3 \text{ кПа} / P_{кр})}{7 (T_{кр} / T_{кип} - 1)} - 1.$$

Для расчета давления насыщенных паров пальмитата аммония использован широко применяемый метод Ли — Кеслера [17], согласно которому

$$f_1 = 5,92714 - (6,09648/T_r) - 1,28862 \cdot \ln(T_r) + 0,169347 \cdot T_r^6,$$

$$f_2 = 15,2518 - (15,6875/T_r) - 13,4721 \cdot \ln(T_r) + 0,43577 \cdot T_r^6,$$

$$\ln(P_{vr}) = f_1 + f_2 \cdot \omega,$$

$$P_v = \text{EXP}(f_1 + f_2 \cdot \omega) P_{кр} \text{ или } P_v = P_{vr} \cdot P_{кр},$$

где $T_r = T/T_{кр}$ — приведенная температура; P_v — давление насыщенных паров при данной температуре, Па; f_1 и f_2 — согласно источника [17] это функции в рамках разложения Питцера для давления насыщенных паров, протабулированные в широком диапазоне изменения приведенной температуры и представленные Ли и Кеслером в виде соответствующих выражений; P_{vr} — приведенное давление насыщенных паров;

В результате расчетов были получены следующие значения искомым величин для пальмитата аммония: $T_{кр} = 1100$ К; $P_{кр} = 4,1$ МПа; $w = 1,2$; $P_v = 6,3437 \cdot 10^{-4}$ Па (для 308,15 К). Результаты описания растворимости пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода при использовании этих величин представлены на рис. 5.

Точность описания низкая, среднеквадратичное отклонение расчетных значений растворимости от экспериментальных составляет 27,75 %. Для улучшения описания было решено использовать давление насыщенных паров в качестве второго подгонного параметра в дополнение к коэффициенту бинарного взаимодействия.

В результате растворимость пальмитата аммония в СК-СО₂ на изотермах 308,15 К, 318,15 К и 333,15 К удалось описать с погрешностью, не превышающей погрешность экспериментального исследования растворимости (рис. 6 и 7). Среднеквадратичное отклонение расчетных кривых от экспериментальных точек на указанных выше изотермах составило соответственно 1,71, 7,18 и 8,72 %.

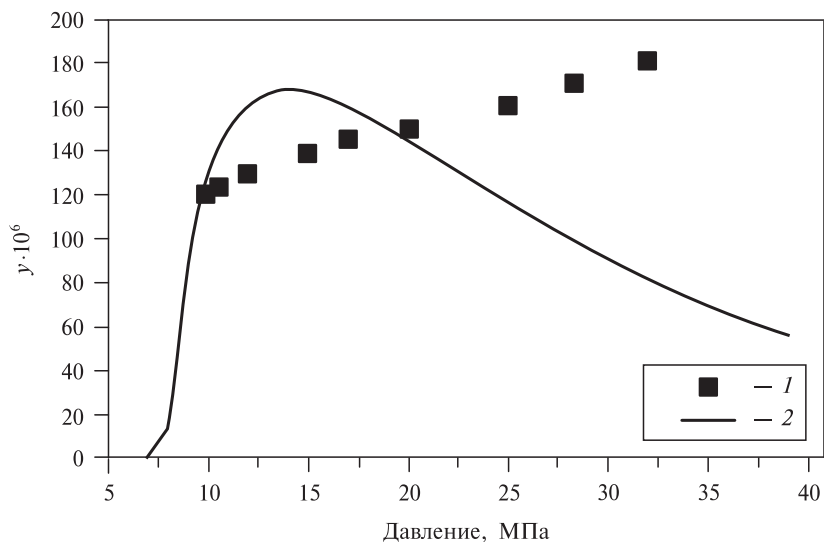


Рис. 5. Мольная доля (y) пальмитата аммония в насыщенном растворе в СК-СО₂ при 308,15 К:

