

**ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ
ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ****Н.В. Меньшутина, И.В. Казеев, А.И. Артемьев, О.А. Бочарова, И.И. Худеев**

Наталья Васильевна Меньшутина, Артем Ильич Артемьев, Илларион Игоревич Худеев *

Международный учебно-научный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва, Российская Федерация, 125480

E-mail: wtykapb@gmail.com, chemcom@muctr.ru, illarionkhudeev@mail.ru *

Илья Владимирович Казеев, Ольга Алексеевна Бочарова

Национальный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава РФ, Каширское шоссе, 24, Москва, Российская Федерация, 115478

E-mail: il.kazeev@gmail.com, imufarm@rambler.ru

В данной работе приведен обзор научной литературы по исследованию процесса сверхкритической экстракции. Использование веществ в сверхкритическом состоянии в качестве экстрагента является основой процесса сверхкритической экстракции. В среде сверхкритического флюида имеет место высокая интенсивность массопереноса, что позволяет сверхкритическому флюиду легко проникать в сырье и эффективно извлекать целевые компоненты. Особый интерес представляет диоксид углерода, так как его применение в качестве экстрагента в процессе сверхкритической экстракции отвечает основным принципам «зеленой химии». В работе представлены механизмы массопереноса целевых компонентов из растительного сырья, возникающие в ходе процесса сверхкритической экстракции с использованием диоксида углерода. Рассмотрена кинетика сверхкритической экстракции, в ходе процесса выделяют три основных периода: период постоянной скорости экстракции, период падающей скорости экстракции, период низкой скорости экстракции. Показано влияние температуры и давления, влияния воды в сырье на выход целевых компонентов в процессе сверхкритической экстракции. Проведение сверхкритической экстракции требует специального оборудования высокого давления, в работе представлены основные технологические решения для реализации процесса. Проведено сравнение процесса сверхкритической экстракции с экстракцией в аппарате Сокслета. Процесс сверхкритической экстракции позволяет получать экстракт высокой чистоты, что является перспективным для получения биологически активных лекарственных компонентов и отделения примесей из трудноразделимых смесей. Приведены примеры применения сверхкритической экстракции в промышленности. Кроме того, в работе представлены исследования по извлечению аралозидов из растительного сырья корней аралии маньчжурской с применением процесса сверхкритической экстракции. Сверхкритическая экстракция рассматривается как безопасный и эффективный способ извлечения целевых компонентов из растительного сырья.

Ключевые слова: сверхкритическая экстракция, зеленые технологии, экстракция, сверхкритические флюиды, сверхкритический диоксид углерода

Для цитирования:Меньшутина Н.В., Казеев И.В., Артемьев А.И., Бочарова О.А., Худеев И.И. Применение сверхкритической экстракции для выделения химических соединений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 6. С. 4–19

For citation:

Menshutina N.V., Kazeev I.V., Artemiev A.I., Bocharova O.A., Khudeev I.I. Application of supercritical extraction for isolation of chemical compounds. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 6. P. 4–19

APPLICATION OF SUPERCRITICAL EXTRACTION FOR ISOLATION OF CHEMICAL COMPOUNDS

N.V. Menshutina, I.V. Kazeev, A.I. Artemiev, O.A. Bocharova, I.I. Khudeev

Natalya V. Menshutina, Artem I. Artemiev, Illarion I. Khudeev *

International Science and Education Center for Transfer of Biopharmaceutical Technologies, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Geroev Panfilovtsev st., 20, Moscow, 125480, Russia
E-mail: wtykapb@gmail.com, chemcom@muctr.ru, illarionkhudeev@mail.ru *

Ilya V. Kazeev, Olga A. Bocharova

N.N. Blokhin Russian Cancer Research Center, Kashirskoe shosse, 24, Moscow, 115478, Russia
E-mail: il.kazeev@gmail.com, imufarm@rambler.ru

*This paper provides a review of the scientific literature on the study of the supercritical extraction process. The use of substances in a supercritical state as an extractant is the basis of the supercritical extraction process. In a supercritical fluid, there is a high intensity of mass transfer, which allows the supercritical fluid to easily penetrate into the raw material and efficiently extract the target components. Carbon dioxide is of particular interest, since its use as an extractant in the process of supercritical extraction meets the basic principles of «green chemistry». The paper presents the mechanisms of mass transfer of target components from plant raw materials that arise during the process of supercritical extraction using carbon dioxide. The kinetics of the supercritical extraction process is considered. During the process, three main periods are distinguished: a period of a constant extraction rate, a period of a falling extraction rate, and a period of a low extraction rate. The influence of temperature and pressure, the influence of water in the raw material on the yield of target components in the process of supercritical extraction is shown. Supercritical extraction requires special high-pressure equipment. The paper presents the main technological solutions for the implementation of the process. A comparison of the process of supercritical extraction with extraction in the Soxhlet apparatus is carried out. The supercritical extraction process makes it possible to obtain an extract of high purity, which is promising for the production of biologically active medicinal components and the separation of impurities from difficult-to-separate mixtures. Examples of the application of supercritical extraction in industry are given. In addition, the paper presents studies on the extraction of aralosides from *Aralia mandshurica* plant raw materials using the supercritical extraction process. Supercritical extraction is considered as a safe and more efficient way to extract target components from plant materials.*

Key words: supercritical extraction, green technologies, extraction, supercritical fluids, supercritical carbon dioxide

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей химической промышленности в рамках Индустрии 4.0 является развитие инновационных биотехнологических процессов, которые не использовались в 20 веке, но их внедрение позволяет обрабатывать и получать новые качественные материалы и вещества. Кроме того, инновационные технологии должны соответствовать принципам «зеленой химии». Одна из таких технологий – это сверхкритическая экстракция (СКЭ) [1-3].

Сверхкритическая экстракция для переработки растительного сырья развита в промышленном масштабе в таких странах как Китай, США, Германия. Она применяется в фармацевтической [4-6], химической [7], пищевой [8-11] отраслях промышленности для выделения биологически активных лекарственных компонентов из растительного сырья [12-16], выделения ароматических [17-19], вкусовых и красящих веществ [20, 21], удаления остаточного растворителя из фармацевтических веществ [22], извлечения эфирных масел

[23-25], декофеинизации кофе и чая [26-28], денитотинизации табака, очистки деталей машины от органических отложений и прочее [29-31].

Экстракция с использованием сверхкритических флюидов (СКФ) признана экологически чистой, энерго- и ресурсосберегающей технологией, способной обеспечивать возможность создания замкнутого экстракционного цикла. Отличительным преимуществом сверхкритической экстракции является высокая чистота целевого продукта без снижения биологической активности. Применение сверхкритических флюидов в качестве экстрагента позволяет извлекать целевые компоненты без их разрушения и упрощает процесс сепарации [22].

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ

Сверхкритический флюид – это состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкостью и газом. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма диоксида углерода. Линия между тройной точкой и критической точкой (кривая конденсации) соответствует устойчивому равновесию жидкой и газообразной фазы. Точки, лежащие на этой кривой, соответствуют параметрам перехода из жидкого состояния в газообразное, и наоборот. В критической точке (304,15 К и 7,3 МПа) исчезает различие между жидкостью и газом и диоксид углерода переходит в сверхкритическое состояние. Сверхкритический флюид обладает свойствами газов, такими как высокая скорость диффузии, низкая вязкость, сжимаемость, и свойствами жидкостей, такими как высокая плотность и высокая растворяющая способность. Данные свойства обуславливают высокую интенсивность массопереноса в среде сверхкритического флюида. Это позволяет сверхкритиче-

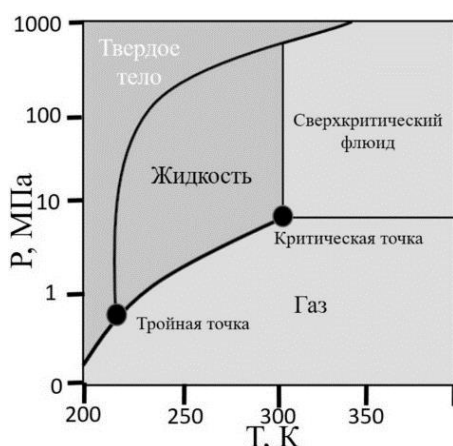


Рис. 1. Фазовая диаграмма диоксида углерода
Fig. 1. Phase diagram of carbon dioxide

скому флюиду легко проникать в сырье и эффективно извлекать целевые компоненты [32, 33].

В качестве сверхкритических флюидов в процессе экстракции как правило используют диоксид углерода, воду, а также пропан, бутан, хлор и фторсодержащие углеводороды, которые легко растворимы в органических растворителях, но при этом не растворимы в воде [34, 35]. В табл. 1 представлены критические параметры ряда растворителей, применяемых в сверхкритической экстракции.

Таблица 1

Критические параметры растворителей, применяемых в сверхкритической экстракции [32]

Table 1. Critical parameters of solvents used in supercritical extraction

Наименование	Хим. формула	$\rho_{кр}$, г/см ³	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, МПа
Вода	H ₂ O	0,32	647,30	22,10
Диоксид углерода	CO ₂	0,47	304,15	7,39
Метан	CH ₄	0,16	191,05	4,64
Этан	C ₂ H ₆	0,20	305,45	4,88
Пропан	C ₃ H ₈	0,22	369,95	4,26

Повышенное внимание вызывает сверхкритическая вода как полярный растворитель, но в связи со сложностью достижения критических параметров и трудностью работы в условиях высоких температур и давлений её использование ограничено. Для достижения критических параметров метана, этана и пропана требуется меньше энергозатрат, но ввиду высокой взрывоопасности их применение как экстрагентов ограничено [36].

Особый интерес представляет применение диоксида углерода в качестве экстрагента, что обусловлено его низкими критическими параметрами и взрывобезопасностью. Сверхкритический диоксид углерода отличается низкой стоимостью, он нетоксичен, негорюч и экологически безопасен [37]. Благодаря своим свойствам, диоксид углерода позволяет сохранить целевой продукт без разрушений. Сверхкритический диоксид углерода – неполярный растворитель, что усложняет процесс извлечения полярных экстрагируемых компонентов. Для повышения извлечения и улучшения растворяющей способности в поток экстрагента в малых количествах добавляют соразтворитель, например ацетон, метанол, этанол, трибутилфосфат. Благодаря образованию донорно-акцепторных связей с рядом различных веществ, перечисленные соразтворители улучшают растворимость экстрагируемых компонентов в сверхкри-

тическом флюиде [16, 34]. Физико-химические свойства диоксида углерода зависят от температуры и давления процесса сверхкритической экстракции. Варьирование параметров позволяет добиться высокой селективности [38].

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Процесс сверхкритической экстракции схематично представлен на рис. 2.

