



Российская академия наук
ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий
РАН
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Балтийский федеральный университет имени И. Канта
ФГБУН Институт химии растворов РАН
ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН
Министерство образования и науки РФ
Российский фонд фундаментальных исследований
Российский научный фонд
Редакционная коллегия журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика»
ЗАО «ШАГ»

VIII Научно-практическая конференция с международным участием

**«Сверхкритические флюиды (СКФ):
фундаментальные основы, технологии,
инновации»**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

*14-19 сентября 2015 г.
г. Зеленоградск, Калининградской обл.*

Калининград-2015

Алфавитный указатель авторов

[A-Z](#) [А](#) [Б](#) [В](#) [Г](#) [Д](#) [Е](#) [Ж](#) [З](#) [И](#) [К](#) [Л](#) [М](#) [Н](#) [О](#) [П](#) [Р](#) [С](#) [Т](#) [У](#) [Ф](#) [Х](#) [Ц](#) [Ч](#) [Ш](#) [Э](#) [Ю](#) [Я](#)

A-Z

George M.W. [ПЛ-2](#)
Gurikov P. [ПЛ-6](#)
Idrissi A. [КЛ-7](#)
Kazarian S.G. [ПЛ-4](#)
Knez H.M. [ПЛ-3](#)
Knez Z. [ПЛ-3](#)
Koel M.N. [КЛ-5](#)
Poliakoff M. [ПЛ-2](#)
Skerget M. [ПЛ-3](#)
Smirnova I. [ПЛ-6](#)
Subrahmanyam R. [ПЛ-6](#)

А

Абдуллин А.В. [УД-26](#)
[СТ-15](#)
[СТ-32](#)
Абдюшев Р.Р. [З-17](#)
Абрамович А.И. [УД-31](#)
Абрамчук С.С. [СТ-1](#)
Акованцева А.А. [СТ-49](#)
Акопова Т.А. [УД-25](#)
Албуали А.А. [УДМ-19](#)
Алексеев Е.С. [УД-31](#)
Алехин А.Д. [З-1](#)
[З-2](#)
[З-3](#)
[З-16](#)
Альпер Г.А. [СТ-11](#)
Антипова М.Л. [СТ-28](#)
[СТ-29](#)
Антонов Е.Н. [УД-5](#)
[СТ-20](#)
Апаршов Д.А. [СТ-1](#)
Аракчеев В.Г. [УДМ-8](#)
Асадов М.М. [СТ-2](#)
Афенченко Д.С. [З-10](#)
Ахметзянов Т.Р. [УД-30](#)

Б

Баграташвили В.Н. [УД-2](#)
[УД-10](#)
[УД-21](#)
[УД-23](#)
[УД-29](#)
[УДМ-8](#)
[СТ-24](#)
[СТ-45](#)
[СТ-46](#)
[СТ-49](#)
[СТ-54](#)
Базарнова Н.Г. [УД-33](#)
Баранчиков А.Е. [КЛ-1](#)
Баташов Е.С. [УД-33](#)
Бахарев В.В. [СТ-27](#)
Бекин А.Н. [УДМ-8](#)
Белецкая И.П. [З-15](#)
Билалов Т.Р. [УДМ-10](#)
[УДМ-19](#)
Билоус О.И. [З-2](#)
[З-3](#)
Богдан В.И. [УД-8](#)
[СТ-19](#)
[СТ-25](#)
[СТ-55](#)
Богдан Т.В. [УД-31](#)
Боголицын К.Г. [УДМ-1](#)
[УДМ-16](#)
[СТ-6](#)
[СТ-16](#)
[СТ-36](#)
Бойцова Т.А. [СТ-6](#)
Бондаренко Г.В. [СТ-3](#)
[СТ-13](#)
Бондаренко Г.Н. [З-15](#)
Борисенко Н.И. [СТ-4](#)
[СТ-5](#)
Борисенко С.Н. [СТ-4](#)
[СТ-5](#)
Борисова Н.С. [УД-13](#)

Борц Б.В.	3-8	Востриков С.В.	УДМ-2
	3-9		СТ-7
Брагина Н.А.	УДМ-13		СТ-10
Бровко О.С.	СТ-6		СТ-21
Будков Ю.А.	УД-3		СТ-26
Будтова Т.В.	УДМ-17	Г	
Бузник В.М.	КЛ-9	Габитов Р.Ф.	УД-30
Булат М.В.	3-15	Габитов Ф.Р.	УД-19
Бурганов Б.Т.	3-4		СТ-39
Буслаева Е.Ю.	УД-1		СТ-44
В			3-4
Ваганов В.М.	УД-19	Габитова А.А.	СТ-8
Вальчук Н.А.	СТ-6	Габитова А.Р.	УДМ-12
Валяшко В.М.	УД-24		3-12
	СТ-53	Галимзянов Р.Р.	УД-26
Варфоломеев С.Д.	ПЛ-5		СТ-15
Васильков А.Ю.	УД-20	Галимова А.Т.	СТ-32
	УДМ-17	Галлямов М.О.	СТ-33
	СТ-1		УД-9
Великородов А.В.	СТ-18		УД-20
Венедиктов А.А.	УД-14		СТ-43
Вербицкий Г.А.	3-11		3-15
Ветошкин М.А.	УД-26	Галяметдинов Ю.Г.	СТ-39
	СТ-15	Гатина Р.Ф.	УДМ-10
	СТ-32	Геньш К.В.	УД-33
Ветрова Е.В.	СТ-4	Герасимова В.И.	УД-23
	СТ-5		СТ-45
Винокуров З.С.	УДМ-9	Гильмутдинов И.И.	УД-27
Винокуров С.Е.	СТ-35		СТ-9
Витвицкий А.И.	3-5		СТ-47
Войтешенко А.В.	3-3	Гильмутдинов И.М.	УД-27
Волосников Д.В.	УД-15		СТ-9
Воробей А.М.	УДМ-4		СТ-47
Воробьев Е.А.	УДМ-7	Глаголев Н.Н.	УД-25
Востриков А.А.	КЛ-6		УД-28
	УД-11		УДМ-13
	УД-12	Гладышев Н.Г.	СТ-7
	СТ-42		СТ-10
		Голубев В.А.	СТ-11
			СТ-28
		Голубева Е.Н.	СТ-54
		Голубчиков М.А.	УДМ-18
		Гончаров В.Г.	УД-19

Градов О.В.	3-6 3-7 3-13 3-14	Дышин А.А.	СТ-13 СТ-14
Григорьев Т.Е.	УД-9	Е	
Громов О.И.	СТ-54	Евдокимов С.В.	УД-14
Губин С.П.	УД-1	Егоров А.М.	КЛ-3
Гумеров Ф.М.	УД-19 УД-30 УДМ-6 УДМ-10 УДМ-12 УДМ-19 СТ-8 СТ-33 СТ-39 СТ-44 3-4 3-12	Елисеева О.В.	СТ-13 СТ-14
Гуриков П.А.	УДМ-14	Еременко И.Л.	СТ-45
Гурин М.В.	УД-14	Ефимов А.В.	УД-13
Гурина Д.Л.	СТ-11 СТ-28 СТ-29	Ефимов С.В.	СТ-40
Гусакова М.А.	УДМ-16	Ж	
Д		Жарков М.Н.	УДМ-3
Давлетшин А.А.	УД-26 СТ-15 СТ-32 3-17 УД-23 СТ-12 СТ-23 УД-25 3-10 3-11 СТ-45 3-17 УД-7 СТ-23 УД-10 УД-11 УД-12	Живаева Л.В.	УД-14
Давлетшин А.Р.		З	
Данилюк А.Ф.		Заворотный Ю.С.	УД-10
Дедушенко С.К.		Зайченко Н.Л.	УД-25
Демиденко Г.Н.		Закиев И.Д.	УД-26 СТ-15 СТ-32 УД-30 3-12 УД-25
Демина Т.С.		Зарипов З.И.	УД-25
Дмитрук А.Ф.		Зархина Т.С.	УДМ-10
Добржанский В.Г.		Захаров А.А.	УД-21
Доброхотова Ж.В.		Зимняков Д.А.	УД-4 УДМ-3
Дойницына Л.С.		Злотин С.Г.	УД-2 УДМ-16
Долуда В.Ю.		Золотухина А.В.	
Дорофеев С.Г.		Зубов И.Н.	
Дубов Д.Ю.		И	
		Иванов В.К.	КЛ-1
		Иванов С.И.	УД-18
		Иванова Н.С.	СТ-53
		Иванова С.Ф.	3-8 3-9 УДМ-16 СТ-6 СТ-16 УД-6 СТ-17
		Ивахнов А.Д.	
		Ивлев Д.В.	

Илюхин А.Б.	СТ-45	Кузнецова И.В.	УД-27
Ипатова Е.А.	3-17		СТ-9
Ищенко А.А.	УД-10		СТ-47
К		Куляко Ю.М.	СТ-35
Кабанова А.Д.	СТ-4	Кумеев Р.С.	СТ-28
	СТ-5	Курдюков А.И.	СТ-8
Казак В.О.	СТ-55	Кустов А.Л.	УД-8
Калиничев А.Г.	ПЛ-7		СТ-19
Караханов Э.А.	УД-2		СТ-25
Каримова А.Р.	3-17	Кучуров И.В.	УД-4
Каталевич А.М.	СТ-48		УДМ-3
Кештов М.Л.	УД-20	Л	
Киселев М.Г.	КЛ-2	Лагуткина Е.В.	УД-33
	КЛ-7	Лазарев А.В.	СТ-51
	УД-3		СТ-52
	УД-6	Лакина Н.В.	СТ-23
	УДМ-7	Ланшина Л.В.	УД-31
	СТ-13	Лахманов Д.Е.	СТ-36
	СТ-14	Лебедев А.Е.	УД-17
	СТ-17		СТ-48
	СТ-40	Лебедев И.В.	УДМ-14
Кислица О.В.	УД-7	Лекарь А.В.	СТ-4
Клочков В.В.	СТ-40		СТ-5
Ковалев В.Б.	СТ-18	Лермонтов С.А.	КЛ-1
Коклин А.Е.	СТ-19	Лесишина Ю.О.	3-10
	СТ-25	Лизунова П.Ю.	3-11
	СТ-55	Ловская Д.Д.	УД-17
Колесников А.Л.	УД-3	Лунин В.В.	УД-8
Колнооченко А.В.	УДМ-14		УДМ-4
	УДМ-18		СТ-19
Комиссарова А.А.	СТ-41		СТ-25
Кондратенко М.С.	УД-9		СТ-30
Кондратьев С.О.	СТ-7		СТ-37
Кондратюк А.В.	СТ-19		СТ-55
Копылов А.С.	УД-28	М	
Косяков Д.С.	УДМ-1	Мазанов С.В.	УДМ-6
	СТ-36		3-12
Красикова А.А.	УДМ-16	Мазилкин А.А.	СТ-31
Краснов А.П.	УД-20	Мазницына Е.А.	СТ-27
Кротова Л.И.	СТ-20	Мазурин О.А.	СТ-21
	СТ-45	Майоров В.Ю.	3-11
Кудряшова Е.В.	КЛ-3	Макаев С.В.	СТ-53

Максименко Е.В.	СТ-4	Нестеров Н.С.	УДМ-9
	СТ-5	Нестерова Т.Н.	УДМ-2
Максимов А.Л.	УД-2		УДМ-5
Максудов Р.Н.	УДМ-15		СТ-7
	СТ-34		СТ-10
Малкова А.Н.	КЛ-1		СТ-21
Манаенков О.В.	УД-7		СТ-26
Манин А.Н.	СТ-22	Нигматов А.Г.	УД-4
Мартьянов О.Н.	УДМ-9	Никитин Л.Н.	УД-13
Матвеева В.Г.	УД-7	Никитченко Н.В.	СТ-27
	СТ-23	Никифоров М.Ю.	СТ-11
Мёллер М.	3-15	Николаев А.Ю.	УД-9
Мельников М.Я.	СТ-54		УД-20
Меньшутина Н.В.	УД-17	Никонорова Н.И.	УД-13
	УД-18	Новоторцев В.М.	СТ-37
	УДМ-14		СТ-45
	УДМ-18	Носачев С.Б.	СТ-18
	СТ-48		
Микушина И.В.	УД-33	О	
Минаев Н.В.	УД-29	Овчинников Д.В.	УДМ-1
	УДМ-8	Одинцова Е.Г.	СТ-28
	СТ-24		СТ-29
	СТ-49	Опарин Р.Д.	УД-6
Минаева С.А.	СТ-20	Орехов Ф.К.	3-13
Митягина Э.О.	УДМ-15		3-14
Мифтахова Л.Х.	3-12	Осипова В.В.	СТ-39
Мишаков Г.В.	СТ-45	Остапчук Ю.Л.	3-3
Мишанин И.И.	СТ-25		
Морозов В.Б.	УДМ-8	П	
Морозова А.С.	УД-1	Павлова Л.В.	СТ-27
Моходоева О.Б.	СТ-35	Паламарчук А.П.	3-9
Мухамадиев А.А.	УД-26	Паламарчук И.А.	СТ-6
	СТ-15	Панченко В.Я.	ПЛ-1
	СТ-32	Паренаго О.О.	УД-23
Муханов В.А.	СТ-12		УД-32
Мясоедов Б.Ф.	СТ-35		УД-33
			УДМ-4
			СТ-30
Н			СТ-37
Назмутдинов А.Г.	СТ-41	Паренаго О.П.	УД-2
Наумкин А.В.	УДМ-17	Перегудова С.М.	СТ-1
	СТ-1	Перлович Г.Л.	СТ-22
Нестеров И.А.	УДМ-2	Перфильев Ю.Д.	СТ-12
	СТ-26		

Петренко В.Е.	СТ-28	Сагдеев К.А.	СТ-33
	СТ-29	Саид-Галиев Э.Е.	УД-9
Пигалева М.А.	3-15		УД-20
Платонов И.А.	СТ-27		СТ-1
Покровский О.И.	УД-32	Саламатин А.А.	УДМ-15
	УД-33		СТ-34
	УДМ-1	Самсонов М.Д.	СТ-35
	УДМ-4	Саприна В.И.	УД-17
	СТ-30	Сидоров А.И.	УД-7
	СТ-37	Сипягина Н.А.	КЛ-1
Покрышкин С.А.	СТ-36		УД-16
Попов В.К.	УД-5	Сиренко С.А.	3-8
	СТ-20		3-9
	СТ-45	Скребец Т.Э.	СТ-16
Портнянский В.Ю.	3-10	Скрипов П.В.	УД-15
Протасова С.Г.	СТ-31	Смирнов А.А.	УДМ-9
Р		Смирнова И.В.	УДМ-18
Радаев А.В.	УД-26	Сокол М.Я.	УД-11
	СТ-15		УД-12
	СТ-32		СТ-42
Ракитин М.Ю.	СТ-23	Соловьева А.Б.	КЛ-4
Рамазанова Э.Э.	СТ-2		УД-25
Рахимов М.Н.	3-17		УД-28
Рубина М.С.	УДМ-17		УДМ-13
Рудников Е.Г.	3-3	Спиридонов С.А.	УДМ-2
	3-16	Страумал Е.А.	КЛ-1
Рыбакова И.А.	УД-2		УДМ-11
Рыбалтовский А.О.	УД-10	Сульман М.Г.	СТ-23
	УД-23	Сульман Э.М.	УД-7
	УД-29		СТ-23
	УДМ-8	Т	
	СТ-24	Тарасенко В.Г.	УД-19
	СТ-46	Татаренко К.А.	СТ-51
Рютин С.Б.	УД-15		СТ-52
С		Теляшев Э.Г.	3-17
Сабирзянов А.Н.	УД-26	Тимашев П.С.	УД-2
	УД-27		УД-10
	СТ-9		УД-29
	СТ-15		СТ-49
	СТ-32		СТ-50
	СТ-47	Тимашев С.Ф.	КЛ-4
Сагдеев А.А.	СТ-33	Ткачев С.В.	УД-1

Ткаченко В.И.	3-8	Х	
	3-9	Хабриев И.Ш.	УД-30
Ткаченко А.С.	УДМ-17		СТ-39
Тремасов Е.Н.	УДМ-15	Хазипов М.Р.	СТ-33
Трофимов Т.И.	СТ-35	Хайдуков Е.В.	СТ-24
Трофимчук Е.С.	УД-13	Хайрутдинов В.Ф.	УД-30
Турова О.В.	УД-4		СТ-39
Тырков А.Г.	СТ-18		СТ-44
Тягнибедин Д.А.	УД-21	Хакимов В.Н.	3-17
У		Хамзин Ю.А.	3-17
Ульяновский Н.В.	УДМ-1	Харлампыди Х.Э.	3-4
	СТ-36	Хвиюзов С.С.	УДМ-16
Усманов Р.А.	УДМ-6	Ходов И.А.	СТ-40
	УДМ-12	Хохлов А.А.	УД-9
	3-12	Хохлов А.Р.	УД-20
Усович О.И.	СТ-30	Худеев И.И.	УД-18
	СТ-37	Ц	
Устинович К.Б.	УД-32	Цветков М.Ю.	СТ-49
	УДМ-4	Цыганков П.Ю.	УД-18
	СТ-30	Ч	
Ушакова О.В.	УД-21	Чайкина Ю.А.	УД-22
Ф		Чекалин Р.М.	СТ-41
Фалев Д.И.	УДМ-1	Черкасова А.В.	УД-25
Фарахов М.И.	УД-30		УД-28
Федоров С.А.	УД-19	Чернавский П.А.	СТ-55
Федорова И.В.	УД-6	Чибиряев А.М.	КЛ-8
Федорова К.Ю.	СТ-34	Чумакова Н.А.	СТ-54
Федяева О.Н.	КЛ-6	Чурбанов С.Н.	УД-10
	УД-11		УД-29
	УД-12	Чухчин Д.Г.	УДМ-16
	СТ-42	Ш	
Фекличев Е.Д.	СТ-46	Шайдуллин Р.А.	УД-27
Филатова А.Е.	УД-7		СТ-47
Филатова Е.В.	УД-4	Шатрова А.В.	УД-11
Филиппов А.А.	КЛ-8		УД-12
Филонова О.В.	СТ-4		СТ-42
	СТ-5	Шершнева И.В.	УДМ-13
Фомина И.Г.	СТ-45	Шиенок А.И.	УД-25
Фунтиков В.А.	СТ-38	Ширязданов Р.Р.	3-17

Шишкин А.В.	УД-11	Ю	
	УД-12	Ювченко С.А.	УД-21
Штыкова Э.В.	УД-20	Юдичева Ю.А.	УД-14
Шураев М.В.	УДМ-5	Юсупов В.И.	СТ-49
Э		Я	
Эльманович И.В.	УД-9	Яруллин Л.Ю.	СТ-44
	СТ-43	Яценко Е.С.	УД-33

[А-З](#) [А](#) [Б](#) [В](#) [Г](#) [Д](#) [Е](#) [Ж](#) [З](#) [И](#) [К](#) [Л](#) [М](#) [Н](#) [О](#) [П](#) [Р](#) [С](#) [Т](#) [У](#) [Ф](#) [Х](#) [Ц](#) [Ч](#) [Ш](#) [Э](#) [Ю](#) [Я](#)

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова



Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта



ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН



ФГБУН Институт химии растворов РАН



*Редакционная коллегия журнала
«Сверхкритические флюиды: теория и практика»
ЗАО «ШАГ»*

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА



Российский фонд фундаментальных исследований



Президиум Российской Академии Наук

ЗАО «ШАГ»



Waters GmbH



Российский научный фонд

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА



Журнал «Наноиндустрия»

ПРЕДСЕДАТЕЛИ ОРГКОМИТЕТА КОНФЕРЕНЦИИ:

В.В. Лунин, академик РАН, МГУ

В.Я. Панченко, академик РАН, ИПЛИТ РАН

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЕЙ ОРГКОМИТЕТА:

В.Н. Баграташвили, д.ф.-м.н., профессор, ИПЛИТ РАН (Троицк)

В.М. Новоторцев, академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)

М.Г. Киселев, д.х.н., профессор, ИХР РАН (Иваново)

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

В.Н. Баграташвили, д.ф.-м.н., профессор, ИПЛИТ РАН (Троицк)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

К.Г. Боголицын, д.х.н., профессор, АГТУ (Архангельск)

В.М. Бузник, академик РАН, ИМЕТ РАН (Москва)

В.М. Валяшко, д.х.н., профессор, ИОНХ РАН (Москва)

*А.А. Востриков, д.ф.-м.н., профессор, чл.-корр. РИА, ИТ СО РАН
(Новосибирск)*

Ф.М. Гумеров, д.т.н., профессор, КНИТУ (Казань)

А.М. Егоров, академик РАН, МГУ (Москва)

Д.А. Леменовский, д.х.н., профессор, МГУ (Москва)

В.И. Минкин, академик РАН, ЮФУ (Ростов-на-Дону)

Н.В. Меньшутина, профессор, РХТУ (Москва)

А.М. Музафаров, академик РАН, ИНЭОС РАН (Москва)

Б.Ф. Мясоедов, академик РАН, ГЕОХИ РАН (Москва)

О.П. Паренаго, профессор, ИНХС, (Москва)

*М. Поляков, профессор, Ноттингемский университет
(Великобритания)*

В.К. Попов, д.ф.-м.н., ИПЛИТ РАН (Троицк)

И.А. Ревельский, д.х.н., профессор, МГУ (Москва)

М.Ю. Синев, д.х.н., ИХФ РАН (Москва)

*И. Смирнова, профессор, Технический университет Гамбурга ТУНН
(Германия)*

А.Р. Хохлов, академик РАН, МГУ (Москва)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

А.А. Грибанькова, д.х.н., БФУ (Калининград)

О.П. Борчевкина БФУ (Калининград)

О.О. Паренаго, к.х.н., ИОНХ РАН (Москва)

В.В. Рябова, ИХР РАН (Иваново)

Н.А. Кожевникова, СКФ-ТП (Москва)

СЕКРЕТАРИАТ

С.З. Вацадзе, д.х.н., профессор, МГУ (Москва)

Е.Н. Голубева, д.х.н., МГУ (Москва)

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

В научную программу VIII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» включены 7 пленарных лекций (40 мин), 9 ключевых лекций (30 мин), 33 устных доклада (20 мин), 19 устных докладов молодых ученых (10 мин), 52 стендовых доклада и 17 заочных докладов, рассматривающих широкий круг фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с разработкой и применением сверхкритических технологий по направлениям:

- *Физические и физико-химические основы процессов в СКФ-средах и СКФ-технологий;*
- *Аналитические приложения, анализ и диагностика СКФ-сред;*
- *Химические процессы в СКФ-средах;*
- *Синтез, сепарация и очистка материалов (в т.ч. природных);*
- *Создание функциональных и композитных материалов. Аэрогели;*
- *Процессы с участием воды в суб- и сверхкритическом состоянии;*
- *Инженерные и технологические аспекты.*

В рамках конференции планируется проведение VI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», а также однодневного Всероссийского (с международным участием) симпозиума «Сверхкритические флюидные технологии для биомедицины и фармации»

Рабочие языки конференции русский и английский.

ПЛ-1

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Панченко В.Я.

*ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк*

NEW DIRECTIONS IN SUPERCRITICAL FLUIDS

Martyn Poliakoff and Mike W George

The School of Chemistry, the University of Nottingham, Nottingham, UK, NG7

2RD

Martyn.poliakoff@nottingham.ac.uk

Our research group has been working in supercritical fluids for nearly 30 years and for 25 of those years we have been collaborating with scientists in Russia [1]. This talk will look at how that collaboration has led to new ideas, particularly in the measurement of high pressure phase behaviour [2, 3] and will also describe recent work in our group in reactions in supercritical CO₂ [4, 5] and near-critical water [6].

We thank the EPSRC, Lucite, CBMM, Sanofi and the University of Nottingham for supporting our research. We particularly grateful to Professor V.N. Bagratashvili and Dr. V.K. Popov for countless years of fruitful collaboration and scientific partnership in research. Finally, we thank all of our students, postdocs and collaborators who have contributed to the research described in the lecture, and all of our technicians whose skills have contributed so much to the success of the experiments.

- [1] “Steric Effects in the kinetics of organometallic reactions: a time-resolved infrared study of (η^5 -C₅R₅)Mn(CO)₂] (R = H, Me or Et] in n-heptane solution” (F. P. A. Johnson, M. W. George, V. N. Bagratashvili and L. N. Vereshchagina and M. Poliakoff) *Mendeleev Commun*, (1991) 26-28.
- [2] “Determining phase boundaries and vapour/liquid critical points in supercritical fluids: a multi-technique approach” (R M. Oag, P. J. King, C. J. Mellor, M. W. George, J. Ke, M. Poliakoff, V. K. Popov and V. N. Bagratashvili) *J. Supercritical Fluids* (2004), 30, 259-272.
- [3] “Detecting Phase Transitions in Supercritical Mixtures: an Enabling Tool for Greener Chemical Reactions” (J. Ke, Y. Sanchez-Vicente, G. R. Akien, A. A. Novitskiy, G. Comak, V. N. Bagratashvili, M. W. George and M. Poliakoff) *Proc. Roy. Soc. A*, (2010) 466, 2799-2818.
- [4] “Remote-controlled experiments with cloud chemistry” (R. A. Skilton, R. A. Bourne, Z. Amara, R. Horvath, J. Jin, M. J. Scully, E. Streng, S. L. Y.

Tang, P. A. Summers, J. Wang, E. Perez, N. Asfaw, G. L. P. Aydos, J. Dupont, G. Comak, M. W. George and M. Poliakoff) *Nature Chemistry* (2015) 7, 1-5.

[5] “Applying Green Chemistry to the Photochemical Route to Artemisinin” (Z. Amara, J. F. B. Bellamy, R. Horvath, S. J. Miller, A. Beeby, A. Burgard, K. Rossen, M. Poliakoff and M. W. George) *Nature Chemistry* (2015) 7, 489-495.

[6] Unpublished work, (L. Schofield, T. Huddle and M. Poliakoff) 2015.

GREEN PROCESSING USING ALTERNATIVE SUPERCRITICAL FLUIDS

Knez Zeljko, Knez Hrnčič Masa, Skerget Mojca

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, University of Maribor,

Laboratory for separation processes and product design, Smetanova ulica

17, SI-2000 Maribor, zeljko.knez@um.si

Separation processes and product formulation require the use of solvents or of high temperature in processing steps.

Conventional solvents are potential environmental pollutants, and the application of heat involves high energy consumption; therefore research is oriented towards the development of new processes with lower environmental impact. High pressure technologies involving sub and supercritical fluids offer the possibility to obtain new products with special characteristics or to design new processes, which are environmentally friendly and sustainable. By using high pressure as a processing tool one can also avoid the legal limitations for solvent residues and restrictions on use of conventional solvents in chemical processes.

Extraction of substances from plant materials and their “in situ” formulation in products with specific properties is at the moment one of the very promising applications of supercritical fluids. Other advanced processes are polymer processing in/with supercritical fluids, use of sub-and supercritical fluids as sustainable reaction media, etc...

There are several processes using sub- and supercritical fluids which are already developed to the commercial scale, like dry cleaning, high pressure sterilization, jet cutting, thin-film deposition for microelectronics, separations of value-added products from fermentation broths in biotechnology fields and as the solvent in a broad range of synthesis. All of these applications lead to sustainable manufacturing methods that are not only ecologically preferable but also give the products with very special properties.

Special attention will be given to thermodynamic fundamentals of these processes - phase equilibrium data for systems plant extracts or pure substance with different gasses like propane, argon, chlorinated hydrocarbons, sulfur hexafluoride and carbon dioxide.

The presentation will give also a limited overview of future perspectives in developments of processes and applications of sub-and supercritical fluids as green processing media.

SPECTROSCOPY AND SUPERCRITICAL FLUIDS

Kazarian Sergey G.

Department of Chemical Engineering, Imperial College London, SW7 2AZ, UK

s.kazarian@imperial.ac.uk

In situ FTIR spectroscopy has proven to be a powerful tool to study supercritical fluids and materials subjected to high-pressure or supercritical fluids. We have pioneered and developed a number of novel approaches and applications using in situ FTIR spectroscopy both in mid and near infrared regions as well as applications of confocal Raman microscopy to study materials processed with supercritical fluids. This talk will outline the research we are developing in this field, which includes studies of intermolecular interactions, polymer processing and CO₂-expanded liquids. Polymer processing has particularly benefited from the use of supercritical (sc) CO₂, where long term objectives for using scCO₂ to replace harmful organic solvents currently used in such applications. In situ FTIR spectroscopy probes interactions between scCO₂ and materials at a molecular level and provides a fundamental understanding of the origin of many effects of scCO₂ on polymeric materials (such as plasticisation, sorption, swelling, etc.). It has been demonstrated that effects of CO₂ on polymers are not purely physical phenomenon but include specific interactions with functional groups in polymers. This is the basis in plasticising effect of CO₂ on polymers, which is a key for polymer processing with scCO₂. Most recently, in collaboration with Boreskov Institute of Catalysis in Novosibirsk, we undertook a systematic study of interactions of high-pressure CO₂ with nine unsaturated polyketones each containing a different concentration of carbonyl groups to understand how intermolecular interactions affect swelling of polymers. FTIR spectroscopic imaging has emerged as a powerful tool for characterisation of materials. We combined FTIR spectroscopic imaging with in situ high-pressure approach to study polymeric materials subjected to high-pressure CO₂. The enhanced chemical visualisation allowed us to measure the

effects of CO₂ on the morphology of polymer blend, and simultaneously measure sorption of CO₂ into different domains of heterogeneous polymer blend. FTIR spectroscopic imaging opens a window of opportunities that would facilitate the understanding of materials processes with supercritical fluids. The implications of this novel imaging technology range from pharmaceutical applications to the use of high-pressure CO₂ in crude oil processing, which will also be discussed.

НОВЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ – ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ РОЛЬ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Варфоломеев С.Д.

*Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В.Ломоносова*

ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

Рассмотрены тенденции развития современной энергетики и возрастающая роль возобновляемых источников энергии. Анализ показывает, что ближайшие десятилетия - период глобальных изменений структуры энергетического обеспечения общества. Эти тенденции определяются ограниченностью ресурсов легко добываемых углеводородов, экологическим ограничением традиционных энергетических технологий и возрастающими экономическими преимуществами возобновляемой энергетики. Существенный вклад в развитие новой энергетики могут оказать процессы, основанные на технологиях суперкритических флюидов.

Российская технология повышения нефтеотдачи обеднённых нефтяных месторождений

Согласно статистики British Petroleum при существующей высокой интенсивности добычи нефти, разведанные запасы нефти для России полностью исчерпаются в ближайшие 25-30 лет, для США 10-15 лет, для Саудовской Аравии 50-70 лет (BP Statistical Rev., 2014). Вместе с тем 40-60% нефти остаётся в отработанных нефтяных пластах.

В России (ИБХФ, ИХФ, МГУ) созданы основы технологии «оживления» отработанных месторождений путём проведения в пласте разветвлённых цепных реакций (Е.Н. Александров, Д.А. Леменовский). В результате экзотермических химических реакций в зоне закачки реактивов создаются условия для возникновения суперкритических флюидов CO_2 и воды (температура до 4000, давление до 200 атм.). В этих условиях неполярные суперкритические флюиды играют роль идеальных

экстрагентов нефти из микропор нефтяных пластов и позволяют «оживить» практически исчерпанные нефтяные скважины. Технология опробована на месторождениях компаний «Лукойл», «Татнефть» и Техаса (США).

Биотоплива

Существенную роль в энергетическом балансе некоторых стран играют биотоплива (этанол и биодизель). Биодизель получают переэтерификацией растительных масел с получением метиловых или этиловых эфиров жирных кислот. В ряде работ показано, что процесс переэтерификации может быть проведён без использования катализаторов в суперкритическом метаноле или этаноле (Ф.М. Гумеров и др.).

Принципиально новая технология основана на использовании органических отходов в процессе метаногенеза с конверсией промежуточных органических кислот в эфиры в суперкритических флюидах (В.Б. Вольева, Ф.М. Гумеров). Полученные эфиры исследованы как моторные топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Конверсия твёрдых органических отходов в топлива методами импульсного пиролиза

Важной представляется задача конверсии органических отходов биополимерного и полимерного характера. В ИБХФ РАН разработаны основы получения из органических отходов бионефти (конверсия биополимеров) и синтезнефти (конверсия синтетических полимеров). Процесс основан на импульсном нагреве реактора и реакционной среды током высокой частоты. Нерешённой проблемой в этом процессе является очистка воды, которая является продуктом пиролиза и загрязнена растворимыми продуктами пиролиза. Анализируются возможности сопряжения процесса пиролиза с окислительной очисткой воды в суперкритических условиях.

Накопители электрической энергии для солнечной, ветровой энергетики и электротранспорта

В ближайшие десятилетия вклад солнечной и ветровой энергетики станет определяющим. Объёмы производимой таким образом

электроэнергии удваиваются каждые 2,5-3,5 года. Большими темпами внедряются в практику электромобили. Лимитирующим звеном этих технологий являются высокоёмкие и высокомоощные накопители электрической энергии.

В ИБФХ РАН (компания «Конгран») разработаны прототипы накопителей электричества, совмещающие свойства суперконденсатора и аккумулятора (СК-АК-накопители) на основе графена и его производных. Одна из наиболее привлекательных возможностей получения графена заключается в расслоении графита в суперкритическом CO_2 с последующей функционализацией с помощью химических реакций. Детально обсуждаются возможности получения новых электродных материалов для СК-АК-накопителей на основе использования суперкритических флюидов.

**SYNTHESIS AND APPLICATION OF NEW TYPES OF ORGANIC AND
HYBRID AEROGELS**

Prof. Irina Smirnova, Dr. Pavel Gurikov, Ms.Sc. Raman Subrahmanyam

Hamburg University of Technology, Hamburg, Germany

Aerogels are well known nanoporous materials, which are obtained from wet gels by supercritical drying process, in order to avoid the pore collapse and keep intact the porous texture of the wet material. Previous research was mostly focused on silica and carbon aerogel development with a wide range of applications in different fields, e.g., aeronautics, biomedicine, construction, environmental remediation or agriculture. However, among the broad range of possible applications, just few of them have been commercialized so far. Main application is the thermal insulation due to the extremely low thermal conductivity of aerogels. Even though the first reports on aerogels made by Kistler in 1930s dealt with aerogels from both inorganic oxides (silicon, aluminum and others) and biopolymers (gelatin, agar, cellulose), only recently biopolymers have been recognized as an abundant source of chemically diverse macromolecules for functional materials including aerogel production. Properties of biopolymers are strongly determined by their role in the living organisms offering a vast functionality. Moreover, biopolymer sources are well known, they are relatively cheap and accessible at industrial scale.

In this work, an overview about recent achievements in organic aerogel production, mainly based on the natural sources is discussed. Biopolymers from various sources such as alginate, cellulose, lignin, pectin, chitosan, proteins and others are presented. Resulting aerogels exhibit both specific inheritable functions of the starting biopolymer and distinctive features of aerogels (open porous structure with high specific surface and pore volume). This synergy of the properties has prompted to view biopolymer aerogels as promising candidates for a wide gamut of applications. Up-to-date reports on biopolymer aerogels describe their use for thermal insulation, tissue engineering and regenerative medicine,

drug delivery systems, functional foods, as catalysts and sensors, adsorbents and as starting materials for carbon aerogels.

Generally, all materials that can be obtained as wet gels by the sol–gel process are potential candidates to be turned into aerogels after supercritical drying. Also a combination of the aerogels production with the biorefinery processes can be realized by using of biorefinery products as raw materials for gelation. This was for instance demonstrated by using lignin as a precursor.

On the way from the lab to the production the scale up of the supercritical extraction step is the main issue. Here the energy demand can be dramatically reduced by optimization of the extraction process, which is currently the main task for aerogel commercialization. The present situation in the field of commercialization of different aerogel types will be also discussed.

ПЛ-7

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ КАК СРЕДЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Калиничев А.Г.

*Laboratoire SUBATECH (UMR 6457), Ecole des Mines de Nantes, 4 rue Alfred
Kastler, 44307 Nantes Cedex 3, France*

kalinich@subatech.in2p3.fr

Вследствие чрезвычайно высоких значений коэффициентов сжимаемости, теплового расширения и теплоемкости сверхкритической воды (СКВ), небольшие изменения давления (P) или температуры (T) приводят к резким изменениям плотности и энтальпии. Это, в свою очередь, влияет на коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности, а также на диэлектрические и сольватационные свойства воды, тем самым воздействуя на кинетику и механизмы химических реакций в водной среде. Это делает СКВ очень привлекательной (с точки зрения как экологических, так и энергетических соображений) средой для самых разных химических реакций, таких как синтез новых веществ и производство наночастиц, производство синтетических топлив из биомассы путем каталитической конверсии, уничтожения токсичных отходов путем сверхкритического водного окисления, и др.

Известно, что уникальные и аномальные свойства воды, включая ее необычно высокие критические параметры, являются следствием наличия сильных водородных связей между ее молекулами. Определение T - P диапазона, в котором эффект водородных связей значительно влияет на свойства воды, очень важно для построения реалистичных моделей ее структуры, но прямые структурные исследования при высоких T - P параметрах сопряжены с серьезными экспериментальными трудностями. Здесь могут помочь методы молекулярного компьютерного моделирования, преимущество которых заключается в возможности количественно

анализировать локальное пространственное и энергетическое окружение каждой молекулы в каждый момент времени, что невозможно ни в каком реальном физическом эксперименте.