1 — эксперимент; 2 — описание

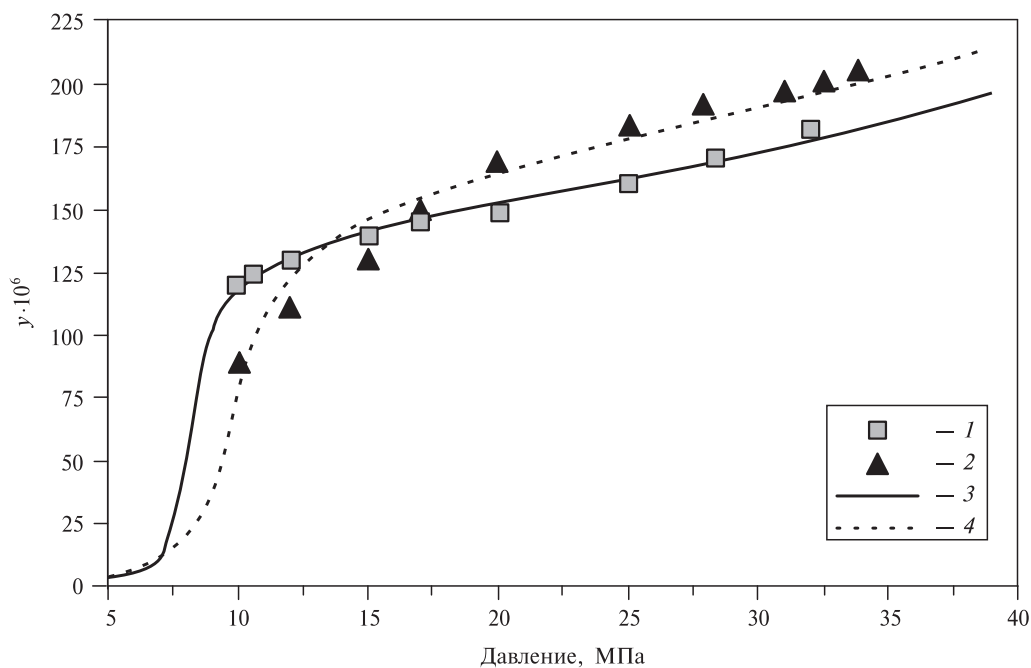


Рис. 6. Мольная доля (y) пальмитата аммония в насыщенном растворе в СК- CO_2 : 1 — 308,15 К (эксперимент); 2 — 318,15 К (эксперимент); 3 — 308,15 К (описание); 4 — 318,15 К (описание)

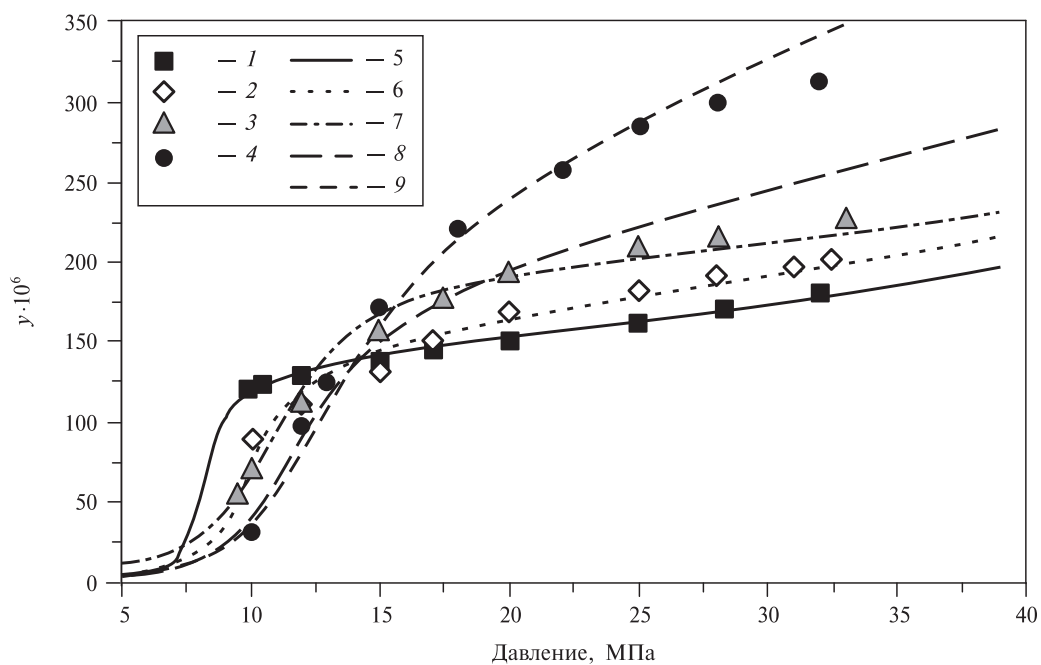


Рис. 7. Мольная доля (y) пальмитата аммония в насыщенном растворе в СК- CO_2 : эксперимент: 1 — 308,15 К; 2 — 318,15 К; 3 — 328,15 К; 4 — 333,15 К; описание: 5 — 308,15 К; 6 — 318,15 К; 7, 8 — 328,15 К; 9 — 333,15 К