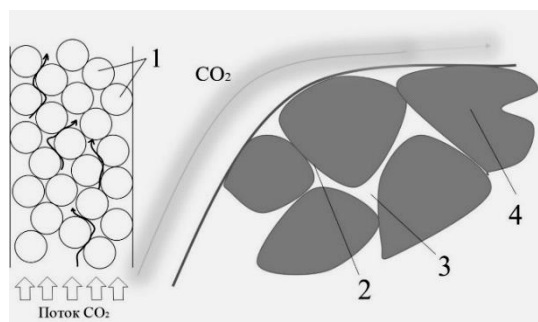


Рис. 2. Схематичное представление процесса сверхкритической экстракции из растительного сырья: 1 - частица растительного сырья; 2 - граница клетки; 3 - межклеточное пространство; 4 - клетка

Fig. 2. Scheme of the supercritical extraction process from plant materials: 1 - particle of plant materials; 2 - cell border; 3 - intercellular space; 4 - cell

При проведении процесса сверхкритической экстракции сверхкритический диоксид углерода проходит через слой частиц растительного сырья, проникает в межклеточное пространство и затем внутрь клеток. Целевые компоненты, находящиеся внутри клеток сырья, растворяются в сверхкритическом диоксиде углерода. Полученная смесь диффундирует на поверхность клеток, а затем по межклеточному пространству на поверхность частиц сырья. Далее смесь «сверхкритический диоксид углерода – целевые компоненты» с пограничного слоя частиц сырья удаляется потоком сверхкритического диоксида углерода [39]. При проникновении сверхкритического диоксида углерода внутрь клеток происходит частичное разрушение структуры клеток, что приводит к повышению интенсивности массопереноса целевых компонентов из сырья [16]. В свободном объеме аппарата и пограничном слое частиц растительного сырья преобладает конвективный транспорт, который напрямую зависит от расхода сверхкритического диоксида углерода. Чем выше расход сверхкритического диоксида углерода, тем выше интенсивность конвективного транспорта [40]. В межклеточном пространстве и внутри клеток интенсивность массопереноса зависит от скорости

диффузии целевых компонентов. Диффузионный транспорт зависит от температуры и давления процесса и не зависит от расхода сверхкритического диоксида углерода. Повышение температуры и/или понижение давления приводит к увеличению скорости диффузии.

На рис. 3 представлена кинетика извлечения целевых компонентов при проведении процесса сверхкритической экстракции из растительного сырья.

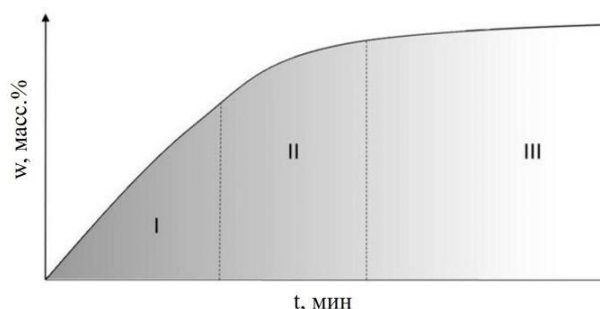


Рис. 3. Кинетика выхода экстракта при сверхкритической экстракции

Fig. 3. Kinetics of the extract yield at supercritical extraction

При рассмотрении кинетики процесса можно выделить три основных периода: I – период постоянной скорости экстракции, II – период падающей скорости экстракции, III – период низкой скорости экстракции [41-44].

Перед проведением процесса сверхкритической экстракции растительное сырье предварительно измельчают, что приводит к разрушению части клеток сырья. Из разрушенных клеток на поверхность частиц сырья выделяются целевые компоненты. Период постоянной скорости экстракции наблюдается, когда внешняя поверхность частиц сырья покрыта целевыми компонентами. Целевые компоненты удаляются с поверхности частиц потоком сверхкритического диоксида углерода. Интенсивность данного периода определяется конвективным транспортом.

Период падающей скорости экстракции начинается, когда количество целевых компонентов на поверхности частиц уменьшается. На массоперенос оказывают влияние как конвективный, так и диффузионный транспорт.

Период низкой скорости экстракции наблюдается, когда на поверхности частиц сырья не остается целевых компонентов. Влияние конвективного транспорта на массоперенос становится незначительным. Интенсивность данного периода определяется скоростью диффузии целевых компонентов внутри клеток сырья [45].

На процесс сверхкритической экстракции оказывают влияние природа сырья, структурные характеристики сырья, характеристический размер частиц сырья, объемная загрузка экстрактора, параметры ведения процесса (температура, давление, расход экстрагента), экстрагент и многие другие параметры [46]. Влияние данных параметров на процесс и их значимость могут быть установлены с помощью исследования кинетики сверхкритической экстракции. Это позволит выбрать наиболее эффективные параметры и способы проведения процесса сверхкритической экстракции [47].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ВЫХОД ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Параметры проведения сверхкритической экстракции сильно зависят от сырья и извлекаемых целевых компонентов, процесс проводят в широком диапазоне температур 313-383 К и давлений 12-40 МПа. Варьирование параметров проведения процесса экстракции в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет контролировать качественный и количественный состав экстракта. Изменение температуры оказывает неоднозначное влияние на массовый выход целевых продуктов в процессе сверхкритической экстракции. С одной стороны, повышение температуры может привести к снижению растворимости экстрагируемых компонентов в результате уменьшения плотности растворителя. С другой стороны, повышение температуры приводит к увеличению растворимости в связи с увеличением летучести компонентов экстракта. Возникает явление пересечения изотерм растворимости, известное как ретроградация [3].

В ряде работ указывается, что повышение давления процесса сверхкритической экстракции положительно влияет на массовый выход целевых компонентов. С увеличением давления возрастает плотность диоксида углерода и вместе с тем его растворяющая способность. При этом среднее межмолекулярное расстояние между молекулами диоксида углерода уменьшается, что приводит к усиленному специфическому взаимодействию между молекулами целевых растворяемых компонентов и экстрагента [48]. Кроме того, повышение давления может привести к разрыву клеток растительного сырья, способствуя высвобождению соединений, что позволяет повысить выход целевых

компонентов [49, 50]. Как отмечено ранее, повышение давления приводит к снижению скорости диффузии. Поэтому при планировании сверхкритической экстракции следует учитывать, что повышение давления приводит к увеличению выхода целевых компонентов, но при этом происходит увеличение длительности диффузионного массопереноса.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ВЫХОД ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Необходимо учитывать содержание воды в сырье, которая играет неоднозначную роль при проведении процесса сверхкритической экстракции. В ряде случаев вода способствует набуханию сырья, что позволяет увеличить доступ к труднорастворимым веществам. Так, на примере цветков бессмертника итальянского (*Helichrysum italicum*) было показано, что содержание воды в межклеточном пространстве привело к увеличению выхода сексвитерпенов [51]. Однако, избыточное количество воды, как в качестве соразтворителя, так и в виде влаги в растительном сырье, может снизить извлечение неполярных веществ [52]. Кроме того, нерастворимые в воде вещества осаждаются на поверхности растительного сырья, что приводит к снижению интенсивности массопереноса труднорастворимых веществ из пограничного слоя сырья в поток сверхкритического экстрагента.

УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Проведение процесса сверхкритической экстракции требует специального оборудования высокого давления. Важным является разработка соответствующих технологических схем, которые в своем составе содержат: экстракторы высокого давления, насосы высокого давления, сепараторы, промежуточные емкости, сложную запорную и регулируемую арматуру, комплект контрольно-измерительных приборов и автоматики. Важным является поддержание параметров процесса на заданном уровне, так как физико-химические свойства сверхкритического диоксида углерода, интенсивность тепло- и массопереноса в среде сверхкритического флюида сильно зависят от температуры и давления.

Для проведения процесса сверхкритической экстракции используются установки различной конфигурации и различных масштабов в зависимости от необходимой производительности и

поставленных целей [53]. На рис. 4 показана принципиальная схема установки для проведения процесса сверхкритической экстракции в среде диоксида углерода [54-57].

Сырье помещается в экстрактор. Из баллона диоксид углерода поступает в конденсатор, где происходит доожидание. Предварительное охлаждение диоксида углерода перед подачей в насос требуется для обеспечения сплошности жидкой фазы во избежание кавитации. После выхода из конденсатора, с помощью насоса высокого давления, диоксид углерода поступает в теплообменник для нагревания до температуры выше критического значения. Затем сверхкритический диоксид углерода подается в экстрактор. Процесс сверхкритической экстракции проводится в периодическом режиме. Растворение целевых компонентов начинается непосредственно при подаче диоксида углерода в экстрактор. Экстрагируемые из исследуемого материала целевые компоненты, к примеру, жирные кислоты, полифенолы, пигменты и т.д. с экстрагентом поступают через одноступенчатый регулятор давления в сепаратор, где диоксид углерода переходит в газообразное состояние, что приводит к выделению экстракта [35, 58].

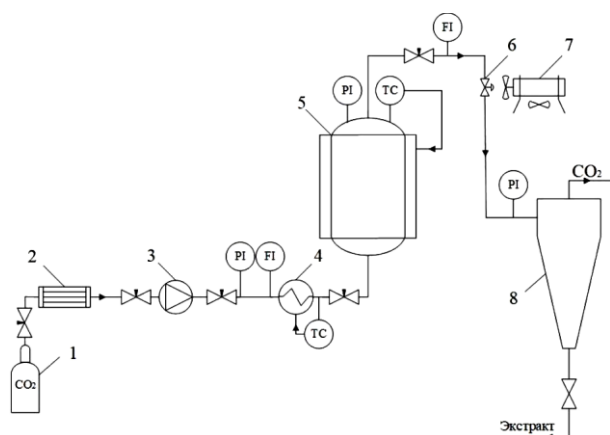


Рис. 4. Принципиальная схема установки для проведения процесса сверхкритической экстракции в среде диоксида углерода: 1 - баллон CO₂; 2 - конденсатор; 3 - насос; 4 - теплообменник; 5 - экстрактор; 6 - регулятор давления; 7 - нагревательный элемент; 8 - сепаратор; TC - регулятор температуры; FI - расходомер; PI - датчик давления
Fig. 4. Schematic diagram of a supercritical extraction with carbon dioxide apparatus: 1 - CO₂; 2 - condenser; 3 - pump; 4 - heat exchanger; 5 - extractor; 6 - pressure regulator; 7 - heating element; 8 - separator; TC - temperature controller; FI - flow meter; PI - pressure sensor

Для возможности фракционирования экстракта, в системе сверхкритической экстракции могут применяться дополнительные сепараторы [59, 60]. Варьируя параметры давления и температуры в сепараторах, можно добиться разделения целевых компонентов по различным фракциям.