В докладе будет представлен подробный обзор успехов компьютерного моделирования СКВ за последние 20-30 лет, которые уже привели к серьезному прогрессу в количественном понимании ее свойств на фундаментальном молекулярном уровне. Будут также рассмотрены перспективы этих методов в исследовании СКВ и СКФ, сильно стимулируемые непрекращающимся ростом вычислительных мощностей.

КЛ-1

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ УСЛОВИЙ ИХ СИНТЕЗА

Лермонтов С.А.¹, Малкова А.Н.¹, Сипягина Н.А.¹, Страумал Е.А.¹,

Баранчиков А.Е.², Иванов В.К.^{2,3}

¹*ФГБУН Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка*

²*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва*

³*Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

lermon@ipac.ac.ru, malkova@ipac.ac.ru, a.baranchikov@yandex.ru,
van@igic.ras.ru

Аэрогели (АГ) - это уникальные твердые мезопористые материалы, обладающие такими свойствами, как очень низкая плотность, большая удельная поверхность, низкая теплопроводность, высокая термическая стабильность и т.д.

Получение аэрогелей основано на золь-гель методе, в общем случае включающем в себя несколько стадий. На первой стадии происходит образование золя в результате реакций гидролиза прекурсоров. На второй стадии формируется заполняющий весь объем трехмерный гель - лиогель. Третьей стадией синтеза аэрогелей является так называемая сверхкритическая (СК) сушка, в ходе которой растворитель удаляется из системы без нарушения структуры геля при температуре выше, чем его критическая температура. Стандартные растворители для получения АГ методом СК сушки - это диоксид углерода ($T_{кр}=31^{\circ}\text{C}$, $P_{кр}=7.38\text{ МПа}$) и этанол ($T_{кр}=243^{\circ}\text{C}$, $P_{кр}=6.38\text{ МПа}$). Растворитель может влиять на структуру АГ как на стадии гелирования, так и на стадии СК сушки.

В докладе рассмотрены методы синтеза АГ различного химического состава – неорганических, органических, гибридных/смешанных.

Рассмотрено влияние следующих факторов на свойства АГ – растворитель на стадии образования геля; растворитель, применяемый при СК сушке; модификация поверхности АГ органическими (в основном, фторорганическими) заместителями.

Показано, что изменение условий синтеза самым существенным образом влияет как на текстурные (удельная площадь поверхности, пористость, размер пор) свойства получаемых АГ, так и на их гидрофобность и термофизические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-13-01150.

КЛ-2

СТРУКТУРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Киселев М.Г.

ФГБУН Институт химии растворов РАН, Иваново

mgk@isc-ras.ru

Уникальное сочетание свойств вещества в сверхкритическом состоянии, таких, как настраиваемая плотность, высокая растворяющая способность для газов и многих твердых веществ, низкая вязкость, высокая скорость процессов переноса, практическое отсутствие поверхностного натяжения и др., позволяют реализовать множество эффективных технологических процессов, основанных на использовании СКФ. Технологии, основанные на применении СКФ, все более широко используются для синтеза и направленной модификации полимерных материалов и полимерных композитов для широкого круга применений в медицине, фармации, фотонике, катализе и многих других областях науки и практики. При этом свойства созданных материалов зачастую недостижимы при использовании других методик синтеза и модификации.

Имеется несколько общих физико-химических процессов, которые определяют протекание всех основных стадий процесса функционализации полимера, а значит и свойства целевого продукта. Это, в первую очередь: сорбция СКФ макромолекулами в матриксе полимера; набухание полимера в СКФ; необратимая трансформация нативной структуры полимера в СКФ, растворимость в СКФ низкомолекулярных соединений, пластификация полимеров в СКФ.

В докладе обсуждается использование ряда новых экспериментальных (в первую очередь, спектроскопических) и теоретических подходов к исследованию динамики и результатов структурной трансформации и функционализации полимеров в сверхкритических флюидах, а также получение важных данных для

понимания фундаментальных закономерностей взаимодействия СКФ с полимерами.

КЛ-3

**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ –
СОВРЕМЕННЫЙ ПОДХОД ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ ПРОЛОНГИРОВАННОГО
ДЕЙСТВИЯ**

Егоров А.М.^{1,2}, Кудряшова Е.В.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

²*Российская медицинская академия последипломного образования
Министерства здравоохранения Российской Федерации (РМАПО)
Москва, Россия*

alex.m.egorov@gmail.com

Рост числа инфекционных заболеваний, вызываемых патогенными бактериями, представляет серьезную угрозу обществу, являясь основной причиной смертности в развивающихся странах и серьезной проблемой для развитых стран. Широкое и необоснованное использование антибиотиков приводит к появлению заболеваний, с трудом поддающихся лечению существующими лекарственными препаратами. Это связано, в первую очередь, с возникновением и развитием резистентных и мультирезистентных штаммов возбудителей инфекций, устойчивых одновременно к нескольким типам антибиотиков. Особо необходимо отметить распространение внутрибольничных инфекций, часто вызываемых резистентными к действию антибиотиков патогенами, которые поражают в первую очередь людей с ослабленной иммунной системой: детей, пожилых людей, пациентов после хирургических операций. Наиболее остро данная проблема проявляется в случае хронических инфекций или таких тяжелых инфекций, как туберкулез, когда требуется длительная медикаментозная терапия с применением высоких дозировок, что значительно увеличивает риск развития резистентности. В случае туберкулеза стандартный курс с

одновременным использованием 4-5 препаратов занимает 6-12 месяцев. Из-за необходимости приема большого количества препаратов и связанных с ними токсических эффектов противотуберкулезная терапия имеет серьезные проблемы, связанные с комплаентностью (соблюдением пациентами режима приема лекарственных препаратов). Следует отметить, что многие применяющиеся сегодня антибактериальные препараты имеют ограничения по стабильности и биодоступности, обладают выраженными побочными эффектами и неоптимальными фармакокинетическими свойствами, вызывая аллергию, поражение печени и других органов. Это обуславливает необходимость разработки новых эффективных антибактериальных препаратов. Однако быстрое развитие и распространение штаммов бактерий, устойчивых к антибиотикам, а также длительность, трудоемкость и высокая стоимость разработки ограничивают создание новых лекарственных средств. В результате, несмотря на ведущийся в мире широкий скрининг антибиотиков, число новых препаратов, прошедших всесторонние испытания и рекомендованных к клиническому использованию, ограничено и не успевает за растущими потребностями.

Альтернативным подходом к повышению эффективности антибактериальных препаратов является создание новых лекарственных форм с применением принципов инкапсуляции лекарственных компонентов в различные виды наночастиц из биосовместимых полимеров, липидов, иногда с добавлением фармацевтически разрешенных синтетических эмульгаторов типа твинов. Данный подход, направлен на повышение растворимости и биодоступности гидрофобных органических молекул, а также на преодоление побочных реакций, развивающихся при применении антибактериальных препаратов. Серьезной проблемой в разработках новых лекарственных форм и масштабирования их производства являются ограничения технологического характера. Существующие технологии промышленного получения нанолечеств, как правило, включают эмульгирование с использованием органических растворителей и

стабилизаторов (ПАВ) с последующими стадиями удаления растворителя, выпариванием, отмывки и сушки частиц. Одним из наиболее перспективных направлений в создании новых лекарственных форм является внедрение в фармацевтическую индустрию принципов сверхкритических флюидных технологий (СКФ) для проведения процессов микронизации и инкапсуляции лекарственных компонентов в полимерные наночастицы. Применение методов СКФ для инкапсуляции лекарств обладают целым рядом неоспоримых преимуществ по отношению к традиционным технологиям, используемым в современной фармации и биоинженерии. Уникальные свойства СКФ (высокая растворяющая способность, низкая вязкость, высокая скорость процессов переноса, практическое отсутствие поверхностного натяжения) позволяют получать частицы с заданным распределением по размерам, более точно и в более широком диапазоне варьировать состав, структуру, пористость, а также распределение лекарственного средства по объему частиц, в том числе, за счет использования дополнительных эмульгаторов. Это крайне важно при создании лекарств с контролируемыми фармакокинетическими характеристиками, а также позволяет путем варьирования параметров процесса создавать требуемые лекарственные формы антибактериальных препаратов (пероральные, инъекционные, ингаляционные и др.) в зависимости от медицинского назначения лекарства. Благодаря пластификации и набуханию полимеров в СКФ с использованием сверхкритического CO_2 в качестве растворителя снимается проблема растворимости, как самих полимеров, так и инкапсулируемых в них компонентов. Таким образом, СКФ-технологии позволяют полностью исключить использование токсичных органических растворителей, многократно удешевляет и упрощает получение целевого продукта, а также решает проблему масштабирования производства. Все СКФ процессы могут быть реализованы при комнатной температуре, что позволяет существенно расширить спектр применяемых термочувствительных полимеров и

содержащихся в них термолабильных биоактивных соединений; процедура выделения и очистки целевого продукта многократно упрощается.

За счет использования наночастиц из биodeградируемых полимеров и лигандов, обеспечивающих направленное действие, с применением СКФ технологий открывается возможность создавать новые лекарственные формы с пролонгированным действием и адресной доставкой, что снизит нагрузку лекарственных препаратов на организм, уменьшит токсичность, сократит сроки лечения, позволит значительно улучшить ситуацию с резистентностью. СКФ является платформенной технологией для получения микронизированных и пролонгированных лекарственных форм и открывает перспективы в применении к широкому спектру лекарственных препаратов, где оптимизация фармакокинетических свойств и производственных технологий также актуальна.

КЛ-4

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИЗА И ИМПРЕГНИРОВАНИЯ В СРЕДЕ СК-CO₂

Соловьева А.Б.¹, Тимашев С.Ф.²

¹*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

²*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.*

Карпова, Москва

ann.solovieva@gmail.com

Обсуждаются особенности взаимодействия различных полимерных матриц и низкомолекулярных соединений со средой ск-CO₂ в связи с возможностями, которые открываются при использовании этой среды для решения проблем катализа и создания функциональных композиционных материалов. Представляются результаты сравнительного исследования эффективности импрегнации в среде ск-CO₂ линейных полимеров и сшитых полимерных композиций сопряженными ароматическими гетероциклическими соединениями в процессах получения композиционных материалов медицинского назначения, а также фотоактивных полимерных материалов с разными функциональными свойствами. Демонстрируются зависимости функциональной активности создаваемых систем от различных физико-химических факторов (химической природы и фазового состояния полимера, степени его набухания, наличия сорастворителей и др.), а также режимов импрегнирования (температуры, давления, времени импрегнации). В качестве полимерных матриц рассматриваются термопластичные полимеры (полиолефины, поликарбонат, поливинилхлорид, фторопласт), пространственно-сшитые олигоэфиракрилаты, имеющие разную степень набухания в ск-CO₂, а также биоразлагаемые полисахариды, в том числе, не набухающие в ск-CO₂. На модельной системе – фторопласте Ф-42, импрегнированном спироантрооксазином (CAO), относящемся к классу индолиновых хромофорных соединений, демонстрируется активная роль

полимерной матрицы в структурно-конформационных релаксационных перестройках. Таким перестройкам, в общем случае, подвержены внедряемые в полимер пространственно протяженные молекулы. Это выявляется в рассматриваемом случае при релаксационной динамике путем фиксации последовательно фиксируемых трех «цветных» изомерных форм САО. Другой класс обсуждаемых проблем связан с возможностью эффективного проведения в среде ск-СО₂ процессов каталитического окисления органических субстратов из-за аномально высокого времени жизни $\tau \sim 5$ мс в этой среде синглетного ¹O₂ кислорода.

ORGANIC AEROGELS BY SUPERCRITICAL DRYING

Koel Mihkel

Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia

From the very beginning in studies on aerogels, the main attention is devoted to gel drying processes. Evaporation of liquids from gels at normal conditions resulted in large capillary pressures within the pores by the receding liquid meniscus from surface tension of solvent. These materials are called xerogels. This is leading to shrinkage of the material with reduced porosity or cracking fragile solid skeleton. Preparation of low-density 5-methylresorcinol-formaldehyde (MR/FA) organic aerogels is one example of that. Double catalysed synthesis leads to quick gelling and homogeneous gels. In order to obtain aerogels with low density and high specific surface area, the solvent in the gel pores has to be removed without destruction of the solid gel structure. It has been found that under supercritical conditions of solvent the fluid can be removed from the material without surface tension, leaving the porous structure of the material unharmed resulting aerogels.

Water is common solvent to prepare gels, however because it's very high critical parameters ($T_c=374.1^\circ\text{C}$, $P_c=220.6$ bar) and reactivity at these conditions this process is not used. There are two approaches: either forming the gel in the solvent that has lower critical parameters (acetone - $T_c=235^\circ\text{C}$, $P_c=48$ bar [Liang, C, Sha, G., Guo, S. Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying.– J Non-Cryst Solids 2000, 271, 167-170], methanol - $T_c=240^\circ\text{C}$, $P_c=81$ bar [Liu, N., Zhang, S., Fu, R., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. Carbon aerogel spheres prepared via alcohol supercritical drying.– Carbon 2006, 44, 2430-2436]) to be dried directly via supercritical state, or after the gel being formed, the water in the pores is replaced with another solvent which is miscible with the fluid used (usually also acetone or alcohol) later for supercritical drying of the gel. Carbon dioxide is usually the fluid used for supercritical drying because of its low critical parameters ($T_c=31.1^\circ\text{C}$;

$P_c=73.7$ bar). It is also readily available and inexpensive, non-flammable, non-toxic, reusable, environmentally friendly, no CO_2 residues are left in the treated medium, and the properties of the supercritical fluid can be finely tuned by varying the temperature and pressure [Wood, C.D., Tan, B., Zhang, H., Cooper, A.I. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for polymer synthesis. *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues* 2007, 383-396]. However, CO_2 is not suitable for removing water and in order to use supercritical CO_2 drying, water in the gel pores is replaced with another solvent miscible with CO_2 .

In our studies on 5-methylresorcinol-formaldehyde aquagel, the water is step-wise exchanged for acetone after followed by CO_2 extraction also step-wise at different extraction parameters. Supercritical extraction is very short (3-5 hours) and without significant shrinkage of gel. The slow changes of temperature and pressure are needed to avoid from thermal expansion or compression.

Optimal ratios for the lowest density and minimum shrinkage are MR/FA=0.5, MR/C=60 (C-catalyst) and W/MR=45 (W-water) [Concentrations of reagents are given in molar ratios]. Basic catalyst used in this work is sodium carbonate; acid catalyst, which is 5.7% acetic acid, is used after gelation in basic conditions.

Aquagels are opaque or transparent depending on catalyst amount used, but drying do not maintain the transparency of the gel.

Although in case of it was found that with only slightly lower specific surface areas of conventionally dried gels, compared to the gels dried using SFE, were only, the cracking, high density and apparent decrease in porosity make the supercritical drying preferable. In order to obtain high quality of drying, it is necessary to use the optimized regime of supercritical extraction that considers the parameters of the reactor and the specific sample.

At optimal molar ratios, the drying shorter than 4.5 h resulted in the MR-F aerogel with a radial shrinkage of 2%, density of 0.21 g cm^{-3} and specific surface area of $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

There still occurs a small the shrinkage of the aerogel monolith. One reason may be related to incomplete solvent exchange from the small pores and capillary forces being present to some extent. Other explanation can be related to displacing acetone with carbon dioxide and complete removal of solvent causes destruction of hydrophilic interaction between acetone and polymer matrix and of hydrophobic interaction between CO₂ and hydrophobic groups in polymer matrix, respectively, which cause volume shrinking of gels. [Zhang, R. et al. Small angle X-ray scattering study of microstructure changes of organic hydrogels from supercritical carbon dioxide drying. J Supercrit Fluid 2004, 28, 263-276]

Because of hygroscopic nature of the resorcinol-formaldehyde organic aerogels they cannot be directly utilised because of their shrinkage in humid conditions.

ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Федяева О.Н., Востриков А.А.

ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,

Новосибирск

fedyaeva@itp.nsc.ru

Интерес к исследованию превращений низкосортного углеводородного сырья (битумы, горючие сланцы и угли) в сверхкритической воде (СКВ: $T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 22.1$ МПа) вызван неравномерным распределением и истощением природных запасов легкой нефти и поиском новых экологически чистых и эффективных способов его переработки. Низкосортное углеводородное сырье (УВС) характеризуется, как правило, низким содержанием водорода ($\text{H/C} < 2$) и высоким содержанием атомов S, N и O. В докладе представлен обзор данных о кинетике и механизмах превращений S-содержащих компонентов УВС в сверхкритических водных флюидах и влиянию катализаторов на степень десульфуризации УВС.

Таблица. Степень десульфуризации (χ) S-содержащих соединений и углеводородного сырья при их конверсии в сверхкритической воде [1,3–9].

Соединение	χ , %	Лит. ист.	Углеводородное сырье (содержание серы, % мас.)	χ , %	T, $^{\circ}\text{C}$	P, МПа	Лит. ист.
дигексилсульфид	25	[1]*	бурый уголь (0.4)	52	430	30	[3]
тетрагидротиофен	16	[1]	синтетический битум (1.3)	7	400	30	[4]
изопропилфенилсульфид	30	[1]	синтетический битум (1.7)	22	700	30	[5]
бензилфенилсульфид	22	[1]	липтобиолитовый уголь (1.7)	42	470	30	[6]
дибензилсульфид	60	[1]	тяжелая нефть (3.0)	6–7	400	25	[7]
дифенилсульфид	<5	[1]	асфальт (7.4)	5	400	35	[8]
дибензотиофен	3–5	[1]	асфальтит (8.1)	21	400	30	[9]

*Условия экспериментов: 400°C , 23.5 МПа, смесь H_2O и $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ при 25°C (1:1, v:v).

Из результатов [1] следует, что скорость разложения S-содержащих соединений в СКВ уменьшается в последовательности $\text{C}_{\text{ал}}\text{-S} > \text{C}_{\text{ар}}\text{-S} > \text{C}=\text{S}$

(табл.) и коррелирует с энергией разрыва связи (соответственно ≈ 300 , 355 и 580 кДж/моль [2]). В отсутствие окислителей конечным продуктом разложения S-содержащих соединений в СКВ является H_2S . При анализе данных [3–9] установлено, что степень десульфуризации УВС (доля атомов серы исходного вещества, перешедшая в H_2S) определяется, главным образом, содержанием алифатических $\text{C}_{\text{ал}}\text{--S}$ связей в УВС и температурой СКВ конверсии (табл.). В [1] предложены механизмы десульфуризации органических сульфидов в СКВ и установлено, что процесс протекает по свободно радикальному механизму; перенос протона от СН группы в α -положении к атому серы – лимитирующая стадия. Методами квантовой химии показано [10], что десульфуризация органических сульфидов протекает через образование тиальдегида в качестве интермедиата; вода участвует в гидролизе тиальдегида (как реагент) и декарбонилировании альдегида (как катализатор).

Результаты [7] исследования конверсии модельных S-содержащих соединений и тяжелой нефти в СКВ (табл.) указывают на то, что среди ZnO , MoO_3 и MoS_2 наиболее эффективным для десульфуризации является ZnO , особенно для дибензотиофена. При СКВ конверсии битума, липтобиолитового угля и асфальтита с добавкой цинка [4,6,9] обнаружено уменьшение атомных отношений S/C в жидких продуктах и более чем 1000-кратное снижение количества H_2S . Согласно данным [4,6,9], при добавлении цинка степень десульфуризации (доля атомов серы в ZnS) битума, угля и асфальтита равна 13, 42 и 60% соответственно. Важно отметить, что добавление цинка к УВС при СКВ конверсии не только способствует *in situ* десульфуризации продуктов за счет взаимодействия S-содержащих соединений с ZnO , образующимся при реакции $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$, но и обеспечивает эффективное *in situ* гидрирование УВС [4,6,9]. Кинетика и механизмы сульфидирования цинка H_2S и каталитическое влияние воды на процесс описаны в [11].

В присутствии окислителя конечным продуктом превращения S-содержащих соединений в СКВ является H_2SO_4 . В [12] при СКВ конверсии

угля (0.31% мас. серы, 380-420°C, 25 МПа, окислитель – H_2O_2) установлено, что разложение S-содержащих компонентов протекает через образование тиосульфатов и сульфитов; максимальная степень разложения (99.6%) зарегистрирована при 420°C. Частичное окисление асфальта O_2 при СКВ конверсии приводит к увеличению степени удаления серы [8].

В целом, анализируемые результаты свидетельствуют о возможности использования СКВ для десульфуризации и переработки УВС. Важным преимуществом СКВ, как внутреннего источника водорода и растворителя органических веществ и газов, является значительное уменьшение вклада реакций конденсации, приводящих к образованию твердого науглероженного остатка. Принимая во внимание необходимость использования H_2 при десульфуризации УВС в традиционных технологиях, можно предположить, что в будущем сверхкритическая вода будет иметь важную роль в снижении количества потребляемого H_2 и, тем самым, способствовать уменьшению затрат на переработку УВС.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№14-19-00801) и Российского фонда фундаментальных исследований (№14-03-00055).

- [1] P.R. Patwardhan, M.T. Timko, C.A. Class, et. al. Energy Fuels 27 (2013) 6108-6117.
- [2] Л.В. Гурвич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
- [3] O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.V. Shishkin, et al. J. Supercritical Fluids 62 (2012) 155-164.
- [4] O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, J. Supercritical Fluids 72 (2012) 100-110.
- [5] O.N. Fedyaeva, A.V. Shatrova, A.A. Vostrikov, J. Supercritical Fluids 95 (2014) 437-443.
- [6] O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, J. Supercritical Fluids 83 (2013) 86-96.
- [7] A. Atec, G. Azimi, K.-H. Choi, et. al. Applied Catalysis B: Environmental 147 (2014) 144-155.

- [8] T. Sato, T. Adschiri, K. Arai, et. al. Fuel 82 (2003) 1231-1239.
- [9] O.N. Fedyaeva, V.R. Antipenko, A.A. Vostrikov, J. Supercritical Fluids 88 (2014) 105-116.
- [10] Y. Kida, C.A. Class, A.J. Concepcion, et. al. Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 9220-9228.
- [11] O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, M.Y. Sokol, et al. J. Supercritical Fluids 95 (2014) 669-676.
- [12] T. Wang, X. Zhu, Fuel 82 (2003) 2267-2272.

**CELLULOSE NANOCRYSTAL DISSOLUTION IN SUPERCRITICAL
MIXTURE OF CO₂ AND COSOLVENT: A VIBRATION
SPECTROSCOPY AND MOLECULAR DYNAMICS ANALYSIS**

Idrissi A.¹ and Kiselev M.²

¹*Université Lille 1 Sciences and Technologies, LASIR UMR8516, 59655
Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

²*Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo*

We combined in this work molecular dynamics simulation and vibration spectroscopy in order to analyze the dissolution of cellulose in supercritical fluids or in a mixture of supercritical fluids/solvent mixture.

In a first step, we studied using molecular dynamics simulation various nanocrystal polymorphs of cellulose in 1-methyl,3 ethylimidazolium chloride ionic liquid (EMIMCl). In the second step we studied the dissolution of these nanocrystals in CO₂-ethanol and CO₂-acetone supercritical mixtures. Finally various co-solvents were considered. The choice of these co-solvents was based on previous studies mentioning these co-solvents as potential solvents to dissolve cellulose. The principal property of these co-solvents is their ability to form strong hydrogen bonding with the oxygen atoms of cellulose. The co-solvents considered in this work are the following: trimethylamine oxide (TMAO), triethylamine oxide (TEAO) and urea. Finally we prospect the dissolution of cellulose in supercritical ammonia.

The analysis of the results was made by means of common dynamical quantities of molecular dynamics: root mean square displacement and radius of gyration.

Based on these molecular dynamic simulations results, we analyzed the dissolution process of cellulose using vibration spectroscopy.

РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Чиби́ряев А.М.^{1,2}, Филиппов А.А.²

¹ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет, Новосибирск

chibirv@catalysis.ru

Реакциями переноса водорода (англ. «hydrogen transfer reaction» или «transfer hydrogenation»), для краткости – РПВ, называют такие реакции восстановления органических соединений, в результате которых происходит перенос молекулы водорода от органической молекулы-донора к другой органической молекуле-реципиенту, например, от молекулы спирта (донор – группа СН–ОН) к молекуле кетона или альдегида (акцептор – группа С=О).

Как правило, успешное протекание РПВ требует наличия катализатора, без которого реакция трудноосуществима. За последние 15–20 лет интерес к РПВ с участием органических соединений, содержащих гетероатомные кратные связи С=О, С=N и С≡N, а также гомоатомные С=C и С≡С, сильно вырос

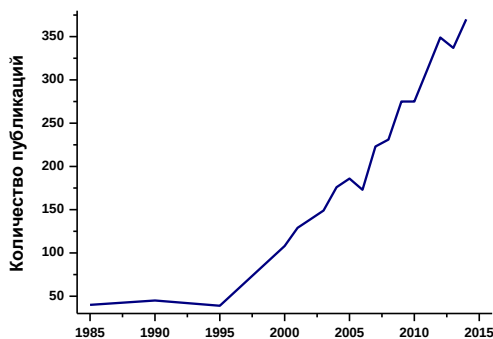


Рис.1.

(Рис. 1, по данным SciFinder). Это связано с тем, что, по мере развития методов органического синтеза, РПВ становятся реальной альтернативой классическому гидрированию газообразным водородом на катализаторах или химическому восстановлению с использованием комплексных гидридов металлов – более безопасной, экологичной и препаративно приемлемой.

Первые примеры РПВ в сверхкритических флюидах были опубликованы отечественными исследователями в 1983 году [С.П. Губин, В.И. Меньшов, В.М. Кирилец, Е.Я. Плопский, Ф. Тегай, Изв. АН СССР, Сер. хим.,

1983, 12, 2835]. Накопленные за прошедшие 30 лет экспериментальные данные позволяют провести детальный анализ РПВ в СКФ, обозначить ключевые отличительные особенности реакции в СКФ и в традиционных условиях, выявить наиболее перспективные реакции для дальнейшего развития данного СКФ-направления, спрогнозировать вероятное практическое применение РПВ в СКФ. Эти аспекты будут отражены в настоящем докладе. Дополнительно будут представлены результаты собственных исследований монотерпеновых кетонов в сверхкритических низших спиртах.

ТЕНДЕНЦИИ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И РОЛЬ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ИХ ФОРМИРОВАНИИ

Бузник В.М.^{1,2}

¹ФГУП «Всероссийский научно исследовательский институт авиационных
материалов» ГНЦ РФ, Москва

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Материалы – химические соединения со
свойствами, определяющими их применение.

И.В. Тананаев

В материальном мире науки о материалах автоматически относятся к первостепенным, поскольку всякая деятельность человечества, в конечном счете, сводится к применению материалов, можно напомнить, что прорывные скачки в ныне модной информатике тесно связаны с появлением новых материалов: глиняные таблички, бумаг и краски, электронные и компьютерные материалы. Важность материалов отображена в том, что ряд периодов развития человечества носит имена материалов (каменный и бронзовый века), иногда и настоящее время пытаются связать с определенными материалами (полимерами, наноматериалами).

Исходя из эпитафия, химия и материаловедение, в совокупности с другими науками (физика, механика и др.), являются гранями одного предмета, и зачастую деление на науки в этом случае носит условный характер. В тоже время, градация необходима, поскольку позволяет глубже познать каждую из граней создаваемого и изучаемого объекта. Для каждой науки характерна своя область исследований с определенной ментальностью исследователей, используемыми научными и прикладными подходами. В докладе анализируются химические и материаловедческие подходы создания, изучения новых материалов, поиске их применения; обсуждается их взаимная дополняемость и оптимальное сочетание подходов. Рассматриваются методы «зеленой химии», с акцентом на

технологии сверхкритических флюидов, в создании новых материалов и совершенствовании уже существующих.

Большое число материалов и их разнообразие требует систематизации и классификации, последняя может основываться на разных принципах (химический состав, свойства материалов, области применения, степень антропогенности и др.). Классификации необходимы для всестороннего и более глубокого обозрения всего перечня материалов, в докладе делается анализ существующих классификаций.

Одна из особенностей развития современной науки состоит в периодически возникающих «прорывных» направлениях. Это касается и материаловедения, можно вспомнить из недавних «громких» материалов суперионики, высокотемпературные сверхпроводники, углеродные наноматериалы и пр. Особенность отмеченных направлений состоит в общественном ажиотаже, зачастую глобального масштаба, при этом ажиотаж нередко инициируется представителями самого научного сообщества и средствами массовой информации. Научные исследователи должны иметь представления об особенностях развития новых направлений и учитывать их в профессиональной деятельности, особо это относится к материаловедам, поскольку обещания, а иногда и спекуляции, касаются возможных, сенсационных применений материалов.

Существует научная и прикладная «модность» на ряд направлений, которая во многом определяет: выделяемые государством и обществом средств на исследования, интерес к публикациям на эту тему, рейтинг исследователя в научном сообществе. В докладе рассматриваются факторы, формирующие модность материаловедческих направлений.

Современное материаловедение идет в сторону создания систем сложного и разнообразного химического состава (иногда несочетаемыми), при этом важно, чтобы создаваемые системы имели перспективы практического применения. В докладе анализируются конкретные «модные» материаловедческие объекты, к которым можно отнести: полимерные композиционные материалы, материалы для аддитивных

технологий, авиационные материалы, арктические материалы, интеллектуальные материалы и др. Рассмотрены конкретные примеры возможного применения технологий сверхкритических флюидов при создании новых материалов, в частности полимерных композитов.

Успех получения новых материалов во многом зависит от эффективности кооперации химиков и материаловедов, её конкретные аспекты обсуждаются докладчиком, исходя из опыта работы академических и прикладных научных организаций.

УД-1

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛОВ НА ГРАФЕНЕ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ИЗОПРОПАНОЛА

Буслаева Е.Ю., Морозова А.С., Ткачев С.В., Губин С.П.

*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва*

buslaeva@igic.ras.ru

Значение открытия графена (Г) – монослоя атомов углерода, расположенных в виде гексагональной решетки – обладающего уникальными физическими и электрофизическими свойствами, трудно переоценить. Значительное количество работ уже показали широкие возможности использования графена в различных областях науки и техники, таких как хранение энергии, создание химических и биологических сенсоров, полимерных композитов, катализ и т.д. [1]. Взаимное влияние металлсодержащих наночастиц (НЧ) и Г приводит к созданию новых перспективных гибридных материалов.

Ранее было показано, что порошки оксидов металлов, в частности, Bi_2O_3 , Ag_2O , CuO легко восстанавливаются в СКИ до металла [2]. Процесс получения нанокмпозитов М/Г осуществлялся в несколько этапов. ГО был получен по методу, описанному в работе [3]. Далее ГО был диспергирован под действием ультразвука в растворитель, а затем были добавлены дисперсии синтезированных ранее НЧ оксидов металлов. Последней стадией было восстановление функциональных кислородсодержащих групп оксида графена, на поверхности которого находятся наночастицы, при помощи СКИ. Восстановление ГО проводилось согласно методике, разработанной ранее в лаборатории химии наноматериалов ИОНХ РАН [2]. СКИ был использован для восстановления НЧ оксидов (гидроксидов) металлов на поверхности оксида графена (ГО), при одновременном восстановлении ГО до Г (время в СКИ $\tau=18$ часов). Полученные

наноккомпозиты охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа (РФА, АФМ, ПЭМ, РФЭС).

Таким образом:

- 1) СКИ является средой проведения реакций и восстановителем.
- 2) Серии экспериментов показали, что оксид графена восстанавливается до графена, при этом наночастицы сохраняются на его поверхности.
- 3) Происходит одновременное восстановление подложки (ГО), содержащей на своей поверхности оксиды (гидроксиды) металлов, и НЧ оксидов (гидроксидов) металлов.
- 4) Впервые восстановлением в СКИ получены и охарактеризованы образцы наноккомпозитов Ag/Г, НЧ Bi/Г и НЧ Cu/Г.

- [1] Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L. etc. // Nature. 2012. V. 490. P.192.
- [2] С.П.Губин, Е.Ю.Буслаева. Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 4, 76 (2009).
- [3] С.В. Ткачев, Е.Ю. Буслаева, А.В. Наумкин, С.Л.Котова, И.В. Лауре, С.П. Губин. Неорганические материалы 48, 909 (2012).

Работа выполнена при поддержке РФФИ 12-03-00533, 13-03-12249, Программы ОХ2.7

**СИНТЕЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГИДРИРОВАНИЯ ПУТЕМ ИМПРЕГНАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТРИЦ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Паренаго О.П.¹, Рыбакова И.А.², Тимашев П.С.²,

Баграташвили В.Н.², Золотухина А.В.³, Максимов А.Л.³, Караханов Э.А.³

¹*ФГБУН Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва*

²*ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Москва*

³*МГУ им. М.В.Ломоносова (химический факультет), Москва*

parenago@ips.ac.ru

В докладе описан новый метод синтеза высокоактивных металлсодержащих катализаторов гидрирования непредельных соединений, получаемых импрегнацией полимерных матриц комплексами металлов в среде сверхкритического диоксида углерода с последующим восстановлением комплексов молекулярным водородом. Полимерными носителями являлись мезопористые материалы: фенолформальдегидный полимер, а также полипропиленминный и полиамидоаминный дендримеры. В последних двух случаях для получения жестко связанных полимерных цепей проводили их сшивание агентами различной природы, которыми служили: гексаметилендиизоцианат, фенилендиизоцианат и диметоксифенилдиизоцианат. В качестве металокомплексного прекурсора использовали ацетилацетонато-родий-дикарбонил, $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2$, хорошо растворимый в органических растворителях.

При варьировании природы полимеров и сшивающих агентов, а также при изменении условий импрегнации комплекса родия и его восстановления водородом получены образцы полимерных матриц, содержащие иммобилизованный металл, которые были протестированы в реакции гидрирования модельных непредельных углеводородов – октена-1

и стирола. Показано, что синтезированные катализаторы проявляют уникально высокую каталитическую активность в гидрировании обоих субстратов, удельная величина которой (TOF) превышает в отдельных случаях $1 \times 10^6 \text{ ч}^{-1}$. Активность полученных катализаторов в сильной степени зависит от природы исходного полимера и типа сшивающего агента, а также от их соотношения, т.е. в конечном счете она, скорее всего, определяется степенью жесткости полимерных сеток.

ГИБКАЯ ПОЛИМЕРНАЯ ЦЕПЬ В КРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ: КЛУБОК ИЛИ ГЛОБУЛА?

Будков Ю.А.^{1,3}, Колесников А.Л.², Киселев М.Г.^{1,3}

¹*ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*

²*Ивановский государственный университет, Иваново*

³*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

urabudkov@rambler.ru

Как было показано в экспериментальной работе Кога и соавторов [1] в окрестности критической точки расслоения жидкость-газ растворителя гибкие полимерные цепи могут претерпевать сильное набухание. Такое аномальное конформационное поведение полимера возникает вследствие наличия сильных флуктуаций плотности растворителя в окрестности критической точки. До настоящего времени, было предпринято довольно мало попыток теоретического описания конформационного поведения полимера в околокритическом растворителе [2-4]. Дуа и Шераил [2] разработали статистическую теорию изолированной полимерной цепи в сверхкритическом растворителе и показали, что по мере приближения к критической точке, полимерная цепь сначала коллапсирует и, затем, возвращается к своей исходной конформации клубка. Симмонс и Санчез [3] построили теорию перехода клубок-глобула изолированной полимерной цепи с явным учетом растворителя в рамках теории масштабной частицы. Как было показано авторами, в окрестности критической точки должен наблюдаться только коллапс полимерной цепи. К тому же самому результату пришел гораздо раньше Ерухимович в работе [4] в рамках теории Гинзбурга-Ландау.

Несмотря на очевидный успех в рационализации конформационного поведения полимерной цепи в околокритическом растворителе, ясного понимания этого вопроса до сих пор не достигнуто. Прежде всего, необходимо ответить на вопрос: каким образом конформационное

состояние полимера зависит от параметров взаимодействия полимер-растворитель в околокритическом растворителе?

Рассматривая этот вопрос, мы разработали теорию самосогласованного поля [5-7] изолированной полимерной цепи, помещенной в низкомолекулярный растворитель, которая в отличие от вышеуказанных моделей одновременно учитывает два эффекта: (1) эффект перенормировки плотности растворителя около полимерного остова за счет взаимодействия полимер-растворитель и (2) эффективное притяжение мономеров, возникающее за счет сильных флуктуаций плотности растворителя (квази-казимировское притяжение).

С помощью разработанной теоретической модели мы изучили конформационное поведение полимера вблизи критической точки растворителя, приближаясь к ней вдоль критической изохоры. Мы получили, что в случае, когда притяжение между полимером и растворителем достаточно слабое, то в критической точке полимер находится в конформации глобулы, в то время как, в случае сильного притяжения полимер-растворитель, при приближении к критической точке полимер должен претерпевать сильное расширение.

Благодарности. Часть этой работы, посвященная разработке теоретической модели, была поддержана Российским Научным Фондом (грант 14-33-00017).