Таблица 2

Результаты описания экспериментальных данных по растворимости пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода

| | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| Температура, К | 308,15 | 318,15 | 328,15 | 328,15 | 333,15 |
| Коэффициент бинарного взаимодействия m_{ij} | 1,92 | 1,94 | 1,86 | 2,15 | 1,76 |
| Давление паров, Па | 1,30 | 2,30 | 3,00 | 8,30 | 3,10 |
| Погрешность описания, % | 1,71 | 7,18 | 21,44 | 4,86 | 8,72 |

Значения коэффициента бинарного взаимодействия, давления насыщенных паров пальмитата аммония и среднеквадратичное отклонение результатов описания от экспериментальных точек представлены в таблице 2.

Значение давления насыщенных паров, равное 8,3 Па для 328,15 К, не соответствует общему характеру температурного изменения P_v , но обеспечивает хорошее описание (кривая 7 на рис. 7).

Таким образом, вновь полученные экспериментальные данные по растворимости пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода в интервале температур 308,15—333,15 К и давлений 10,0—30,0 МПа могут быть описаны с использованием уравнения состояния Пенга — Робинсона. Использование давления насыщенных паров в качестве второго подгоночного параметра в алгоритме описания растворимости обеспечило приемлемое отклонение расчетных величин от определенных экспериментально.

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (соглашение № 14.574.21.0085; уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414 X0085) и гранта РНФ 14-19-00749.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭн, 2000. 328 с. (2-е изд. 2007. 336 с.).
2. Чернышев А.К., Гумеров Ф.М., Цветинский Г.Н., Яруллин Р.С., Иванов С.В., Левин Б.В., Шафран М.И., Жилин И.Ф., Бесков А.Г., Чернышев К.А. Диоксид углерода. Свойства, улавливание (получение), применение. М.: Галлея-принт, 2013. 903 с.
3. Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Билалов Т.Р. и др. Катализаторы: регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса. Казань: Бриг, 2015. 264 с.
4. Bilalov T.R., Gumerov F.M. The manufacturing processes and catalyst regeneration / Thermodynamic basis of production processes and regeneration of palladium catalysts using supercritical carbon dioxide. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG., Dudweiler Landstr., Germany. 2011. 153 p.
5. Понов В.К. Дис. ... д-ра хим. наук (по докладу). МГУ, 2013. 78 с.
6. Zakharov A.A., Ameer Abed Jaddoa, Bilalov T.R., Gumerov F.M. Int. J. of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography. 2014. Vol. 2. P. 113.
7. Gumerov F.M., Farakhov M.I., Khayrutdinov V.F., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Khabriyev I.S., Akhmetzhanov T.R. American J. of Analytical Chemistry. 2014. Vol. 5. P. 945.
8. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Журнал Российского хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. 2008. Т. LII. № 3. С. 56.
9. Mishima K., Yokota H., Kato T., Suetsugu T., Wei X., Irie K., Mishima K., Fujiwara M. Advances in Materials Physics and Chemistry. 2012. No. 2. P. 181.

10. Iwai Y., Koga Y., Maruyama H., Arai Y. J. Chem. Eng. Data. 1993. Vol. 38. No. 4. P. 506.
 11. Koga Y., Iwai Y., Hata Y., Yamamoto M., Arai Y. Fluid Phase Equil. 1996. Vol. 125. P. 115.
 12. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
 13. Зайдель А.И. Погрешность измерений физических величин. Л.: Наука, 1984. 112 с.
 14. Mukhopadhyay M., Rao G.V.R. Ind. Eng. Chem. Res. 1993. No. 32. P. 922.
 15. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 567 с.
 16. Dohrn R., Brunner G. Proc. of the 3rd Internat. Symposium on Supercrit. Fluids. Strasbourg (France), 1994. Vol. 1. P. 241.
 17. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
-
-

SOLUBILITY OF AMMONIUM PALMITATE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

A.A. Zakharov, T.R. Bilalov, F.M. Gumerov

Federal public budgetary educational institution of higher education «Kazan national research technological university», Kazan, Russia

The solubility of ammonium palmitate in supercritical carbon dioxide is studied in the dynamic regime at 308.15—333.15 K and 10.0—35.0 MPa. Experimental data are described in the framework of the Peng—Robinson equation of state.

Key words: ammonium palmitate, supercritical carbon dioxide, solubility, dynamic regime.