Особый интерес представляет использование соразтворителей в процессе сверхкритической экстракции [61-65]. Использование соразтворителей позволяет увеличить растворяющую способность диоксида углерода по отношению к полярным веществам, содержащимся в сырье. Увеличение растворимости компонентов приводит к увеличению выхода продукта. В качестве соразтворителей используются различные органические растворители, такие как этанол и ацетон. При этом важно, чтобы диоксид углерода образовывал гомогенную смесь с используемым соразтворителем. На рис. 5 представлена принципиальная схема установки для проведения процесса сверхкритической экстракции с применением соразтворителя.

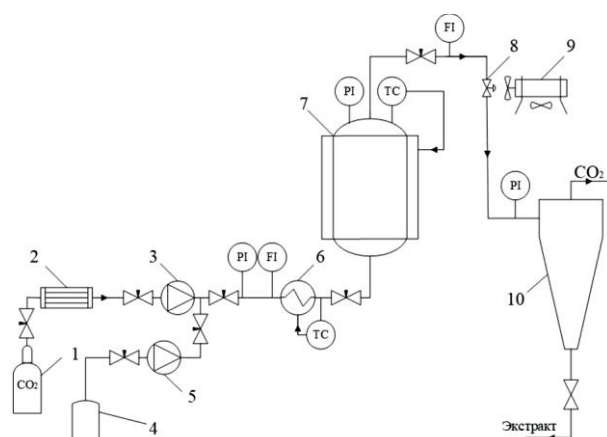


Рис. 5. Принципиальная схема установки для проведения процесса сверхкритической экстракции в среде диоксида углерода и соразтворителя: 1 - баллон CO₂; 2 - конденсатор; 3 - насос для подачи CO₂; 4 - емкость с соразтворителем; 5 - насос для подачи соразтворителя; 6 - теплообменник; 7 - экстрактор; 8 - регулятор давления; 9 - нагревательный элемент; 10 - сепаратор; TC - регулятор температуры; FI - расходомер; PI - датчик давления
Fig. 5. Schematic diagram of a supercritical extraction with carbon dioxide and co-solvent apparatus: 1 - CO₂; 2 - condenser; 3 - CO₂ pump; 4 - co-solvent; 5 - co-solvent pump; 6 - heat exchanger; 7 - extractor; 8 - pressure regulator; 9 - heating element; 10 - separator; TC - temperature controller; FI - flow meter; PI - pressure sensor

Соразтворитель подается в линию подачи диоксида углерода с помощью дополнительного насоса высокого давления. Диоксид углерода и соразтворитель смешиваются и поступают в экстрактор, в котором проходит процесс.

Для уменьшения ресурсозатрат при проведении процесса сверхкритической экстракции может быть предусмотрена рекуперация диоксида углерода [66-68]. Принципиальная схема установки для проведения процесса сверхкритической экстракции с рекуперацией диоксида углерода представлена на рис. 6.

После разделения смеси диоксида углерода и экстракта в сепараторе, газообразный диоксид углерода поступает в компрессор, где происходит сжатие до нужного давления. Затем диоксид углерода через конденсатор направляется в систему для повторного использования. Рекуперацию целесообразно использовать для установок с большой производительностью. Кроме того, многократное использование ресурсов является важным аспектом «зеленой химии» [58, 69].

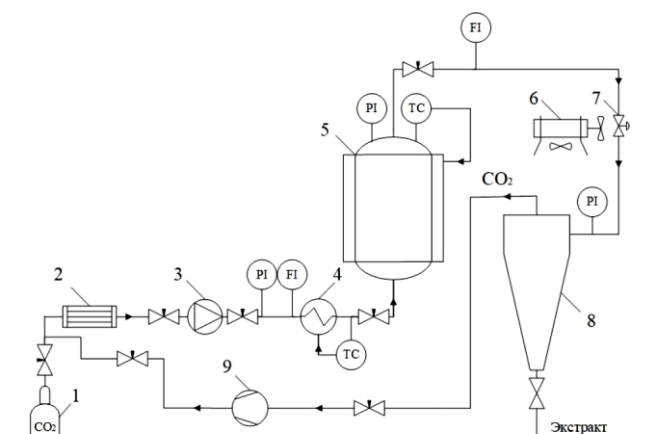


Рис. 6. Принципиальная схема установки для проведения процесса сверхкритической экстракции с рекуперацией диоксида углерода: 1 - баллон CO₂; 2 - конденсатор; 3 - насос; 4 - теплообменник; 5 - экстрактор; 6 - нагревательный элемент; 7 - регулятор давления; 8 - сепаратор; 9 - компрессор; TC - регулятор температуры; FI - расходомер; PI - датчик давления

Fig. 6. Schematic diagram of a supercritical extraction with recuperation of carbon dioxide: 1 - CO₂; 2 - condenser; 3 - pump; 4 - heat exchanger; 5 - extractor; 6 - heating element; 7 - pressure regulator; 8 - separator; 9 - compressor; TC - temperature controller; FI - flow meter; PI - pressure sensor

СРАВНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ С ЭКСТРАКЦИЕЙ В АППАРАТЕ СОКСЛЕТА

На данный момент для извлечения труднорастворимых целевых компонентов из растительного сырья широко применяется экстракция в аппарате Сокслета (ЭС). ЭС основывается на извлечении целевого компонента путем испарения растворителя и возвращении конденсата к исходному материалу. Благодаря цикличности и многократности, ЭС является высокоэффективным процессом. Экстракторы данного типа применяются в пищевой промышленности и агропромышленности [49].

На примере экстракции из растительного сырья баухиния ножничная (*Bauhinia forficata*) в табл. 2 сопоставлены параметры и результаты проведения процессов сверхкритической экстракции и ЭС [50]. Выход экстракта X рассчитывался как соотношение экстрагированной массы к массе

сырья, загруженной в экстрактор. Выход экстракта количественно характеризует эффективность процесса.

Наблюдаемый высокий выход экстракта в ЭС при применении этанола в качестве экстрагента можно объяснить дополнительным извлечением нецелевых компонентов, которое происходит из-за повышенных температур и высокой растворяющей способности экстрагента. Однако, воздействие высоких температур при проведении ЭС может приводить к разрушению целевых компонентов. При применении сверхкритической экстракции из листьев растения баухиния ножничная (*Bauhinia forficata*) можно добиться высокого выхода токоферолов (γ-токоферола, α-токоферола) и фитостеринов (β-ситостерина) (табл. 3) [50].

Таблица 2

Экспериментальные данные экстракции из растительного сырья баухинии ножничной с использованием СКЭ и ЭС [48]

Table 2. Experimental data of *Bauhinia forficata* extractions obtained with supercritical extraction and Soxhlet

Метод	Растворитель	t, мин	P, МПа	T, К	X, масс. %
ЭС	Н-гексан	360	-	342	2,28
	Этилацетат			350	5,25
	Этанол			351	20,03
СКЭ	Диоксид углерода	200	-	18	0,83
				20	0,87
				22	0,99
				313	1,03
				333	1,14

Таблица 3

Содержание токоферолов и фитостеринов в экстрактах баухинии ножничной [48]

Table 3. Tocopherols and phitosterols content of *Bauhinia forficata* extracts

Метод	γ-токоферол, мг/г экстракта	α-токоферол, мг/г экстракта	β-ситостерин, мг/г экстракта
СКЭ (20 МПа, 323 К)	20,76 ± 0,03	157,47 ± 0,56	13,36 ± 0,28
ЭС Н-гексан	13,45 ± 0,20	98,45 ± 0,98	9,17 ± 0,21
ЭС Этилацетат	2,74 ± 0,05	20,25 ± 0,31	2,09 ± 0,09
ЭС Этанол	2,15 ± 0,06	16,26 ± 0,27	1,49 ± 0,06

Токоферолы являются жирорастворимыми антиоксидантами, данные соединения применяются в области онкологии и кардиологии. Фитостерины относятся к группе стероидных спиртов, их применяют в качестве пищевых добавок для снижения уровня холестерина. Высокий выход целевых

компонентов при использовании сверхкритической экстракции связан с неполярной структурой соединений. Тогда как с помощью ЭС, помимо целевых, извлекается ряд нецелевых компонентов. Извлечение токоферолов и фитостеринов с помощью сверхкритической экстракции позволяет получать их без содержания органических растворителей и с меньшим содержанием нецелевых компонентов в сравнении с результатами ЭС. Это облегчает дальнейшую обработку и применение полученного экстракта. Кроме того, в работах [49, 70] отмечено, что извлечение экстракта с помощью сверхкритических технологий требует меньших энергетических затрат, чем ЭС.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Развитие, интенсификация и внедрение процесса сверхкритической экстракции на производствах являются актуальными задачами в настоящее время. Благодаря высокой чистоте получаемого экстракта, изучение сверхкритической экстракции как высокоэффективной технологии для получения биологически активных лекарственных компонентов, отделения примесей из труднорастворимых растительных масел, улучшения качества продукции вызывает большой интерес.

Получение биологически активных лекарственных компонентов

В связи с повышенным количеством вторичного сырья в пищевой отрасли, такого как кожура, семена, жмых, которые сейчас считаются отходами, актуальным является применение сверхкритической экстракции для получения биологически активных лекарственных компонентов [71, 72]. В качестве примера можно привести утилизацию побочного продукта производства фруктового сока – яблочного жмыха, которая до настоящего времени заключалась в сжигании отходов, анаэробной ферментации, компостировании, захоронении, что является неэффективным. Яблочный жмых может служить источником потенциально ценных антиоксидантов, например, аскорбиновой кислоты, токоферолов, каротиноидов и полифенолов. Применение процесса сверхкритической экстракции позволяет извлекать полезные компоненты из яблочного жмыха [73]. Еще одним примером применения сверхкритической экстракции является обработка рисовых отрубей. Рис является основным продуктом питания более чем для половины мира. При переработке риса образуется побочный продукт – рисовые отруби, которые составляют 8% рисового зерна. Рисовые от-

руби содержат в своем составе фенольные кислоты, флавоноиды, антоцианы и проантоцианы, токоферолы и токотриенолы, фитиновую кислоту и γ -оризанол. Процесс сверхкритической экстракции позволяет извлекать представленные полезные компоненты из рисовых отрубей [74-76]. Сверхкритическая экстракция позволяет реализовать безотходное производство на предприятиях, вырабатывающих биологические, технологические и радиоактивные отходы [77, 78].

Переработка древесных отходов

Процесс сверхкритической экстракции применяется для извлечения ценных компонентов из вторичного сырья лесной промышленности. Так в Швеции, в результате лесозаготовки сосны остается немалое количество вторичного сырья в виде иголок, ветвей и коры. С целью уменьшения экологической нагрузки и реализации безотходного производства внедрена технология сверхкритической экстракции для получения различных ценных компонентов из вторичного сырья лесного производства [79]. Полученные в ходе сверхкритической экстракции жирные и смоляные кислоты могут использоваться в качестве химикатов и для биопереработки [80].