- [1] Koga T., Gin P., Yamaguchi H., et.al., Polymer, 2011, 52, 4331.
- [2] Dua A. and Cherayil B.J. J. Chem. Phys., 1999, 111, 7, 3274.
- [3] Simmons D.S., Sanchez I.C., Macromolecules, 2013, 46, 4691.
- [4] Erukhimovich I.Ya., JETP, 1998, 87, 494.
- [5] Budkov Yu.A., Vyalov I.I., Kolesnikov A.L. et.al., J. Chem. Phys., 2014, 141, 204904.
- [6] Budkov Yu.A., Kolesnikov A.L., Georgi N., and Kiselev M.G., J. Chem. Phys., 2014, 141, 014902.
- [7] Budkov Yu.A., Kolesnikov A.L., Georgi N., Kiselev M.G., Euro. Phys. Lett., 2015, 109, 36005.

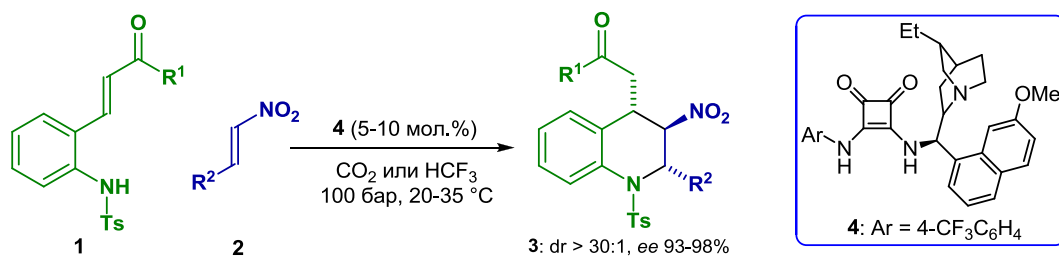
УД-4

**ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ
ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА: ПЕРВЫЙ ПРИМЕР
АСИММЕТРИЧЕСКОЙ «ДОМИНО» РЕАКЦИИ В СРЕДЕ СУБ- И
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ**

Турова О.В., Филатова Е.В., Кучуров И.В., Нигматов А.Г., Злотин С.Г.
ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва
turova@ioc.ac.ru

Важнейшей задачей «зеленой химии» является разработка новых каскадных химических процессов, включающих две и более каталитические реакции, проводимые в одном реакторе без применения токсичных органических растворителей. Среди них особенно привлекательны процессы с применением высокоселективных хиральных органокатализаторов и безвредных для окружающей среды суб- или сверхкритических флюидов. Однако в литературе нет информации о каскадных энантиоселективных органокаталитических реакциях в суб- или сверхкритических флюидах.

Мы впервые синтезировали нитропроизводные тетрагидрохинолина **3** – гетероцикла, входящего в состав многих биологически активных веществ, с помощью катализируемой бифункциональным производным дигидрохинина **4**, содержащим фрагмент квадратной кислоты, «домино-реакции» орто-тозиламинофенил α,β -ненасыщенных кетонов **1** с α -нитроалкенами **2** в среде суб- и сверхкритических CO_2 и HCF_3 . Реакция включает последовательные стадии асимметрического присоединения по Михаэлю, диастерео- и энантиоселективность которых в предложенных условиях сопоставима, а в некоторых случаях превосходит показатели соответствующих реакций в органических растворителях, но при этом упрощается выделение и очистка продуктов. Полученные результаты могут быть полезны для создания новых селективных и безвредных для окружающей среды органокаталитических процессов получения оптически чистых фармпрепаратов.



Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда (проект 14-50-00126).

УД-5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ АСПИРИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА.

Антонов Е.Н., Попов В.К.

*ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Москва, Троицк.*

Введение

Аспирин является нестероидным противовоспалительным, жаропонижающим и обезболивающим средством. Являясь сильной кислотой, он может оказывать раздражающее действие и даже вызвать ожог слизистой оболочки. Инкапсуляция аспирина в биорезорбируемые полимерные носители с помощью сверхкритических флюидных (СКФ) технологий позволяет снять данную проблему и обеспечить равномерное пролонгированное действие препарата. При выборе метода и параметров СКФ инкапсуляции аспирина необходимо знать его растворимость в сверхкритическом флюиде. В данной работе нами исследовалась растворимость аспирина в сверхкритическом диоксиде углерода (ск- CO_2) с помощью ИК-Фурье спектроскопии.

Эксперимент

Исследовалась субстанция аспирина (Shandong Xinhua Pharmaceutical Co., LTD, Китай). Для получения ИК спектров поглощения аспирина в ск- CO_2 использовалась оптическая кювета высокого давления (до 30 МПа) из нержавеющей стали. Окна кюветы были изготовлены из CaF_2 толщиной 10 и диаметром 15 мм. Расстояние между окнами составляло 10 мм. Кювета с термостатом и датчиками давления и температуры помещалась непосредственно в ИК-Фурье спектрометр (Impact 410, Nicolet, США)

Для определения растворимости были проведены измерения спектров поглощения с различными навесками аспирина в диапазоне 0,5-15 мг. Перед началом измерений в кювету помещалась заданное количество аспирина. Кювета с навеской аспирина нагревалась и

термостабилизировалась при температуре 40°C, с тем, чтобы при заполнении ее диоксидом углерода, температура системы превышала критическую. Затем кювета заполнялась CO₂ до давления 10,0 МПа. Через различные промежутки времени после заполнения кюветы ск-CO₂ и начала процесса растворения в нем аспирина, регистрировались спектры ИК поглощения. Анализируемый спектральный диапазон составлял 1000-4000 см⁻¹. Накопление спектра происходило за 64 скана при спектральном разрешении 4 см⁻¹. Процесс растворения аспирина контролировался путем измерения интегральной интенсивности поглощения на выбранной аналитической полосе 1199 см⁻¹.

На основании измеренных значений интегральных интенсивностей строились их временные зависимости, по которым определялись стационарные (максимальные) значения. Затем строилась зависимость полученных стационарных интегральных интенсивностей от величины навески. Полученный график четко аппроксимировался двумя прямыми, одна из которых соответствовала увеличению растворенного вещества с увеличением навески, а вторая соответствовала концентрации насыщения раствора аспирина в сверхкритическом флюиде (увеличение величины навески не увеличивало интегральную интенсивность полосы поглощения). Точка пересечения этих прямых определяла величину навески аспирина, при которой достигается концентрация насыщения.

Измеренная таким образом, при температуре 40°C и давлении CO₂ 10,0 МПа, концентрация насыщения аспирина в ск-CO₂ составила $(8,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-4}$ мольных долей.

Значение растворимости аспирина, полученное в наших экспериментах хорошо коррелирует с его значениями, полученными в работе [1] при измерениях в динамическом режиме с постоянным протоком (Растворимость при давлении CO₂ -12 МПа и температурах 35 и 45°C была $8,9 \cdot 10^{-4}$ и $7,2 \cdot 10^{-4}$ мольных долей, соответственно).

Выводы.

Таким образом, методом ИК-Фурье спектроскопии в реальном масштабе времени проведено исследование процесса растворения аспирина и определена его растворимость в ск-СО₂ при температуре 40°C и давлении 10,0 МПа, которая составила $(8,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-4}$ мольных долей.

Благодарности. Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-02-01256, № 13-02-12215).

- [1] Huang Z., Lu W.D., Kawi S., Chiew Y.C., Solubility of aspirin in supercritical carbon dioxide with and without acetone, J. Chem. Eng. Data, 2004, 49, P. 1323-132.

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ИБУПРОФЕНА
РАСТВОРЕННОГО В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂ В ШИРОКОМ
ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ**

Опарин Р.Д., Ивлев Д.В., Федорова И.В., Киселев М.Г.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

r.d.oparin@yandex.ru

В представляемой работе проведено исследование влияния внешних параметров состояния на конформационные равновесия ибупрофена, растворенного в среде сверхкритического диоксида углерода, на основании результатов колебательной инфракрасной спектроскопии, а также данных квантово-химических расчетов и молекулярно-динамического моделирования.

Регистрация ИК-спектров ибупрофена осуществлялась в условиях изохорного нагрева в интервале температур 35-90°C, $\Delta T=5^\circ\text{C}$ при постоянной плотности среды CO₂, соответствующей 1,3ρ_{сг} (CO₂). Анализ экспериментальных спектров, в частности, отнесение спектральных полос к колебаниям различных конформеров ибупрофена, осуществлялся на основании данных квантово-химических расчетов.

На основании полученных результатов было установлено, что с ростом температуры от 35 до 90°C растворимость ибупрофена в скCO₂ увеличивается на порядок величины. Однако вероятность специфических взаимодействий между его молекулами остается бесконечно малой. Таким образом, растворенные в скCO₂ молекулы ибупрофена с высокой вероятностью существуют в виде мономеров. Наряду с увеличением равновесной концентрации ибупрофена происходит перераспределение мольных долей его конформеров. Обнаружено, что в области температур близких к 50°C наблюдается качественное изменение их популяций. Дополнительное исследование полученных результатов методами матричного анализа (двухмерного кросс-корреляционного анализа и метода

главных компонент) позволило оценить восприимчивость изменения мольных долей конформеров к изменению внешних параметров состояния. Особенности температурно-концентрационных изменений конформационных равновесий подробно освещены в представленной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-12041-офи_м.

УД-7

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ.

Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Манаенков О.В., Кислица О.В.,

Филатова А.Е., Долуда В.Ю., Сидоров А.И.

*Тверской государственный технический университет, институт нано- и
биотехнологии, Тверь*

sulman@online.tver.ru

Целлюлоза – одна из наиболее распространённых органических структур в природе. По некоторым оценкам, ежегодно синтезируется 10^{11} – 10^{12} тонн целлюлозы, которая в большей своей части комбинирована с гемицеллюлозой и лигнином в клеточных стенках растений [1]. Многими исследователями целлюлоза расценивается как перспективная альтернатива ископаемым видам топлива, поскольку возобновляемость её запасов способна обеспечить постоянное производство химикатов и биотоплива второго поколения в больших масштабах [2, 3]. Уже сегодня химикаты, получаемые из целлюлозной биомассы, могут быть дешевле получаемых из нефти [4]. Большое количество гидроксильных групп в составе целлюлозы обуславливает оптимальный путь её конверсии – гидролитическое гидрирование до сорбитола (преимущественно) и других полиолов. Впервые данный процесс был осуществлён в СССР Баландиным А.А. с сотр., которые подвергали целлюлозу гидролитическому гидрированию в присутствии минеральных кислот и Ru, Pd, и Pt-содержащих катализаторов. В настоящее время большое внимание уделяется сверхкритическим флюидным технологиям в химии древесины и ее компонентов [5] и одной из перспективных сред является суб- и сверхкритическая вода [6,7]. Так, например, появились работы, в которых указывалась возможность проведения процесса гидролитического гидрирования целлюлозы в среде субкритической воды [8]. Это позволило отказаться от использования минеральных кислот и проблем, связанных с их утилизацией и коррозией

оборудования. Субкритическая вода (температура < 350°C, давление < 221 бар) - универсальная среда для осуществления химических реакций. Она выполняет функции нетоксичного растворителя с хорошо варьируемыми физико-химическими свойствами (за счет изменения температуры и давления). В частности, она способствует ускорению кислотно- и основнокатализируемых реакций за счёт, приблизительно, в 400 раз больших концентраций ионов H_3O^+ и OH^- ; уменьшению внешнедиффузионного торможения, связанного с низкой вязкостью субкритической воды; увеличению растворимости газов и, как следствие, увеличению концентрации водорода на поверхности катализатора.

В данной работе предложен новый тип Ru-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС) для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы в среде субкритической воды. Использование рутениевого катализатора (1.0% Ru) на основе СПС позволило достичь суммарного выхода сорбитола и маннитола в среднем около 50%, что сравнимо с результатами, получаемыми при использовании более сложных и, соответственно, более дорогих каталитических систем. Данный катализатор оказался стабильным при многократном использовании.

Таким образом, в перспективе Ru-содержащие катализаторы на основе СПС могут стать основой высокоэффективных каталитических систем, предназначенных для конверсии целлюлозной биомассы в сырьё для химического синтеза и промышленного производства биотоплива второго поколения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и РФФИ (грант № 13-08-00126).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] H.A. Krassig. Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity. - Yverdon: Gordon and Breach Science Publishers, 1993. 26.

- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. //Chem Rev. 2007. Vol. 107. P. 2411 – 2502.
- [3] J.B. Binder, R.T. Raines. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals.// J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 1979 – 1985.
- [4] Д.Ю. Мурзин, И.Л. Симакова. Катализ в переработке биомассы // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С.8 - 40.
- [5] К.Г. Боголицын, А.А. Красикова, М.А. Гусакова. Сверхкритические флюидные технологии в химии древесины и ее компонентов. //СКФ-ТП. 2014. т.9. №3. С.83-95.
- [6] Ю.Е.Горбатый, Г.В.Бондаренко. Сверхкритическое состояние воды. //СКФ-ТП. 2007. т.2, №2, с.5-19.
- [7] К.С. Тихомирова, А.В. Лекарь, С.Н. Борисенко, Е.В. Ветрова, Н.И. Борисенко, В.И. Минкин. Получение глициретиновой кислоты гидролизом экстракта корня солодки в среде субкритической воды.// СКФ-ТП. 2010. т.5. №2. С.21-27.
- [8] Luo C., Wang S., Liu H. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – 46. – P. 7636 - 7639.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Кустов А.Л.^{1,2}, Лунин В.В.^{1,2}, Богдан В.И.^{2,1}

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва*

²*ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*
kyst@list.ru

Исследования в области переработки растительной биомассы представляют значительный интерес для разработки технологий, использующих возобновляемые источники сырья. Основными компонентами биомассы являются полисахариды, такие как целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Лигноцеллюлозные материалы являются отходами промышленности, сельского и лесного хозяйства, бытовыми сбросами. В настоящее время не существует технологий полной переработки лигнинсодержащих отходов с получением полезных продуктов, либо используются крайне экологически неблагоприятные процессы с употреблением минеральных кислот и щелочей. С этой точки зрения большое значение имеют исследования превращения лигнина в суб- и сверхкритической воде, которые могут служить основой для разработки энергоэффективных и экологически безопасных процессов переработки антропогенных отходов, в частности, целлюлозно-бумажной и гидролизной отраслей промышленности.

Превращения лигносульфоната натрия (ЛС) изучается в суб- и сверхкритической воде в диапазоне температур 200-750°C и давлений 200-300 атм. и времени контакта 2,5-10 мин. Газообразные продукты анализируются с помощью ГХ. Растворимые продукты деполимеризации ЛС анализируются с помощью ВЭЖХ и ГХ-МС. Нерастворимые продукты преобразования ЛС анализируются с помощью методов

термогравиметрического, элементного, ИК- и ЯМР-спектрального методов анализа.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 11-03-12190-офи_м и № 13-03-12266-офи_м и компании ООО Энвайрокет.

- [1] A.G. Khudoshin, V.V. Lunin, V.I. Bogdan, Russian J. Physical Chemistry B. 5 (2011) 1069.
- [2] K. Ehara, S. Saka, H. Kawamoto, J. Wood Sci. 48 (2002) 320.
- [3] K. Ehara, D. Takada, Sh. Saka, J. Wood Sci. 51 (2005) 256.
- [4] N. Akiya, Ph.E. Savage, Chem. Rev. 102 (2002) 2725.

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА
ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИК И ПЛАТИНЫ,
ПОЛУЧАЕМЫЕ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД**

Николаев А.Ю.¹, Эльманович И.В.^{1,2}, Хохлов А.А.², Кондратенко М.С.²,

Саид-Галиев Э.Е.¹, Григорьев Т.Е.¹, Галлямов М.О.^{1,2}

¹ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.

Несмеянова РАН, Москва

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Москва

nikolaev@polly.phys.msu.ru

Были проведены комплексные исследования возможности получения (электро)каталитически активных наноматериалов в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO₂) с использованием растворимых в этой среде комплексных соединений вольфрама и платины в качестве прекурсоров. Основное внимание уделялось поиску оптимальной схемы синтеза вольфрам-содержащих наноразмерных частиц. Наилучшие результаты были получены при конверсии прекурсора в реакторе, содержащем, наряду со сверхкритическим CO₂ (парциальное давление 10 МПа), также примесь кислорода (парциальное давление 1 МПа): формировался дисперсный аморфный нестехиометрический оксид вольфрама, демонстрирующий обратимое перезаряджение в водных сернокислых растворах. При использовании иных синтетических схем (осаждение и последующая термодеструкция в инертной среде) W-содержащие материалы также оказывались дисперсными, но представляли собой смеси различных кристаллических оксидов вольфрама, с преобладанием фазы W₁₈O₄₉, и были электрохимически инертными.

Полученный по оптимизированной схеме электрохимически активный носитель в дальнейшем использовался в качестве подложки для последующего формирования платиновых наночастиц путем нанесения

растворов металлоорганического прекурсора платины в СК CO_2 и конверсии, что позволяло формировать вольфрам-платиновые (W-Pt) наноконпозиты с высокой удельной поверхностью платины. Каталитическую активность этих материалов тестировали в трехэлектродных электрохимических ячейках (окисление метанола) и в модельных кислород-водородных топливных элементах. Активность в расчете на истинную поверхность платины соответствует типичной для современных электрокатализаторов, несмотря на частичное отравление поверхности платины продуктами разложения органического лиганда прекурсора. Установлена возможность формирования фазы карбида вольфрама при нагреве в ходе получения оксидов вольфрама. Параллельно исследован коммерческий дисперсный карбид вольфрама как носитель для наночастиц Pt, формируемых в среде СК CO_2 . Получены материалы с узким распределением частиц платины по размерам, перспективные для последующих электрокаталитических исследований.

Авторы выражают благодарность гранту РФФИ №13-03-01096.

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ НК-Si,
ПОЛУЧЕННЫЕ ДИФфуЗИОННЫМ ВНЕДРЕНИЕМ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Заворотный Ю.С.¹, Рыбалтовский А.О.¹, Баграташвили В.Н.⁴,
Дорофеев С.Г.², Ищенко А.А.³, Тимашев П.С.⁴, Чурбанов С.Н.¹

¹*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, НИИ
ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва*

²*Московский государственный Университет им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва*

³*Московская государственная академия тонкой химической технологии им.
М.В. Ломоносова, Москва*

⁴*ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк*

ummagumma44@yahoo.com

В последнее время внимание исследователей, занимающихся получением флуоресцирующих микро- и наночастиц для их использования в сенсорике и, в частности, для биоимиджинга тканей человека, привлекают частицы нанокристаллического кремния (нк-Si) [1,2].

Настоящая работа включает эксперименты по изучению воздействия непрерывного видимого лазерного излучения на люминесценцию образцов, содержащих нк-Si, при различных температурах облучения. Эти исследования необходимы также для развития модели формирования и механизма свечения центров с полосами ФЛ в районе 800-900 нм и получивших свое название в [3] как нк-КДЦ, а также для разработки способов управления их люминесцентными характеристиками.

Методами люминесцентной спектроскопии проведены исследования микродисперсного порошка политетрафторэтилена (ПТФЭ), пропитанного наночастицами кремния с помощью СК-CO₂. Для проведения сравнительного анализа был использован золь наночастиц кремния (нк-Si) в

толуоле и ДМСО, композитный материал из нк-Si, внедрённых в полибутилметакрилат и химически связанных в нём по механизму гидросилилирования. Также была использована трековая мембрана на основе полиэтилентерефталата («Лавсан») с диаметром треков 100 нм с внедрёнными в неё с помощью СК-СО₂ пропитки наночастицами кремния.

Для всех образцов продемонстрирован нелинейный характер роста амплитуды полосы фотолюминесценции (ФЛ) с максимумом в районе 800-900 нм с увеличением интенсивности возбуждения (для возбуждения ФЛ был использован полупроводниковый лазер 405 нм), при этом форма полосы ФЛ также меняется за счет уширения и смещения максимума в коротковолновую область. Эти факты получили объяснение с учетом наблюдаемого роста времен люминесценции при движении по контуру полосы ФЛ в сторону больших длин волн.

Для всех синтезированных образцов были изучены эффекты «фотовыжигания» интенсивности ФЛ под действием лазерного излучения и последующего ее термического восстановления при разных температурах эксперимента. Установлено, что кроме индивидуальных особенностей этих процессов для каждого из образцов, существуют и общие закономерности, связанные с ускорением кинетики распада интенсивности ФЛ и замедлением ее восстановления с повышением температуры образца выше комнатной. Предложена зонная модель этих процессов, учитывающая возможность перезарядки нк-КДЦ с данной полосой ФЛ во время облучения нк-Si и их термического восстановления за счет обратных туннельных процессов рекомбинации.

В процессе восстановления задействованы два механизма: восстановление с участием зарядов, расположенных в ближайшем окружении от нк-КДЦ, (быстрая рекомбинация образованных дефектов) и механизм с участием зарядов, которые могут быть доставлены к конкретному центру благодаря туннельным процессам в матрице образца.

Работа поддержана грантом РФФИ №13-02-12057офи-м.

Литература:

- [1] Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. Nanosilicon: synthesis, properties, applications, methods of analysis and control. Cambridge: Taylor&Francis (UK). 2014
- [2] Ищенко А.А., Баграташвили В.Н., Кононов Н.Н., Дорофеев С.Г., Ольхов А.А. Способ получения биodeградируемых частиц нанокремния для in vivo применения. Патент RU 2 491 227 C1: 27.08.2013
- [3] Bagratashvili V.N., Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Kononov N.N., Panchenko V.Ya., Rybaltovskii A.O., Sviridov A.P., Senkov S.N., Tsypina S.I., Yusupov V.I., Yuvchenko S.A., a. Zimnyakov D.A. Laser Phys. Lett. 2013, V.10, P.095901

УД-11

ОЖИЖЕНИЕ, ГАЗИФИКАЦИЯ И ГОРЕНИЕ БУРОГО УГЛЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ

Востриков А.А., Федяева О.Н., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я., Шишкин А.В.,

Шатрова А.В.

ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,

Новосибирск

vostrikov@itp.nsc.ru

Широкое распространение и большие запасы низкосортных топлив (НСТ): бурых углей, битумов и горючих сланцев обеспечивают возможность создания системы распределенных источников тепло- и электроснабжения. В связи с этим становится актуальной разработка экономически и экологически эффективных способов конверсии НСТ в высококалорийное газовое, жидкое и твердое топливо. Результаты исследований последнего десятилетия показали [1,2], что конверсию НСТ можно эффективно осуществлять в сверхкритической воде (СКВ: $T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 22.1$ МПа). Благодаря тому, что при достаточной для термолиза органической массы НСТ температуре ($400\text{--}600^{\circ}\text{C}$) еще сохраняется высокая плотность СКВ, вода является универсальным растворителем органической массы НСТ и активно участвует в окислительно-восстановительных реакциях. При термолизе НСТ в СКВ молекулы H_2O становятся донором водорода и кислорода, обеспечивая высокий выход низкомолекулярных углеводородов, газификацию и окисление НСТ. Горение органической массы НСТ в СКВ/ O_2 флюиде можно реализовать с высокой скоростью без образования сажи [3,4].

В работе представлены результаты исследования конверсии бурого угля (брутто-формула $\text{CH}_{0.97}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.002}\text{O}_{0.31}$) в СКВ и СКВ/ O_2 флюидах при его непрерывной подаче в составе водоугольной суспензии (ВУС). Частицы угля (размером ≤ 350 мкм) подавались через верхний торец трубчатого реактора ($D_{\text{in}} = 30$ мм, $L = 1.5$ м) и двигались в СКВ по цилиндрическому

каналу ($d_{in}=26$ мм, $l=0.5$ м), расположенному вдоль оси реактора. Канал занимает 1/3 длины центральной части реактора. Реактанты стекали по зазору (1 мм) между стенками канала и реактора через отверстие в верхней части реактора в сменные пробоотборники. Обнаружено, что за время падения частиц в цилиндрическом канале органическая масса угля (ОМУ) частично растворяется в СКВ. Сток ОМУ из частиц угля усиливается из-за увеличения их температуры при падении и возникающего при этом избыточного давления СКВ в порах частиц [5]. При увеличении температуры СКВ увеличивалась степень удаления органических веществ из частиц угля, а также скорость термоллиза ОМУ и окислительно-восстановительных реакций с участием молекул воды.

В таблице приведены данные о выходе продуктов СКВ конверсии, образовавшихся за время движения частиц угля до выхода из цилиндрического канала в одном из опытов. Условия конверсии: $P=30$ МПа, температура стенок реактора равномерно увеличивалась от 100 до 550°C, расход ВУС – 10 см³/мин, сухая ОМУ, поданная в реактор, составила 90.91 г. Исходя из баланса элементов установлено, что остаток СКВ конверсии угля соответствует брутто-формуле $CH_{0.87}N_{0.01}S_{0.002}O_{0.14}$.

Таблица – Выход продуктов (% от ОМУ), образовавшихся за время падения частиц бурого угля в СКВ при увеличении температуры вдоль оси реактора.

H ₂	H ₂ S	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ –C ₁₀	Мальтены	Асфальтены	Остаток
0.09	0.01	1.62	18.59	1.29	2.76	9.5	16.8	49.3

После оседания частиц угля на дно реактора дальнейшую конверсию провели прокачкой СКВ/O₂ флюида, снизу вверх через слой частиц. При частичном окислении ОМУ в результате добавления кислорода в СКВ конверсия и разложение молекул воды с образованием H₂, CO, CO₂ и CH₄ резко усилились из-за повышения температуры реагентов. Механизмы этих процессов обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№14-19-00801).

- [1] G. Brunner, Supercritical process technology related to energy and future directions – An introduction, J. Supercritical Fluids 96 (2015) 11-20.
- [2] E. Furimsky, Hydroprocessing in aqueous phase, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 17695-17713.
- [3] A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol, Supercritical water technologies of closed-circuit systems of life support, CD Proceedings of V Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, Dubrovnik, Croatia, 2009, 12 pp.
- [4] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. Окисление частицы угля в потоке сверхкритического водного флюида, Физика горения и взрыва 44(2) (2008) 23-31.
- [5] A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, D.Yu. Dubov, S.A. Psarov, M.Ya. Sokol, Conversion of brown coal in supercritical water without and with addition of oxygen at continuous supply of coal-water slurry, Energy 36 (2011) 1948-1955.

УД-12

**ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА
СТРУКТУРУ ОКИСЛЕННОГО СЛОЯ МЕТАЛЛА И СОСТАВ
ГОРЮЧИХ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ
МАССИВНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТАЛЛОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ
ФЛЮИДАМИ H_2O , CO_2 И $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$**

Шишкин А.В., Сокол М.Я., Дубов Д.Ю., Федяева О.Н., Шатрова А.В.,
Востриков А.А.

*ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
Новосибирск*

andrshi@itp.nsc.ru

Ранее нами обнаружено формирование оксидных наночастиц при окислении массивных образцов металлов сверхкритическими флюидами (СКФ) H_2O , CO_2 и $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ (см. например [1]), исследована кинетика окисления, предложен кластерный механизм образования наночастиц, показано влияние условий процесса на морфологию наночастиц ZnO . В данной работе представлены результаты экспериментального исследования влияния постоянного электрического поля ($E=0-300$ кВ/м) на скорость окисления массивных образцов Zn , Zr , Cu в СКФ на основе H_2O и CO_2 , структуру окисленного слоя и состав газовых продуктов. Эксперименты проведены в электрически изолированном реакторе на стенде для исследования физико-химических процессов в СКФ. Порядок проведения экспериментов и расчётов описан в [2]. Electrodes изготавливали в виде пластин: анод – исследуемый образец, катод – медь. Величина E зависела от расстояния между электродами и подаваемого напряжения U . Расчеты в программном комплексе ANSYS подтвердили равномерное распределение E в пространстве между электродами. Во всех опытах образцы после взаимодействия с СКФ сохраняли свою форму. Окисленные образцы исследованы на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE и сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N.

Окисление Zn в СКФ H₂O при $T=673$ К, $P=23$ МПа в условиях действия E показывает, что константа скорости реакции k линейно зависит от E : $k(\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}))=3,85 \cdot 10^{-5} \cdot E(\text{кВ/м}) + 3,70 \cdot 10^{-2}$. Уменьшение давления H₂O до 17,5 МПа при 673 К приводит к резкому падению ионного произведения воды K_w и влияния E на k . Такая же зависимость от K_w наблюдается и при взаимодействии Zn с СКФ H₂O/CO₂ при 673 К. Влияние E на структуру слоя ZnO приводит к формированию чередующихся областей разной плотности и с разным пространственным распределением в них равноосных наночастиц со средним размером ~50 нм. Действие E на морфологию наночастиц проявилось наиболее сильно в приповерхностном слое ZnO, где обнаружены удлиненные кристаллы со средним размером в поперечном сечении ~50 нм и длиной до 4 мкм. В условиях СКФ H₂O/CO₂ электрическое поле увеличивает выход CO на ~10% и относительное количество продуктов реакций CO и H₂, способствуя протеканию каталитически активируемых реакций на поверхности ZnO [1]. Остаточное количество ZnC₂O₄ и ZnCO₃ возрастает с увеличением доли CO₂ в исходном СКФ. Их термическое разложение при ~400°C и ~300°C соответственно приводит к образованию губчатой структуры слоя ZnO.

Окисление Zr в СКФ CO₂ проводили в течение 4 часов при температуре 823 К и следующих параметрах: 1) $P_{\text{CO}_2}=20,2$ МПа при $E=0$ (окислилось $6,6 \cdot 10^{-3}\%$ Zr) и 2) $P_{\text{CO}_2}=14,1$ МПа при $E=293$ кВ/м (окислилось 0,12% Zr). В обоих случаях после окисления было обнаружено образование ZrO₂ в моноклинной и тетрагональной фазах и аморфного углерода. Осаждение углерода на поверхности экспериментальной ячейки приводит к росту поверхностного тока утечки I через кварцевые разделители электродов от 0,016 до 2,37 мА. Перенесенный заряд соответствует окислению 14% Zr из полученного слоя ZrO₂ при электрохимической природе тока. Электрическое поле способствует росту толщины слоя ZrO₂, толстый слой растрескивается (из-за разности плотностей металла и оксида), что приводит к периодическому увеличению доступа CO₂ к поверхности Zr и отражается на волнообразном характере зависимости $I(t)$.

При высоких плотностях СКФ H_2O (673 К, 34,17 МПа, 0,463 г/см³) и высоком напряжении (до 900 В) электролиз приводил к существенному окислению медного анода. Анализ поверхности анода с помощью сканирующего электронного микроскопа и рентгеновского дифрактометра показал наличие равноосных агломератов Cu_2O размером 200-500 нм, состоящих из пластинчатых наноструктур толщиной <50 нм. Отсюда следует, что получение наночастиц оксидов металлов в СКФ H_2O может быть ускорено электрическим полем. Особенно это значимо для тех металлов, которые имеют высокое положительное значение стандартного электродного потенциала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-08-00119).

- [1] Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya. // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 48. P. 154–166.
- [2] Шишкин А.В., Сокол М.Я., Шатрова А.В. и др. // Теплофизика и аэромеханика. 2014. Т.21. № 6. С. 761–766.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Трофимчук Е.С.¹, Ефимов А.В.¹, Никитин Л.Н.², Борисова Н.С.³,

Никонорова Н.И.¹

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

²*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.*

Несмеянова РАН, Москва

³*Московский педагогический государственный университет, Москва*

elena_trofimchuk@mail.ru

Проблема получения нанопористых полимерных материалов с контролируемым размером, формой и расположением пор остается актуальной. Использование для решения этих задач сверхкритических (СК) сред имеет особую привлекательность, связанную с их уникальными свойствами, сочетающими признаки газов (высокая скорость диффузии, низкое поверхностное натяжение) и жидкостей (относительно высокая плотность, способность растворять).

Наиболее изученный механизм порообразования с использованием СК-сред (преимущественно СК-СО₂) – это вспенивание. Образующиеся в этом случае поры, как правило, относятся к ячеистому типу и их размеры обычно варьируются от 0.1 до 10 мкм. В данной работе предлагается использовать другой подход к образованию пористой структуры в СК-средах, используя механизм крейзинга, который происходит при одновременном действии на полимер одноосного растягивающего напряжения и адсорбционно-активной среды. В результате этого полимер приобретает специфическую ориентированную фибриллярно-пористую структуру нанометрового уровня дисперсности.

Проведено исследование процесса одноосной деформация пленок аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и частично кристаллических изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена высокой плотности

(ПЭВП) в СК-средах: ксеноне (СК-Хе) при давлении 6.8 МПа и 23°C; диоксиде углерода (СК-CO₂) при 5-30 МПа и 35-75°C и воздухе (СК-воздух) при 30 МПа и 23°C.

В процессе растяжения пленок ПЭТФ в СК-Хе происходило увеличение их объема, и наблюдали образование крейзов – микротрещин, стенки которых соединены ориентированными фибриллами диаметром около 10 нм [1], между которыми имеются поры такого же размера (рис.1а). Формирование подобной структуры ранее наблюдали для полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга в жидких средах. Отличительной особенностью крейзованной структуры, полученной в СК-Хе, состоит в том, что она после удаления среды остается проницаемой для жидкостей (например, этанола).

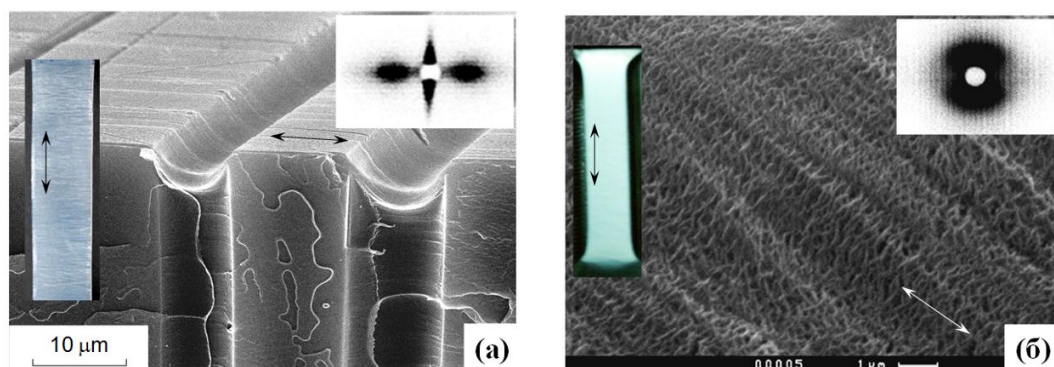


Рис.1. Микрофотографии хрупкого скола ПЭТФ после деформации в СК-Хе (а) и поверхности ПЭВП после деформации в СК-CO₂ (б). На вставках внешний вид образцов после растяжения и картины МУРР. Стрелками показано направление деформации.

Одноосную деформацию полимеров в СК-CO₂ и в СК-воздухе изучали на примере частично кристаллических полимеров. Было установлено, что растяжение ПП и ПЭВП в этих средах происходит однородно, без образования шейки и сопровождается интенсивным порообразованием [2]. Максимальное значение пористости для исследованных полиолефинов составило 35-40 об.%. Средний эффективный диаметр пор, рассчитанный из данных проницаемости, составил 4-10 нм. Структурно-морфологические исследования позволили сделать вывод, что развитие деформации протекает по механизму делокализованного крейзинга, когда процесс порообразования сопровождается раздвижением и

фрагментацией ламелей (рис.16). По данным МУРР крейзы обладают высокодисперсной структурой: диаметр фибрилл составляет 8-12 нм, а удельная поверхность фибрилл достигает 100-150 м²/г [3].

Важно отметить, что максимальная эффективность СК-сред как крейзующих агентов наблюдается в сверхкритической области температур и давлений, где плотность газов близка плотности низкомолекулярных жидкостей.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Программы отделения химии и наук о материалах РАН (ОХНМ-2) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-1683.2014.3).

[1] ДАН. Физическая химия. 2012, 443(3) 326-329.

[2] Высокомолек. соедин. А. 2011, 53(7) 1020-1032.

[3] Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2013, 8(4) 36-45.

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ КСЕНОГЕННЫХ
БИОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НУЖД РЕКОНСТРУКТИВНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ПРИМЕРЕ
КСЕНОПЕРИКАРДИАЛЬНОЙ ТКАНИ**

Гурин М.В., Живаева Л.В., Юдичева Ю.А., Венедиктов А.А.,

Евдокимов С.В.

ООО «Кардиоплант», Пенза

cardioplant.penza@yandex.ru

Ксеноперикардальная ткань, обработанная химико-ферментативным способом, находит все большее применение в реконструктивно-восстановительной хирургии [1,2,3,4,]. Однако, остается актуальным вопрос биосовместимости ксеноперикардиальных имплантатов, стабилизированных растворами глутарового альдегида. Влияние остаточного глутарового альдегида на иммунологический ответ доказано и очевидно [7,8]. Вместе с тем, наличие фосфолипидов в биоткани также является фактором, провоцирующим иммунологическую реакцию в виде кальциноза. В свою очередь сверхкритический диоксид углерода способен диффундировать в микропорах матриц намного лучше, чем любые другие жидкости, обладает хорошей способностью растворять липиды и осуществлять глубокую очистку матрицы. Кроме того, с помощью СК-СО₂ возможна импрегнация биологически активных веществ[5,6], способных оказывать экранирующий эффект в среде крови, тем самым предотвращая кальцификацию. Поэтому обработка ксеноперикарда в среде СК-СО₂ в совокупности с химико-ферментативным способом, может дать высокоэффективный комбинированный метод подготовки биоматериала к имплантации. Этот метод позволит избавиться от остатков липидов и непрореагировавших молекул токсичного сшивающего агента, повысив в результате биосовместимость медицинского изделия. Настоящее

исследование – первая часть большой работы по созданию комбинированного способа обработки ксеноткани с целью получения материала для пластической хирургии с заданными свойствами.

Задачи исследования: 1. Разработать метод глубокой очистки ксеноперикардальной ткани. 2. Провести сравнительную оценку физико-механических свойств обработанного методом СК-СО₂ ксеноперикарда. 3. Оценить местное действие после имплантации полученных образцов.

Мы разработали способ глубокой очистки телячьего ксеноперикарда для дальнейшего использования в трансплантологии сверхкритическим диоксидом углерода.

Наш способ глубокой очистки заключается во включении очистки сверхкритическим СО₂ в общий процесс обработки телячьего ксеноперикарда на разных стадиях его обработки:

1) на стадии после очистки химико-ферментативными методами до стабилизации сшивающими химическими агентами, в данном случае глутаровым альдегидом.

2) на стадии после стабилизации глутаровым альдегидом для удаления остатков глутарового альдегида.

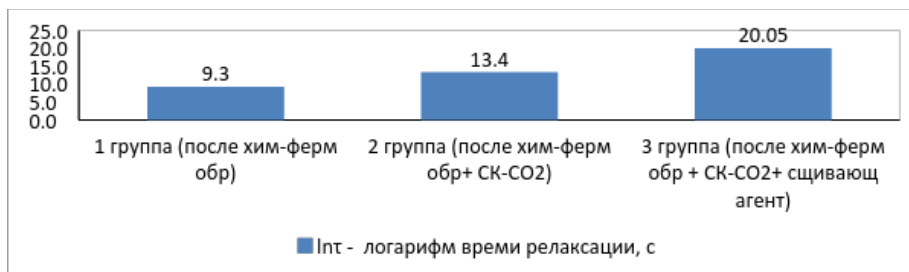
Произвели оценку полученного материала для трансплантологии методами измерения физико-механических свойств, наиболее характеризующих данный материал для дальнейшего применения, а именно модуль упругости (E) и время релаксации (Lnt), которое характеризует податливость материала к ползучести под действием силы. Чем оно выше, тем менее податлив материал. Для изучения поведения данного материала в организме были произведены эксперименты *in vivo* на лабораторных животных (белые лабораторные крысы линии «Вистар»).

Полученные результаты оценки материала по физико-механическим свойствам показали, что:

1) на стадии после химико-ферментативной обработки до стабилизации сшивающим агентом применение очистки сверхкритическим СО₂ не только не снижает время релаксации (Lnt), но и отчасти его

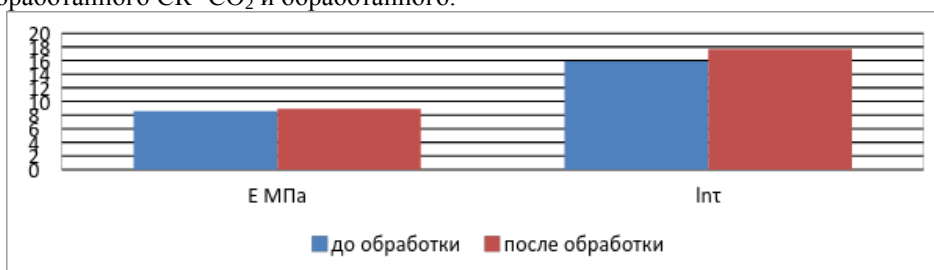
повышает, а после химической стабилизации этого же материала время релаксации (Lnt) повышается до показателей, характеризующих данный материал, как пригодный для использования с большим отрывом от условного порога пригодности ($Lnt = 16$).

Логарифмы времени релаксации ксеноперикарда на различных стадиях обработки



2) на стадии после стабилизации глутаровым альдегидом отдельно взятого материала после последующей очистки сверхкритическим CO_2 , при использовании наиболее благоприятного режима очистки, качество материала не падает.

Модуль упругости и логарифмы времени релаксации стабилизированного ксеноперикарда не обработанного СК- CO_2 и обработанного.



Гистологический анализ тканей лабораторных животных, которым был имплантирован исследуемый материал, показал, что образцы, обработанные СК- CO_2 не вызывают активной воспалительной реакции, отмечается активная биоинтеграция материала в ткани животного и практически полная его биodeградация, в соединительной ткани вокруг материала видны новообразованные кровеносные сосуды. Соли кальция не выявлены. В соответствии с ГОСТ Р ИСО 10993-6 исследованные образцы не обладают активным раздражающим действием на организм.

Дальнейшие исследования в данной области будут направлены на углубленное изучение степени кальцификации ксеноперикардальной ткани в зависимости от ее обработки СК-СО₂ и возможность импрегнации ксеноперикарда биологически активными веществами.

Список литературы

- [1] Баулина О.А., Вихрев Д.В., Федорова М.Г., Баулин А.В., Баулин В.А., Венедиктов А.А. Изучение перспективы применения ксеноперикардальной пластины в урогинекологии. //Фундаментальные исследования. Медицинские науки. 2012. №10. С. 20-24.
- [2] Митрошин А.Н., Баулина У.В., Щербаков М.А., Венедиктов А.А. Пластика сухожилий сгибателей пальцев кисти протезом «Кардиоплант» //Вопросы реконструктивной и пластической хирургии. 2012. № 2(41). Том 15. С. 67 – 68
- [3] Никольский В.И., Калмин О.В., Титова Е.В., Венедиктов А.А., Федорова М.Г. Клинико-морфологическое обоснование ксенопластики вентральных грыж. // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Медицинские науки №1, 2012 С. 11 – 17.
- [4] Базылев В.В., Немченко Е.В., Карнахин В.А., Коциенко А.С. Применение ксеноперикардальной заплаты «Кардиоплант» при реконструкции корня аорты по методике Nicks-Nunez. Инновационные имплантаты в хирургии: сб. тр. Ч. 3. М.: НЦССХ им. А.Н. Бакулева РАМН; ISBN 978-5-7982-0325-3 2014 С. 84– 91.
- [5] В.К. Попов. Сверхкритические флюидные технологии получения биоактивных препаратов пролонгированного действия. Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук, Троицк, Московская область. СКФ
- [6] Егоров А.М. Платформа фармацевтики. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва.
- [7] Bajpai P.K. Immunological aspects of treated natural tissue prostheses. In: Williams DF, ed. Biocompatibility of Tissue Analogues. Boca Raton, FL: CRC Press, - 1985 - P. 5-25.
- [8] Magilligan DJ, Lewis JW Jr, Heinzerling RH, Smith D. Fate of a second porcine bioprosthetic valve. // J Thorac Cardiovasc Surg 1983; 85: P. 362-370.

**ТЕПЛОПЕРЕНОС И ХАРАКТЕРНЫЕ ВРЕМЕНА РАЗВИТИЯ
КОНВЕКЦИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ ПРИ
БЫСТРОМ ИЗОБАРНОМ НАГРЕВЕ**

Рютин С.Б., Волосников Д.В., Скрипов П.В.

ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург

ryutin.sergey@gmail.com

Проведенные нами исследования теплопереноса в СКФ в условиях быстрого изобарного перевода предварительно сжатой жидкости, находящейся в заведомо стабильном состоянии (стартовая температура – 300 К, давление – параметр в опыте – изменялось от $1p_c$ до $5p_c$), в область сверхкритических температур выявили эффект порогового снижения интенсивности теплопереноса при проходе в процессе нагрева области критической температуры. Границы давлений, в которых наблюдается этот эффект, находятся в диапазоне $1 \div 3 p_c$ и эффект выражен тем ярче, чем ближе значение давления к значению критического давления p_c [1-4]. Опыты были поставлены методом управляемого импульсного нагрева проволоочного зонда – термометра сопротивления [1-6]. Диаметр зонда составлял 20 мкм. Диапазон длительностей греющего импульса был выбран исходя из компромисса между достижением достаточной толщины прогретого слоя (требует увеличения продолжительности нагрева) и гарантированным отсутствием макроскопической конвекции (требует уменьшения продолжительности нагрева). Компромисс обеспечили времена нагрева порядка единиц миллисекунд, что эквивалентно скоростям нагрева $10^4 \div 10^5$ К/с.

При обсуждении результатов встал вопрос о характерных временах развития конвекции в СКФ в условиях наших опытов. Основные данные были получены методом постоянной мощности тепловыделения [5]. Для поиска масштаба характерного времени развития конвекции, который оказался на уровне десятков миллисекунд, был применен метод

температурного плато [6]. Сопоставление данных по тепловому сопротивлению импульсно нагреваемой среды на стадии до начала конвекции для двух методов нагрева ([5] и [6]) показано на Рисунке 1 на примере изопропанола. Параметром опыта служило приведенное давление. В докладе обсуждаются возможные причины явлений порогового снижения интенсивности теплопереноса при переходе через область критической температуры и резкого изменения характерного времени развития конвекции в ближней сверхкритической области.

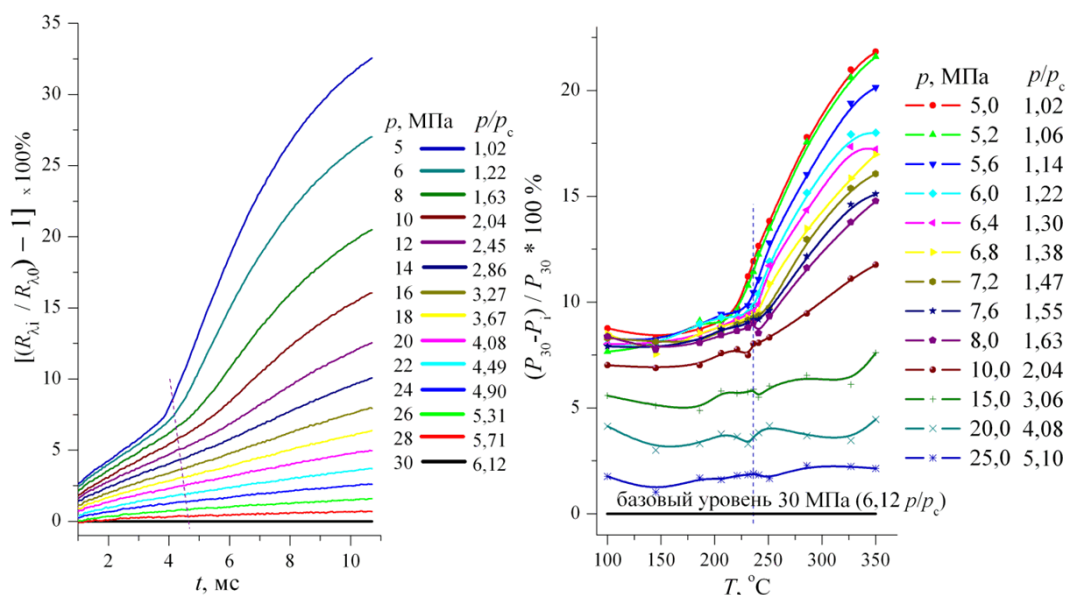


Рис.1. Изменение теплового сопротивления изопропанола в режиме постоянной мощности тепловыделения $R_{\lambda i}$ относительно теплового сопротивления при базовом (наибольшем) значении давления $R_{\lambda 0}$ в зависимости от продолжительности нагрева (слева). Изменение мощности, необходимой для термостабилизации импульсно нагреваемого в изопропаноле зонда при избранной температуре плато P_i относительно базового значения мощности P_{30} в зависимости от температуры плато.

- [1] С.Б. Рютин, П.В. Скрипов. Теплоперенос при сверхкритических параметрах импульсно нагреваемой жидкости, СКФ-ТП, 2013. Т. 8, № 1. С. 87–97.
- [2] S.B. Rutin, P.V. Skripov. Heat transfer in supercritical fluids under pulse heating regime // Int. J. Heat Mass Transfer, Volume 57, Issue 1. P. 126–130.
- [3] С.Б. Рютин, А.Д. Ямпольский, П.В. Скрипов. Теплоперенос в сверхкритической воде при импульсном изобарном нагреве // Теплофизика высоких температур. 2014. Т 52, № 3. С. 481–484.

- [4] S.B. Rutin, P.V. Skripov. Heat transfer under high-power heating of liquids. 2. Transition from compressed to supercritical water // Int. J. Heat Mass Transfer. 2014. V. 79. P. 526–531.
- [5] S.B. Rutin, P.V. Skripov. Investigation of not fully stable fluids by the method of controlled pulse heating. 1. Experimental approach // Thermochimica Acta. 2013. V. 562. P. 70–74.
- [6] P.V. Skripov, A.A. Starostin, D.V. Volosnikov, V.P. Zhelezny. Comparison of thermophysical properties for oil/refrigerant mixtures by use of the pulse heating method // International Journal of Refrigeration. 2003. V. 26. P. 721-728.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ SiO_2

Сипягина Н.А.

ФГБУН Институт физиологически активных веществ, Черноголовка

dolmatin_89@mail.ru

Аэрогели – это твердые мезопористые материалы, обладающие крайне высокой удельной площадью поверхности, очень низкой плотностью, высокой пористостью и, как следствие, низкой теплопроводностью [1]. Аэрогели применяются и могут применяться в качестве тепло- и звукоизоляторов, гетерогенных катализаторов и основы для катализаторов, сорбентов и др. [2-4].

Аэрогели получают золь-гель методом с последующей сушкой в растворителе при температуре выше критической.

Наша работа посвящена поиску новых путей изменения свойств аэрогелей. Для варьирования свойств аэрогелей мы разработали 2 принципиальных подхода:

1. Изучение влияния растворителя на стадии сверхкритической сушки.
2. Модификация поверхности аэрогелей двумя путями:
 - модификация поверхности готового гидрогеля;
 - модификация исходного мономера с его последующим гелированием и сушкой.

Влияние растворителя на стадии сверхкритической сушки было изучено для трифторацетатных, лактатных и трифторлактатных производных аэрогелей, содержащих аминопропильную группу. Мы нашли, что удельная площадь поверхности аэрогелей, полученных в спиртах, в 1.5-2 раза выше, чем для образцов, полученных в простых эфирах. На примере трифторацетатных производных аэрогелей, содержащих аминопропильную группу, мы обнаружили, что с помощью применяемого для

сверхкритической сушки растворителя можно варьировать степень гидрофобности аэрогелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 14-13-01150.

Список литературы

- [1] Aegerter M.A. / Aerogels Handbook Eds. M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. N. Y. Koebel. Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2011. 932 p.
- [2] Reynolds J.G. Hydrophobic aerogels for oil-spill clean up – synthesis and characterization / J.G. Reynolds, P.R. Coronado, L.W. Hrubesh // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2001. - V. 292. - P. 127-137.
- [3] Li W.-C. Nanocast mesoporous MgAl_2O_4 spinel monoliths as support for highly active gold CO oxidation catalyst / W.-C. Li, M. Comotti, A.-H. Lu, F. Schüth // Chemical Communications. - 2006. - V. 16. - P. 1772-1774.
- [4] Hüsing N. Aerogels - Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties / N. Hüsing, U. Schubert. // Angewandte Chemie International Edition. - 1998. - V. 37. - P. 22-45.

УД-17

СОЗДАНИЕ ГИБРИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

Ловская Д.Д., Лебедев А.Е., Саприна В.И., Меньшуткина Н.В.

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Москва*

*Международный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий,
Москва*

chemcom@muctr.ru

Материалы на основе органических аэрогелей имеют большой потенциал в области фармацевтики и биомедицины. Структурные свойства аэрогелей в сочетании с их физиологической совместимостью позволяют использовать аэрогели в качестве современных, эффективных и безопасных систем доставки лекарственных средств. Стабильность и кинетика высвобождения активного вещества могут быть значительно изменены (ускорены или замедлены) путём загрузки лекарственного средства в аэрогель. Перспективно использование аэрогелей в медицинских целях в качестве сорбентов.

В рамках данной работы были получены аэрогели на основе альгината с добавлением полимеров Carbopol 974, Carbopol 940, Pluronicp123, Poloxamer 188, EudragitL100. Массовое соотношение добавляемых полимеров к альгинату натрия варьировалось от 1:10 до 1:1. Частицы были получены следующим образом: в раствор полимера добавляется альгинат натрия в виде порошка, полученная смесь перемешивается, а затем прокапывается через иглу в раствор, содержащий катионы кальция при постоянном перемешивании. Под действием сшивающего агента (катионы кальция) происходит процесс полимеризации, в результате которого формируются частицы диаметром от 2.1 до 2.6 мм. Следующим этапом является пошаговая замена растворителя. После чего частицы высушиваются в среде сверхкритического диоксида углерода. В

результате сушки наблюдается незначительная усадка частиц. Полученные аэрогели представляют собой сферические частицы белого цвета диаметром от 2 до 2.5 мм, схлопывающиеся при их сжатии, высокопористые. Результаты измерений удельной поверхности и пористости следующие: удельная поверхность (БЭТ) от 320 до 480 м²/г, суммарный удельный объем пор от 3.37 до 3.53 см³/г, объем мезопор (метод ВЈН) от 3.25 до 3.43 см³/г, объем микропор (метод Дубинин-Радушкевич) от 0.17 до 0.20 см³/г.

Полученные в рамках данной работы частицы в дальнейшем планируется использовать в качестве матриц-носителей активных фармацевтических ингредиентов (АФИ). Особенное внимание будет уделено АФИ с низкими биодоступностью и растворимостью. Внедрение активных веществ в аэрогельные матрицы будет производиться методом сверхкритической адсорбции. Кроме того, полученные аэрогельные частицы будут исследованы на возможность их использования в качестве эмболизирующих (набухающих) материалов в медицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания.

УД-18

ВНЕДРЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

Иванов С.И., Цыганков П.Ю., Худеев И.И., Меньшутина Н.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва*

s.ivanov@tbcorp.ru

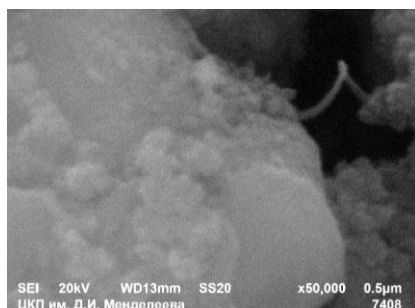
В настоящее время актуальной задачей является создание новых типов накопителей энергии, обладающих большой электрической емкостью. Основная проблема современных накопителей заключается в низком значении отношения электрической емкости к весу самого накопителя. В данной работе будет рассмотрен процесс внедрения углеродных нанотрубок в неорганические аэрогели для дальнейшего использования их в качестве суперконденсаторов.

Углеродные нанотрубки имеют высокую площадь удельной поверхности (до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$) и могут использоваться для накопления энергии. Проблемой использования углеродных нанотрубок в этой области является относительная сложность структурирования нанотрубок таким образом, чтобы все они были замкнуты между собой и могли быть представлены в виде единой обкладки конденсатора.

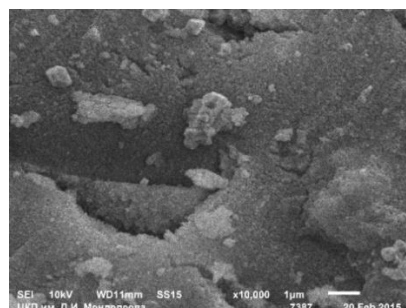
Авторским коллективом предлагается два подхода с использованием неорганического аэрогеля на основе диоксида кремния, с помощью которых можно решить задачу структуризации и фиксации в заданном положении углеродных нанотрубок. Неорганический аэрогель выступает в роли диэлектрика между проводящими нанотрубками и в роли «жесткой» структуры, которая удерживает нанотрубки в заданном положении. Кроме этого, за счет высокой пористости и низкой плотности аэрогеля, новый материал получается легким, что увеличивает значение отношения электрической емкости к весу материала. В работе использовалась методика получения неорганического аэрогеля, описанная в работе Катаевича А.М.

Первый подход заключается во внедрении углеродных нанотрубок на стадии получения золя. Это достигается добавлением суспензии углеродных нанотрубок в изопропиловый спирт в золь. После этого золь помещают в магнитное поле, создаваемое соленоидом (для обеспечения прямых линий магнитного поля). При действии магнитного поля происходит процесс гелеобразования, что позволяет зафиксировать углеродные нанотрубки в заданном положении. На текущий момент ведутся работы по определению оптимального соотношения массы нанотрубок и массы аэрогеля. Нанотрубки плотно встраиваются в аэрогель, что обеспечивает их хорошую фиксацию. Снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа представлен на рисунке 1а.

Второй подход заключается во внедрении ионов молибдена и кобальта (катализаторы роста углеродных нанотрубок) в аэрогель и последующем проращивании углеродных нанотрубок в порах аэрогеля. Ионы молибдена внедряются на этапе получения геля, так как молибден образует растворимые соединения с гидроксидом аммония – гелирующим агентом. В свою очередь, ионы кобальта внедряются после процесса гелеобразования, выдерживанием гелей в растворе нитрата кобальта в изопропиловом спирте в течение 96 часов. Для обеспечения лучшего подвода синтез-газа при выращивании нанотрубок допускается введение органического полимера в структуру геля, который потом удаляется выжиганием. На рисунке 1б представлен снимок сканирующего электронного микроскопа, на котором видны кристаллы соли кобальта.



а



б

Рис.1. а. Углеродная нанотрубка, внедренная в аэрогель; б. Кристаллы нитрата кобальта на поверхности аэрогеля.

При дальнейших исследованиях будет выявлена зависимость свойств нового материала (аэрогеля с внедренными нанотрубками) от количества нанотрубок и способа их внедрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.574.21.0111.

**К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ КОЛЛЕКТОРА ГАЗОТУРБИННОГО
ДВИГАТЕЛЯ ОТ КОКСУЮЩИХСЯ ОТЛОЖЕНИЙ СМЕСЬЮ
ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ**

Ваганов В.М.¹, Габитов Ф.Р.², Гончаров В.Г.¹, Гумеров Ф.М.²,

Тарасенко В.Г.¹, Фёдоров С.А.¹

¹*ОКБ имени А. Люльки филиал ОАО «УМПО», Москва*

²*ФГБОУ ВПО «КНИТУ» Казанский национальный технологический
университет, Казань*

vicvag1952@rambler.ru

При эксплуатации газотурбинных двигателей форсунки топливного коллектора, работающие на жидком углеводородном топливе, подвержены коксованию и как следствие этого, изменяются заданные технические характеристики работы форсунок. Данное явление снижает надёжность работы двигателя и ухудшает пусковые характеристики.

Имеющиеся промышленные технологии очистки форсунок от коксующихся отложений предусматривают демонтаж двигателя с объекта размещения и разборку коллектора с последующей промывкой деталей в ультразвуковых ваннах в среде горячих растворителей. Технология затратная, экологически небезопасная и не даёт 100% очистки. Технологии очистки коллектора без разборки двигателя отсутствуют.

Для решения задачи эффективной экологически безопасной очистки форсунок топливного коллектора газотурбинного двигателя были проведены экспериментальные исследования на оборудовании КНИТУ по принципиальной возможности удаления коксующихся отложений с элементов форсунок смесями различных веществ в сверхкритическом состоянии.

В результате проведённого химического анализа коксующихся отложений с форсунок разной степени и условий наработки, а также исследований по очистке образцов форсунок реального коллектора,

доказана возможность создания промышленной технологии очистки форсунок топливного коллектора газотурбинного двигателя без демонтажа с объекта размещения.

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ СК CO₂ В СИНТЕЗЕ И
МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СТРУКТУР**

Саид-Галиев Э.Е.¹, Краснов А.П.¹, Васильков А.Ю.¹, Кештов М.Л.¹,

Галлямов М.О.¹, Николаев А.Ю.¹, Хохлов А.Р.¹, Штыкова Э.В.²

¹ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.

Несмеянова РАН, Москва

²ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва

ernest@ineos.ac.ru

Задача доклада – показать многообразие ролей или полифункциональность СК CO₂ в синтезе и модификации полимеров и супрамолекулярных структур (структуры с нековалентными связями).

Полифункциональность СК CO₂ будет продемонстрирована на конкретных примерах: синтез полиарилатов (СК CO₂ как растворитель и пластификатор), полиимидов (растворитель и катализатор), алифатических поликарбонатов и их сополимеров (мономер и пластификатор), реакционное осаждение в синтезе гетерогенных катализаторов и процессы фракционирования и очистки полимеров (растворитель), импрегнация металлоорганических комплексов, красителей, БАВ и мономеров в полимерные матрицы (растворитель и транспортная среда), получение пористых материалов для протезов, аэрогелей и полимеров с супернизкой диэлектрической константой (пороген).

Богатый спектр разработанных методик и регламентов должен был бы промотировать их эффективную коммерциализацию. Однако таковой не наблюдается. Каковы же причины? Основные из них (помимо субъективных для России) – слабая проработка технологических и экономических аспектов масштабирования, неполная экологическая чистота процессов и, следовательно, недостаточное их преимущество перед существующими технологиями, большие исходные капитальные затраты

при не ясных перспективах масштабирования. Актуальное направление «Получение функциональных материалов» – молекулярных и супрамолекулярных структур (металлополимерные нанокомпозиты, гетерогенные катализаторы на неорганических носителях, градиентные системы, материалы для области “drug-delivery” и “drug-release”) недостаточно разработано для реализации в качестве промышленных технологий, так как пока не достигнуты строгие корреляции между значениями переменных в синтезе и конечными результатами, не изучен экономический аспект.

Следует отметить, что за последние несколько лет быстрее других развиваются направления аэрогели и “drug-delivery”- “drug-release”, где СК CO_2 выступает как пороген, растворитель, пластификатор и транспортная среда. Однако, наиболее освоенной областью применения СК CO_2 в промышленности до настоящего времени остается все-таки экстракция.

Доклад посвящен краткому обсуждению и демонстрации на конкретных примерах полифункциональных свойств СК CO_2 .

Авторы благодарят за финансовую поддержку Президиум РАН (программа П-8), ОХНМ (программы ОХ-6, ОХ-4) и РФФИ (грант 13-03-01096).

**СПЕКТРОСКОПИЯ ДИФфуЗНОГО РАССЕЯНИЯ СЛУЧАЙНО-
НЕОДНОРОДНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕД С ОКОЛОКРИТИЧЕСКИМИ
КОМПОНЕНТАМИ**

Зимняков Д.А.¹, Ушакова О.В.¹, Ювченко С.А.¹, Тягнибедин Д.А.¹,
Баграташвили В.Н.²

¹ *Саратовский государственный технический университет имени Гагарина
Ю.А., Саратов*

² *ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий
РАН, Троицк*

zimnykov@mail.ru

Анализ характеристик диффузно рассеянного излучения является перспективным подходом к исследованию структуры и физико-химических свойств многофазных систем с околокритическими компонентами. Известные в настоящее время оптические методы зондирования сверхкритических флюидных систем (например, волоконно-оптическая рефлектометрия [1] или КАРС-спектроскопия [2]) требуют специфичных условий для проведения измерений (однородная зондируемая среда в случае волоконно-оптической рефлектометрии и применение нанопористых матриц с малой экстинкцией в случае КАРС-спектроскопии). Спектроскопия диффузного рассеяния свободна от подобных недостатков и позволяет исследовать структурные и физико-химические свойства случайно-неоднородных сред со сверхкритическими компонентами, характеризующихся сильным рассеянием, в широких диапазонах значений термодинамических параметров. Анализ временных корреляций флуктуационной составляющей интенсивности рассеянного излучения в процессах перехода между равновесными термодинамическими состояниями многофазных систем с околокритическими компонентами позволяет выявить особенности структурных изменений и локального массопереноса в системах [3]. Исследование зависимостей диффузного

пропускания системы от ее термодинамических параметров дает информацию о структуре зондируемого объекта и особенностях фазовых переходов в пространственно-ограниченных системах [4].

В данной работе представлены результаты исследований оптических свойств случайно-неоднородных сред с околокритическими компонентами с использованием спектроскопии диффузного рассеяния; в качестве исследуемых объектов использованы мезопористые системы (слои полимеров с фибриллярной структурой, образцы аэрогелей), насыщаемые субкритическими жидкостями и сверхкритическими флюидами. Особое внимание обращено на исследование эффекта оптической иммерсии в случайно-неоднородных средах, обусловленного вариациями показателя преломления насыщающей среды при изменениях термодинамических параметров (давления и температуры). Выше критической точки значение показателя преломления флюида может быть получено из его плотности с использованием модифицированного уравнения Клаузиуса-Моссотти. Ниже критической точки влияние эффекта капиллярной конденсации на эффективный показатель преломления насыщающей среды учитывается с использованием модели Максвелла Гарнета (для мезопористых сред) или с использованием модели эффективной среды в приближении когерентного потенциала (при среднем размере пор, сопоставимом с длиной волны зондирующего излучения). Рис. 1 иллюстрирует эффект оптической иммерсии в мезопористых полимерных матрицах, насыщенных сверхкритической двуокисью углерода. В данном случае эффект проявляется как возрастание транспортной длины распространения излучения в насыщенном пористом слое при увеличении давления (и, соответственно, показателя преломления флюида).

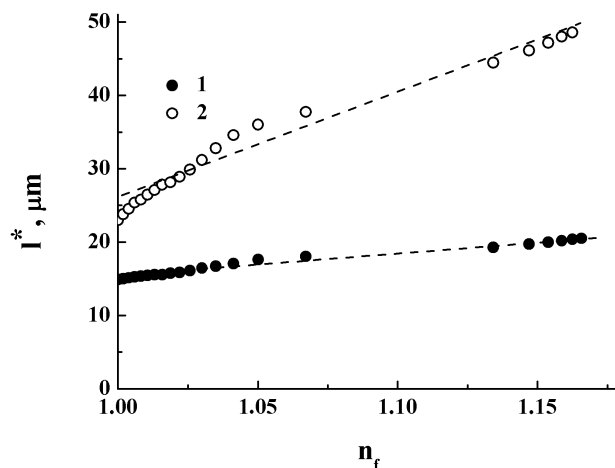


Рис.1. Зависимости транспортной длины распространения излучения (633 нм) в мезопористых слоях (на основе: 1 – волокон целлюлозы, 2 – ПТФЭ волокон), насыщенных сверхкритической двуокисью углерода (306.16 K) от показателя преломления флюида. Результат решения обратной задачи спектроскопии диффузного рассеяния.

Обсуждены дальнейшие перспективы применения спектроскопии диффузного рассеяния с когерентным и некогерентным зондирующим излучением в качестве диагностического подхода в физическом материаловедении дисперсных систем со сверхкритическими компонентами.

- [1] A.A. Novitskiy, V.N. Bagratashvili, M. Poliakoff. J. Phys. Chem C 115, 1143-1149 (2011).
- [2] V.G. Arakcheev, A.A. Valeev, V.B. Morozov et al. Laser Physics 18, 1451-1458 (2008).
- [3] D.A. Zimnyakov, S.P. Chekmasov, O.V. Ushakova et al., Applied Optics, 53, B12-B21 (2014).
- [4] D.A. Zimnyakov, S.P. Chekmasov, A.P. Sviridov et al., Laser Phys. Lett., 10, 045601 (2013)

УД-22

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ РАССЕЯНИЯ
СВЕТА ОКОЛОКРИТИЧЕСКИМИ СРЕДАМИ
ПРИ НАЛИЧИИ ИЕРАРХИИ ХАРАКТЕРНЫХ ВРЕМЕН**

Чайкина Ю.А.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

jchaikina@yandex.ru

В предлагаемой работе проведен расчет вклада от критических флуктуаций плотности в ширину спектральной линии колебательных полос при комбинационном рассеянии света околокритическими средами.

Рассмотрены условия, когда характерное время изменения состояния ближайшего окружения каждого осциллятора много меньше характерного времени жизни критических флуктуаций плотности, которое, в свою очередь, много меньше времени спектрального измерения.

Предполагалось также, что критические флуктуации не меняют формы спектральной корреляционной функции (которая предполагалась профилем Фойгта), но меняют ширину как однородной, так и неоднородной компонент этого профиля. Еще одно предположение – слабая чувствительность неоднородной компоненты к локальному значению плотности.

В этих условиях удалось получить простые аналитические выражения для вклада от критических флуктуаций в ширину каждой компоненты отдельно, из которых следует: критические флуктуации далеко не всегда приводят к уширению однородной компоненты спектрального профиля, но всегда купируют его неоднородную компоненту.

Указанные выше условия соответствуют, во-первых, околокритическому состоянию CO_2 , и, во-вторых, условиям и результатам эксперимента [1]. Поэтому полученные аналитические выражения были использованы для того, чтобы на основе экспериментальных данных [1] сформулировать задачу оптимизации, цель которой – определить верхнюю

границу для значения критической дисперсии плотности и нижнюю – для времени жизни флуктуаций плотности. При постановке задачи не использовалось каких-либо дополнительных предположений физического характера.

Удалось установить [2], что в околокритическом (в том числе и критическом) CO_2 дисперсия плотности в принципе не может превышать значения 0.4, реалистическая же оценка сверху есть 0.03-0.05. Характерное время жизни критических флуктуаций ограничено снизу величиной ~ 10 нс.

Столь малые значения критической дисперсии плотности CO_2 подтверждают вывод, сделанный в [3] о нетермодинамическом характере критических флуктуаций CO_2 . Встает вопрос о механизме критической опалесценции в диоксиде углерода. С целью прояснить этот вопрос был проведен расчет релеевского спектра рассеяния в околокритическом CO_2 с учетом указанной выше иерархии характерных времен. Соответствующие теоретические результаты и результаты их предварительного анализа совместно с данными по квазиупругому малоугловому рассеянию в CO_2 [4] также войдут в доклад.

- [1] Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Попов В.К. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 4. С. 32.
- [2] Чайкина Ю.А. СКФ-ТП. 2015, в печати.
- [3] Чайкина Ю.А. СКФ-ТП, 2013, Т.8, №4, С.15.
- [4] Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А.Н., Баграташвили В.Н. . СКФ-ТП, 2008, Т.3, №3, С.30.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ ИЗ ДИОКСИДА
КРЕМНИЯ С МОЛЕКУЛАМИ β -ДИКЕТОНАТОВ ЕВРОПИЯ,
ВВЕДЕННЫХ В МАТРИЦУ МЕТОДОМ СКФ ИМПРЕГНАЦИИ**

Герасимова В.И.¹, Баграташвили В.Н.², Данилюк А.Ф.³, Паренаго О.О.⁴,

Рыбалтовский А.О.¹

¹*НИИ ядерной физики имени Д.В.Скобельцына Московского*

государственного университета имени М.В.Ломоносова, Москва

²*ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,*

Троицк

³*ФГБУН Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

⁴*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова,*

Москва

Lisa197107@icloud.com

Пористые материалы на основе диоксида кремния, такие как аэрогели, привлекают все большее внимание в связи с широкими возможностями их применений, в том числе в фотонике, плазмонике и сенсорике. Одним из наиболее важных свойств аэрогелей является их способность достаточно легко пропитываться различными растворами, что позволяет придавать этим материалам новые функциональные свойства при сохранении высокой термической и химической стойкости исходного материала. В случае с SiO_2 аэрогелями низкой плотности ($0,03\text{--}0,34\text{ г/см}^3$), применение жидких органических растворителей с большими значениями коэффициента поверхностного натяжения практически исключено вследствие неизбежного разрушения тонких стенок матрицы аэрогеля. Поэтому ничтожный коэффициент поверхностного натяжения, характерный для сверхкритических флюидов (СКФ), а также приемлемая растворяющая способность для многих соединений делают такую пропитку многообещающим методом функционализации аэрогелей.

В работе использовались образцы аэрогелей из диоксида кремния с разной плотностью. В матрицы аэрогеля вводили β -дикетонаты европия, такие как $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tta = 1-теноил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дион) и $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (fod = 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандион), которые достаточно хорошо растворимы в среде сверхкритического диоксида углерода $\text{СК}\text{-CO}_2$ [1]. Известно, что в $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{fod})_3$ имеет место сенсibilizированная фотолюминесценция (ФЛ) ионов Eu^{3+} в видимом диапазоне длин волн за счет механизма эффективной передачи энергии возбуждения с широких π^* -уровней лиганда на соответствующие близко расположенные $f-f$ уровни ионов Eu^{3+} («антенный эффект»). Поэтому в качестве источника возбуждения ФЛ ионов Eu^{3+} использовался УФ светодиод с длиной волны в максимуме излучения $\lambda = 380$ нм, полушириной 0,1 эВ и плотностью мощности на образце 0,1 Вт/см² (NSHU590, Nichia).