Влияние сверхкритической экстракции на извлечение метана из угля

Процесс сверхкритической экстракции применяется для извлечения метана из угольных пластов. Уголь – это пористый материал, содержащий в себе минеральные вещества, органические компоненты и влагу. Когда уголь подвергается воздействию сверхкритического диоксида углерода, структура пор угля может быть изменена из-за трех различных эффектов: матрица угля набухает за счет адсорбции диоксида углерода; происходит экстракция органических веществ; диоксид углерода подкисляет влагу, содержащуюся в угле, что приводит к частичному растворению неорганических веществ [81]. Представленные выше явления, возникающие в ходе сверхкритической экстракции угля, облегчают дальнейшее извлечение метана традиционными способами [82].

Выделение углеводородов из битуминозных песков

Значительное количество природных ископаемых составляют битуминозные пески, которые являются альтернативой нефти. В Канаде для селективного разделения углеводородов, содержащихся в битуминозных песках, применяется сверхкритическая экстракция. Данные углеводороды хорошо растворимы в смеси сверхкритического диоксида углерода с сорастворителями (то-

луол и метанол). Применение сверхкритических технологий повышает извлечение углеводов и улучшает качественный состав экстракта [83].

Очистка полиэтиленового воска

Переработка полиэтилена и полипропилена является важной задачей для промышленности и экологии. При их переработке может быть получен ценный продукт в виде полиэтиленового воска. В связи с различным составом перерабатываемого материала в процессе рециркуляции и деполимеризации образуются воски различных цветов с примесями и резким запахом нефти. Получаемый воск непригоден для дальнейшего применения. Процесс сверхкритической экстракции позволяет извлекать нежелательные примеси из восков без их разрушения [84]. В отличие от существующих способов очистки восков, таких как жидкостная экстракция и фильтрация, сверхкритическая экстракция позволяет получать белый парафин высокой чистоты из переработанного полимерного сырья с меньшим количеством стадий и меньшим количеством отходов [85, 86].

ИЗВЛЕЧЕНИЕ АРАЛОЗИДОВ ИЗ АРАЛИИ МАНЬЧЖУРСКОЙ С ПОМОЩЬЮ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

В Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и биотехнологий на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с Национальным медицинским исследовательским центром онкологии им. Н.Н. Блохина проводятся исследования по получению аралозидов из растительного сырья аралии маньчжурской (*Aralia mandshurica Rupr. et Maxim*). В корнях аралии маньчжурской содержатся аралозиды А, В и С (тритерпеновые гликозиды олеаноловой кислоты – рис. 7). Данные компоненты применяются для укрепления организма, повышения стрессоустойчивости и улучшения иммунной системы.

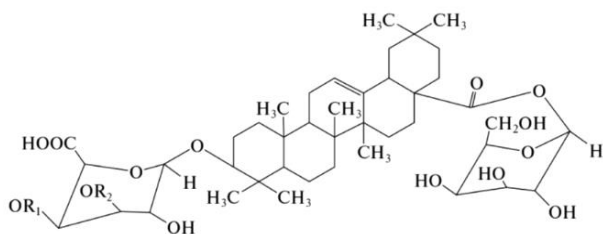


Рис. 7. Структурная формула аралозидов: А (R1 = L-арабиноза, R2 = H); В (R1 = L-арабиноза, R2 = L-арабиноза); С (R1 = D-галактоза, R2 = D-ксилоза)

Fig. 7. Structural formula of aralosides: A (R1 = L-arabinose, R2 = H); B (R1 = L-arabinose, R2 = L-arabinose); C (R1 = D-galactose, R2 = D-xylose)

В рамках данной работы целевые компоненты из аралии маньчжурской извлекали с по-

мощью процесса сверхкритической экстракции. В качестве экстрагента использовался сверхкритический диоксид углерода. Процесс проводили на лабораторной установке собственной конструкции, принципиальная схема приведена на рис. 8.

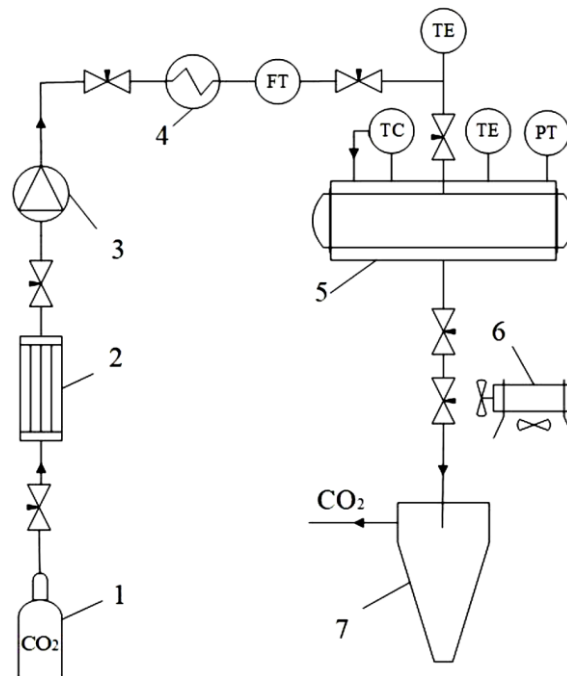


Рис. 8. Принципиальная схема лабораторного оборудования для проведения процесса сверхкритической экстракции: 1 - баллон диоксида углерода (6 МПа); 2 - конденсатор; 3 - насос; 4 - теплообменник; 5 - экстрактор объемом 250 мл; 6 - нагревательный элемент; 7 - сепаратор; TC - регулятор температуры; TE - преобразователи термоэлектрические; FT - кориолисовый расходомер; PT - датчик давления

Fig. 8. Schematic diagram of a supercritical extraction lab-scale apparatus: 1 - CO₂; 2 - condenser; 3 - pump; 4 - heat exchanger; 5 - extractor; 6 - heating element; 7 - separator; TC - temperature controller; TE - thermocouple; FT - flow meter; PT - pressure sensor

В ходе сверхкритической экстракции диоксид углерода поступает из баллона (1) в конденсатор (2), где охлаждается до 278 К. Далее с помощью насоса (3) G35 компании Maximator нагнетается необходимое давление и диоксид углерода подается в экстрактор (5). До подачи в экстрактор диоксид углерода нагревается в теплообменнике (4) для достижения необходимой температуры. После экстрактора установлена система вентилей для регулирования расхода выходящей из экстрактора смеси. Смесь поступает в сепаратор, где происходит разделение диоксида углерода и экстракта. Для индикации температуры на входе в экстрактор и внутри экстрактора установлены термодары (типа хромель-копель). Регулирование температуры в экстракторе осуществляется системой регулятора температуры (TC) совместно с

нагревательным элементом, размещенным поверх корпуса экстрактора. Индикация давления внутри экстрактора осуществляется датчиком давления (PT) A-10 компании Wika. Массовый расход сверхкритического диоксида углерода измеряется с помощью кориолисового расходомера (FT) MINI CORI-FLOW™ M13 компании Bronkhorst.

Этапы и параметры процесса извлечения целевых компонентов из аралии маньчжурской с помощью сверхкритической экстракции представлены на рис. 9.

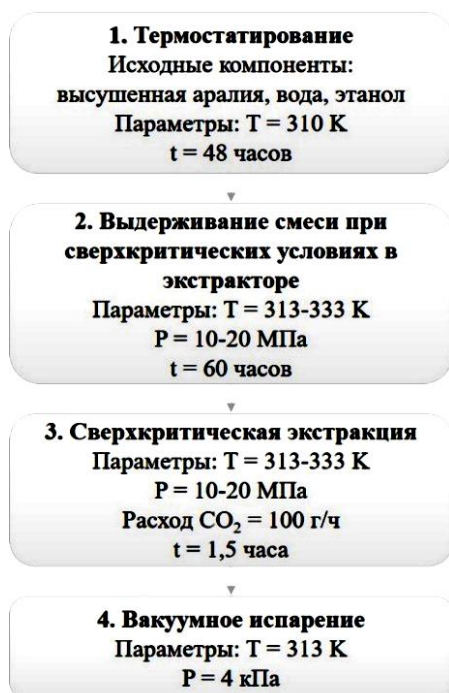


Рис. 9. Схема проведения процесса извлечения целевых компонентов из аралии маньчжурской с помощью сверхкритической экстракции

Fig. 9. Scheme of the process of extracting target components from *Aralia mandshurica* using supercritical extraction

Перед проведением процесса сверхкритической экстракции сырье предварительно подготавливали. Для этого аралию сушили, измельчали и просеивали через сито размером 1 мм. Навеску помещали в водный раствор этилового спирта. Полученную смесь помещали в термостат и выдерживали при температуре 310 К в течении 48 ч. Термически обработанную смесь помещали в экстрактор. После герметизации экстрактора в него подавали диоксид углерода и устанавливали рабочие параметры (температуру и давление). Смесь выдерживали при сверхкритических условиях в экстракторе без подачи диоксида углерода в течение 60 ч. На данном этапе происходит проникновение сверхкритического диоксида углерода внутрь клеток растительного сырья и растворение

целевых компонентов в среде сверхкритического диоксида углерода. Этапы термообработки и выдерживания при сверхкритических условиях проводили для более глубокого извлечения целевых компонентов из растительного сырья. Затем в экстрактор подавали диоксид углерода и проводили процесс сверхкритической экстракции. Процесс проводили при постоянном расходе сверхкритического диоксида углерода 100 г/ч в течение 1,5 ч. После чего в экстракторе изотермически понижали давление до атмосферного со скоростью 3-4 бар/мин. В ходе процесса сверхкритической экстракции экстракт собирали в стеклянных виалах объемом 40 мл. Затем для выделения целевых компонентов полученный экстракт вакуумировали при температуре 313 К и давлении 4 кПа.

Полученные экстракты из аралии маньчжурской изучали методом ИК-спектроскопии. На рис. 10 представлены результаты ИК-спектроскопии (измерения выполнялись на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева) экстрактов, полученных с помощью сверхкритической экстракции.