На рис.1 представлены спектры ФЛ исходного соединения $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), после его растворения в $\text{СК}\text{-CO}_2$ (2) и аэрогеля (плотность 0,16 г/см²) после его пропитки в этом растворе (3). Видно, что после процесса растворения $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{СК}\text{-CO}_2$ и последующего осаждения на фильтровальную бумагу нет заметных изменений в спектре ФЛ штатковских компонент $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0,1,2$) по сравнению с исходным соединением. Это означает, что такая обработка не сказывается на структуре $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В тоже время в спектре ФЛ наблюдаются

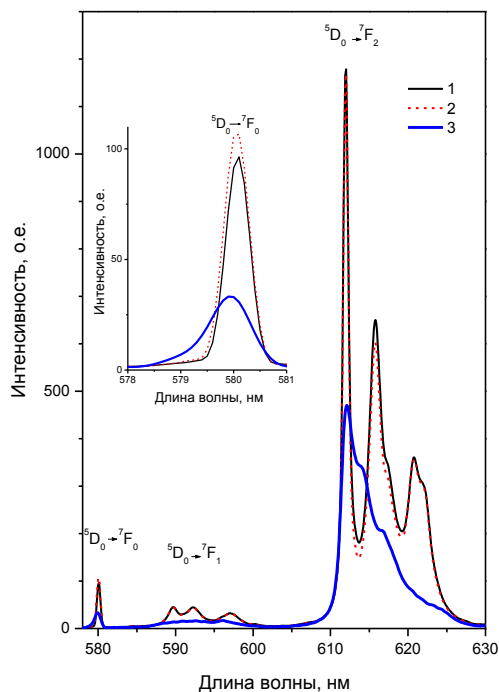


Рис. 1. Спектры ФЛ $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 1 – для исходного комплекса; 2 – после его растворения в $\text{СК}\text{ CO}_2$; 3 – после введения в аэрогель методом СКФ импрегнации.

существенные изменения в системе этих компонент для молекул $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, иммобилизованных в матрице аэрогеля после СКФ импрегнации. Мы полагаем, что молекулы $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могут связываться с кластерами из молекул SiO_2 , которые составляют основной каркас аэрогеля, что приводит к сильному уширению штарковских компонент в спектре ФЛ. Интенсивная «красная» ФЛ легированного аэрогеля хорошо наблюдается при его возбуждении УФ излучением азотного лазера с длиной волны $\lambda = 337$ нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-02-12057.

- [1] Gerasimova V.I., Antoshkov A.A., Zavorotny Yu.S., Rybaltovskii A.O., Lemenovskii D.A. J. Lumin. 2013. Vol. 134. P. 339.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ С ОДНИМ ЛЕТУЧИМ КОМПОНЕНТОМ И С ДВОЙНЫМИ ПОДСИСТЕМАМИ РАЗНЫХ ТИПОВ

Валяшко В.М.

*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва*

valyashko@mail.ru

В двойных смесях, образованных летучим и нелетучим компонентами, существует два основных типа систем. Системы 1-го типа характеризуются критическими явлениями только в ненасыщенных растворах ($\Gamma=Ж$) и повышением растворимости нелетучих соединений при увеличении растворимости вплоть до их плавления. Системы 2-го типа отличаются критическими явлениями, как в ненасыщенных, так и в насыщенных растворах, а растворимость этих нелетучих веществ при приближении к температурам критических явлений летучего компонента понижается и становится незначительной. При температурах выше критических явлений ($L=G-S$) в смесях 2-го типа возникают сверхкритические флюидные растворы, которые сохраняются в гомогенном состоянии при любых давлениях. Системы 1-го и 2-го типов могут быть осложнены явлениями несмесимости жидких фаз, характерными водно-солевыми системами 2-го типа с явлениями расслаивания являются $Na_2SO_4 - H_2O$, $K_2SO_4 - H_2O$, $Li_2SO_4 - H_2O$, $Na_2CO_3 - H_2O$, $BaCl_2 - H_2O$.

Теоретические [1] и экспериментальные [2-6] исследования фазовых диаграмм в тройных водно-солевых системах с пограничными бинарными подсистемами 1-го и 2-го типа обнаруживает общие закономерности фазовых превращений в процессе гетерогенизации гомогенного сверхкритического флюидов при добавлении солей 1-го типа в бинарных смесях 2-го типа. Расслоение сверхкритических флюидов начинается в насыщенных критических растворах и сопровождается обычно с переходом

метастабильного расслаивания в стабильные равновесия. Отрицательный температурный коэффициент растворимости соли 2-го типа становится положительным при содержании концентрации соли 1-го типа в трехкомпонентных растворах. В рассматриваемых тройных системах, в насыщенных растворах, существуют критические кривые различной природы – $(\Gamma=\text{ж-тв})$ и $(\text{ж}_1=\text{ж}_2\text{-тв})$, исходящие из одноименных критических точек p и Q двойных систем 2-го типа. Эти моновариантные тройные критические кривые могут либо объединяться при максимальной температуре в двойной гомогенной критической точке DHP $(\Gamma=\text{ж-тв} \Leftrightarrow \text{ж}_1=\text{ж}_2\text{-тв})$ или завершаться инвариантными критическими точками $(\Gamma=\text{ж}_1\text{-ж}_2\text{-тв})$ и $(\Gamma\text{-ж}_1=\text{ж}_2\text{-тв})$, которые объединяются тройной моновариантной критической кривой $(\Gamma\text{-ж}_1\text{-ж}_2\text{-тв})$. Двойная конечная критическая точка (DCE) может возникать на тройных моновариантных критических кривых $(\Gamma=\text{ж-тв})$ и $(\text{ж}_1=\text{ж}_2\text{-тв})$ при экстремальных концентрациях солей 2-го типа. При пересечении тройных моновариантных критических кривых $(\Gamma=\text{ж}_1\text{-ж}_2)$ и $(\Gamma\text{-ж}_1=\text{ж}_2)$ возникают инвариантные трикритические точки $(\Gamma=\text{ж}_1=\text{ж}_2)$.

Работа была выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 11-03-12157офи-м и № 12-03-00567а, а также гранта РАН № 8ПЗ

- [1] Valyashko V.M. Hydrothermal Props. of Materials, J.Wiley & Sons. Ltd. UK, 1-134, 2008.
- [2] Urusova M.A.; Valyashko V.M.; Grigoriev I.M. Russ. J.Inorgan. Chem., 2007, 52, 405-418.
- [3] Urusova M.A.; Valyashko V.M. Russ. J.Inorgan. Chem., 2009, 54, 765-777.
- [4] Urusova M.A.; Makaev S.V. et al. Russ. J.Phys. Chem., 2011, B-5, n.7, 1173-1188.
- [5] Urusova M.A.; Valyashko V.M. Russ. J.Inorgan. Chem., 2012, 57, 579-591.
- [6] Urusova M.A.; Valyashko V.M. Russ. J.Inorgan. Chem., 2015, 60, 230-239.

**СОЗДАНИЕ ПРОЛОНГИРОВАННЫХ ФОРМ
ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ ПРИ ИМПРЕГНАЦИИ
БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ТРИАРИЛИМИДАЗОЛАМИ В
СРЕДЕ ск-СО₂.**

Черкасова А.В.¹, Глаголев Н.Н.¹, Зархина Т.С.¹, Соловьева А.Б.¹,
Зайченко Н.Л.¹, Шиенок А.И.¹, Демина Т.С.², Акопова Т.А.²

¹*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

²*ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова РАН, Москва*

anastasiya-cherk@mail.ru

Возможность использования сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) в процессе импрегнации биоразлагаемых полимеров лекарственными веществами при создании препаратов пролонгированного действия позволяет исключать наличие примесей (в том числе воды) в получаемых лекарственных формах, что способствует повышению биологической активности и избирательности действия таких препаратов.

Целью данной работы является создание пролонгированных форм модельных соединений класса триарилимидазолов (ТАИ), обладающих высокой противоопухолевой и нейропротекторной активностью, при их введении в биоразлагаемые полимеры на основе хитозана в среде ск-СО₂.

Показано, что содержание ТАИ в биоразлагаемых матрицах зависит от условий ск-импрегнации и химической природы полимерных носителей. Впервые осуществлена ск-импрегнация водорастворимого немодифицированного хитозана, практически не набухающего в среде ск-СО₂, органорастворимыми ТАИ благодаря дополнительному введению в систему воды в качестве соразтворителя. Обнаружено, что в немодифицированный хитозан в системе ск-СО₂/вода удастся ввести больше гидрофобных ТАИ, чем в хитозан, модифицированный гидрофобными лактидами и полилактидами, что, возможно, связано с более

эффективной импрегнацией полимерной матрицы на границе двух интенсивно смешивающихся сред – ск-СО₂ и вода. Была исследована кинетика выделения ТАИ из импрегнированных пленок хитозана в солянокислом буфере и определены константы скорости процесса перехода ТАИ из пленок хитозана в жидкую фазу.

Таким образом, установлено, что использование биологически активных ТАИ и выбор соответствующих условий ск-импрегнации и биоразлагаемых полимеров, позволит осуществить в среде ск-СО₂ создание пролонгированных форм противоопухолевых препаратов с контролируемым высвобождением ТАИ из матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-02-06826 а).

УД-26

**ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА
ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ И ОТОРОЧЕК
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ И ВОДЫ ИЗ ОДНОРОДНОГО И
НЕОДНОРОДНОГО ПЛАСТОВ**

Радаев А.В., Закиев И.Д., Давлетшин А.А., Ветошкин М.А., Абдуллин А.В.,
Галимзянов Р.Р., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.

*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

radaev_neftianik@mail.ru

В соответствии с π -теоремой методом анализа размерностей выявлена система определяющих критериев подобия применительно к процессу вытеснения нефти из модели однородного и неоднородного пласта. Определены условия подобия процесса фильтрации многофазных многокомпонентных систем «нефть-вода-сверхкритический флюид» в модели и натуре. Полученные критерии подобия определяют гидродинамику процесса вытеснения нефти, порометрические характеристики пласта и поверхностные явления на границе раздела фаз. Проведены исследования процесса вытеснения модельных и реальных нефтей вязкостью до 40 мПа·с из однородного и неоднородного пласта сверхкритическим CO₂ при давлениях до 14 МПа, температурах до 60°C. Получено обобщающее уравнение зависимости коэффициента вытеснения нефти от безразмерных критериев подобия.

**СУБМИКРОННОЕ И НАНОРАЗМЕРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ
ИМПРЕГНАЦИИ И РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
ФЛЮИДНЫХ И ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ**

Гильмутдинов И.М., Шайдуллин Р.А., Гильмутдинов И.И., Кузнецова И.В,
Сабирзянов А.Н.

*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

gilmutdinov@kstu.ru

Создана экспериментальная установка для создания пористости в полимерах в среде сверхкритического диоксида углерода, позволяющая проводить экспериментальные исследования до 40 МПа и 350°C на базе системы Thar RESS-100 и аттестована методика для исследования кинетики сорбции и десорбции сверхкритического флюидного раствора в объеме полимера с образованием пор. Так же создана установка для измерения пористости полимеров с использованием воды при высоком давлении. Получены результаты в диапазоне температуры $T = 120^{\circ}\text{C}-180^{\circ}\text{C}$, давления $P=25$ МПа. Получены результаты экспериментальных исследований влияния режимных параметров процесса кинетику сорбции и десорбции сверхкритического флюидного раствора в объеме сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полипропилена и полистирола. Выявлено увеличение объема пор с увеличением температуры, давления процесса и уменьшением времени сброса давления.

Для изучения внутренней структуры обработанных в сверхкритическом флюиде полимеров использовался микротом Ротмик-2П и оптический микроскоп Livenhuk. Установлено формирование пространственно ориентированных пористых структур, что объясняется градиентом давления внутри образца полимера.

Для теоретического описания численно создана математическая модель кинетики сорбции и десорбции сверхкритического флюидного раствора на основе второго закона Фика в объеме полимера. Расчеты позволили найти коэффициент диффузии диоксида углерода в среде пористого сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полипропилена и полистирола.

Для реализации процесса получения композиционных частиц из газонасыщенных растворов (метод PGSS) создан экспериментальный стенд, позволяющий исследовать процесс в широком интервале температур и давлений. Получены результаты экспериментальных исследований влияния режимных параметров процесса PGSS на средний размер, дисперсность, морфологию, состав и структуру получаемых композиционных частиц респиридон/полиэтиленгликоль, респиридон/полимолочная кислота. Разработана методика для определения количественного состава и структуры композиционных наноструктурированных материалов.

Получены результаты позволяющие управлять свойствами композиционных материалов из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полипропилен, полиэтилен, полиэтиленгликоль, полимолочная кислота. Получение полимерных композитов фармацевтических субстанций позволяет достичь чистоты, улучшенной биодоступности, растворимости, скорости всасывания и элиминирования лекарственного препарата. Результаты могут быть использовано в материаловедении, фармацевтике, медицине.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ МК-4440.2014.8

**ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ ОКРАШЕННОЙ ФОРМЫ МОЛЕКУЛ
СПИРОАНТРООКСАЗИНА, ВВЕДЕННЫХ ВО ФТОРОПЛАСТ Ф-42 В
СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Копылов А.С., Глаголев Н.Н., Черкасова А.В., Соловьева А.Б.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

via_cetra@mail.ru

Ранее было показано, что при сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации ряда полимеров индолиновыми спирооксазинами (ИСО) при 90°C происходит долговременная (более года) стабилизация матрицей части молекул ИСО в окрашенной форме – так называемой форме В, характеризуемой в спектре поглощения максимумом в области 600 нм. При введении ряда ИСО в условиях сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) в некоторые полимеры, в частности, спироантрооксазина (САО) во фторопласт Ф-42, отмечена стабилизация другой окрашенной формы САО – В(535), спектр поглощения которой имел максимум при $\lambda = 535$ нм.

В данной работе исследованы закономерности стабилизации ИСО полимерной матрицей на примере СКФ-импрегнации фторопласта Ф-42 молекулами САО. Установлены режимы такого импрегнирования в среде ск-СО₂ (50°C, 11 Мпа), при которых открылась возможность прямого исследования динамики формирования и последующих релаксационных изменений окрашенных изомерных форм САО.

Анализ динамики последовательных релаксационных переходов окрашенных форм САО в матрице Ф-42 позволил определить константы скорости указанных переходов.

Исследование на воздухе динамики спектральных изменений оптической плотности $D(\lambda, t)$ импрегнированной матрицы Ф-42 при разных температурах (90, 85, 75, 70°C) позволило установить константы скорости указанных изменений изомерных форм САО в воздушной среде и энергии активации релаксационных превращений порядка 60-80 кДж/моль. Именно

с высокими значениями таких энергий активации можно связывать ранее обнаруженную высокую устойчивость на воздухе стабилизируемых окрашенных форм фотохромных спирооксазинов.

Было найдено, что величины констант скорости релаксационных переходов окрашенных форм САО в матрице Ф-42 в условиях ск-СО₂ на порядок больше соответствующих значений для указанных переходов на воздухе в этой же матрице. Такие различия характеризуют пластифицирующий матрицу Ф-42 эффект внедряемого в нее в условиях СК-СО₂ диоксида углерода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-03-12029-офим) и РНФ (грант 14-13-01422).

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ
ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В СКСО₂**

Минаев Н.В.¹, Рыбалтовский А.О.², Чурбанов С.Н.¹, Тимашев П.С.¹,
Баграташвили В.Н.¹.

¹*ФБГУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк*

²*Научный-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В.
Скобельцына, Москва*

minaevn@gmail.com

С помощью метода лазерной абляции в сверхкритическом диоксиде углерода (скСО₂) возможно получение различных металлических и диэлектрических наночастиц, с широким кругом применения, начиная от сенсорики и кончая медициной. Применение среды скСО₂ позволяет плавно изменять плотность среды в широком диапазоне для осуществления тех или иных режимов абляции, управляя параметрами наночастиц. Используя транспортные свойства среды сверхкритического диоксида углерода возможно насыщение полученными наночастицами различных материалов со свободным внутренним объемом, например полимерных пленок или же порошков, что позволяет использовать эту среду для одностадийного получения нанокомпозитных материалов.

В докладе представлены результаты синтеза пленочных композитных материалов на основе металлических и диэлектрических наночастиц, стабилизированных в объеме нескольких нанопористых и полимерных материалов. Для получения композитов применялся метод, основанный на пропитке готового пористого образца коллоидным раствором наночастиц в скСО₂ и гравитационного осаждения наночастиц из коллоидного раствора на насыщаемый материал, с последующим

прессованием его в пленки. Полученные экспериментальные данные наглядно демонстрируют, что возможен одностадийный синтез нанокомпозитных пленочных материалов в среде scCO_2 с использованием сверхкритического коллоидного раствора, полученного методом лазерной абляции.

**УВЕЛИЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ДОРОЖНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ПОСРЕДСТВОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ
ФЛЮИДНОЙ ИМПРЕГНАЦИИ БИТУМИНОЗНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ**

Хайрутдинов В.Ф.^{1,2}, Гумеров Ф.М.¹, Фарахов М.И.², Габитов Р.Ф.¹,
Зарипов З.И.¹, Хабриев И.Ш.¹, Ахметзянов Т.Р.¹

¹*ФГБОУ ВПО Казанский государственный технологический университет,
Казань*

²*ООО Инженерно-Внедренческий Центр «Инжесхим», Казань*

kvener@yandex.ru

Экономические условия, сложившиеся в России, характеризуются высокими темпами развития рыночных отношений и интеграционных процессов, что естественным образом предполагает рост конкуренции в ведущих отраслях промышленности, к которым относится и дорожное строительство [1,2].

Современное дорожное строительство нуждается в качественных и доступных материалах. Низкое качество материалов приводит, как правило, к преждевременному износу и разрушению дорожного покрытия. Вследствие чего сокращаются нормативные сроки службы дорог, и появляется необходимость проведения внеплановых работ по их усилению и ремонту.

В последнее время в качестве приоритетного выбрано направление использования высококачественных каменных материалов в основаниях дорог. На практике для формирования основания дорожного полотна зачастую применяются традиционный песок и щебень. Дефицит качественного щебня вынуждает к поиску альтернативных дорожно-строительных материалов. Ввоз высококачественного гранитного щебня марки «1000-1200» с Урала экономически не выгоден. И эта ситуация характерна для всей европейской части РФ [3].

В настоящее время уже имеются работы, в которых предлагаются различные варианты укрепления карбонатного щебня [4-6].

В результате пропитки карбонатного щебня вышеперечисленными методами на поверхности зерен образуется градиентный приповерхностный слой с более плотной структурой, препятствующий проникновению воды в поровое пространство срединного «ядра» и его надежное капсулирование. Этот факт неравномерной пропитки, в данном случае щебня, характерен для всех описанных выше подходов, использующих жидко-фазный раствор материала пропитки. Именно жидкому состоянию характерны такие свойства-недостатки с точки зрения возможности проникновения в высокопористые матрицы, как высокая вязкость и низкая диффузионность, наличие поверхностного натяжения и капиллярного эффекта.

Щебень, модифицированный подобным образом, в процессе постройки дороги и первых лет эксплуатации интенсивно дробится, в результате чего оголяется его внутренняя необработанная часть. Как следствие, увеличивается водопоглощение и ухудшаются физико-механические свойства щебня, минимизируя эффект от ранее проведенной модификации.

Поэтому, разработка новых технологий укрепления щебня из мало-прочных карбонатных пород, является задачей актуальной. Ее решение позволит улучшить качество щебня и получить высокоэффективный дорожно-строительный материал.

Таким образом, в рамках решения данной задачи предложен комплексный процесс деасфальтизации тяжелого нефтяного остатка и последующей пропитки (импрегнация с использованием растворителя в СКФ-состоянии) деасфальтизатором карбонатного щебня в целях улучшения его функциональных характеристик и, прежде всего, в направлении снижения водопоглощения. Проведен анализ характеристик фазового равновесия пропан-бутановой смеси, выбранной в качестве экстрагента в процессе жидкостной экстракции и СКФ-растворителя в импрегнационном процессе, а также исследование теплоемкости тяжелого нефтяного остатка

и деасфальтизата в целях установления оптимальных режимных условий осуществления комплексного процесса. Приведены результаты характеристики пропитанного щебня. Обсуждаемое водопоглощение экспериментальной реализации процесса и в условиях равномерной пропитки, недостижимой для традиционных методов, снизилось с 3.6% до 0,54%.

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 RFMEFI57414X0085.

- [1] Сханова С.Э., Медрес Е.Е. Российское предпринимательство. 2007. № 10 С. 203.
- [2] Мешковский А.В. Российское предпринимательство. 2006. № 12. С. 155.
- [3] Соловьева М.В. Материалы конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований - 2013» .
- [4] Патент РФ 2200717 (2001)
- [5] Патент РФ 2461522 (2011)
- [6] Соловьева М.В., Хозин В.Г., Фомин А.Ю. Известия КАСУ. 2013. №2. С.263.

АНОМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ В ОБЛАСТИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Богдан Т.В., Абрамович А.И., Алексеев Е.С., Ланшина Л.В.

ФГБОУ ВПО Московский государственный университет имени

М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва

chemist2014@yandex.ru

В связи с развитием технологий сверхкритической флюидной экстракции, хроматографии интенсивно исследуются структура и физико-химические свойства бинарных растворов. Ряд экспериментальных данных говорит о значительном изменении физико-химических свойств бинарных растворов в зависимости от состава. В частности, в области малых концентраций (до 0.1 мольной доли) как со стороны одного, так и другого компонента нами было обнаружено аномальное поведение физических свойств (коэффициентов молекулярного светорассеяния, скорости звука, адиабатической сжимаемости, избыточного молярного объема и избыточной адиабатической сжимаемости). Общеизвестно, что в водных растворах в области малых концентраций существуют аномалии физико-химических свойств, которые связывают с существованием трехмерной сетки водородных связей. Обнаруженные нами аномалии в ряде неводных растворов [1-6] позволяют предположить существование межмолекулярных взаимодействий, которые приводят к аналогичным эффектам и в этих растворах.

Анализ экспериментальных данных по физико-химическим свойствам жидких бинарных растворов органических веществ и данные компьютерного моделирования показывают, что в водных и неводных растворах органических соединений образуются молекулярные агломераты (ансамбли наиболее прочно связанных молекул). Данное явление рассматривается в обзоре [7]. Мы полагаем, что аномальное физико-химическое поведение растворов в области малых концентраций одного или

другого компонента объясняется именно образованием агломератов, отличных по строению от структуры жидкой фазы в объеме.

В докладе будут обсуждаться полученные нами экспериментальные данные и результаты компьютерного моделирования, на основании которых созданы модели надмолекулярной организации ряда водных и неводных бинарных растворов органических веществ. В частности, будет рассмотрено поведение растворов в зависимости от концентрации, природы компонентов и характера взаимодействий между ними.

Предложенный подход к рассмотрению надмолекулярной организации бинарных растворителей может быть использован для подбора эффективных элюентов в сверхкритической флюидной хроматографии.

- [1] Abramovich A.I., Alekseev E.S., Bogdan T.V., Lanshina L.V. // Journal of Structural Chemistry, 2014, **55**, № 4, 651.
- [2] Абрамович А.И., Ланшина Л.В. // Журнал физической химии, 2014, **88**, № 5, 815.
- [3] Bogdan T.V., Alekseev E.S. // Journal of Structural Chemistry, 2012, **53**, № 1, 93.
- [4] Abramovich A.I., Lanshina L.V. // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2010, 84, № 7, 1147-1153.
- [5] Lanshina L.V., Abramovich A.I. // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2007, 81, № 2, 187.
- [6] Lanshina L.V., Abramovich A.I. // Russian Journal of Physical Chemistry, 2005, 79, № 4, 608.
- [7] Zorkii P.M., Lanshina L.V., Bogdan T.V. // Journal of Structural Chemistry, 2008, 49, № 3, 524.

НЕОДНОЗНАЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Покровский О.И., Устинович К.Б., Паренаго О.О.

*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва*

oleg.pokrovskiy@igic.ras.ru

В сфере сверхкритических флюидных технологий (СКФТ) существует проблема определения области существования сверхкритического флюидного (СКФ) состояния на фазовой диаграмме. В отношении критических явлений в системе жидкость-газ с определённой точностью можно дать только координаты критической точки, в которой происходит фазовый переход второго рода. Обозначить же координаты переходов жидкость - СКФ или газ - СКФ, весьма непросто. В то же время значительное число технологий, которые принято относить к СКФТ, осуществляются не вблизи критической точки, а в таких интервалах параметров состояния, которые нельзя однозначно отнести к области СКФ. Это порождает ряд вопросов, как терминологического, так и сущностного характера. Если некая СКФТ осуществляется при температуре либо давлении ниже критического для используемого вещества, то а) можно ли такую технологию с полным правом именовать сверхкритической, б) если нельзя - то как тогда её стоит именовать и в) есть ли в таком случае у вещества те особые свойства, которые принято ассоциировать с СКФ и ради которых разрабатывается соответствующая СКФТ? В настоящей работе предпринята попытка систематизировать известные подходы к обсуждению этой проблемы. Целью работы при этом не являлась выработка окончательных ответов на обозначенные вопросы; представляется, что на текущий момент это вряд ли возможно. Скорее преследовалась цель прояснить достоинства и ограничения каждого из подходов с тем, чтобы использование какого-то из них как опорной позиции для определения

возможностей СКФТ не воспрепятствовала практическому развитию этой области знаний.

По нашему мнению существующие подходы к обозначению области существования СКФ можно разделить на три группы: 1) формальный подход, 2) подходы, основанные на исследовании структуры СКФ на микроуровне (структурные) и 3) подходы, основанные на исследовании тех технологически привлекательных свойств СКФ, на основе которых разрабатываются различные СКФТ (практические).

Формальный подход заключается в том, что СКФ можно считать только то вещество, которое строго удовлетворяет двум условиям: $P > P_{\text{крит}}$ и $T > \max \{T_{\text{крит}}, T_{\text{пл}}\}$. Его главное достоинство заключается в его простоте и однозначности. Его главных недостатков два - 1) тот факт, что критические изотерма и изобара не отвечают никакому скачкообразному структурному изменению на фазовой диаграмме, и 2) тот факт, что при их пересечении не происходит появления либо исчезновения ключевых для СКФТ свойств вещества. При пользовании формального критерия от пула СКФТ необходимо отсечь многие технологии, которые традиционно принято относить к нему. Прежде всего, это касается СКФТ, в которых вещество формально находится при температуре ниже критической. Такие СКФТ нередко предлагают именовать «субкритическими». Однако введение данного термина не разрешает, а усугубляет терминологическую проблему, поскольку обозначить границу перехода между «субкритическим флюидом» и жидкостью вовсе невозможно.

Структурные подходы весьма многочисленны. В докладе будут детально рассмотрены две из них: 1) семейство линий Видома, 2) линия Френкеля. Их достоинством является анализ реальных изменений в строении вещества в СКФ-состоянии и выработке соответствующего математического аппарата. Накапливаемые при этом знания представляют большую ценность для практики СКФТ, так как позволяют оценивать априори значения многих важных физических величин, экспериментальное измерение которых затруднительно. Однако все известные нам варианты

данного подхода говорят о существовании лишь одной линии на фазовом пространстве, которая соответствует скачкообразному переходу от жидкоподобного флюида к газоподобному и является продолжением линии жидкость-пар в СКФ-область. В то время как для выделения СКФ-области на фазовой диаграмме необходимы две линии: условные переходы жидкость - СКФ и СКФ - газ.

Практические подходы, возможно, наиболее трудны в осуществлении. В качестве критерия принадлежности к СКФ в них предлагается использовать количественные характеристики тех свойств, на которых основаны различные СКФТ. Однако для разных СКФТ ключевыми являются различные свойства СКФ, и для одного и того же вещества они начинают проявляться при разных параметрах состояния. В результате взгляд на все СКФТ с единых позиций СКФ оказывается невозможным. Эта особенность будет рассмотрена в докладе на примере следующих СКФТ: 1) экстракция сжиженными газами, 2) хроматография сжиженными газами, 3) экстракция и хроматография «субкритической» водой, 4) пластификация полимеров под действием сжатых газов, 5) сушка аэрогелей, 6) окологкритическая мицеллизация, 7) реакции Дильса-Альдера, гидрирования и окисления в среде СКФ.

**ОСНОВНАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА МАГИСТРАТУРЫ
ПО НАПРАВЛЕНИЮ ПОДГОТОВКИ 04.04.01 «ХИМИЯ» С
НАПРАВЛЕННОСТЬЮ «СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ
ПРЕПАРАТОВ»**

Базарнова Н.Г.¹, Лагуткина Е.В.¹, Микушина И.В.¹ Покровский О.И.²,

Геньш К.В.¹, Паренаго О.О.², Баташов Е.С.³, Яценко Е.С.¹

¹ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет», Барнаул

²ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН», Москва

³ЗАО «Алтайвитамины», Бийск

bazarnova@chem.asu.ru

Проведено проектирование и разработка вариативной части образовательной программы (ОПОП) по направлению подготовки «Химия» с направленностью (профилем) «Сверхкритические флюидные технологии для производства фармацевтических препаратов» на основе компетентностно-деятельностного подхода. Проектирование ОПОП проведено с учетом «европейского» модульного варианта: объемы структурных элементов ОПОП (дисциплин, практик) кратны 3, 6 и т. п. Это позволяет реализовывать сетевую форму обучения, и способствует реализации мобильности студентов в процессе обучения.

Цели, задачи, образовательные результаты, которые могут быть достигнуты в ходе подготовки в рамках этой программы, обусловлены содержанием области и задач профессиональной деятельности, а также структурой общекультурных, общепрофессиональных, профессиональных и профессиональных специализированных компетенций, сформулированных в картах компетенций.

В ОПОП «Сверхкритические флюидные технологии для производства фармацевтических препаратов» предложены три

вертикальных модуля: М1, М2 и М3. Обучающийся, осваивая ОПОП по одному из модулей:

- защищает творческий проект в качестве промежуточной аттестации по модуль-образующей дисциплине («Сверхкритическая флюидная микронизация в фармации: процессы и аппараты», «Сверхкритическая флюидная экстракция в фармации: процессы и аппараты», «Сверхкритическая флюидная хроматография в фармации: процессы и аппараты»);

- содержание практик (учебной практики, научно-исследовательской работы, предквалификационной практики) объединено единой «красной нитью» – объектом или предметом изучения и исследования, в которых формируются компетенции;

- логическим завершением практик, окончательным формированием компетенций является защита магистерской диссертации.

Модуль-образующие дисциплины (и не только) каждого модуля предусматривают в качестве обязательной исследовательскую работу обучающихся. Целью такой работы является выделение и анализ конкретной задачи, обоснование целей и задач, проведения исследования, обсуждения полученных результатов.

Формирование исследовательских компетенций обучающихся основано на их углубленной практической работе, что обеспечивается за счет проведения научно-исследовательской работы (в семестре), учебной и предквалификационной практик.

Модули магистерской программы, являясь самостоятельными интегративными единицами, взаимосвязаны и составляют основу для развития профессиональной компетентности в избранной области.

Рабочий учебный план ОПОП составлен таким образом, что позволяет разработать индивидуальный план обучения в зависимости от цели: достижение определенных компетенций на углубленном или продвинутом уровне.

Особенностью разработанной ОПОП является предоставляемая возможность обучающемуся освоить часть вариативных дисциплин по выбору (сверх 12 ЗЕТ) в качестве факультативных. Рабочие программы дисциплин и практик (учебной практики, научно-исследовательской работы, предквалификационной практики) в разработанной ОПОП составлены в соответствии с рекомендациями Министерства образования и науки Российской Федерации и Ассоциации классических университетов России.

Высокий уровень образовательных результатов будет обеспечен за счет формирования исследовательских компетенций, соответствующих содержанию трудовых действий, предусмотренных профессиональным стандартом.

Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом № 05.P14.12.0013 на выполнение работ (оказание услуг) для государственных нужд от 07.11.2014 г. в рамках реализации мероприятия 5.22 «Разработка новых образовательных программ и образовательных модулей для профильных высших и средних специальных заведений» Федеральной целевой программы «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу».

УДМ-1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЙНЫХ И КОРИЧНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Овчинников Д.В.¹, Ульяновский Н.В.¹, Косяков Д.С.¹, Боголицын К.Г.¹,

Фалёв Д.И.¹, Покровский О.И.²

¹*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.*

Ломоносова, Архангельск

²*ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова*

РАН, Москва

ovchinniko-deni@yandex.ru

Производные бензойной и коричной кислот – вторичные метаболиты растений, широко распространенные в природе и обладающие высокой биологической активностью. В настоящее время для их анализа широко применяется обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография, однако, существенной проблемой этого метода является необходимость разделения близких по структуре и полярности соединений, требующая использования высокоэффективных сорбентов и значительного времени анализа. Альтернативой является сверхкритическая флюидная хроматография, обладающая рядом важных преимуществ.

Цель данной работы – разработка методики качественного и количественного определения важнейших представителей бензойных и коричных кислот методом сверхкритической флюидной хроматографии.

В качестве объектов исследования выбраны коммерчески доступные препараты ароматических кислот, широко распространенных в растительных тканях: бензойная (I), 4-гидроксибензойная (II), ванилиновая (III), сиреневая (IV), вератровая (V), коричная (VI), кумаровая (VII), феруловая (VIII) и синаповая (IX).

Для разделения использовались следующие сорбенты: немодифицированный силикагель (БЕН), силикагель с привитыми 2-этилпиридиновыми (БЕН 2-EP) и пентафторфенильными (CSH Fluoro-

Phenyl) группировками, а также цвиттер-ионный сорбент Nucleodur HILIC, содержащий внутренний катион триалкиламмония и наружную отрицательно заряженную сульфогруппу.

На первом этапе работы осуществлялся подбор условий хроматографического разделения на выбранных неподвижных фазах. Установлено, что обратное давление и температура в данном случае не оказывают существенного влияния на разделение, поэтому для каждой неподвижной фазы эти параметры одинаковы и составляют 55°C и 130 бар. Для каждого сорбента была подобрана программа градиентного элюирования, позволяющая добиться оптимального разделения. Наилучшие результаты демонстрирует 2-этилпиридиновая неподвижная фаза ВЕН 2-ЕР, дающая максимальное разрешение между соседними пиками и проявляющая высокую эффективность. Продолжительность анализа составляет 2,5 минуты (рисунок 1).

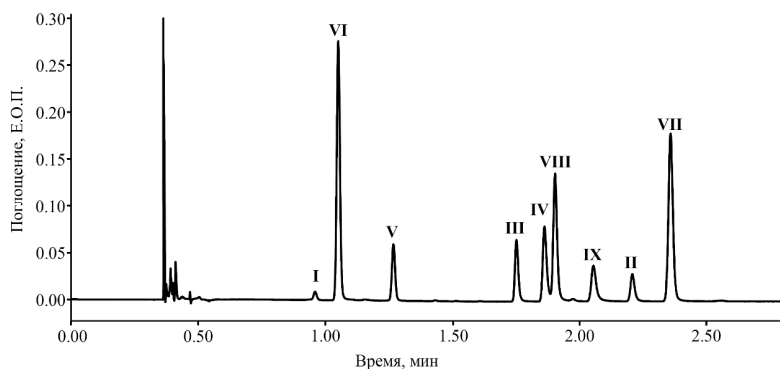


Рисунок 1. Хроматограмма стандартной смеси кислот, полученная с использованием колонки ВЕН 2-ЕР: температура 55°C, обратное давление 130 бар; 0 мин – 5% CH₃ОН; 1,0-3,0 мин – 15% CH₃ОН; 3,5 мин – 5% CH₃ОН

Изучение градуировочных растворов с концентрациями 0,2-20,0 мг/л показало соблюдение линейности градуировочных зависимостей площади пика от концентрации, описываемых уравнением вида « $y=ax$ » с коэффициентом корреляции (r^2) более 0,995 для всех компонентов. На основании 3 σ критерия (соотношение сигнал/шум равное 3) и 10 σ критерия рассчитаны пределы обнаружения и пределы количественного определения

соответственно. Полученные значения пределов обнаружения для исследуемых соединений лежат в диапазоне 13,0-51,3 мкг/л.

Применимость разработанного подхода продемонстрирована на примере анализа различных образцов вин. Для извлечения ароматических кислот использовали экстракцию этилацетатом. Полученные хроматограммы показывают отсутствие существенных мешающих влияний со стороны матрицы при минимальной пробоподготовке, а также достаточную чувствительность метода.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ОКРЕСНОСТЯХ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Востриков С. В., Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Спиридонов С.А.

Самарский государственный технический университет, Самара

vosser@mail.ru

Для проектирования технологий, основанных на критическом состоянии вещества, а также реализуемых в плотных средах, необходима информация о фазовом (жидкость-пар) равновесии в окрестностях критической точки. При технологической направленности исследований целесообразно выполнять эксперимент в изохорных условиях, как в химическом аппарате. В этом случае для бинарных смесей температура фазового перехода является функцией от плотности и состава ($T_{ф.п.}=f(\rho, x)$). Таким образом, полное описание критической области бинарной смеси может быть достигнуто с помощью построения поверхности фазового (жидкость-пар) перехода.

Нами была проанализирована имеющаяся в литературе информация для бинарных смесей алканов, и построены поверхности фазового перехода для этих смесей. Обработка литературных данных по осям «плотности» и «состава» выполнена на основе сведений, приведённых в [1,2]. В результате был определён минимум экспериментальной информации необходимый для корректного описания функции $T_{ф.п.}=f(\rho, x)$.

Экспериментальная процедура отрабатывалась нами на бинарных смесях алканов с ароматическими углеводородами. Эксперимент выполнялся ампульным методом в воздушном термостате. Фазовый переход фиксировался визуально по появлению границы раздела фаз. Подход к заполнению ампул подробно изложен в работе [3].

На основе экспериментальных данных были построены поверхности фазового перехода для всех изученных бинарных смесей и сведений, содержащихся в литературе. В результате установлено, что для корректного

представления критической области описывающей максимальные и критические температуры системы необходимо располагать сведениями для широкого диапазона составов, охватывающих все экстремальные состояния системы.

Таким образом, постановка эксперимента по изучению критических свойств бинарных смесей, которые сопровождаются одновременным построением поверхности фазового перехода, позволяет не только получить более полную информацию об области сосуществования жидкой и паровой фаз, но и существенно сократить время необходимое для эксперимента.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта 1708).

Список литературы

- [1] Tatyana N. Nesterova, Sergey V. Vostrikov, Igor A. Nesterov, Alyanus G. Nazmutdinov, Sergey E. Sosin. Fluid Phase Equilibria 368 (2014) 14–38.
- [2] Tatyana N. Nesterova, Sergey V. Vostrikov, Igor A. Nesterov, Alyanus G. Nazmutdinov. Fluid Phase Equilibria 368 (2014) 39–50.
- [3] Sergey V. Vostrikov, Tatyana N. Nesterova, Igor A. Nesterov, Sergey E. Sosin, Alyanus G. Nazmutdinov. Fluid Phase Equilibria 377 (2014) 56–75.

УДМ-3

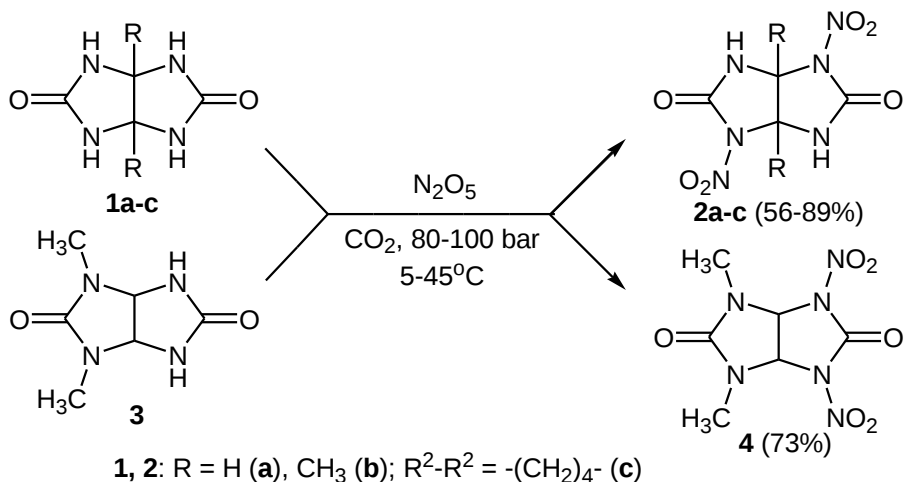
НИТРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ 1,3-ДИАЦИЛАМИНОВ И ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛЬУРИЛОВ В СРЕДЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Жарков М.Н., Кучуров И.В., Злотин С.Г.

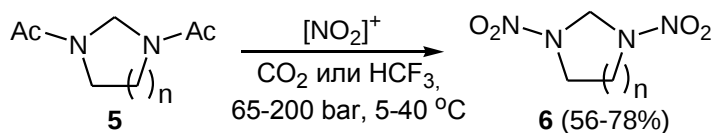
ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва

m.n.zharkov@gmail.com

Разработан эффективный и взрывобезопасный метод синтеза динитропроизводных бициклических бисмочевин **2** и **4** нитрованием гликольурила (**1a**) и его аналогов **1b**, **1c** и **3** оксидом азота (V) в среде суб- и сверхкритического диоксида углерода. Выходы динитрогликольурилов **2a-c** и **4** в предложенных условиях составляют 56-89% [1].



Исследованы реакции нитрования циклических 1,3-диацетамидов **5** различными нитрующими агентами в суб- и сверхкритическом диоксиде углерода или трифторметане. Найдены условия (температура, давление, добавки кислот Льюиса и Бренстеда), в которых динитропроизводные **6** образуются с выходами 56-78%.



5, 6: n =1 (**a**); n=2 (**b**)

$[\text{NO}_2]^+ = \text{N}_2\text{O}_5, \text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3; \text{N}_2\text{O}_5/\text{SO}_3$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-12223 офи_м) и Российской академии наук (программа фундаментальных исследований Президиума РАН П-8).

[1] M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, I.V. Fomenkov, S.G. Zlotin, V.A. Tartakovsky, *Mendeleev Commun.*, **2015**, 25 (1), 15-16.

УДМ-4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОВЕДЕНИЯ
ПРОЦЕССА SAS НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛУЧАЕМЫХ ЧАСТИЦ
ПРИ СОЗДАНИИ ПРЕПАРАТОВ ПОВЫШЕННОЙ
БИОДОСТУПНОСТИ И КОНТРОЛИРУЕМОГО РЕЛИЗА**

Воробей А.М.^{1,2}, Покровский О.И.², Устинович К.Б.², Паренаго О.О.^{1,2},
Лунин В.В.^{1,2}

¹*Химический факультет Московского государственного университета им.
М.В.Ломоносова, Москва*

²*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, Москва*

anton-vorobey@mail.ru

Разработка и создание новых лекарственных форм пролонгированного действия и повышенной биодоступности является одним из наиболее перспективных направлений развития современной фармакологии. Это связано с тем, что их использование позволяет минимизировать частоту приёма лекарства и одновременно оптимизировать концентрацию в плазме крови активного фармацевтического компонента.

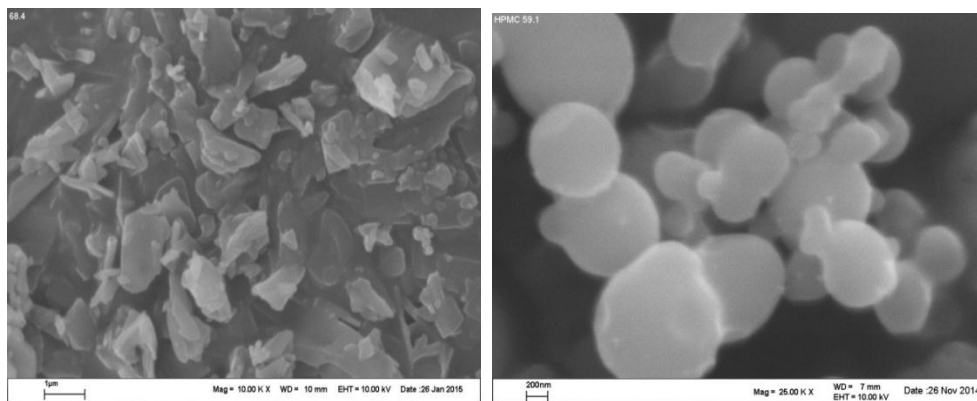
Одним из самых распространённых способов повышения биодоступности фармацевтических субстанций является микронизация. Традиционные методы микронизации, такие как контролируемая кристаллизация, механическое дробление и др. имеют ряд недостатков, связанных с тепловым и механическим воздействием. Кроме того, в конечном продукте могут оставаться значительные количества нежелательных токсичных растворителей.

В качестве альтернативных методов микронизации фармацевтических субстанций могут выступать сверхкритические флюидные подходы. Благодаря ряду преимуществ, таких как быстрота перехода из жидкой фазы в твёрдую, отсутствие необходимости работать при высоких температурах и хорошая контролируемость процесса, они

дают возможность избежать перечисленных трудностей. Для микронизации нерастворимых в СК- CO_2 веществ чаще всего используют метод сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS - Supercritical AntiSolvent).

Метод SAS, помимо сверхкритической микронизации лекарственных препаратов, позволяет проводить совместное осаждение активного фармацевтического ингредиента (АФИ) и гидрофильного полимера с целью инкапсуляции АФИ в полимерную матрицу. Таким образом, помимо повышения биодоступности, открываются возможности создания препаратов пролонгированного действия, либо других случаев контролируемого релиза. Важно отметить, что при создании препаратов, как повышенной биодоступности, так и контролируемого релиза, встаёт задача получения частиц (АФИ либо АФИ в полимерных частицах-носителях) определённого размера и морфологии, так как это существенным образом влияет на кинетику релиза АФИ. При решении данной задачи метод антисольвентного осаждения также имеет преимущество перед традиционными методами: он позволяет получать частицы с достаточно узким распределением по размеру, а варьированием параметров SAS можно управлять и формой, и размером частиц.

В данной работе рассмотрено влияние таких параметров антисольвентного осаждения, как концентрация вещества в растворе, давление, температура, соотношение скоростей потока раствора и СК- CO_2 на морфологию получаемых частиц. Кроме того, особое внимание уделено влиянию растворителя на получаемые результаты. В качестве объектов исследования был выбран ряд модельных АФИ и полимеров, таких как арбидол и гидроксипропилметилцеллюлоза, частицы которых после микронизации методом SAS приведены на рис. 1.



a

б

Рис.1. Фотографии сканирующей электронной микроскопии арбидола (*a*) и гидроксипропилметилцеллюлозы (*б*).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-03-12270 (в части микронизации низкомолекулярных соединений), и РНФ, грант № 14-33-00017 (в части микронизации высокомолекулярных соединений).

УДМ-5

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА В СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Шураев М.В., Нестерова Т.Н.

Самарский Государственный Технический Университет, Самара

ShuraevMV@gmail.com

В настоящее время все большее значение приобретает создание экологически безопасных и безотходных технологий, способствующих полной переработке сырья в нефтеперерабатывающей промышленности. В промышленности реализованы технологии олигомеризации ведущих мировых компаний, направленные на переработку сжиженных углеводородных газов (СУГ) коксования и FCC, а также легкого бензина каталитического крекинга (ЛБКК). Лицензируемые технологии олигомеризации используют в основном цеолитные катализаторы, температура процесса на которых достигает и даже превышает 300°C. В реализованных технологиях существует проблема необходимости частой регенерации катализатора при высоких температурах, что негативно сказывается на его активности и сроке службы.

В последние годы получил развитие новый технологический подход, основанный на использовании веществ в сверхкритическом флюидном (СКФ) состоянии. Открываются перспективы использования суб- и сверхкритических флюидных сред в органическом синтезе, фармацевтической индустрии для создания новых форм лекарственных препаратов, для освоения трудно извлекаемых нефтей, а также в других областях химической промышленности.

Сверхкритические технологии на сегодняшний день, несомненно, являются одними из перспективнейших направлений развития современной каталитической науки. Сочетая в себе свойства газов и жидкостей при высоких давлениях, сверхкритические флюиды значительно

интенсифицируют процессы массо- и теплопереноса, что соответственно приводит к увеличению скорости химических превращений.

Нами изучается олигомеризация изобутилена в субкритических условиях на сульфокатионитах различных марок. На данный момент установлено, что даже при невысоких температурах порядка 80-90°C олигомеризация сопровождается деструкцией и изомеризацией образующихся олигомеров. Изомеризация димеров изобутилена протекает с образованием основных 14 изомеров C_8 , преобладающим (до 40% масс.) среди них является 2,3,4-триметилпентен. При приближении к субкритическим условиям скорости деструкции и изомеризации олигомера увеличиваются. Данные процессы становятся преобладающими над последовательной олигомеризацией изобутилена.

Эксперимент выполнен в присутствии растворителя и без растворителя в субкритических условиях. Полученные экспериментальные данные планируется доложить на конференции.

Acknowledgments. This work was financially supported by The Ministry of Education and Science of Russian Federation within the framework of the basic part of governmental tasks of Samara State Technical University (project code 1708).

УДМ-6

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
БЕЗКАТАЛИТИЧЕСКОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ В СКФ-УСЛОВИЯХ НА ПРОТОЧНОЙ
УСТАНОВКЕ**

Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М.

ФГБОУ ВПО Казанский Национальный Исследовательский

Технологический Университет, Казань

serg989@yandex.ru

Проведено экспериментальное исследование получения биодизельного топлива путем реакции трансэтерификации рапсового масла в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях при ультразвуковом воздействии на реагирующую среду при молярных соотношениях «этиловый спирт – рапсовое масло» 6:1-18:1 в диапазоне температур 593-653 К, давлении 30 МПа на установке проточного типа. Для снижения параметров состояния и ускорения реакции экспериментально реализована каталитическая реакция трансэтерификации с применением гетерогенных катализаторов, осуществленной при тех же режимных параметрах, что и в безкаталитическом методе. В качестве гетерогенных катализаторов использовались оксиды металлов (Al_2O_3 , $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) в гранулированной форме. Для приготовления катализаторов применяли метод пропитки носителя (Al_2O_3) погружением в концентрированный водный раствор азотнокислой соли соответствующего металла с последующим выпариванием и прокаливанием [1]. Определены оптимальные условия проведения реакции и молярные соотношения исходных реагентов, также подобран наиболее эффективный катализатор [2] (рис. 1).

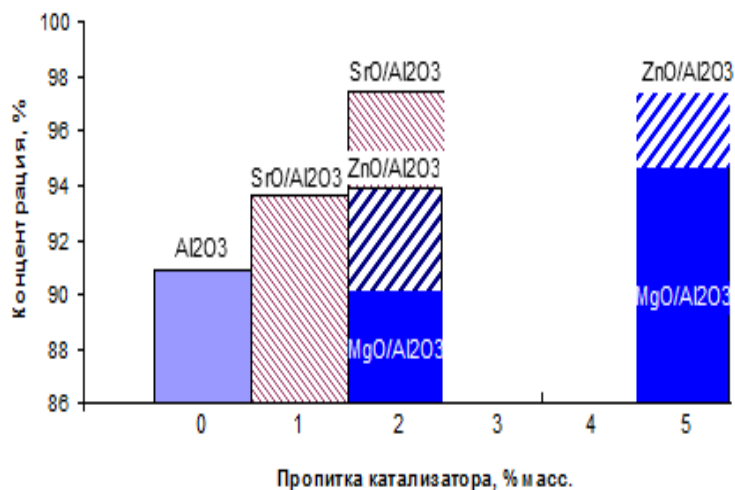


Рис.1. Концентрация ЭЭЖК в продукте реакции при использовании различных катализаторов. $T=623\text{ K}$, $P=30\text{ МПа}$. Молярное соотношение 12:1

- [1] Мазанов С.В., Габитова А.Р., Габитов Р.Р., Усманов Р.А. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 20. С. 155-156.
- [2] Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Каралин Э.А., Васильев В.А., Мусин Р.З. Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. №5(10). С. 14-24.

**УНИВЕРСАЛЬНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ЖИДКОСТЯХ И
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ.**

Воробьев Е.А., Киселев М.Г

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

Xarr@inbox.ru

В последнее время сверхкритические флюиды (СКФ) привлекают к себе повышенное внимание ученых по всему миру благодаря своим особым физическим свойствам. Понимание этих свойств, а также понимание природы межмолекулярных сил взаимодействия в СКФ является очень важным шагом в развитии данной научной отрасли. Однако, экспериментальные и теоретические исследования СКФ на данный момент достаточно скудны. Например, для такого широко освещенного класса соединений, как спирты, являющиеся популярными соразтворителями, многие вопросы по поводу межмолекулярных сил взаимодействия, микроскопической структуры, физико-химических свойств, а также характеристик водородных связей, до сих пор являются актуальными. В связи с этим, данная область исследований вызывает повышенный интерес с теоретической и экспериментальной точек зрения. [[1]]

Данная работа является продолжение исследования сверхкритического метанола с использованием модели, основанной на молекулярно-динамическом моделировании [2]. В ней методами молекулярной динамики и колебательной спектроскопии было показано, что корреляции между средним числом водородных связей и мольной долей молекул, не образующих водородных связей, носят универсальный характер для метанола, этанола и 1-пропанола, и что поведение водородных связей для данных спиртов в широком диапазоне параметров состояния весьма схоже. Этот вывод был сделан с помощью общего распределения мольной доли водородно-связанных кластеров различной топологии.

В данной работе был использован тот же подход для экспериментального описания универсальных корреляций поведения водородных связей для этанола и 1-пропанола в широком диапазоне параметров состояния. Нами были представлены удовлетворительные результаты описания экспериментальных колебательных спектров. Результаты находятся в хорошем согласии с нашими предыдущими расчетами и литературными данными. Практическое разложение экспериментальных спектров на вклады еще раз подтверждает возможность использования предлагаемой модели. Данные, полученные в ходе этого исследования, имеют большую важность вследствие своей универсальности. Их можно использовать для исследования различных водородно-связанных систем, применяя представленные подходы.

- [1] Yang Zhang, Jichu Yang, Yang-Xin Yu, Yi-Gui Li, J. of Supercritical Fluids 36 (2005) 145–153
- [2] Abdenacer Idrissi, Roman D. Oparin, Sergey P. Krishtal, Sergey V. Krupin, Evgeny A. Vorobiev, Andrey I. Frolov, Leo Dubois and Mikhail G. Kiselev, Faraday Discuss., 2013, 167, 551-566.

УДМ-8

СКФ-СИНТЕЗ И IN SITU ДИАГНОСТИКА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПОРАХ ПРОЗРАЧНЫХ ОБЪЁМНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аракчеев В.Г.¹, Баграташвили В.Н.², Бекин А.Н.¹, Минаев Н.В.²,

Морозов В.Б.¹, Рыбалтовский А.О.³

¹*Физический факультет и Международный учебно-научный лазерный
центр МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва*

²*ФБГУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк*

³*Научный-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В.
Скобельцына, Москва*

bekin.aleksey@physics.msu.ru

В докладе будут представлены результаты по синтезу и диагностике серебряных наночастиц в порах нескольких нанопористых материалов: аэрогеля, нанопористого стекла, олигоуретанметакрилата. Для получения композитов применялся метод, основанный на пропитке пористого образца раствором серебросодержащего прекурсора в СК двуокиси углерода с последующим восстановлением атомов серебра и их кластеризацией внутри пор. Восстановление атомов серебра из раствора проводилось непосредственно в СКФ-реакторе и стимулировалось лазерным облучением на длинах волн 405 и 532 нм (рис.1а) либо нагревом

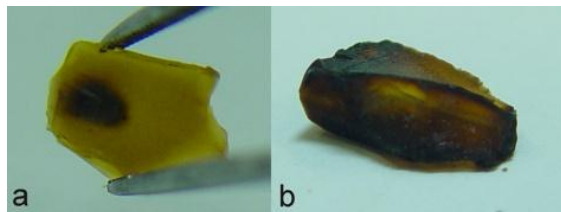


Рис.1. Фотографии аэрогеля после облучения (а) и нагрева (b).

(рис.1b). В процессе синтеза композитов проводилась регистрация их спектров экстинкции, что позволило наблюдать динамику формирования наночастиц, а также охарактеризовать их размеры и форму на основании расчёта плазмонного поглощения. Полученные экспериментальные данные наглядно демонстрируют, что применение различных методов воздействия

на импрегнированные образцы позволяет синтезировать наночастиц с разными характеристиками (рис.2).

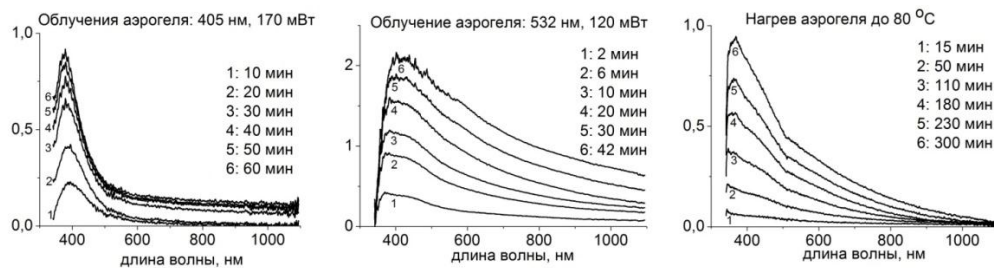


Рис. 2. Динамика поведения спектров экстинкции композитов, синтезируемых на основе аэрогеля.

**СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ NI-, CU-, SI- СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ОСАЖДЕНИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА (SUPERCritical ANTI SOLVENT - SAS)**

Нестеров Н.С.^{1,2}, Смирнов А.А.¹, Винокуров З.С.¹, Мартьянов О.Н.^{1,2}

¹ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет (НОЦ ЭК), Новосибирск

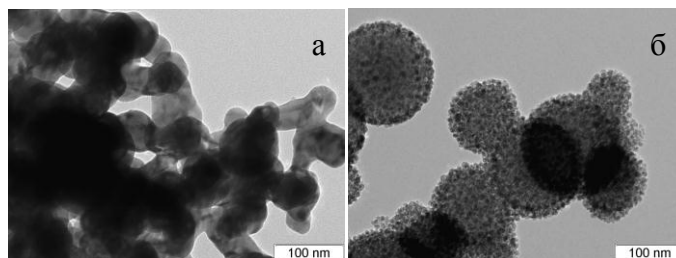
Гетерогенные катализаторы являются важным типом функциональных материалов, которые востребованы в различных областях промышленности, начиная от крупнотоннажных процессов нефтепереработки и, заканчивая технологиями тонкого органического синтеза. Одним из традиционных методов приготовления гетерогенных катализаторов является осаждение, в котором в качестве предшественников часто используются нитраты различных металлов. Данный метод позволяет достаточно надежно регулировать фазовый состав, дисперсность и морфологию получаемых катализаторов. Основными недостатками данного подхода являются образование большого количества сточных вод, а также оксидов азота, которые образуются на этапе прокалки предшественников.

Одним из альтернативных методов, позволяющих преодолеть вышеперечисленные трудности, является осаждение в среде сверхкритического диоксида углерода с использованием системы SAS (Supercritical AntiSolvent). Как известно, доступность, низкая стоимость, инертность, нетоксичность, пожаробезопасность, простота повторного использования, а также низкие критические параметры ($T_{\text{крит}}=303,9 \text{ К}$, $P_{\text{крит}}=7,38 \text{ МПа}$) делают сверхкритический диоксид углерода (СК CO_2) привлекательной средой для проведения различных физико-химических процессов.

При использовании метода SAS быстрая диффузия СК CO_2 приводит к резкому пересыщению исходного раствора соли металла и осаждению

рентгеноаморфного высокодисперсного порошка. Ранее с помощью метода SAS были предложены способы получения аморфного ванадилфосфатного катализатора селективного окисления бутана в малеиновый ангидрид [1], Cu- и Mn-оксидных катализаторов окисления CO [2], оксидных катализаторов (Fe_3O_4 , NiO, CuO, Co_3O_4) полного окисления пропана [3].

В настоящей работе представлены результаты работы по синтезу Ni-, Cu-содержащих каталитических систем с помощью метода SAS, которые могут быть использованы в процессах гидрирования, паровой гидродеоксигенации, синтеза углеродных нановолокон и др. При синтезе данных систем был применен новый подход, заключающийся во введении SiO_2 в раствор соли металла, который распыляли в поток СК CO_2 . На различных этапах синтеза (термическая обработка, восстановление водородом) образцы были исследованы с использованием методов растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), рентгенофазового анализа (РФА) и ферромагнитного резонанса (ФМР) включая режимы *in-situ*.



Снимки ПЭМ восстановленных Ni-, Cu-содержащие каталитических систем с различным содержанием SiO_2 : а 0%; б 40%.

Обнаружено, что введение SiO_2 изменяет дисперсность и кристалличность как оксидной, так и металлической фазы; при содержании SiO_2 более 40 масс.% происходит образование твердых растворов Cu в Ni. Таким образом, результаты работы указывают на возможность использования SiO_2 при синтезе катализаторов методом SAS в качестве связующей матрицы, которая препятствует процессам спекания активного компонента на стадиях прокалики и восстановления. Предложенный подход позволяет варьировать размеры и фазовый состав каталитических систем

получаемых с помощью метода SAS. Работа выполнена при финансовой поддержке фонда «Сколково» (соглашение о предоставлении гранта № 3 от 25.12.2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Hutchings, G.J., Lopez-Sanchez, J.A., Bartley, J.K., et al. // J. Catal. – 2002. – V. 208. – P. 197-210.
- [2] Kondrat, S.A., Davies, T.E., Zu, Z., et al. // J. Catal. – 2011. V. 281. – P. 279-289.
- [3] Marin, R.P., Kondrat, S.A., Pinnell, R.K., et al. // Appl. Catal., B. – 2013. V. 140-141. – P. 671-679.

УДМ-10

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПАЛЬМИТАТА АММОНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Захаров А.А.^{1,2}, Билалов Т.Р.^{1,2}, Гатина Р.Ф.², Гумеров Ф.М.¹

¹ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань

²Федеральное казенное предприятие «Государственный научно-
исследовательский институт химических продуктов», Казань

gum@kstu.ru

Для изучения возможности и целесообразности использования сверхкритического состояния в задаче модификации свойств материалов, и в частности придания им гидрофобности, возникает необходимость в данных по растворимости гидрофобизирующих агентов в сверхкритических флюидах. В настоящей работе была исследована растворимость пальмитата аммония как одного из перспективных гидрофобизирующих агентов. Исследования проводились на экспериментальной установке, представленной на рис. 1, созданной на базе сверхкритической флюидной экстракционной системы R-401 производства фирмы ReactionEngineeringInk (р. Корея). Установка позволяет исследовать растворимость веществ в сверхкритическом диоксиде углерода в диапазоне температур от 300,15 до 373,15 К и диапазоне давлений от 8,0 до 40,0 МПа.

Растворимость пальмитата аммония исследовалась в диапазоне температур и давлений от 308,15 до 333,15 К и 10 до 32 МПа соответственно, в динамическом режиме на созданной экспериментальной установке.

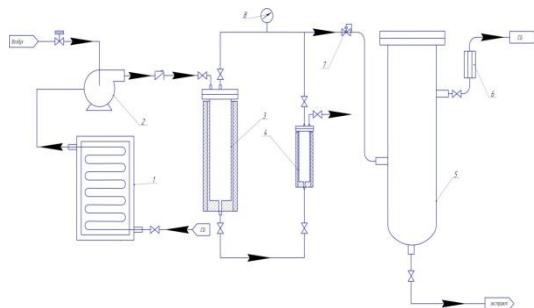


Рис. 1. Схема экспериментальной установки 1 – холодильник, 2 – насос для подачи CO_2 в систему, 3 – ресивер, 4 – экстракционная ячейка, 5 – сепаратор, 6 – массовый расходомер – регулятор расхода газа, 7 – регулятор давления «до себя», 8 – образцовый манометр.

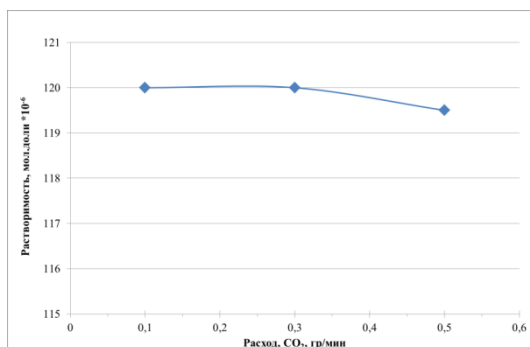


Рис. 2. Зависимость растворимости пальмитата аммония от расхода сверхкритического диоксида углерода при $P=10$ МПа и $T=308,15$ К.

В ходе экспериментов была исследована зависимость растворимости пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода от расхода флюида при $P=10$ МПа и $T=308,15$ К, растворимость пальмитата аммония на изотермах $308,15\text{--}333,15$ К в диапазоне давлений от 10 до 32 МПа при массовом расходе флюида около 0,3 г/мин. Кроме того, проведено описание растворимости в соответствии с уравнением состояния Пенга-Робинсона [1], при этом в качестве подгоночных использовались параметр бинарного взаимодействия и давление насыщенных паров пальмитата аммония. Расчет критических свойств пальмитата аммония был проведен в соответствии с методом Дорна [2]. Критические параметры составляют $T_{\text{кр}}=1100$ К, $P_{\text{кр}}=4,1$ МПа. Критические параметры CO_2 взяты из [3] Результаты представлены на рис. 2-4.

Коэффициенты бинарного взаимодействия, давления насыщенных паров и среднеквадратичное отклонение результатов описания от

экспериментальных точек, полученные при описании, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Коэффициенты бинарного взаимодействия системы «сверхкритический диоксид углерода – пальмитат аммония»

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	1,3	2,3	3,0	8,3	3,1
Погрешность описания, %	1,7167	7,1854	21,4461	4,8652	8,7253

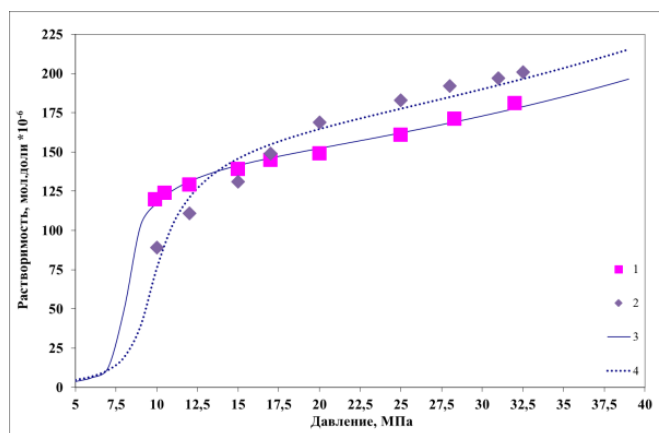


Рис. 3. Растворимость пальмитата аммония в СК- CO_2 :

1 – экспериментальные точки при $T=308,15\text{ К}$; 2 – экспериментальные точки при $T=318,15\text{ К}$; 3 – описание при $T=308,15\text{ К}$; 4 – описание при $T=318,15\text{ К}$

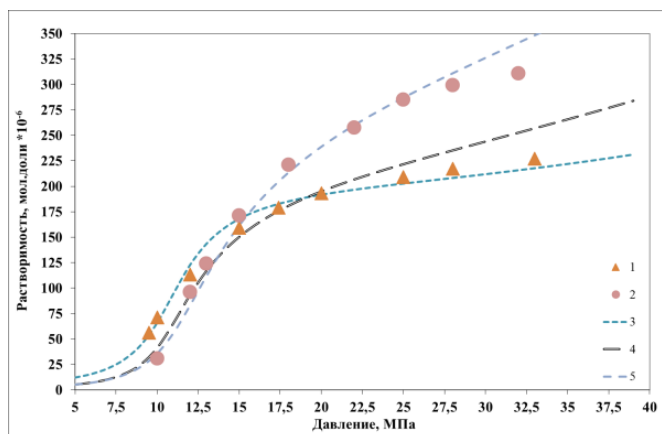


Рис. 4. Растворимость пальмитата аммония в СК- CO_2 :

1 – экспериментальные точки при $T=328,15\text{ К}$; 2 – экспериментальные точки при $T=333,15\text{ К}$; 3, 4 – описание при $T=328,15\text{ К}$; 5 – описание при $T=333,15\text{ К}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Mukhopadhyay, M. Thermodynamic modeling for supercritical fluid process design / M. Mukhopadhyay, G. V. R. Rao // Ind. Eng. Chem. Res. - 1993. - No 32. - P. 922 - 930.
- [2] R. Dohrn, G. Brunner An estimation method to calculate T_b , T_c P_c and w from the liquid molar volume and the vapor pressure.
- [3] Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз, 1963.- 567 с.

УДМ-11

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Страумал Е.А.

*ФГБУН Институт физиологически активных веществ, Лаборатория
новых синтетических методов, Черноголовка*

lenochka.chg@gmail.com

Аэрогели – класс мезопористых твердых материалов, характеризующихся уникальными свойствами, такими как высокая пористость и удельная площадь поверхности, низкая плотность, а также хорошие звуко- и теплоизолирующие параметры. Сочетание таких свойств делает аэрогели привлекательными для многих отраслей науки.

Синтез аэрогелей, как правило, включает в себя несколько последовательных операций. На первом этапе готовится коллоидный раствор прекурсоров, называемый золей. Далее следует стадия гидролиза и конденсации (процесс перехода золя в гель). Полученный гель далее подвергается старению и промывке. В результате мы получаем гель, который называют лиогелем. Для превращения лиогеля в аэрогель необходимо удалить растворитель из пор, не повредив тонкую структуру геля. Как правило, для этого используется так называемая суперкритическая сушка (СКС). Ранее в наших работах мы показали, что природа растворителя, использованного для СКС (природа суперкритического флюида), влияет на параметры получаемых образцов.

Кроме того, очевидно, что растворитель, в котором был приготовлен исходный золь, влияет на протекание процессов гидролиза и конденсации, происходящие в растворе. Таким образом, логично предположить, что этот растворитель должен также оказывать влияние на структуру и свойства получаемых аэрогелей.

Таким образом, целью этой работы стало исследование влияния растворителей (как суперкритического флюида, так и растворителя,

использованного для приготовления золя) на структуру и свойства получаемых аэрогелей.

В качестве объектов исследования были выбраны аэрогели на основе Al_2O_3 , ZnO , NiO , Cr_2O_3 , а также аэрогели на основе смешанных оксидов Al_2O_3 - ZnO с различными соотношениями компонентов.

В ходе исследования были изучены такие параметры, как величина удельной площади поверхности, фазовый состав, а также морфология получаемых аэрогелей с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для аэрогелей на основе оксида алюминия была исследована температурная зависимость основных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-33-00017.

УДМ-12

**ВЯЗКОЗИМЕТРИЯ КАК ПРОСТЕЙШИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОЛИЧЕСТВА ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В
ОБРАЗЦАХ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Габитова А.Р., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М.

*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

agabitova@inbox.ru

Знание вязкости биодизельного топлива имеет большое значение при проектировании оборудования для процессов синтеза и использования биотоплива в дизельных двигателях. В отношении работы двигателя, топливо с высокой вязкостью, как правило, образует более крупные капли после инъекции, что может привести к ухудшению распыления топлива, увеличению отложений в двигателе, большому энергопотреблению и износу топливного насоса и элементов форсунок. С другой стороны, топливо с низкой вязкостью не может обеспечить достаточную смазку насосов впрыска топлива, в результате возникают утечки и повышенный износ [1,2]. На рисунках 1а и 1б) представлены зависимости изменения кинематической вязкости образцов биодизельного топлива от длительности реакции трансэтерификации, осуществленной в сверхкритических флюидных условиях при температурах 623 К и 653 К и молярных соотношениях «этиловый спирт – рапсовое масло» 12:1; 18:1, как без катализатора, так и в присутствии Al_2O_3 , $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в качестве катализаторов.

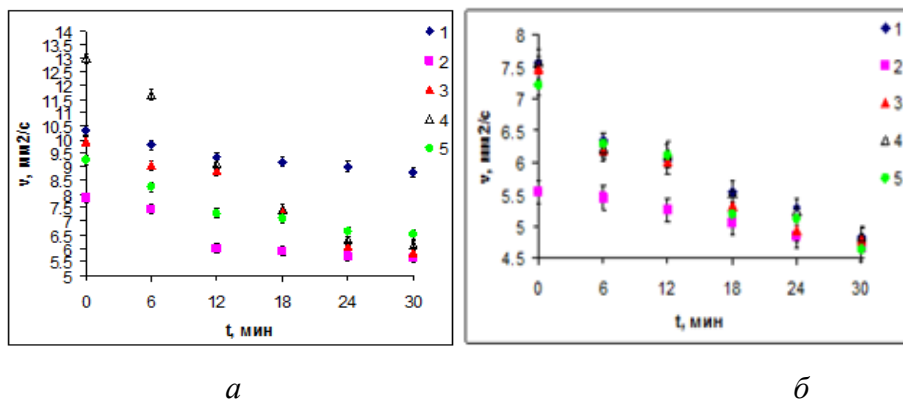


Рис.1. Зависимость кинематической вязкости образцов, полученных 1) без катализатора и с катализаторами 2) Al₂O₃, 3) ZnO/Al₂O₃, 4) MgO/Al₂O₃, 5) SrO/Al₂O₃ от времени проведения процесса: а - при молярном соотношении этанол - рапсовое масла 12:1 и температуре проведения процесса 350°C; б- при молярном соотношении этанол - рапсовое масло 18:1 и температуре проведения процесса 380°C

Согласно полученным данным при увеличении длительности проведения процесса получения биодизельного топлива вязкость продукта реакции снижается, равно как и с увеличением температуры и молярного соотношения спирта к маслу. На основании полученных значений кинематической вязкости образцов биодизельного топлива, используя формулу (1) были определено содержание ЭЭЖК в продукте реакции. De Fillipis и соавторы представили вискозиметрию в качестве потенциального аналитического метода для вычисления концентрации метиловых эфиров жирных кислот в образцах биодизельного топлива [3]. Нами эта методика была модифицирована для расчета содержания этиловых эфиров жирных кислот путем применения простой корреляции с кинематической вязкостью образцов продуктов реакции трансэтерификации, полученных из рапсового масла в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях [4]. Параметры корреляции были установлены на большом массиве образцов продукта реакции с различным содержанием этиловых эфиров жирных кислот.

Содержание ЭЭЖК в полученных образцах рассчитывалось по формуле:

$$C = A * \ln(v) + B \quad (1)$$

где: C – концентрация образца биодизельного топлива, %; ν – кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$, $A = -51,061$ и $B = 174,44$ – коэффициенты.