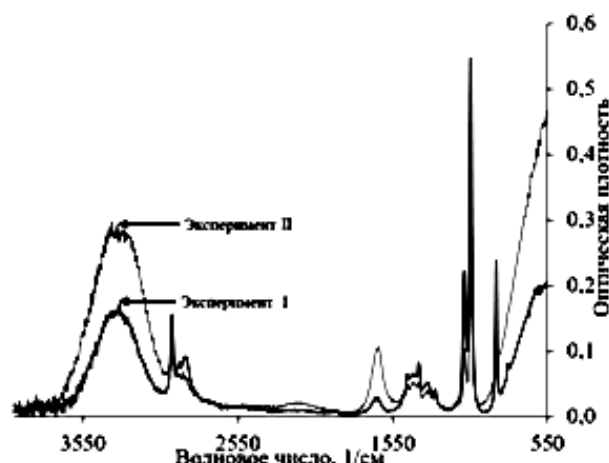


Рис. 10. ИК-спектроскопия результатов экстракции
Fig. 10. IR spectrometry of extraction results

Эксперименты I и II сверхкритической экстракции проводились при температуре 323 К и давлении 12 и 17 МПа, соответственно. По литературным данным [84], в ИК спектре регистрируются полосы поглощения ассоциированных -ОН групп в области 3450-3200 см⁻¹ и С=О группы при 1689 см⁻¹, указывающие на содержание аралоизидов. Результаты экспериментов, представленные на рис. 10, указывают на наличие аралоизидов в полученных экстрактах. Пик полосы поглощения в области 3450-3200 см⁻¹ для эксперимента II выше, чем для эксперимента I, и в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера, это указывает на

увеличение концентрации аралозидов в экстракте при повышении давления процесса сверхкритической экстракции. Проведенные экспериментальные исследования по извлечению ценных компонентов из растительного сырья, таких как аралозиды, подтверждают актуальность использования процесса сверхкритической экстракции для извлечения биологически активных лекарственных компонентов.

В дальнейших работах будут подробно освещены исследования по извлечению аралозидов из аралии маньчжурской с применением процесса сверхкритической экстракции и представлена возможность перехода к пилотным, полупромышленным и промышленным установкам для извлечения биологически активных лекарственных компонентов из растительного сырья.

ВЫВОДЫ

В представленной работе приведен обзор литературы по исследованию процесса сверхкритической экстракции. Главным аспектом процесса сверхкритической экстракции является использование в качестве экстрагентов веществ, находящихся в сверхкритическом состоянии. В качестве экстрагента широко применяется диоксид углерода, так как он нетоксичен, негорюч, отличается низкой стоимостью и обладает низкими критическими параметрами. В работе проанализированы механизмы массопереноса целевых компонентов и кинетика их извлечения из растительного сырья при экстракции в среде сверхкритического диоксида углерода. Показано, что в ходе процесса сверхкритической экстракции выделяют три периода экстракции. На интенсивность процесса сверхкритической экстракции и степень извлечения целевых компонентов оказывают влияние характеристики сырья, параметры ведения процесса

(температура, давление), экстрагент, использование соразтворителей. Правильный подбор данных параметров позволит добиться оптимальной селективности и скорости извлечения целевых компонентов.

Для проведения процесса сверхкритической экстракции необходима разработка технологических схем, содержащих в своем составе специальное оборудование высокого давления. Процесс экстракции в среде сверхкритического диоксида углерода может быть реализован как с применением только диоксида углерода в качестве экстрагента, так и с применением соразтворителей. Кроме того, может быть организована рекуперация диоксида углерода, что позволяет повысить экологичность производства и снизить потребление ресурсов. Сверхкритическая экстракция позволяет извлекать компоненты высокой чистоты, что является перспективным для получения биологически активных лекарственных компонентов и отделения примесей из трудноразделимых смесей. Приведены примеры применения сверхкритической экстракции для извлечения целевых компонентов из растительного сырья в промышленности. В работе представлены результаты экспериментальных исследований по извлечению аралозидов из растительного сырья аралии маньчжурской с применением процесса сверхкритической экстракции. Экспериментальные исследования подтверждают актуальность использования сверхкритической экстракции для извлечения биологически активных лекарственных компонентов. Экстракция с использованием сверхкритического диоксида углерода является экологически чистой, энерго- и ресурсосберегающей технологией, способной обеспечивать возможность создания замкнутого экстракционного цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. **De Jesus S.S., Filho R.M.** Recent advances in lipid extraction using green solvents. *Renew. Sust. Energy Rev.* 2020. V. 133. P. 1-35. DOI: 10.1016/2020.110289.
2. **Campalani C.** Supercritical CO₂ as a green solvent for the circular economy: Extraction of fatty acids from fruit pomace. *J. CO₂ Utilization.* 2020. V. 41. P. 1-6. DOI: 10.1016/2020.101259.
3. **Mazzutti S.** Supercritical fluid extraction of *Agaricus brasiliensis*: Antioxidant and antimicrobial activities. *J. Supercrit. Fluids.* 2012. V. 70. P. 48-56. DOI: 10.1016/2012.06.010.
4. **Oliveira A.L.** Supercritical extraction of coumarin from guaco (*Mikania laevigata* and *Mikania glomerata*) for pharmaceutical applications. *J. Supercrit. Fluids.* 2013. V. 83. P. 65-71. DOI: 10.1016/2013.07.019.
5. **Mendes R.L.** Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae. *Inorg. Chim. Acta.* 2003. V. 356. P. 328-334. DOI: 10.1016/S0020-1693(03)00363-3.

REFERENCES

1. **De Jesus S.S., Filho R.M.** Recent advances in lipid extraction using green solvents. *Renew. Sust. Energy Rev.* 2020. V. 133. P. 1-35. DOI: 10.1016/2020.110289.
2. **Campalani C.** Supercritical CO₂ as a green solvent for the circular economy: Extraction of fatty acids from fruit pomace. *J. CO₂ Utilization.* 2020. V. 41. P. 1-6. DOI: 10.1016/2020.101259.
3. **Mazzutti S.** Supercritical fluid extraction of *Agaricus brasiliensis*: Antioxidant and antimicrobial activities. *J. Supercrit. Fluids.* 2012. V. 70. P. 48-56. DOI: 10.1016/2012.06.010.
4. **Oliveira A.L.** Supercritical extraction of coumarin from guaco (*Mikania laevigata* and *Mikania glomerata*) for pharmaceutical applications. *J. Supercrit. Fluids.* 2013. V. 83. P. 65-71. DOI: 10.1016/2013.07.019.
5. **Mendes R.L.** Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae. *Inorg. Chim. Acta.* 2003. V. 356. P. 328-334. DOI: 10.1016/S0020-1693(03)00363-3.

6. **Baldino L., Scognamiglio M., Reverchon E.** Supercritical fluid technologies applied to the extraction of compounds of industrial interest from Cannabis sativa L. and to their pharmaceutical formulations: A review. *J. Supercrit. Fluids*. 2020. V. 165. P. 1-10. DOI: 10.1016/2020.104960.
7. **Surup G.R.** The effect of wood composition and supercritical CO₂ extraction on charcoal production in ferroalloy industries. *Energy*. 2020. V. 193. P. 1-14. DOI: 10.1016/2019.116696.
8. **Knez Ž., Škerget M., KnezHrnčič M.** 1 - Principles of supercritical fluid extraction and applications in the food, beverage and nutraceutical industries. In: Separation, Extraction and Concentration Processes in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries. Ed. by S.S.H. Rizvi. Woodhead Publishing. 2013. P. 3-38. DOI: 10.1533/9780857090751.1.3.
9. **Coelho J.P.** Supercritical CO₂ extraction of spent coffee grounds. Influence of co-solvents and characterization of the extracts. *J. Supercrit. Fluids*. 2020. V. 161. P. 1-13. DOI: 10.1016/j2020.104825.
10. **De Marco I., Riemma S., Iannone R.** Life cycle assessment of supercritical CO₂ extraction of caffeine from coffee beans. *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 393-400. DOI: 10.1016/2017.11.005.
11. **Dias A.L.B., dos Santos P., Martínez J.** Supercritical CO₂ technology applied to the production of flavor ester compounds through lipase-catalyzed reaction: A review. *J. CO₂ Utilization*. 2018. V. 23. P. 159-178. DOI: 10.1016/2017.11.011.
12. **Gallego R., Bueno M., Herrero M.** Sub- and supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plants, food-by-products, seaweeds and microalgae - An update. *TrAC Trends in Analyt. Chem.* 2019. V. 116. P. 198-213. DOI: 10.1016/2019.04.030.
13. **Lefebvre T.** Supercritical Fluid Chromatography development of a predictive analytical tool to selectively extract bioactive compounds by supercritical fluid extraction and pressurised liquid extraction. *J. Chromatography A*. 2020. V. 163. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461582.
14. **Pinto D.** Valorisation of underexploited Castanea sativa shells bioactive compounds recovered by supercritical fluid extraction with CO₂: A response surface methodology approach. *J. CO₂ Utilization*. 2020. V. 40. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101194.
15. **Jafarian Asl P., Niazmand R.** Modelling and simulation of supercritical CO₂ extraction of bioactive compounds from vegetable oil waste. *Food Bioprod. Proc.* 2020. V. 122. P. 311-321.
16. **Da Silva R.P., Rocha-Santos T.A., Duarte A.C.** Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. *TrAC Trends in Analyt. Chem.* 2016. V. 76. P. 40-51. DOI: 10.1016/j.fbp.2020.05.005.
17. **Garcez J.J.** Evaluation and mathematical modeling of processing variables for a supercritical fluid extraction of aromatic compounds from Anethum graveolens. *Indust. Crops Prod.* 2017. V. 95. P. 733-741. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.11.042.
18. **Costa P.** Extraction of aromatic volatiles by hydrodistillation and supercritical fluid extraction with CO₂ from Helichrysum italicum subsp. picardii growing in Portugal. *Indust. Crops Prod.* 2015. V. 77. P. 680-683. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.09.042.
19. **Györi E.** Supercritical CO₂ extraction and selective adsorption of aroma materials of selected spice plants in functionalized silica aerogels. *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 148. P. 16-23. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.02.025.
20. **Malaman F.S.** Supercritical fluid extracts from the Brazilian cherry (Eugenia uniflora L.): Relationship between the extracted compounds and the characteristic flavour intensity of the fruit. *Food Chem.* 2011. V. 124. N 1. P. 85-92. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.05.109.
6. **Baldino L., Scognamiglio M., Reverchon E.** Supercritical fluid technologies applied to the extraction of compounds of industrial interest from Cannabis sativa L. and to their pharmaceutical formulations: A review. *J. Supercrit. Fluids*. 2020. V. 165. P. 1-10. DOI: 10.1016/2020.104960.
7. **Surup G.R.** The effect of wood composition and supercritical CO₂ extraction on charcoal production in ferroalloy industries. *Energy*. 2020. V. 193. P. 1-14. DOI: 10.1016/2019.116696.
8. **Knez Ž., Škerget M., KnezHrnčič M.** 1 - Principles of supercritical fluid extraction and applications in the food, beverage and nutraceutical industries. In: Separation, Extraction and Concentration Processes in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries. Ed. by S.S.H. Rizvi. Woodhead Publishing. 2013. P. 3-38. DOI: 10.1533/9780857090751.1.3.
9. **Coelho J.P.** Supercritical CO₂ extraction of spent coffee grounds. Influence of co-solvents and characterization of the extracts. *J. Supercrit. Fluids*. 2020. V. 161. P. 1-13. DOI: 10.1016/j2020.104825.
10. **De Marco I., Riemma S., Iannone R.** Life cycle assessment of supercritical CO₂ extraction of caffeine from coffee beans. *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 393-400. DOI: 10.1016/2017.11.005.
11. **Dias A.L.B., dos Santos P., Martínez J.** Supercritical CO₂ technology applied to the production of flavor ester compounds through lipase-catalyzed reaction: A review. *J. CO₂ Utilization*. 2018. V. 23. P. 159-178. DOI: 10.1016/2017.11.011.
12. **Gallego R., Bueno M., Herrero M.** Sub- and supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plants, food-by-products, seaweeds and microalgae - An update. *TrAC Trends in Analyt. Chem.* 2019. V. 116. P. 198-213. DOI: 10.1016/2019.04.030.
13. **Lefebvre T.** Supercritical Fluid Chromatography development of a predictive analytical tool to selectively extract bioactive compounds by supercritical fluid extraction and pressurised liquid extraction. *J. Chromatography A*. 2020. V. 163. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461582.
14. **Pinto D.** Valorisation of underexploited Castanea sativa shells bioactive compounds recovered by supercritical fluid extraction with CO₂: A response surface methodology approach. *J. CO₂ Utilization*. 2020. V. 40. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101194.
15. **Jafarian Asl P., Niazmand R.** Modelling and simulation of supercritical CO₂ extraction of bioactive compounds from vegetable oil waste. *Food Bioprod. Proc.* 2020. V. 122. P. 311-321.
16. **Da Silva R.P., Rocha-Santos T.A., Duarte A.C.** Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. *TrAC Trends in Analyt. Chem.* 2016. V. 76. P. 40-51. DOI: 10.1016/j.fbp.2020.05.005.
17. **Garcez J.J.** Evaluation and mathematical modeling of processing variables for a supercritical fluid extraction of aromatic compounds from Anethum graveolens. *Indust. Crops Prod.* 2017. V. 95. P. 733-741. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.11.042.
18. **Costa P.** Extraction of aromatic volatiles by hydrodistillation and supercritical fluid extraction with CO₂ from Helichrysum italicum subsp. picardii growing in Portugal. *Indust. Crops Prod.* 2015. V. 77. P. 680-683. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.09.042.
19. **Györi E.** Supercritical CO₂ extraction and selective adsorption of aroma materials of selected spice plants in functionalized silica aerogels. *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 148. P. 16-23. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.02.025.
20. **Malaman F.S.** Supercritical fluid extracts from the Brazilian cherry (Eugenia uniflora L.): Relationship between the extracted compounds and the characteristic flavour intensity of the fruit. *Food Chem.* 2011. V. 124. N 1. P. 85-92. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.05.109.

21. **Padma Ishwarya S., Nisha P.** 2.42 - Headway in Supercritical Extraction of Fragrances and Colors. In: Innovative Food Processing Technologies. Ed. by K. Knoerzer, K. Muthukumarappan. Oxford: Elsevier. 2021. P. 620-639.
22. **Гумеров Ф.М.** Суб-и сверхкритические флюидные среды в пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2017. Т. 20. № 8. С. 30-35.
23. **Conde-Hernández L.A., Espinosa-Victoria J.R., Guerrero-Beltrán J.Á.** Supercritical extraction of essential oils of Piper auritum and Porophyllum ruderale. *J. Supercrit. Fluids*. 2017. V. 127. P. 97-102. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.03.026.
24. **del Valle J.M., Calderón D., Núñez G.A.** Pressure drop may negatively impact supercritical CO₂ extraction of citrus peel essential oils in an industrial-size extraction vessel. *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 144. P. 108-121. DOI: 10.1016/j.supflu.2018.09.005.
25. **Arranz E.** Supercritical fluid extraction as an alternative process to obtain essential oils with anti-inflammatory properties from marjoram and sweet basil. *Indust. Crops Prod.* 2015. V. 67. P. 121-129. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.01.012.
26. **Santo A.T. do E.** Decaffeination of yerba mate by supercritical fluid extraction: Improvement, mathematical modeling and infusion analysis. *J. Supercrit. Fluids*. 2021. V. 168. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105096.
27. **Zabot G.L.** Chapter 11 - Decaffeination using supercritical carbon dioxide. In: Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science. Ed. by Inamuddin, A.M. Asiri, A.M. Isloor. Elsevier. 2020. P. 255-278. DOI: 10.1016/B978-0-12-817388-6.00011-8.
28. **Sökmen M., Demir E., Alomar S.Y.** Optimization of sequential supercritical fluid extraction (SFE) of caffeine and catechins from green tea. *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 171-176. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.09.027.
29. **Arumugham T.** Supercritical carbon dioxide extraction of plant phytochemicals for biological and environmental applications - A review. *Chemosphere*. 2021. V. 271. P. 1-19. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129525.
30. **Tita G.J.** Model assisted supercritical fluid extraction and fractionation of added-value products from tobacco scrap. *J. Supercrit. Fluids*. 2021. V. 167. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105046.
31. **Zaharil H.A.** An investigation on the usage of different supercritical fluids in parabolic trough solar collector. *Renew. Energy*. 2021. V. 168. P. 676-691. DOI: 10.1016/j.renene.2020.12.090.
32. **Николаевич Е.С., Кыюнг Х.К.** Очистка хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия после растворения соломы пшеницы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 83-87.
33. **Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф.** Состав углеводородов и гетероорганических соединений органического вещества и продуктов термического разложения в сверхкритических условиях керогена горячего сланца Чим-Лоптнюгского месторождения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 99-105.
34. **Зильфикаров И.Н., Челомбитко В.А., Алиев А.М.** Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими жидкостями. М.: Пятигорск. 2007. 244 с.
35. **Ballesteros-Vivas D., Mendiola J.A., Ibáñez E.** Extraction Supercritical Fluid Extraction. In: Encyclopedia of Analytical Science. Ed. by P. Worsfold. Oxford: Academic Press. 2019. P. 127-133.
36. **McHugh M., Krukoni V.** Supercritical fluid extraction: principles and practice. Elsevier. 2013. 503 p.
21. **Padma Ishwarya S., Nisha P.** 2.42 - Headway in Supercritical Extraction of Fragrances and Colors. In: Innovative Food Processing Technologies. Ed. by K. Knoerzer, K. Muthukumarappan. Oxford: Elsevier. 2021. P. 620-639.
22. **Gumerov F. M.** Sub-and supercritical fluid media in the food, perfume, and pharmaceutical industries. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2017. V. 20. N 8. P. 30-35 (in Russian).
23. **Conde-Hernández L.A., Espinosa-Victoria J.R., Guerrero-Beltrán J.Á.** Supercritical extraction of essential oils of Piper auritum and Porophyllum ruderale. *J. Supercrit. Fluids*. 2017. V. 127. P. 97-102. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.03.026.
24. **del Valle J.M., Calderón D., Núñez G.A.** Pressure drop may negatively impact supercritical CO₂ extraction of citrus peel essential oils in an industrial-size extraction vessel. *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 144. P. 108-121. DOI: 10.1016/j.supflu.2018.09.005.
25. **Arranz E.** Supercritical fluid extraction as an alternative process to obtain essential oils with anti-inflammatory properties from marjoram and sweet basil. *Indust. Crops Prod.* 2015. V. 67. P. 121-129. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.01.012.
26. **Santo A.T. do E.** Decaffeination of yerba mate by supercritical fluid extraction: Improvement, mathematical modeling and infusion analysis. *J. Supercrit. Fluids*. 2021. V. 168. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105096.
27. **Zabot G.L.** Chapter 11 - Decaffeination using supercritical carbon dioxide. In: Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science. Ed. by Inamuddin, A.M. Asiri, A.M. Isloor. Elsevier. 2020. P. 255-278. DOI: 10.1016/B978-0-12-817388-6.00011-8.
28. **Sökmen M., Demir E., Alomar S.Y.** Optimization of sequential supercritical fluid extraction (SFE) of caffeine and catechins from green tea. *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 171-176. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.09.027.
29. **Arumugham T.** Supercritical carbon dioxide extraction of plant phytochemicals for biological and environmental applications - A review. *Chemosphere*. 2021. V. 271. P. 1-19. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129525.
30. **Tita G.J.** Model assisted supercritical fluid extraction and fractionation of added-value products from tobacco scrap. *J. Supercrit. Fluids*. 2021. V. 167. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105046.
31. **Zaharil H.A.** An investigation on the usage of different supercritical fluids in parabolic trough solar collector. *Renew. Energy*. 2021. V. 168. P. 676-691. DOI: 10.1016/j.renene.2020.12.090.
32. **Evstaf'ev S.N., Hoang C.Q.** Purification of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride after dissolution of wheat straw. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 3. P. 83-87. DOI: 10.6060/tcct.20186103.5615.
33. **Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Yu.F.** Compositions of hydrocarbons and heteroorganic compounds in organic substance and products of thermal decomposition under supercritical conditions of kerogen in oil shale from Chim-Loptyug deposit. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 7. P. 99-105. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5700.
34. **Zil'fikarov I.N., Chelombitko V.A., Aliyev A.M.** Treatment of medicinal plant raw materials with liquefied gases and supercritical liquids. М.: Pyatigorsk. 2007. 244 p. (in Russian).
35. **Ballesteros-Vivas D., Mendiola J.A., Ibáñez E.** Extraction Supercritical Fluid Extraction. In: Encyclopedia of Analytical Science. Ed. by P. Worsfold. Oxford: Academic Press. 2019. P. 127-133.
36. **McHugh M., Krukoni V.** Supercritical fluid extraction: principles and practice. Elsevier. 2013. 503 p.

37. **Гумеров Ф.М.** Технологии сверхкритических флюидов. Экономическая целесообразность. М.: ООО «Бутлеровское наследие». 2019. 440 с.
38. **Herrero M., Cifuentes A., Ibañez E.** Sub-and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review. *Food chem.* 2006. V. 98. N 1. P. 136-148. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.058.
39. **Medina K.T.** 2.37 - Transport Phenomena Associated to Supercritical Extraction. In: Innovative Food Processing Technologies. Ed. by K. Knoerzer, K. Muthukumarappan. Oxford: Elsevier. 2021. P. 522-551.
40. **Molino A.** Recent developments in supercritical fluid extraction of bioactive compounds from microalgae: Role of key parameters, technological achievements and challenges. *J. CO₂ Utilization.* 2020. V. 36. P. 196-209. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.11.014.
41. **Jesus S.P.** A simplified model to describe the kinetic behavior of supercritical fluid extraction from a rice bran oil byproduct. *Food Pub. Health.* 2013. V. 3. N 4. P. 215-222.
42. **Salinas F.** Supercritical fluid extraction of chañar (Geoffroea decorticans) almond oil: Global yield, kinetics and oil characterization. *J. Supercrit. Fluids.* 2020. V. 161. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.104824.
43. **Song Y., Zheng L., Zhang X.** Kinetics model for supercritical fluid extraction with variable mass transport. *Internat. J. Heat Mass Transfer.* 2017. V. 112. P. 876-881. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.05.002.
44. **de Melo M.M.R.** Experimental and modeling study of supercritical CO₂ extraction of Quercus cerris cork: Influence of ethanol and particle size on extraction kinetics and selectivity to friedelin. *Separat. Purificat. Technol.* 2017. V. 187. P. 34-45. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.011.
45. **Mezzomo N., Martínez J., Ferreira S.R.S.** Supercritical fluid extraction of peach (Prunus persica) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. *J. Supercrit. Fluids.* 2009. V. 51. N 1. P. 10-16. DOI: 10.1016/j.supflu.2009.07.008.
46. **Araus K., Uquiche E., del Valle J.M.** Matrix effects in supercritical CO₂ extraction of essential oils from plant material. *J. Food Eng.* 2009. V. 92. N 4. P. 438-447. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.12.016.
47. **Machmudah S.** Pressure effect in supercritical CO₂ extraction of plant seeds. *J. Supercrit. Fluids.* 2008. V. 44. N 3. P. 301-307. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.09.024.
48. **Nagy B., Simándi B., Dezső András C.** Characterization of packed beds of plant materials processed by supercritical fluid extraction. *J. Food Eng.* 2008. V. 88. N 1. P. 104-113.
49. **Palsikowski P.A.** Supercritical CO₂ oil extraction from Bauhinia forficata link subsp. pruinosa leaves: Composition, antioxidant activity and mathematical modeling. *J. Supercrit. Fluids.* 2019. V. 153. P. 1-9. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104588.
50. **Díaz-Reinoso B.** Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. *J. agricult. and food chem.* 2006. V. 54. N 7. P. 2441-2469. DOI: 10.1021/jf052858j.
51. **Ivanovic J., Ristic M., Skala D.** Supercritical CO₂ extraction of Helichrysum italicum: Influence of CO₂ density and moisture content of plant material. *J. Supercrit. Fluids.* 2011. V. 57. N 2. P. 129-136. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.02.013.
52. **Kostrzewa D., Dobrzyńska-Inger A., Reszczyński R.** Pilot scale supercritical CO₂ extraction of carotenoids from sweet paprika (Capsicum annuum L.): Influence of particle size and moisture content of plant material. *LWT.* 2021. V. 136. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.110345.
37. **Gumerov F.M.** Supercritical fluid technologies. Economic feasibility. М.: ООО «Butlerovskoye naslediyе». 2019. 440 p. (in Russian).
38. **Herrero M., Cifuentes A., Ibañez E.** Sub-and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review. *Food chem.* 2006. V. 98. N 1. P. 136-148. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.058.
39. **Medina K.T.** 2.37 - Transport Phenomena Associated to Supercritical Extraction. In: Innovative Food Processing Technologies. Ed. by K. Knoerzer, K. Muthukumarappan. Oxford: Elsevier. 2021. P. 522-551.
40. **Molino A.** Recent developments in supercritical fluid extraction of bioactive compounds from microalgae: Role of key parameters, technological achievements and challenges. *J. CO₂ Utilization.* 2020. V. 36. P. 196-209. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.11.014.
41. **Jesus S.P.** A simplified model to describe the kinetic behavior of supercritical fluid extraction from a rice bran oil byproduct. *Food Pub. Health.* 2013. V. 3. N 4. P. 215-222.
42. **Salinas F.** Supercritical fluid extraction of chañar (Geoffroea decorticans) almond oil: Global yield, kinetics and oil characterization. *J. Supercrit. Fluids.* 2020. V. 161. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.104824.
43. **Song Y., Zheng L., Zhang X.** Kinetics model for supercritical fluid extraction with variable mass transport. *Internat. J. Heat Mass Transfer.* 2017. V. 112. P. 876-881. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.05.002.
44. **de Melo M.M.R.** Experimental and modeling study of supercritical CO₂ extraction of Quercus cerris cork: Influence of ethanol and particle size on extraction kinetics and selectivity to friedelin. *Separat. Purificat. Technol.* 2017. V. 187. P. 34-45. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.011.
45. **Mezzomo N., Martínez J., Ferreira S.R.S.** Supercritical fluid extraction of peach (Prunus persica) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. *J. Supercrit. Fluids.* 2009. V. 51. N 1. P. 10-16. DOI: 10.1016/j.supflu.2009.07.008.
46. **Araus K., Uquiche E., del Valle J.M.** Matrix effects in supercritical CO₂ extraction of essential oils from plant material. *J. Food Eng.* 2009. V. 92. N 4. P. 438-447. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.12.016.
47. **Machmudah S.** Pressure effect in supercritical CO₂ extraction of plant seeds. *J. Supercrit. Fluids.* 2008. V. 44. N 3. P. 301-307. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.09.024.
48. **Nagy B., Simándi B., Dezső András C.** Characterization of packed beds of plant materials processed by supercritical fluid extraction. *J. Food Eng.* 2008. V. 88. N 1. P. 104-113.
49. **Palsikowski P.A.** Supercritical CO₂ oil extraction from Bauhinia forficata link subsp. pruinosa leaves: Composition, antioxidant activity and mathematical modeling. *J. Supercrit. Fluids.* 2019. V. 153. P. 1-9. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104588.
50. **Díaz-Reinoso B.** Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. *J. Agricult. and food chem.* 2006. V. 54. N 7. P. 2441-2469. DOI: 10.1021/jf052858j.
51. **Ivanovic J., Ristic M., Skala D.** Supercritical CO₂ extraction of Helichrysum italicum: Influence of CO₂ density and moisture content of plant material. *J. Supercrit. Fluids.* 2011. V. 57. N 2. P. 129-136. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.02.013.
52. **Kostrzewa D., Dobrzyńska-Inger A., Reszczyński R.** Pilot scale supercritical CO₂ extraction of carotenoids from sweet paprika (Capsicum annuum L.): Influence of particle size and moisture content of plant material. *LWT.* 2021. V. 136. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.110345.

53. Núñez G.A., del Valle J.M. Supercritical CO₂ oilseed extraction in multi-vessel plants. 2. Effect of number and geometry of extractors on production cost. *J. Supercrit. Fluids*. 2014. V. 92. P. 324-334. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.05.017.
54. Mouahid A. Supercritical CO₂ extraction of Moroccan argan (*Argania spinosa* L.) oil: Extraction kinetics and solubility determination. *J. CO₂ Utilization*. 2021. V. 46. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101458.
55. Hogan P. Effect of biomass pre-treatment on supercritical CO₂ extraction of lipids from marine diatom *Amphora* sp. and its biomass evaluation as bioethanol feedstock. *Heliyon*. 2021. V. 7. N 1. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e05995.
56. Promraksa A. Modeling of Supercritical CO₂ Extraction of Palm Oil and Tocopherols Based on Volumetric Axial Dispersion. *J. Supercrit. Fluids*. 2020. V. 166. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105021.
57. Leybros A. Supercritical CO₂ extraction of uranium from natural ore using organophosphorus extractants. *Chem. Eng. J.* 2017. V. 316. P. 196-203. DOI: 10.1016/j.cej.2017.01.101.
58. Yousefi M. Supercritical fluid extraction of essential oils. *TrAC Trends in Analyt. Chem.* 2019. V. 118. P. 182-193. DOI: 10.1016/j.trac.2019.05.038.
59. Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Привалова Е.А. Этанол из пшеничной соломы в условиях пред- и сверхкритической экстракции. *Химия растит. сырья*. 2011. № 4. С. 15-18.
60. Schuster J.J. Online monitoring of the supercritical CO₂ extraction of hop. *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 139-145. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.10.006.
61. Rahman M.S. Physicochemical characteristics and microbial safety of defatted bovine heart and its lipid extracted with supercritical-CO₂ and solvent extraction. *LWT*. 2018. V. 97. P. 355-361. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.07.019.
62. Габитов Ф.Р. Экспериментальное исследование сверхкритической экстракции водорослей. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2012. Т. 15. № 9. С. 67-69.
63. Яруллин Л.Ю., Каюмова В.А., Габитов Ф.Р. Сверхкритическая флюидная экстракция махорки с использованием этанола в качестве со-растворителя. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 14. С. 56-58.
64. Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Боголицын К.Г. Сверхкритическая флюидная экстракция хлорофиллов и каротиноидов *Laminaria digitate*. *Химия растит. сырья*. 2014. № 4. С. 177-182.
65. Дружинина А. С. Сверхкритическая флюидная экстракция арктических бурых водорослей вида *Fucus vesiculosus*. *Сверхкрит. флюиды (СКФ): фонд. Осн., технол., иннов.* 2017. С. 218-220.
66. Panadare D., Dialani G., Rathod V. Extraction of volatile and non-volatile components from custard apple seed powder using supercritical CO₂ extraction system and its inventory analysis. *Proc. Biochem.* 2021. V. 100. P. 224-230. DOI: /10.1016/j.procbio.2020.09.030.
67. Ben Said A. Modeling of supercritical CO₂ extraction of contaminants from post-consumer polypropylene: Solubilities and diffusion coefficients in swollen polymer at varying pressure and temperature conditions. *Chem. Eng. Res. Des.* 2017. V. 117. P. 95-109. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.10.020.
68. Wang J. Kinetic Study on Extraction of Red Pepper Seed Oil with Supercritical CO₂. *Chin. J. Chem. Eng.* 2014. V. 22. N 1. P. 44-50. DOI: 10.1016/S1004-9541(14)60003-3.
69. Santos K.A. Extraction of vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) root oil by supercritical CO₂, pressurized-liquid, and ultrasound-assisted methods and modeling of supercritical extraction kinetics. *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 150. P. 30-39. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.04.005.
70. Pavlič B. Chemical profile and antioxidant activity of sage herbal dust extracts obtained by supercritical fluid extraction. *Indust. Crops Prod.* 2018. V. 120. P. 305-312. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.04.044.
53. Núñez G.A., del Valle J.M. Supercritical CO₂ oilseed extraction in multi-vessel plants. 2. Effect of number and geometry of extractors on production cost. *J. Supercrit. Fluids*. 2014. V. 92. P. 324-334. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.05.017.
54. Mouahid A. Supercritical CO₂ extraction of Moroccan argan (*Argania spinosa* L.) oil: Extraction kinetics and solubility determination. *J. CO₂ Utilization*. 2021. V. 46. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101458.
55. Hogan P. Effect of biomass pre-treatment on supercritical CO₂ extraction of lipids from marine diatom *Amphora* sp. and its biomass evaluation as bioethanol feedstock. *Heliyon*. 2021. V. 7. N 1. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e05995.
56. Promraksa A. Modeling of Supercritical CO₂ Extraction of Palm Oil and Tocopherols Based on Volumetric Axial Dispersion. *J. Supercrit. Fluids*. 2020. V. 166. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105021.
57. Leybros A. Supercritical CO₂ extraction of uranium from natural ore using organophosphorus extractants. *Chem. Eng. J.* 2017. V. 316. P. 196-203. DOI: 10.1016/j.cej.2017.01.101.
58. Yousefi M. Supercritical fluid extraction of essential oils. *TrAC Trends in Analyt. Chem.* 2019. V. 118. P. 182-193. DOI: 10.1016/j.trac.2019.05.038.
59. Yevstaf'yev S.N., Fomina Ye.S., Privalova Ye.A. Ethanol from wheat straw under pre - and supercritical extraction conditions. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2011. N 4. P.15-18 (in Russian).
60. Schuster J.J. Online monitoring of the supercritical CO₂ extraction of hop. *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 139-145. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.10.006.
61. Rahman M.S. Physicochemical characteristics and microbial safety of defatted bovine heart and its lipid extracted with supercritical-CO₂ and solvent extraction. *LWT*. 2018. V. 97. P. 355-361. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.07.019.
62. Gabitov F.R. Experimental study of supercritical algae extraction. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2012. V. 15. N 9. P. 67-69 (in Russian).
63. Yarullin L.Yu., Kayumova V.A., Gabitov F.R. Supercritical fluid extraction of shag using ethanol as a co-solvent. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2015. V. 18. N 14. P. 56-58 (in Russian).
64. Ivakhnov A.D., Skrebets T.E., Bogolitsyn K.G. Supercritical fluid extraction of chlorophylls and carotenoids of *Laminaria digitate*. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2014. N 4. P. 177-182 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.201404368.
65. Druzhinina A.S. Supercritical fluid extraction of arctic brown algae species *fucus vesiculosus*. *Sverkhkrit. Flyuidy (SKF): Fund. Osnn., Tekhnol., Innov.* 2017. P. 218-220 (in Russian).
66. Panadare D., Dialani G., Rathod V. Extraction of volatile and non-volatile components from custard apple seed powder using supercritical CO₂ extraction system and its inventory analysis. *Proc. Biochem.* 2021. V. 100. P. 224-230. DOI: /10.1016/j.procbio.2020.09.030.
67. Ben Said A. Modeling of supercritical CO₂ extraction of contaminants from post-consumer polypropylene: Solubilities and diffusion coefficients in swollen polymer at varying pressure and temperature conditions. *Chem. Eng. Res. Des.* 2017. V. 117. P. 95-109. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.10.020.
68. Wang J. Kinetic Study on Extraction of Red Pepper Seed Oil with Supercritical CO₂. *Chin. J. Chem. Eng.* 2014. V. 22. N 1. P. 44-50. DOI: 10.1016/S1004-9541(14)60003-3.
69. Santos K.A. Extraction of vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) root oil by supercritical CO₂, pressurized-liquid, and ultrasound-assisted methods and modeling of supercritical extraction kinetics. *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 150. P. 30-39. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.04.005.
70. Pavlič B. Chemical profile and antioxidant activity of sage herbal dust extracts obtained by supercritical fluid extraction. *Indust. Crops Prod.* 2018. V. 120. P. 305-312. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.04.044.

71. **Chhouk K.** Efficacy of supercritical carbon dioxide integrated hydrothermal extraction of Khmer medicinal plants with potential pharmaceutical activity. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 2. P. 2944-2956. DOI: 10.1016/j.jece.2018.04.036.
72. **Mustapa A.N.** Extraction of phytochemicals from the medicinal plant *Clinacanthus nutans* Lindau by microwave-assisted extraction and supercritical carbon dioxide extraction. *Indust. Crops Prod.* 2015. V. 74. P. 83-94. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.04.035.
73. **Ferrentino G.** Biorecovery of antioxidants from apple pomace by supercritical fluid extraction. *J. Clean. Product.* 2018. V. 186. P. 253-261. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.03.165.
74. **Kayathi A.** Extraction of γ -Oryzanol from defatted rice bran using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂): Process optimisation of extract yield, scale-up and economic analysis. *Proc. Safety Environ. Protect.* 2021. V. 148. P. 179-188. DOI: 10.1016/j.psep.2020.09.067.
75. **Soares J.F.** Extraction of rice bran oil using supercritical CO₂ and compressed liquefied petroleum gas. *J. Food Eng.* 2016. V. 170. P. 58-63. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2015.09.016.
76. **Bitencourt R.G.** Solubility of γ -oryzanol in supercritical carbon dioxide and extraction from rice bran. *J. Supercrit. Fluids.* 2016. V. 107. P. 196-200. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.09.009.
77. **Гильмутдинов И. М.** Субмикронное и наноразмерное структурирование композиционных материалов в процессах импрегнации и расширения сверхкритических флюидных и газонасыщенных растворов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2015. Т. 18. № 1. С. 116-118.
78. **Самсонов М.Д.** Сверхкритическая флюидная экстракция в современной радиохимии. *Радиохимия.* 2011. Т. 53. № 2. С. 97.
79. **Trubetskaya A.** Supercritical extraction of biomass as an effective pretreatment step for the char yield control in pyrolysis. *Renew. Energy.* 2021. V. 170. P. 107-117. DOI: 10.1016/j.renene.2021.01.116.
80. **Surup G.R.** The effect of wood composition and supercritical CO₂ extraction on charcoal production in ferroalloy industries. *Energy.* 2020. V. 193. P. 1-14. DOI: 10.1016/j.energy.2019.116696.
81. **Zhang X., Ranjith P.G., Ranathunga A.S.** Sub- and supercritical carbon dioxide flow variations in large high-rank coal specimen: An experimental study. *Energy.* 2019. V. 181. P. 148-161. DOI: 10.1016/j.energy.2019.04.213.
82. **Kang J.** Effects of supercritical CO₂ extraction on adsorption characteristics of methane on different types of coals. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 388. P. 1-18. DOI: 10.1016/j.ces.2019.123449.
83. **Cossey H.L.** Supercritical fluid extraction of bitumen using chemically modified carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids.* 2019. V. 154. P. 1-9. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104599.
84. **Cooper A.I.** Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. *J. Mater. Chem. Royal Soc. Chem.* 2000. V. 10. N 2. P. 207-234. DOI: 10.1039/A906486I.
85. **Yao Y., Chau E., Azimi G.** Supercritical fluid extraction for purification of waxes derived from polyethylene and polypropylene plastics. *Waste Manag.* 2019. V. 97. P. 131-139. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.08.003.
86. **Филонова О. В.** Получение олеаноловой кислоты и ее производных гидролизом аралозидов аралии маньчжурской в субкритической воде. *Сверхкрит. флюиды: Теория и практика.* 2015. Т. 10. № 2. С. 31-39.
71. **Chhouk K.** Efficacy of supercritical carbon dioxide integrated hydrothermal extraction of Khmer medicinal plants with potential pharmaceutical activity. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 2. P. 2944-2956. DOI: 10.1016/j.jece.2018.04.036.
72. **Mustapa A.N.** Extraction of phytochemicals from the medicinal plant *Clinacanthus nutans* Lindau by microwave-assisted extraction and supercritical carbon dioxide extraction. *Indust. Crops Prod.* 2015. V. 74. P. 83-94. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.04.035.
73. **Ferrentino G.** Biorecovery of antioxidants from apple pomace by supercritical fluid extraction. *J. Clean. Product.* 2018. V. 186. P. 253-261. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.03.165.
74. **Kayathi A.** Extraction of γ -Oryzanol from defatted rice bran using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂): Process optimisation of extract yield, scale-up and economic analysis. *Proc. Safety Environ. Protect.* 2021. V. 148. P. 179-188. DOI: 10.1016/j.psep.2020.09.067.
75. **Soares J.F.** Extraction of rice bran oil using supercritical CO₂ and compressed liquefied petroleum gas. *J. Food Eng.* 2016. V. 170. P. 58-63. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2015.09.016.
76. **Bitencourt R.G.** Solubility of γ -oryzanol in supercritical carbon dioxide and extraction from rice bran. *J. Supercrit. Fluids.* 2016. V. 107. P. 196-200. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.09.009.
77. **Gil'mutdinov I.M.** Submicron and nanoscale structuring of composite materials in the processes of impregnation and expansion of supercritical fluid and gas-saturated solutions. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2015. V. 18. N 1. P. 116-118 (in Russian).
78. **Samsonov M.D.** Supercritical fluid extraction in modern radiochemistry. *Radiokhimiya.* 2011. V. 53. N 2. P. 97 (in Russian).
79. **Trubetskaya A.** Supercritical extraction of biomass as an effective pretreatment step for the char yield control in pyrolysis. *Renew. Energy.* 2021. V. 170. P. 107-117. DOI: 10.1016/j.renene.2021.01.116.
80. **Surup G.R.** The effect of wood composition and supercritical CO₂ extraction on charcoal production in ferroalloy industries. *Energy.* 2020. V. 193. P. 1-14. DOI: 10.1016/j.energy.2019.116696.
81. **Zhang X., Ranjith P.G., Ranathunga A.S.** Sub- and supercritical carbon dioxide flow variations in large high-rank coal specimen: An experimental study. *Energy.* 2019. V. 181. P. 148-161. DOI: 10.1016/j.energy.2019.04.213.
82. **Kang J.** Effects of supercritical CO₂ extraction on adsorption characteristics of methane on different types of coals. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 388. P. 1-18. DOI: 10.1016/j.ces.2019.123449.
83. **Cossey H.L.** Supercritical fluid extraction of bitumen using chemically modified carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids.* 2019. V. 154. P. 1-9. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104599.
84. **Cooper A.I.** Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. *J. Mater. Chem. Royal Soc. Chem.* 2000. V. 10. N 2. P. 207-234. DOI: 10.1039/A906486I.
85. **Yao Y., Chau E., Azimi G.** Supercritical fluid extraction for purification of waxes derived from polyethylene and polypropylene plastics. *Waste Manag.* 2019. V. 97. P. 131-139. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.08.003.
86. **Filonova O.V.** Hydrolysis of aralosides from Manchurian aralia to oleanolic acid and its derivatives in subcritical water. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 10. N 7. P. 1085-1091. DOI: 10.1134/S1990793116070071.

Поступила в редакцию (Received) 19.03.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 13.04.2021