Константы уравнения: $A = -51,061$ и $B = 174,44$ для рапсового масла определены аппроксимацией линейной зависимостью значений вязкости двух гипотетических образцов продукта реакции, в которых отсутствовала спиртовая компонента.

Корреляции, предложенные Fillipis и Sousa [3,5] были получены для образцов биодизельного топлива, произведенных традиционным каталитическим методом при температурах 60-70°C. Однако эти корреляции ранее не были описаны для образцов биодизеля, полученных в сверхкритических флюидных условиях. В соответствии с результатами хроматографии концентрации ЭЭЖК для образца, полученного при температуре 653 К ниже, чем для образца, полученного при 623 К. Это явление является результатом термического разложения сложных эфиров ненасыщенных жирных кислот с образованием орто-эфиров жирных кислот. Таким образом, впервые установлено, что вязкостная корреляция Fillipis и Sousa не является универсальной и в полной мере корректной для продукта реакции, осуществляемой в СКФ условиях.

Список литературы

- [1] R.Stern, J.C. Guilbet, J.Graille, Rev.Inst. Franc. du Petrole Vol.38, p.121, 1983.
- [2] E.H. Pryde, A.W. Schwad, in Vegetable Oil As Diesel Fuel, U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C., ARM- NC-28, 1983, p.90.
- [3] P.De Filippis, C. Giavarini, M.Scarella, M. Sorrentino. Transesterification Processes foe Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content, JACCS. – 1995.-Vol.72.-№1. – Rome, Italy.
- [4] Габитова А.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ РАПСОВОГО МАСЛА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ/ А.Р. Габитова, С.В. Мазанов, Р.Р. Габитов, Р.А. Усманов// Вестник Казанского Технологического Университета. – 2013. – Т.16. - №20. – с. 138-140.
- [5] F.P. Sousa, M.A. Luciano, V.M.D. Pasa. Fuel Processing Technology. 2013. Vol. 109. P. 133–140.

УДМ-13

**АКТИВНОСТЬ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ В ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ
ОКИСЛЕНИИ ОЛЕФИНОВ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Шершневу И.В.¹, Глаголев Н.Н.¹, Брагина Н.А.², Соловьева А.Б.¹

¹*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

²*Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва*

shershnev.ilya@gmail.com

Известно, что сверхкритический диоксид углерода (СК-СО₂), в связи с длительным (по сравнению с органическими растворителями) временем жизни (~ 5 мс) синглетного кислорода ¹O₂, может оказаться перспективной средой для проведения фотосенсибилизированного окисления ароматических и стероидных олефинов в присутствии фторзамещенных тетрафенилпорфиринов (в частности пентафтортетрафенилпорфирина ТФПФ20), обладающих достаточной растворимостью в СК-СО₂ и активностью в фотосенсибилизации ¹O₂. Было показано, что в присутствии иммобилизованных на низкомолекулярной фракции сополимера МФ-4СК (сополимер тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира, содержащий сульфогруппы) порфиринов процесс фотоокисления холестерина (целевого субстрата) протекает с образованием 6β-формил-В-норхолестан-3β,5β-диола – вещества с потенциальной противоопухолевой активностью. Цель работы - получение порфиринсодержащих полимерных катализаторов иммобилизацией ТФПФ20 на фторированных полимерах в среде СК-СО₂ и исследование каталитических свойств полученных систем в реакциях фотоокисления антрацена и холестерина.

Показано, что варьируя условия иммобилизации в среде СК-СО₂ – толщину пленки МФ-4СК (80-280 мкм), время процесса (5-180 мин), температуру (50-90 °С) и давление (10-20 МПа) СК-СО₂, можно

контролировать количество введенного ТФПФ20 от $1 \cdot 10^{-9}$ до $4 \cdot 10^{-8}$ моль/см². При этом увеличение температуры и давления повышало количество введенного ТФПФ20 в полимерные матрицы. При фотоокислении холестерина в среде СК-СО₂ в присутствии полученных порфиринасодержащих пленок МФ-4СК, наблюдается образование целевого 6-формил-В-норхолестан-3,5-диола. Таким образом, иммобилизованные на пленках МФ-4СК порфирины являются перспективными фотосенсибилизаторами окисления холестерина в среде СК-СО₂, с целью получения продуктов обладающих противоопухолевой активностью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-12029 офим).

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Лебедев И.В.¹, Гуриков П.А.², Колнооченко А.В.¹, Меньшутина Н.В.¹

¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва*

²*Гамбургский технический университет, Гамбург, Германия*

LebedevIgor91@yandex.ru

В настоящее время наиболее перспективной альтернативой органическим растворителям являются сверхкритические флюиды (СКФ), то есть, вещества в сверхкритическом состоянии. Такие, например, как сверхкритический диоксид углерода (СКДУ). СКФ успешно применяются в химической промышленности, в частности, в процессах экстракции, сорбции, хроматографии, сушки и т.д. Для этих процессов ключевыми являются данные по растворимости веществ в СКФ. Следовательно, возникает необходимость в прогнозировании растворимости различных веществ в СКФ.

Цель данной работы – разработать программный комплекс для прогнозирования растворимости различных веществ в СКДУ.

Модели, использованные в данной работе, были созданы с помощью метода поиска количественных соотношений структура-активность – Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR). Результаты прогнозирования значений растворимости показали хорошую корреляцию с экспериментальными данными.

В данной работе исследуется возможность создания универсальной методики моделирования растворимости веществ в СКДУ. Не представляется возможным создать модель, которая могла бы с высокой точностью прогнозировать растворимость в широком диапазоне веществ из-за качественного различия структурных характеристик соединений.

Поэтому, для улучшения прогнозирующих характеристик, в настоящей работе применяется метод предварительной классификации.

Основной целью процедуры классификации является распределение близких по каким-либо признакам объектов в группы (кластеры). В результате должна быть получена группа множеств, содержащих соединения со схожими характеристиками. В этом случае, при корректной классификации, единая математическая модель должна с высокой точностью прогнозировать растворимость всех веществ, находящихся в группе.

В настоящее время создана база данных (БД), содержащая данные по растворимости шестисот веществ в СКДУ, а также программный комплекс, позволяющий работать с данной БД и проводить моделирование растворимости имеющихся веществ с помощью полуэмпирических уравнений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ МОЛОТОГО СЫРЬЯ И КИНЕТИКА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Саламатин А.А.¹, Максудов Р.Н.², Тремасов Е.Н.², Митягина Э.О.¹

¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань*

²*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

arthouse131@rambler.ru

В настоящей работе представлены результаты измерений объемного распределения молотых растительных частиц на примере семян тыквы для трех типичных фракций с размерами 400-630 μm , 800-1000 μm и 1000-1250 μm . Исследования проводились в анализаторе размеров частиц Mastersizer 2000 фирмы Malvern. Сырье разделялось на лабораторных ситах, при этом все измерения четко демонстрировали наличие в каждой фракции двух ярко выраженных мод: первая соответствует мелким частицам с диаметром $\sim 50\text{-}100\ \mu\text{m}$ (т.н. «пыли») с большой удельной поверхностью; вторая – крупным частицам обычного размера, соответствующего размеру сит. Полученные результаты, подтвержденные также микроскопическими наблюдениями, позволяют заключить, что ситовый анализ не всегда отражает основные структурные качества навесок сырья.

Кинетика сверхкритической флюидной экстракции в большой степени зависит от распределения частиц зернистого слоя в аппарате по размерам [1] и, в частности, от объемной доли частиц пыли и удельной поверхности фракции крупных частиц. Модель процесса, учитывающая полидисперсный состав зернистого слоя, содержащего значительную объемную долю пылевых частиц, согласуется с продолжительным начальным этапом линейного роста кривой выхода масла (КВМ) и описывает экстракцию на втором этапе медленного, нелинейного роста. Получены простые асимптотические формулы для продолжительности первого этапа и для КВМ на втором этапе в случае типичных условий экстракции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Татарстан в рамках научного проекта номер 15-41-02542 р_поволжье_a.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Egorov A.G., Salamatina A.A., Maksudov R.N. Forward and inverse problems of supercritical extraction of oil from polydisperse packed bed of ground plant material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. V. 48. No 1. P. 39.

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КАК МЕТОД
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ
ДРЕВЕСИНЫ**

Боголицын К.Г.^{1,2}, Красикова А.А.¹, Гусакова М.А.¹, Ивахнов А.Д.²,
Чухчин Д.Г.², Хвиюзов С.С.¹, Зубов И.Н.¹

¹*Институт экологических проблем Севера, Архангельск*

²*Северный (Арктический) федеральный университет имени Ломоносова,
Архангельск*

ann.krasikova@gmail.com

В работе проведено исследование влияния термохимической активации лигноуглеводной матрицы методом сверхкритической флюидной экстракции. Получены данные о происходящих изменениях компонентного состава древесины и ультрамикростроения клеточной стенки. Проведенные исследования подтвердили, что древесное вещество обладает высокой гетерогенностью структуры, проявляющейся в наличии лабильных и стабильных участков лигноуглеводных образований, распределенных в клеточной стенке и межклеточном пространстве.

Предложенная концепция термодинамической неравновесности лигноуглеводной матрицы [1] позволяет рассматривать сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) как инструмент для направленного изменения структуры и свойств биокompозита на молекулярном уровне. Важным аспектом разработки СКФТ применительно к переработке растительного сырья является потенциальная возможность применения сверхкритических процессов к технологиям углубленной делигнификации древесины и экстракции компонентов из древесной матрицы с получением ценных побочных продуктов высокого качества [2]. Однако, для углубления представлений о тонкой структуре древесной матрицы, нами предложено применение обработок в сверхкритических условиях в качестве метода воздействия на термодинамическое равновесие древесной матрицы, а

физико-химической модели строения и самоорганизации древесного вещества - как научного подхода для изучения особенностей ультрамикростроения и надмолекулярной структуры древесной матрицы хвойных.

В качестве объекта исследований был выбран можжевельник обыкновенный *Juniperus Communis* L. (возраст образца 85 ± 5 лет). Изменения, происходящие в клеточной стенке и сопровождающие процесс СКЭ, фиксировались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского анализа, ИК-Фурье и УФ - спектроскопии.

Известно, что при СК-обработке главными составляющими оказываемого воздействия являются повышенные температура и давление [3], и добавка химических реагентов ввиду отсутствия делигнифицирующей способности чистого СК-СО₂ [4]. В качестве таковых нами применялись уксусная кислота, этиловый и изопропиловый спирты. Наилучшей делигнифицирующей способностью обладает уксусная кислота, что подтверждается данными, полученными методом ИК-спектроскопии. При анализе образцов древесины, подвергнутых СКЭ, по сравнению с исходной древесиной, установлены различия, вызванные уменьшением относительного содержания лигнина (величина К составляет для уксусной кислоты 0.603, этанола – 0.615, изопропанола – 0.643; для исходной древесины – 0.649). Полученные данные также были подтверждены методами классического химического анализа. Проведенные микроскопические исследования показали, что наиболее лабильной составляющей древесного вещества является лигноуглеводный комплекс межклеточного пространства - твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине. Наибольшей устойчивостью при воздействиях данного типа обладают спиральные структуры микрофибрилл целлюлозы вторичной клеточной оболочки S₂.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтвердили положения о возможности рассмотрения древесной лигноуглеводной матрицы как нанобиокомпозита, обладающего высокой

гетерогенностью структуры. При этом критические воздействия на древесную матрицу приводят к повышению термодинамической неравновесности системы и диффузии фрагментов лигнина и углеводных компонентов из древесного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. «Физическая химия лигнина», под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. – М.: Академкнига, 2010, 492 с.
- [2] Боголицын К.Г., Красикова А.А., Гусакова М.А. Сверхкритические флюидные технологии в химии древесины и ее компонентов. Журнал СКФ-ТП, 2014, Том 9. №3. С.83-95.
- [3] Hawthorne S.B. Analytical-scale supercritical fluid extraction. Anal. Chem., 1990, 62.
- [4] Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Применение сверхкритического диоксида углерода для модификации древесины. Химия и технология растительных веществ. V Всероссийская научная конференция. Уфа, 2008.

Исследования выполнены при финансовой поддержке ФАНО России в рамках темы (проекта) № 0410-2014-0029 и гранта РФФИ №14-03-31551мол_а. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X0004) и ЦКП НО КТ РФ «Арктика» (ИЭПС УрО РАН).

УДМ-17

НОВЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ УЛЬТРАПОРИСТОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

Рубина М.С.¹, Будтова Т.В.², Наумкин А.В.¹, Ткаченко А.С.¹,

Васильков А.Ю.¹

¹*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва*

²*Mines ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux – Cemef Umr Cnrs,
Sophia-Antipolis, France*

margorubina@yandex.ru

В настоящее время ультрапористые материалы на основе целлюлозы привлекают большое внимание, благодаря таким характеристикам, как: низкая плотность ($0,004-0,2 \text{ г/см}^3$), высокая пористость (до 99,8%) и большая удельная поверхность (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Введение наночастиц благородных металлов (Pt, Ag, Au), обладающих антибактериальной и каталитической активностью в полимерную матрицу позволяет расширить области использования данных материалов.

Впервые разработан комплексный технологический подход к получению серебросодержащего нанокompозита на основе высокопористой целлюлозы, основанный на совмещении двух оригинальных методик — флюидной технологии и металло-парового синтеза.

Подход основан на модифицировании микрокристаллической целлюлозы органозолом серебра, с последующими процедурами получения геля металлсодержащей целлюлозы и сушки в сверхкритическом CO_2 . Получена серия гибридных ультрапористых материалов на основе целлюлозы, с концентрацией металла 0,1-1,8% по массе и средним размером частиц – 10 нм (данные ПЭМ). Удельная поверхность полученных материалов составила около 250 г/м^2 , а плотность – $0,13 \text{ г/см}^3$.

Частицы серебра в нанокompозите, полученном при модифицировании микрокристаллической целлюлозы, равномерно

распределены по объему, что не удается получить при модифицировании пористого полимера органозолом металла.

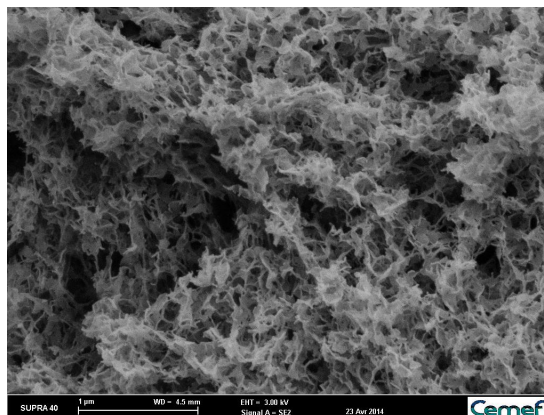


Рис. 1. СЭМ серебросодержащей ультрапористой целлюлозы

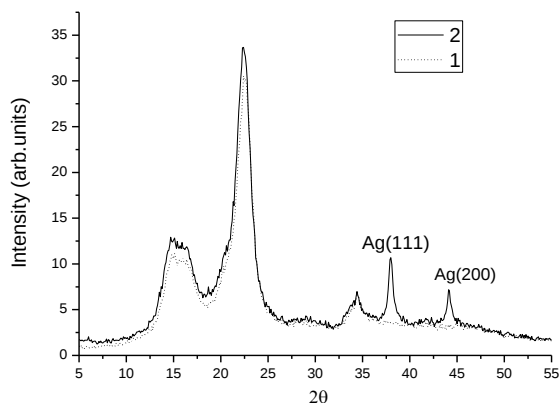


Рис. 2. Дифрактограмма исходной микрокристаллической целлюлозы (1) и серебросодержащей (2)

Дифрактограмма образца серебросодержащей целлюлозы содержит пики, характерные для нативной целлюлозы при 15° , 16° , $22,5^\circ$ и $34,8^\circ$ что соответствует индексам $(1\bar{1}0)$, (110) , (200) и (400) . Дополнительные пики при 38° и 44° отвечают кристаллографическим индексам (111) и (200) для серебра. Сопоставление спектров исходной и металлсодержащей целлюлоз (рис.2.) показывает, что модифицирование целлюлозы частицами серебра, не приводит к изменению её структуры и кристалличности. Средний размер частиц серебра рассчитан по формуле Селякова-Шерерра и составил 10 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ.

РФЭС анализ зарегистрировал в спектре Ag 3d пики с энергиями связи 369,4 и 375,3 эВ, соответствующие Ag 3d_{5/2} и Ag 3d_{3/2}. Большая энергия связи пика Ag 3d_{5/2} с E_{св}=369,4 эВ по сравнению с E_{св}=368,27 эВ, соответствующая металлической фольге, указывает на проявление размерного эффекта. Сопоставление спектров Ag 3d, C1s и O1s, зарегистрированных при различном напряжении смещения на образце показали, что в нанокompозите серебро находится в нуль-валентном состоянии и поверхность металла пассивирована низкомолекулярными углеводородными соединениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-01074) программ №4 и 6 ОХНМ РАН.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА С СОРАСТВОРИТЕЛЕМ С ПОМОЩЬЮ КЛЕТОЧНОГО
АВТОМАТА МАРГОЛУСА**

Голубчиков М.А.¹, Колнооченко А.В.¹, Смирнова И.В.², Меньшуткина Н.В.¹

¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва*

²*Гамбургский технический университет, Гамбург, Германия*

golubchikov.mihail@gmail.com

В настоящее время в мире широко развивается область сверхкритических флюидных технологий. Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) активно применяется для разделения смесей веществ, так как имеет высокую скорость и позволяет разделять энантиомеры и высокомолекулярные углеводороды [1].

Наиболее популярный сверхкритический флюид – диоксид углерода, являющийся неполярным растворителем. Поэтому использование СФХ с чистым диоксидом углерода в качестве элюента ограничено ввиду его низкой растворяющей способности для полярных веществ. Большинство современных методик разделения с помощью СФХ реализовано с использованием сорастворителей, чаще всего низших спиртов – метанол, этанол (доноры водородных связей) и ацетонитрила (акцептор водородных связей).

Так как концентрация сорастворителя в подвижной фазе сильно влияет на разделение, то при оптимизации условий следует проводить сканирование его содержания в широком промежутке. Поэтому актуальной является задачей моделирования СФХ с использованием сорастворителей с целью определения оптимальных условий проведения процесса и концентрации сорастворителя в подвижной фазе.

В данной работе разработана модель сверхкритической флюидной хроматографии с сорастворителем на основе клеточного автомата (КА) с окрестностью Марголуса. За основу была взята модель адсорбции и диффузии в пористых телах в среде сверхкритического диоксида углерода [2, 3]. Изначально в модели учитывалось 3 класса веществ – растворитель (флюид), растворенное активное вещество и твердое вещество (аэрогель – наполнитель колонки). К ним был добавлен новый класс веществ – «сорастворители», обладающие рядом специфических свойств.

В моделировании использовался трехмерный клеточный автомат. В качестве модели пористого тела-аэрогеля была использована модель слабоперекрывающихся сфер. Для работы со структурами больших размеров алгоритм был реализован с использованием технологии параллельных вычислений на графических платах CUDA компании nVidia. Структура аэрогеля была сгенерирована таким образом, чтобы соответствовать полученной в эксперименте. На поверхности аэрогеля были расположены частицы сорастворителя. Доля заполненной поверхности рассчитывалась в соответствии с теорией адсорбции Ленгмюра исходя из энергии адсорбции, полученной экспериментально. В начальном состоянии КА, вход колонки был заполнен подвижными клетками (рис. 1) – активным веществом.

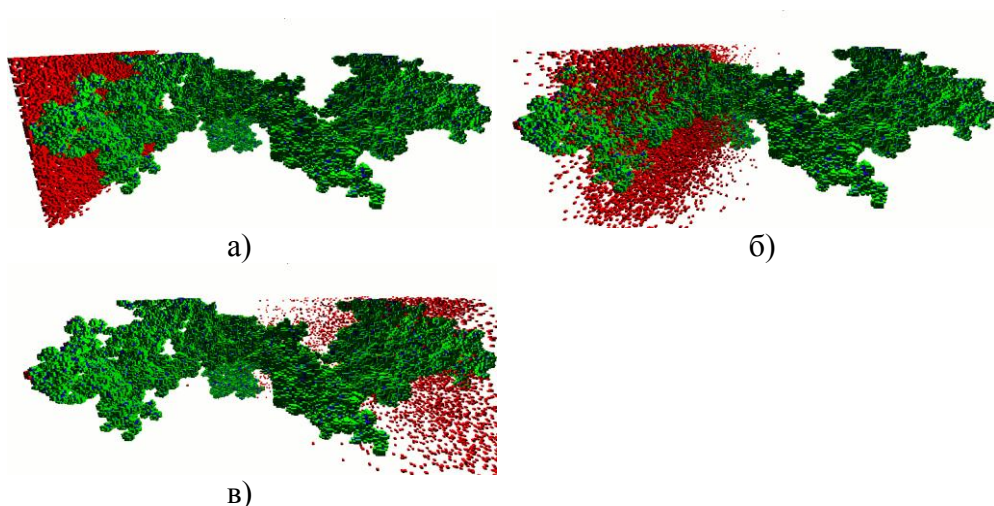


Рис.1. Процесс прохождения вещества через колонку в ходе моделирования:
а) в начальный момент времени; б) в момент времени t ; в) в конце процесса

Учитывалась каждая подвижная клетка, достигшая выхода из колонки. Это позволило получить графики, аналогичные хроматограммам и обрабатывать их также как и экспериментальные данные.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта № 14-08-91336 ННИО_а.

- [1] Bart C.J. Chapter 4: Separation Techniques // Additives in Polymers: industrial analysis and applications. John Wiley and Sons. 2005. P. 212.
- [2] Голубчиков М.А., Колнооченко А.В., Лебедев И.В., Меньшутина Н.В. Моделирование процесса мономолекулярной адсорбции в пористых телах клеточным автоматом Марголуca // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т.28. №1 (150). С. 38-42.
- [3] Cumana S., Gurikov P., Belugin A., Johannsen M., Menshutina N., Smirnova I. Application of Silica Aerogels as Stationary Phase in Supercritical Fluid Chromatography: Experimental study and Modelling with Cellular Automata // Vestnik St. Petersburg University. 2013. V. 4. № 1. PP. 80–95.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АНТРАЦЕНА В ЧИСТОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Албуали Амир Абед, Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М.

¹ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань

gum@kstu.ru

В рамках задачи по оптимизации процесса регенерации никель-молибденового катализаторов гидроочистки керосина «Criterion514» и «DN 3531» производства фирмы «Criterion Catalyst and technology» было исследование растворимости антрацена как условной модели коксовых отложений на поверхности катализатора в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода в динамическом режиме.

В рамках настоящего исследования создана экспериментальная установка, позволяющая реализовывать как методику измерения растворимости, так и исследования сверхкритического флюидного экстракционного процесса в целях регенерации катализаторов с использованием чистого и модифицированного флюидного экстрагента. Схема установки, а также методика проведения исследований, представлена в работе [1].

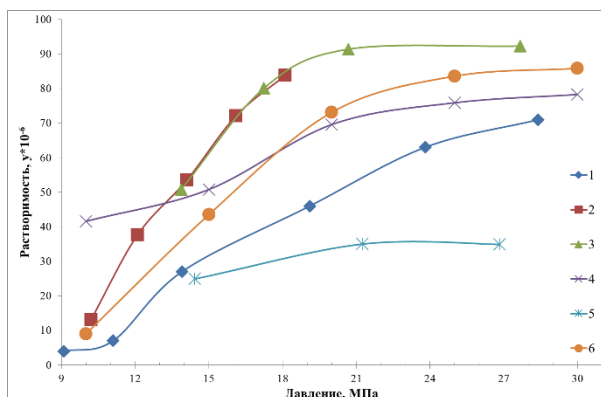


Рис. 1. Растворимость антрацена в СК CO₂ при $T=308,15 \text{ K}$, 1 – [2], 2 – [3], 3 – [4], 4 – [5], 5 – [6], 6 – настоящая работа.

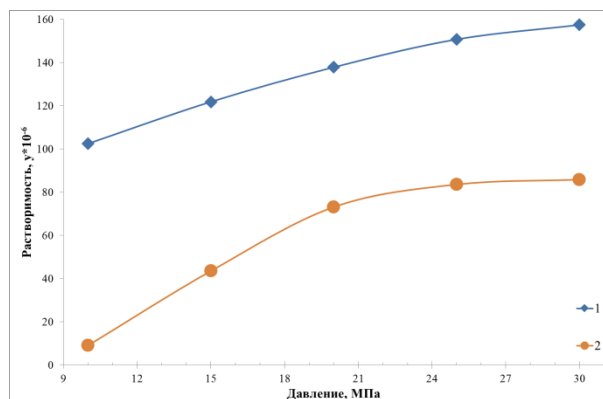


Рис. 2. Растворимость антрацена в чистом (1) и модифицированном (2) сверхкритическом диоксиде углерода при $T=308,15 \text{ К}$.

Необходимость исследования растворимости антрацена в чистом СК CO_2 связана с большим количеством ранее опубликованных работ [2-6], данные по которым расходятся более чем в три раза. В настоящей работе исследование растворимости проводилось в соответствии с описанной выше методикой. Результаты в сравнении с литературными данными представлены на рис. 1. Из него видно, что полученные в настоящей работе данные лежат внутри диапазона полученных ранее данных, однако не повторяют их.

Это объясняется тем, что в работах [2 и 3] растворимость исследовалась в статическом режиме, позволяющем получать максимальные равновесные концентрации исследуемого вещества во флюиде. В остальных работах был реализован динамический режим измерения растворимости, однако расходы газа во всех случаях составляли от 0,5 до 1,5 гр/мин, что значительно превышало значения расхода в рамках настоящей работы. Вероятнее всего, такие значения расхода не позволяли достичь равновесных концентраций растворяемого вещества в потоке флюида, что, в свою очередь, давало более низкие значения растворимости.

Не менее важным является и изучение влияния на растворяющую способность сверхкритических флюидов различных полярных добавок. В ранее проведенных исследованиях [7] было установлено, что диметилсульфоксид (ДМСО) в количестве около 5% от массы CO_2 способен существенно повысить эффективность регенерации различных типов

катализаторов. Однако данных по влиянию ДМСО на растворимость антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода в печати не представлены. По этой причине было проведено исследование влияния 5% масс. ДМСО на способность сверхкритического диоксида углерода растворять в себе антрацен. Исследования также проводились при $T=308,15$ К в диапазоне температур от 10 до 30 МПа. Результаты исследований представлены на рис.2.

Данные показывают, что применение диметилсульфоксида позволяет существенно интенсифицировать процесс удаления загрязнителя с поверхности катализатора.

Список литературы.

- [1] Ameer Abed Jaddoa, Применение сверхкритического флюидного состояния в процессах синтеза и регенерации различных катализаторов, применяемых в химической промышленности / Ameer Abed Jaddoa, Захаров А.А., Билалов Т.Р., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М., Яруллин Р.С. // Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ, 2014. – 5 с.
- [2] Burk, R.; Kruus, P. Can. J. Chem. Eng. (1992), 70(2), 1403-1407.
- [3] Goodarznia, I.; Esmaeilzadeh, F. J. Chem. Eng. Data (2002), 47(2), 333-338.
- [4] Kosal, E.; Holder, G. D. J. Chem. Eng. Data (1987), 32(2), 148-150.
- [5] Li, Q.; Zhang, Z.; Zhong, C.; Liu, Y.; Zhou, Q. Fluid Phase Equil. (2003), 207(1-2), 183-192.
- [6] Zerda, T. W.; Wiegand, B.; Jonas, J. J. Chem. Eng. Data (1986), 31(3), 274-277.
- [7] Bilalov T. R., Gumerov F. M., Gabitov F.R., Kharlampidi Kh. E., Fedorov G. I., Sagdeev A. A., Yarullin R. S., Yakushev I. A. The Synthesis and Regeneration of Palladium Catalysts with the Use of Supercritical Carbon Dioxide // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2009. – Vol.3. – No. 7 – P. 80-92.

СТ-1

**ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Au-Pt НАНОКОМПОЗИТЫ,
ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И МЕТАЛЛО-ПАРОВОГО СИНТЕЗА**

Апаршов Д.А., Саид-Галиев Э.Е., Наумкин А.В., Перегудова С.М.,

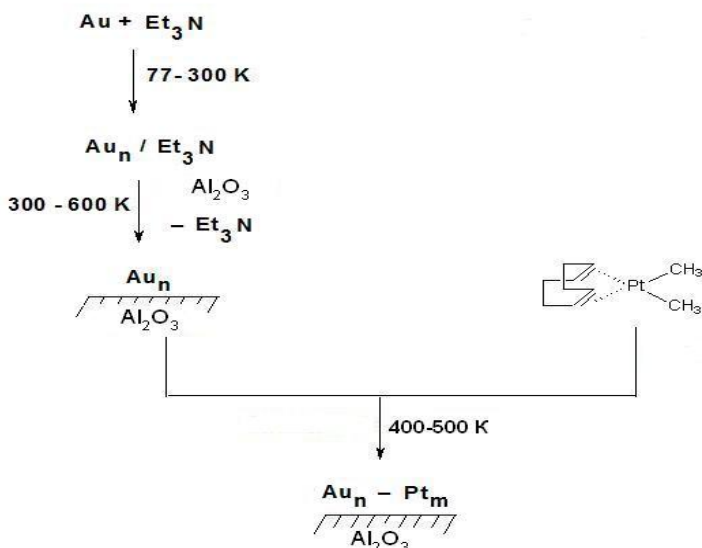
Абрамчук С.С., Васильков А.Ю.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А. Н.

Несмеянова РАН, Москва

Aparshov Dima@mail.ru

Комбинированной методикой, включающей технологию синтеза в сверхкритическом CO_2 (СК- CO_2) и металло-паровой синтез (МПС), получены биметаллические $\text{Au-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ наноконпозиты. Методом РФЭС исследовано электронное состояние металлов в гетерометаллической системе. Каталитическая активность композитов изучена в реакции окисления CO в CO_2 .



Синтез нанесённой $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ системы осуществлён при модифицировании неорганического носителя органоэлем Au/ Et_3N методом МПС. Синтез наночастиц Pt выполнен при использовании растворимого в СК- CO_2 прекурсора – $\text{CODPt}(\text{CH}_3)_2$.

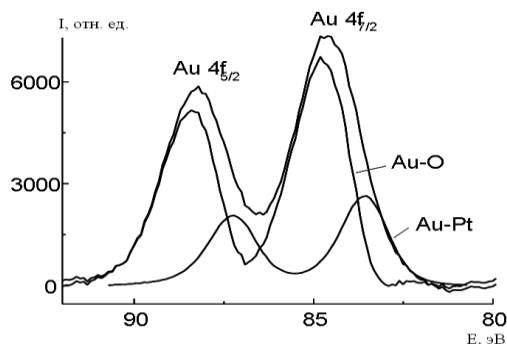


Рис. 1. Разложение спектра Au 4f образца Au-Pt/Al₂O₃ на составляющие Au-Pt и Au-O (Al₂O₃)

Спектр Au 4f полученных Au-Pt/Al₂O₃ образцов может быть представлен в виде суммы двух состояний, одно из которых соответствует системе Pt-Au, а другое – Au-O-Al. Доля первого состояния составляет 26%.

Биметаллические Au-Pt/Al₂O₃ системы получены двумя способами нанесения частиц Au и Pt. Первый подход заключается в нанесение Au на Pt/Al₂O₃, второй – нанесение Pt на Au/Al₂O₃.

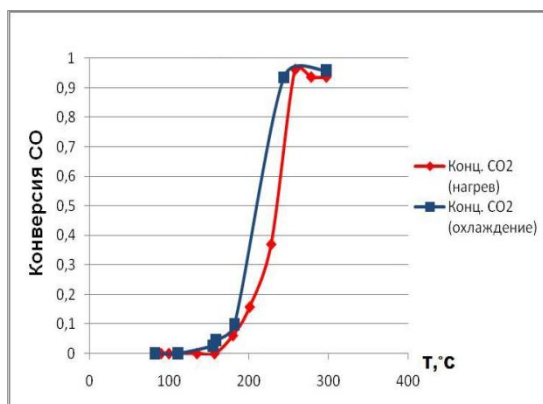


Рис. 2. Конверсия CO на катализаторе Pt/Al₂O₃ (1)

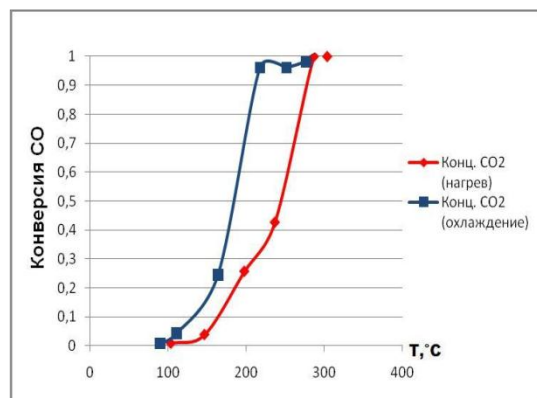


Рис. 3. Конверсия CO на катализаторе Pt-Au/Al₂O₃ (2)

Для образца (1) конверсия в 97% наблюдалась при 260°C. Для образца (2) конверсия в 97% была при 220°C. Установлено что, биметаллические катализаторы, независимо от способа их получения, показывают более высокую активность в реакциях окисления CO по сравнению с монометаллическими системами.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 14-03-01074), а также Российскую Академию Наук (программы ОХ-6, ОХ-4).

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ CO₂–ПРИРОДНЫЙ УГЛЕВОДОРОД ПРИ СКФ СОСТОЯНИИ

Рамазанова Э.Э.¹, Асадов М.М.²

¹НИИ Геоэкологические проблемы нефти, газа и химии, Баку

²Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАНА,
Баку

mirasadov@gmail.com

В работе рассмотрены возможные варианты фазового равновесия в бинарных смесях CO₂–природный углеводород в флюидном состоянии. Изучены системы, состоящие из компонентов разной летучести при суб- и сверхкритическом состояниях.

Нефтяные жидкие углеводородные компоненты (80-90% алканы, нафтены, ароматические) при СКФ состоянии [1] могут образовать с CO₂ бинарные смеси типа I, где оба компонента имеют близкие критические параметры.

В таких бинарных смесях, в частности, содержащие *n*-алканы, фазовые равновесия в флюидном состоянии осуществляются при температурах выше критической температуры высокоплавкого и высококипящего компонента.

В p – T фазовой диаграмме бинарной смеси типа I, критическая кривая, как правило, имеет максимум по давлению (рисунок 1).

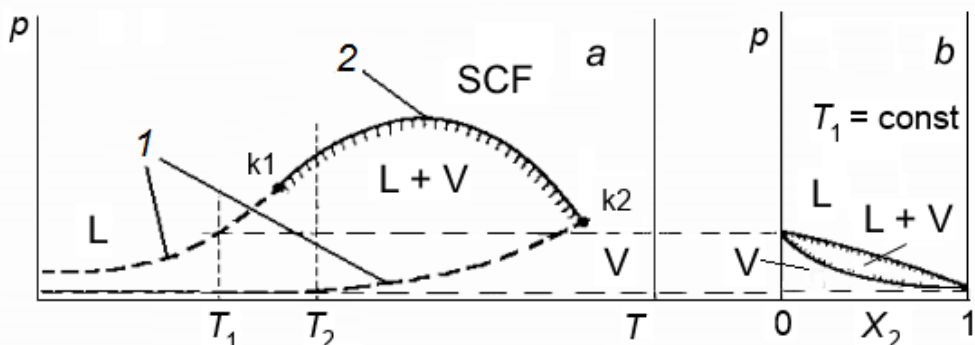


Рис.1. а) p – T фазовая диаграмма бинарной системы типа I. 1 – кривые насыщения чистых компонентов, 2 – критическая кривая; б) p – x фазовая диаграмма бинарной системы типа I.

На рисунке 1 летучему растворителю соответствует индекс 1, а низколетучему растворяемому веществу – индекс 2. Здесь температура плавления низколетучего компонента (T_2) выше критической температуры летучего компонента 1. Кривые насыщения чистых компонентов 1 заканчиваются в критических точках чистых компонентов k_1 и k_2 . Ниже k_1 и k_2 находятся однофазные области жидкости (L) и пара (V), соответственно, а выше – однофазовая СКФ область.

Над критической кривой k_1 – k_2 в однофазной области СКФ компоненты смешиваются в произвольных пропорциях. Под критической кривой k_1 – k_2 находится гетерогенная область L+V бинарной системы. В области параметров состояния, расположенной над критической кривой k_1 – k_2 , низко летучее вещество может быть полностью растворено в СКФ. Такое поведение критической кривой наблюдается для бинарных систем с различающимися критическими температурами компонентов.

Для систем CO_2 – *n*-алкан увеличение числа нелетучих компонентов ведет к гетерогенизации СКФ при температурах выше критических параметров летучего компонента.

Список литературы

- [1] Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N. *P-V-T dependences in the fluid of the carbon dioxide and calculation of oil components properties* // Fizika. 2013. V. 19. № 2. Sec. En. P.40–42.

СТ-3

**ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ: СПЕКТРОСКОПИЯ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ**

Бондаренко Г.В.

ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка,
[*bond@iem.ac.ru*](mailto:bond@iem.ac.ru)

Система вода - NaNO_3 . Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследовано поведение водного раствора NaNO_3 (5 мольн. %) в температурном диапазоне от 25 до 350°C при постоянном давлении 100 МПа. Эта система оказалась удобной для изучения явления «спаривания» ионов. При низких температурах в водном растворе симметрия аниона NO_3^- нарушена, что выражается в расщеплении полосы плоского деформационного колебания ν_4 из-за снятия вырождения колебательных уровней. Повышение температуры приводит к восстановлению симметрии аниона, что становится заметным уже при 200°C, а при 300°C спектр раствора практически совпадает со спектром чистого NaNO_3 . При повышении температуры диэлектрическая постоянная воды заметно уменьшается и вода уже не может эффективно «экранировать» заряженные ионы Na^+ и NO_3^- .

Система вода - H_3PO_4 . Спектры комбинационного рассеяния водного раствора ортофосфорной кислоты с концентрацией 2.91 мольн. % (3 мол. кислоты на 100 мол. воды) были получены при постоянном давлении 100 МПа в температурном диапазоне 25-400°C. В интервале температур от 25 до 250°C спектры изменяются мало, хотя состав раствора меняется непрерывно, начиная от самых низких температур, и только при 300°C начинается резкое изменение формы спектра и особенно интенсивности рассеяния. Вероятно, что при 300°C в растворе появляются новые соединения, а концентрация аниона $[\text{PO}_4]^{3-}$ сильно уменьшается. При 400°C часть вещества выпадает в осадок, и раствор становится

непрозрачным.

При исследовании водных растворов электролитов наиболее обсуждаемым является вопрос влияния ионов на сетку водородных связей молекул воды. В результате этой дискуссии широко распространенной стала концепция *космоупонных* (*structure-strengthening*) и *хаотропных* (*structure-weakening*) ионов [1,2]. *Космоупоны* оказывают незначительное влияние на топологию сетки водородных связей в водном растворе, т.е. стабилизируют структуру воды, в то время как *хаотропы*, наоборот, существенно влияют на состояние сетки водородных связей, разрушая ее.

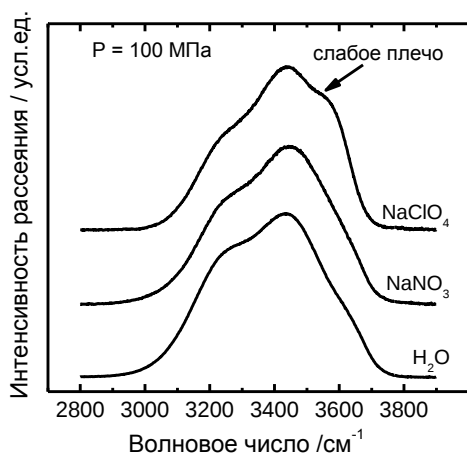


Рис.1 Спектры КР воды и водных растворов NaNO_3 (5мольн.%) , NaClO_4 (5 мольн.%).

Эта концепция представлена на рисунке 1, который показывает влияние различных электролитов на полосу валентных колебаний воды в спектре комбинационного рассеяния. Важная особенность – слабое плечо в контуре ОН-полосы водного раствора NaClO_4 , которое обычно относят к несвязанным или слабо связанным ОН-группам.

- [1] Marcus Y. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P.1346.
- [2] Bondarenko G.V. and Gorbaty Yu.E. // Molecular Phys. 2011. V. 109. N. 5. P. 783.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СУБСТАНЦИЙ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ИЗ ПРЕПАРАТА «САПАРАЛ»

Борисенко Н.И., Максименко Е.В., Лекарь А.В., Филонова О.В.,

Борисенко С.Н., Ветрова Е.В., Кабанова А.Д.,

НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону

boni@ipoc.rsu.ru

Тритерпеновые гликозиды остаются классическими объектами исследования современной медицинской химии благодаря широкому спектру их биологической активности. Типичным примером таких гликозидов служат аралозиды А, В и С - биологически активные вещества, извлекаемые из корней аралии маньчжурской *Aralia mandshurica* Rupr. и представляющие собой гликозиды олеаноловой кислоты (ОК) [1] (рис.1).

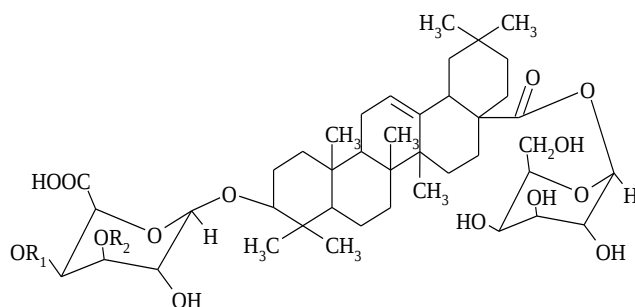


Рис.1. Аралозиды: **А** ($R_1 = \text{L-арабиноза}$, $R_2 = \text{H}$), **В** ($R_1 = R_2 = \text{L-арабиноза}$), **С** ($R_1 = \text{D-галактоза}$, $R_2 = \text{D-ксилоза}$).

Цель
представленной работы
состояла в разработке
методики получения ОК
из аралозидов
фармацевтического
препарата «Сапарал»
(ФС 42-1924-82) в среде

субкритической воды (СБВ).

При использовании воды в субкритическом состоянии процедура выбора растворителя заменяется подбором температуры и давления, при которых свойства среды (плотность, ионное произведение, диэлектрическая проницаемость, вязкость и др.) оптимальны для проведения конкретной органической реакции. Гидролиз в условиях субкритической воды проводился в соответствии с методикой представленной в работе [2].

Идентификация продуктов гидролиза выполнена методами ЯМР, ИК-спектроскопии и ВЭЖХ-МС.

Эффективность гидролиза аралозидов до ОК в СБВ изучена в интервале температур от 120°C до 240°C, с варьированием длительности процесса, массы загрузки.

Установлено, что изменение температуры субкритической воды позволяет достичь максимального выхода ОК при температуре 200°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-12271 ОФИ-м) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Молекулярная спектроскопия» НИИ ФОХ ЮФУ.

- [1] Минина С.А., Каухова И.Е. Химия и технология фитопрепаратов: учеб. для вузов. М.: Гэотар-Мед. 2004. 558 с.
- [2] Лекарь А.В., Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. СКФ-ТП. 2014. № 3. С. 21.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ
«СПРОЕКТИРОВАННЫХ» СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ АММОНИЯ
ГЛИЦИРРИЗИНАТА**

Борисенко Н.И., Лекарь А.В., Максименко Е.В., Филонова О.В.,

Кабанова А.Д., Ветрова Е.В., Борисенко С.Н.

НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону

boni@ipoc.rsu.ru

Цель работы состояла в разработке методики получения «спроектированных» смесей на основе аммония глицирризината за счет трансформаций в среде субкритической воды (СБВ).

К числу природных соединений, представляющих огромный потенциал для медицины можно отнести глицирризиновую кислоту (рис. 1) - основной тритерпеновый сапонин экстракта корней солодки голой (*Glycyrrhiza glabra* L.) Продуктами метаболизма ГК являются глицирретиновая кислота (ГЛК) и ее моногликозид (м-ГЛК).

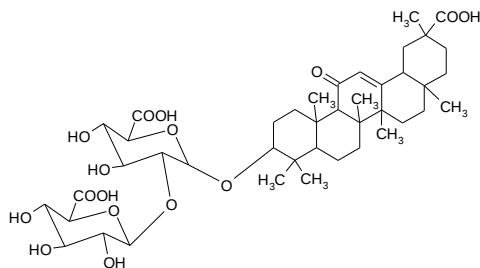


Рис. 1. Структурная формула ГК.

М-ГЛК обладает рядом фармацевтических преимуществ перед ГК [1]. Однако применения м-ГЛК осложнены трудностями, связанными с методами его получения [2].

В настоящей работе изучена трансформация ГК в СБВ в интервале температур от 100°C до 300°C. Эксперимент в СБВ выполнен способом, аналогичным описанному ранее [3,4]. Исследование методом ВЭЖХ проводилось на жидкостном хроматографе «Agilent 1200». На рис.2 приведена типичная хроматограмма реакционной смеси, полученной в СБВ.

Масс-спектры продуктов гидролитической трансформации ГК, полученных в среде СБВ при температуре 170°C, демонстрируют наличие

пиков: m/z 821.31 - депротонированный ион $[M_{ГК}-H]^-$, m/z 645.29 - депротонированный ион $[M_{М-ГЛК}-H]^-$ [5] и m/z 469.28 - депротонированный ион $[M_{ГЛК}-H]^-$.

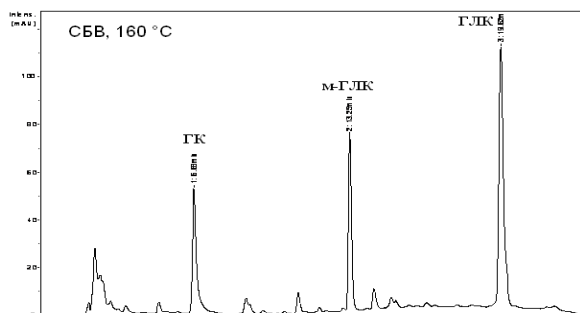


Рис. 2. Хроматограмма реакционной смеси, полученной при 160 °С.

Таким образом, разработана и изучена методика трансформации ГК в СБВ. Показано, что СБВ является удобной и экологически чистой средой для «дизайна» новых фармсубстанций

содержащих ГК и ее производные. Методика позволяет перейти к созданию в среде СБВ фармацевтических субстанций обладающих мультимодальным эффектом.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета № 213.01-2014/005ВГ с использованием оборудования центра коллективного пользования «Молекулярная спектроскопия» НИИ ФОХ ЮФУ.

- [1] Feng S., Li C., Xu X., Wang X. J. Molec. Catalysis B: Enzymatic. 2006. Vol. 43. P. 63.
- [2] Dong-Mei H., Imdad K., Si-Ying Q., Da-Zhang D., Gui-Yan L., Chun L. Process Biochemistry. 2010. Vol. 45. No. 12. P. 1916.
- [3] Лекарь А.В., Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. СКФ-ТП. 2014. № 3. С. 21
- [4] Tikhomirova K.S., Lekar A.V., Borisenko S.N., Vetrova E.V., Borisenko N.I., and Minkin V.I. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2010. Vol. 4. No. 7. P. 1125
- [5] Lu D.Q., Zhang S., Wang J., Li H., Dai Y. Afr. J. Biotec. 2008. Vol. 7. No. 22. P. 3995.

**ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ ИЗ ЛИШАЙНИКОВ РАЗЛИЧНЫХ РОДОВ В СУБ- И
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Бровко О.С.^{1,2}, Боголицын К.Г.^{1,2}, Ивахнов А.Д.², Паламарчук И.А.¹,

Бойцова Т.А.¹, Вальчук Н.А.¹

¹*ФГБУН Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск*

²*Северный Арктический федеральный университет, Архангельск*

brovko-olga@rambler.ru

Лишайники представляют собой симбиотические организмы, состоящие из гриба и водоросли [1,2]. В настоящее время выявлено более 20 000 видов лишайников, которые населяют разнообразные экосистемы от арктической тундры до пустыни [3]. Исследования показали, что эти медленно растущие организмы содержат различного рода биологически активные вещества, в частности, усниновую кислоту и лишайниковые полисахариды (хитин-глюкановый комплекс – ХГК). Лишайники широко распространены в суровых климатических зонах в районах с арктическим и субарктическим климатом, причем именно в этих условиях в талломах происходит активное накопление ценных биологически-активных веществ.

Таким образом, целью данной работы являлось выделение комплексов биологически активных веществ (БАВ) из лишайникового сырья экстракцией диоксидом углерода в суб- или сверхкритическом состоянии (СКФЭ), и оценка влияния условий экстракции на выход и свойства БАВ.

Объектами исследования являлись слоевища лишайников родов *Cladonia* и *Peltigera*, произрастающих на субарктической территории (о. Русский Кузов, Белое море). Проведен сравнительный анализ выхода экстракта лишайниковых кислот, в т.ч. усниновой кислоты, полученного при варьировании параметров процесса: давление, температура, продолжительность экстракции, скорость подачи экстрагента, введение

сорастворителей различной природы и полярности (ацетон, этанол и метиленхлорид), а также от родовой принадлежности лишайников. Идентификацию и количественное определение усниновой кислоты проводили на жидкостном квадрупольном хромато-масс-спектрометре LCMS-2020 (Shimadzu, Япония) при использовании DUIS ионизации. Строение выделенного хитин-глюканового комплекса оценивали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия).

Установлено, что выход экстракта лишайниковых кислот увеличивается с повышением давления и температуры. Введение сорастворителей позволяет увеличить выход экстракта в 1,5-2 раза. Максимальный выход усниновой кислоты наблюдается при СКФЭ при добавке сорастворителя метиленхлорида и составляет 3 % от массы а.с. сырья. При этом выход экстракта лишайниковых кислот из лишайников рода *Peltigera* выше, чем из лишайников рода *Cladonia*. Однако содержание целевого компонента (усниновой кислоты) в самом экстракте, полученном из лишайников рода *Peltigera*, значительно ниже, чем в экстракте из лишайников рода *Cladonia*.

Методом ИК-спектроскопии показано, что структура хитин-глюканового комплекса, выделенного из лишайников, аналогична структуре крабового хитина (хитозана). Выполнена оценка сорбционной способности выделенного хитин-глюканового комплекса по отношению к ряду тяжелых металлов и метиленовому голубому. Сорбционная емкость по отношению к тяжелым металлам убывает в ряду $\text{Cu (II)} > \text{Hg (II)} > \text{Co (II)} > \text{Ni (II)}$. Показано, что ХГК обладает высокой избирательностью по отношению к катионам Cu (II) и позволяет на 100% извлекать эти катионы из раствора.

Таким образом, в результате эксперимента установлены оптимальные параметры получения биологически активных веществ из лишайников экстракцией диоксидом углерода в суб- или сверхкритическом состоянии (СКФЭ). Показано, что введение сорастворителей позволяет значительно увеличить выход усниновой кислоты из таллома лишайников.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НО ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России (Уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X0004) и на оборудовании ЦКП КТ РФ-Арктика, (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

- [1] Bates S.T., Cropsey G.W., Caporaso J.G., Knight R., Fierer N. Bacterial communities associated with the lichen symbiosis // *Appl. Environ. Microbiol.* 2011. Vol. 77. P. 1309–1314.
- [2] Oboh G., Ademosun A.O. Comparative studies on the ability of crude polyphenols from some Nigerian citrus peels to prevent lipid peroxidation // *Asian Journal of Biochemistry.* 2006. Vol. 1. P. 169–177.
- [3] Johnson C.J., Bennett J.P., Biro S.M., Duque-Velasquez J.C., Rodriguez C.M., Bessen R.A. Degradation of the disease-associated prion protein by a serine protease from lichens // *PLoS One.* 2011. Vol. 6. № 5. P. 1 – 12.

РЕЦИКЛИНГ ПЭТФ В СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Востриков С.В., Нестерова Т.Н., Кондратьев С.О., Гладышев Н.Г.

Самарский государственный технический университет, Самара

vosser@mail.ru

Переработка бытовых и промышленных отходов является актуальной задачей в рамках ресурсосбережения и защиты окружающей среды. В работе [1] рассмотрены способы переработки отходов целлюлозосодержащих материалов и отходы изделий из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Однако, все способы, описанные в работе [1], основывались лишь на частичной термодеструкции полимеров, тогда как в случае ПЭТФ наиболее эффективным является полный химический рециклинг мономеров. Предельно полный рециклинг мономеров при переработке отходов полимеров позволяет вернуть исходное сырьё без потери его качества. Примером такого рециклинга является переработка алюминиевых банок, когда продукт может быть воспроизведён бесконечно из отработанных изделий. Осуществление рециклинга нефтехимического сырья позволяет не только экономить ресурсы и энергию на производство мономеров из «нефти», но и решить экологическую проблему накопления трудно разлагаемых в естественных условиях отходов.

В данной работе был рассмотрен вариант химической переработки ПЭТФ-бутылок (как наиболее распространённого отхода ПЭТФ-изделий) в субкритических условиях.

В отечественной и зарубежной литературе присутствуют сведения о гидролизе и гликолизе ПЭТФ-бутылки в присутствии различных катализаторов. Отечественные исследования гидролиза ПЭТФ в субкритических условиях описаны только в одной работе [2]. Однако в ней не приводится информации ни об условиях процесса, ни о том был ли использован катализатор.

Основной особенностью выполненного исследования является то, что был поставлен специальный эксперимент, в котором визуализировано всё происходящее с реакционной массой в процессе переработки ПЭТФ-бутылок. Такая информация является необходимой для понимания явлений, которые протекают в системе. На основе полученных на этом этапе данных были определены возможные технологические решения для выделения красителей и отбеливателей из восстановленных мономеров.

Было изучено влияние температуры, времени контакта и соотношения реагентов на состав получаемой реакционной массы.

Полученные результаты, а также вариант субкритической технологии рециклинга мономеров из «бесцветных» и окрашенных ПЭТФ-бутылок будут представлены на конференции.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта 1708).

Список литературы

- [1] Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Шабалин Д.Г., Ворошилов И.Л., Изотов А.Д. Новые методы утилизации твердых бытовых и промышленных отходов // Тезисы докладов VII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 16-21 сентября 2013 г, с. 123.
- [2] Давыдкин М.В., Балакирев В.А. Сверхкритические технологии – область высокого давления // Материалы Всероссийской школы–конференции молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем. Экстракция растительного сырья», 25-27 июня 2012 г. с. 62-65.

СТ-8

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ
НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ
ТРИГЛИЦЕРИДОВ И ИХ АНАЛОГОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ**

Габитова А.Р., Курдюков А.И., Гумеров Ф.М.

*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

agabitova@inbox.ru

Квантово-химическим методом DFT с функционалом плотности PBE в базисе 3z (сопоставимому базисному набору cc-pVTZ) в реализации программы Priroda 4.11 и B3LYP/6-311++g(df,p) в реализации программы Gaussian09 исследованы реакции трансэтерификации триглицеридов в среде метанола в сверхкритических флюидных условиях, то есть при $T=623$ К и $P=30$ МПа [1,2]. Детально рассмотрена энергетическая специфика следующих реакционных систем: 1) Упрощённые газофазные реакционные системы с участием триглицерида (или его аналогов) и мономерной формы метанола, в которых реакция протекает по одностадийному механизму с участием алкоксикарбонильной связи или двухстадийному механизму с участием карбонильной группы на первой стадии и четвертичного алкоксильного интермедиата на второй стадии; 2) Реакционные системы в которых в элементарном акте задействованы алкоксикарбонильная или карбонильная группа триглицерида и димерная или тримерная форма метанола и его заместительных аналогов.

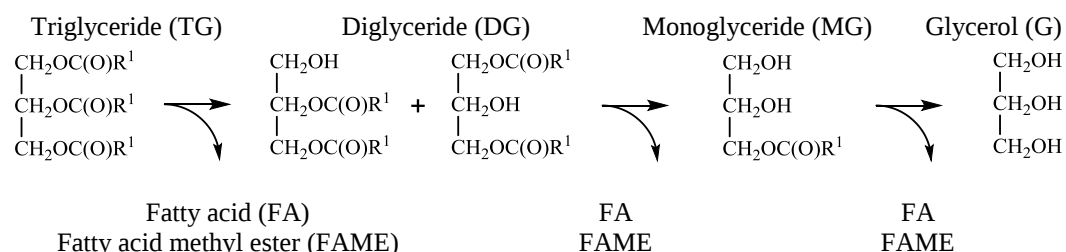
Упрощённые газофазные реакционные системы с участием мономерной формы метанола являются гипотетическими, а с участием димерных и тримерных форм метанола являются реально протекающими реакционными направлениями, однако не имеющими ярко выраженной потенциальной ловушки для целевых продуктов – метиловых эфиров жирных кислот и их заместительных аналогов, что означает равновероятное

протекание большинства из конкурентных направлений трансэтерификации триглицеридов, то есть описанные реакционные системы находятся в равновесии между собой[3].

В условиях сверхкритических флюидов имеет место термодинамическое равновесие разнообразных реакционных систем, реализующих элементарные акты метанолиза и гидролиза триглицеридов, в сторону накопления каталитически значимого количества жирных кислот[4,5]. При этом ассоциаты карбоновая кислота – метанол (или вода) в одностадийной реакции метанолиза (или гидролиза) по алкоксикарбонильной группе аналогов триглицерида в условиях сверхкритических флюидов дают промоторный эффект, что в сочетании с наличием потенциальной ловушки, делает направления реакции с их участием основным каналом накопления целевых продуктов процесса метанолиза триглицеридов, то есть метиловых эфиров жирных кислот.

Итак, суммарную реакцию, отражающую химизм трансэтерификации и гидролиза триглицеридов можно представить схемой 1.

Схема 1. Этапы трансформации триглицеридов при метанолизе и гидролизе с последовательным промежуточным формированием диглицеридов (DG), моноглицерида (MG) и конечным образованием глицерина (G), жирных кислот (FA) или метиловых эфиров жирных кислот (FAME).



Здесь R¹ – углеводородный остаток жирных кислот и их аналогов.

Список литературы

- [1] Курдюков А.И., Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Офицеров Е.Н., Мингалиев А.Ф. Квантово-химическое изучение трансформаций триглицеридов. Часть 1. Элементарные акты реакции некаталитической переэтерификации триглицеридов и их аналогов в

условиях сверхкритических флюидов. Бутлеровские сообщения. 2014. Т.39. №9. С.1-18.

- [2] Лайков Д.Н. Priroda: программа для экономных расчётов сложных молекулярных систем методом функционала плотности. Тезисы докладов II Всероссийской школы-конференции им. В.А. Фока по квантовой и вычислительной химии. Великий Новгород. февраль 2000.; Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Изв. Академии Наук. Сер. Хим. 2005. №3. С.804.
- [3] Toshio Yamaguchi, C. J. Benmore, and A. K. Soper. The structure of subcritical and supercritical methanol by neutron diffraction, empirical potential structure refinement, and spherical harmonic analysis. J. Chem. Phys. 2000. Vol.112. No.20. 8976-8987.
- [4] Dadan Kusdiana, Shiro Saka. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. Bioresource Technology. 2004. 91. P.289-295.
- [5] P.H. Moquin, F. Temelli. Kinetic modeling of hydrolysis of canola oil in supercritical media. J. Supercrit. Fluids. 2008. 45(1). P.94-101.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОЦЕССА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЧАСТИЦ В
СВОБОДНОЙ СТРУЕ С УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ В ПРОЦЕССЕ
ИСТЕЧЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО РАСТВОРА
ИЗ МИКРОННЫХ СОПЛОВЫХ КАНАЛОВ**

Гильмутдинов И.М., Гильмутдинов И.И., Кузнецова И.В., Сабирзянов А.Н.
*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

gilmutdinov@kstu.ru

Для определения распределения температуры в свободной струе расширяющегося из сопла микронных размеров диоксида углерода был применен способ термической визуализации с использованием тепловизора и термопар на модернизированной установке RESS-100-2 Base фирмы Thar Technologies Inc.

Данные полученные тепловизором в серии экспериментов при параметрах процесса: $P=10-35$ МПа, $T_{\text{нас}}=323$ К, $T_{\text{ур}}=343$ К; $P=25$ МПа, $T_{\text{нас}}=323$, $T_{\text{ур}}=313-353$ К позволили получить профили температур потока CO_2 в свободной струе.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что в процессе RESS температура свободной струи CO_2 после выхода из соплового устройства вдоль оси расширения всегда охлаждается ниже -30°C . Учитывая высокую скорость потока (порядка 300 м/с) диоксид углерода переходит в твердую фазу, а растворенные в нем субстанции «замерзают» вместе с ним, это приводит к образованию области торможения роста частиц (число Кнудсена стремиться к нулю). Дальнейшее расширение потока сопровождается смешением с фоновым газом, который имеет комнатную температуру. Это приводит к росту температуры потока, вследствие чего диоксид углерода переходит в газовую фазу и рост частиц восстанавливается. Что и было продемонстрировано в нашей работе [1].

Поток диоксида углерода после области торможения и роста частиц уже имеет более низкую скорость и низкую плотность, поэтому именно в этой области начинает преобладать коагуляционный рост частиц над гомогенным зародышеобразованием и конденсацией.

В настоящей работе разработана математическая модель зародышеобразования и роста частиц из перенасыщенного и переохлажденного флюидного раствора на основе капельной теории расширяющегося в канале и в свободной струе сверхкритического флюидного с учетом ударных волн, молекулярного, конвективного теплообмена, а также массообмена потока с фоновым газом в области аномальных свойств сверхкритического флюида. Для нахождения полей температуры, давления, плотности и скорости потока используется система уравнений Навье-Стокса. Поток флюида предполагается двухмерным, осесимметричным, стационарным, вязким и сжимаемым. Расчет ведется в области капиллярного канала из сосуда бесконечного объема и в свободной струе с ударной волной до и после диска Маха. Физические условия на входе в канал идентичны условиям насыщения флюида субстанцией. В капиллярном канале учитывается притоки тепла за счет трения флюида о стенки, а после выхода из канала учитывается тепло-массообмен между свободной струей и фоновым газом, который находится при нормальных физических условиях. Система уравнений решается численно методом конечных элементов. В граничных условиях задаются: геометрия канала, температура, давление перед входом и на выходе из канала. Адекватность разработанной математической модели верифицируется сопоставлением поля температуры и давления, полученные расчетным и экспериментальным путем. Решение данной модели позволило описать процессы гидродинамики, массообмена, фазового равновесия, зародышеобразования и роста частиц из перенасыщенного флюидного раствора, расширяющегося в сопловом устройстве расширения и в свободной струе с учетом ударных волн и диска Маха.

Работа выполнена в рамках Соглашения №14-08-31319\14 от 14.02.2014 с федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский фонд фундаментальных исследований».

Литература.

- [1] И.В. Кузнецова, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов, А.А.Мухамадеев, А.Н. Сабирзянов. Гидродинамика и зародышеобразование в канале и свободной струе в процессе быстрого расширения сверхкритического раствора // Вестник Казанского технологического университета, №1, 111-118 (2012).

ПЕРСПЕКТИВЫ ХИМИЧЕСКОГО РЕЦИКЛИНГА ПЭТФ НА ОСНОВЕ СКФТ

Гладышев Н.Г., Нестерова Т.Н., Востриков С.В.

Самарский государственный технический университет, Самара

nick.gladishev@yandex.ru

Мировое производство пластмасс в настоящее время достигло 300 млн. тонн, что актуализирует потребность в эффективных технологиях рециклинга. По данной проблеме важное место занимает рециклинг ПЭТФ, для которого ежегодный глобальный прирост оценивается на уровне 1,1 млн. т. По данным Некоммерческого партнерства по развитию индустрии полиэтилентерефталата (НП «АРПЭТ») Россия в перспективе может войти в топ-10 мировых производителей ПЭТФ при нарастающем ассортименте продукции на основе первичного и вторичного полимера. Важным преимуществом ПЭТФ является возможность переработки соответствующих отходов в продукт более высокого качества (так называемый восходящий цикл – Upcycling). При этом конкурируют технологии механического и химического рециклинга. Восстановленный ПЭТФ при аналогичном качестве требует на две трети меньше энергии, чем первичный. Обеспечивается также 80%-е сокращение эмиссии CO₂ по сравнению с традиционным производством на нефтяной основе. Экономленная энергия и предотвращенная углеродная эмиссия при рециклинге с замкнутым контуром в расчете на тонну восстановленного ПЭТФ по данным US EPA составляют соответственно 53 MBTUs и 0,42 MTCE (Metric Tons of Carbon Equivalent). Сегодня крупномасштабные заводы рециклинга ПЭТФ строятся во всем мире. В России существует несколько производств, выпускающих различные марки ПЭТФ. Имеются международные многосторонние соглашения о создании ряда новых крупных мощностей по производству ПЭТФ в составе существующих и новых промышленных агломераций. Быстрый рост мощностей первичного

ПЭТФ в России увеличивает дисбаланс с мощностями рециклинга полимера. Нарастающие объемы применения и количество ПЭТФ-отходов позволяют создавать их масштабную переработку. Это предопределяет актуальность выбора, освоения или создания наиболее перспективных технологий рециклинга данных отходов. В настоящее время большинство рециклатов ПЭТФ используется в нисходящих циклах для получения других продуктов.

Химический рециклинг ПЭТФ был начат почти одновременно с производством полимера в коммерческом масштабе, что закреплено патентами, начиная с 1950-х. Первоначально технология использовалась для возврата отходов производства, позднее применительно к отходам потребления ПЭТФ. Химический рециклинг пластмасс с использованием сверхкритических флюидных технологий (СКФТ) наиболее последовательно развивался в Японии с 1995 года. Сегодня наибольшую активность и достижения в этой области демонстрируют также Южная Корея и Китай. В открытых источниках отсутствуют конкретные характеристики технологий, однако высока вероятность их базирования на СКФТ.

Химический рециклинг ПЭТФ оправдан в кооперации с производством первичного ПЭТФ в составе химического кластера. В рециклинге ПЭТФ по замкнутому контуру (“closed-loop recycling”) влияют все технологические стадии, входящие в состав контура. Эффективность замкнутого контура зависит от лимитирующей составляющей рециклинга – обратной логистической сети, способной обеспечить возврат потоков отходов от распределенных источников использованных изделий. В России дополнительным препятствием для развития этого сегмента является низкий уровень сбора (менее 20%). Следуя международному опыту, ускоренное развитие рециклинга ПЭТФ в России потребует дополнительных законодательных усилий.

Лучшая мировая практика заключается в многоконтурном рециклинге. При этом замкнутый контур реализуется на базе химического

кластера, в составе которого действуют мощности по производству ПЭТФ. На других территориях, удаленных от подобных кластеров, будут развиваться сети рециклинга без использования деполимеризации. Ограничениями являются логистические издержки и наличие альтернативных потребителей рециклатов ПЭТФ. Путь к ускоренному освоению возможностей СКФТ в химическом рециклинге ПЭТФ лежит в создании инновационного партнерства по всем аспектам цепочки процессов прямой и обратной сети для достижения общей цели. Прежде всего, это интеграция разрозненных разработок центров компетенции по СКФ-технологиям и центров компетенции по технологиям производства и использования ПЭТФ. Альтернатива – импорт технологий производства и рециклинга ПЭТФ в пакетном контракте (закупка технологий обеспечения цикла).

На конференции будет представлен обзор российских и зарубежных центров компетенции, промышленных лидеров, а также результатов научных разработок по химическому рециклингу ПЭТФ, включая использование СКФТ. В докладе будут освещаться конкурирующие разработки химического рециклинга ПЭТФ в связи с риском отказа от СКФТ по причине жесткости параметров процесса. В презентации будут показаны возможные схемы организационной интеграции центров компетенции для технологического прогресса в данной области.

МЕТОД РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ В СМЕШАННЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Голубев В.А., Гурина Д.Л., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

vag@isc-ras.ru

Растворимость неэлектролитов в сверхкритических системах является предметом широкого круга исследований с целью получения данных, необходимых для проектирования процессов разделения и экстракции. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные [1] указывают на то, что растворимость малорастворимого вещества в смешанном растворителе может значительно увеличиваться по отношению к его растворимости в индивидуальном растворителе, входящем в состав смеси. Однако, число подобных экспериментальных исследований весьма ограничено. Теоретические модели в данной области также пока разработаны явно недостаточно. Для описания данных по растворимости неэлектролитов в смешанных сверхкритических растворителях используются в основном различные модификации модели Гильдебрандта [2] или полуэмпирические подходы [3], включающие несколько подгоночных параметров. В связи с этим возникает необходимость развития модельных подходов, позволяющих не только описывать, но и прогнозировать растворимость неэлектролитов в смешанных сверхкритических растворителях.

В настоящей работе для расчета растворимости неэлектролитов в сверхкритических системах предложена модель, основанная на положениях теории молекулярной ассоциации. Выражение для логарифма коэффициента активности растворенного вещества (s) в данной модели представляет собой сумму трех вкладов: химического (учитывающего молекулярную ассоциацию) $(\ln \gamma_s)_{chem}$, комбинаторного (учитывающего

различия в размерах частиц компонентов раствора) $(\ln \gamma_S)_{comb}$ и остаточного (учитывающего универсальные межмолекулярные взаимодействия) $(\ln \gamma_S)_{res}$

$$(\ln \gamma_S) = (\ln \gamma_S)_{chem} + (\ln \gamma_S)_{comb} + (\ln \gamma_S)_{res} \quad (1).$$

Химический и комбинаторный вклады рассчитываются на основе теории ассоциативных равновесий так, как это описано нами ранее в [4]. Для вычисления остаточного вклада использовалась простая решеточная модель. Параметрами теории являются константы равновесия реакции ассоциации, геометрические характеристики молекул компонентов и бинарные параметры взаимодействия.

Предложенная модель была апробирована на примере систем растворенное вещество (кофеин, аспирин) – сверхкритический диоксид углерода – метанол, для которых в литературе имеются данные по растворимости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 14-03-00497 а).

- [1] Johannsen M., Brunner G. J. // Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. N. 2. P. 431.
- [2] Hongru Li, Dongdong Ji, Ruihua Liu, Bingqian Shen // Fluid Phase Equilibria. 2015. V. 385. P. 10.
- [3] Chandrasekhar Garlapati, Giridhar Madras // Fluid Phase Equilibria. 2009. V. 283. P. 97–101.
- [4] Никифоров М.Ю., Тотчасов Е.Д., Альпер Г.А. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. №3. С. 519.

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

Муханов В.А.¹, Дедушенко С.К., Перфильев Ю.Д.²

¹ЗАО «Минерал», Александров

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

dedushenko@mail.ru

Окисление под высоким давлением кислорода (десятки тысяч атмосфер) – важный метод неорганического синтеза, позволяющий синтезировать вещества, получить которые другими способами не удастся. Обычно для проведения подобного эксперимента прекурсор помещается в капсулу из благородного металла, туда же закладывается вещество – донор кислорода. Капсула герметизируется, а затем нагревается и сжимается в аппаратах высокого давления типа «пистон-цилиндр», «белт» или в многопуансонных аппаратах. Проведение подобного эксперимента достаточно длительно, трудоемко и недешево, при этом количество получаемого вещества невелико. Поэтому продукты подобного синтеза сложно рассматривать с точки зрения промышленного применения. Кроме того, получаемое вещество может быть загрязнено веществом-донором кислорода и продуктами его разложения.

Альтернативным методом является сжатие вещества в алюминиевых капсулах, наполненных жидким кислородом, в аппаратах высокого давления типа «чечевица» [1]. Метод позволяет провести синтез в аналогичных условиях, но при меньших временных и материальных затратах. Метод позволил нам синтезировать CaFeO_3 с выходом 100% и $\text{LiLa}_2\text{FeO}_6$ с выходом 25%.

Метод сжатия жидкого кислорода в аппарате типа «чечевица» реализован на промышленном оборудовании. Он во многом напоминает известный метод промышленного синтеза алмазов. Это позволяет

выполнить оценку производительности и стоимости получаемого вещества при промышленном производстве.

[1] Муханов В.А. // Разведка и охрана недр, 1996. №1. С. 35.

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Дышин А.А.¹, Елисеева О.В.¹, Бондаренко Г.В.², Киселев М.Г.¹

¹ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

²ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

aad@isc-ras.ru

Углеродные нанотрубки обладают уникальными электрическими, оптическими, и механическими свойствами. Большой интерес вызывает разработка новых конструкционных материалов на основе углеродных нанотрубок с полимерами. Подобные композиты, даже при незначительной концентрации нанотрубок, существенно изменяют физико-химические свойства полимеров.

Для эффективного армирования полимеров одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) необходимо использовать устойчивые во времени суспензии нанотрубок в растворителях с низкой вязкостью. Важным аспектом является также растворимость полученных стабильных суспензий углеродных нанотрубок в сверхкритическом диоксиде углерода в широкой области параметров состояния.

Целью данной работы является модификация полиметилметакрилата (ПММА) с различной молекулярной массой путем импрегнации суспензии ОУНТ в среде сверхкритического диоксида углерода и изучение влияния введенного наполнителя на свойства полученного композитного материала.

В качестве среды для проведения процесса импрегнации был выбран сверхкритический CO_2 (ск CO_2), имея в виду широко известный ряд его преимуществ. Известно, что при взаимодействии ск CO_2 с полиметилметакрилатом полимер набухает, образуя разветвленную сетку пор, что было использовано для оптимизации процедуры получения композита.

Для анализа полученных нанокомпозитов были применены спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеноструктурный анализ и термические методы анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия и дифференциальная термогравиметрия).

Методом КР-спектроскопии проводилось послойное сканирование образцов с импрегнированными нанотрубками для исследования глубины и степени проникновения ОУНТ. Исследование полученных образцов позволяет сделать заключение о равномерном распределении ОУНТ по всему объему полученного нанокомпозита. Тангенциальные моды в спектрах образцов хорошо разрешены, что позволило зафиксировать их смещение в сторону коротких длин волн в случае полученного композита с ПММА по сравнению с исходной суспензией одностенных углеродных нанотрубок.

В ходе работы было выявлено влияние ОУНТ и молекулярной массы исходного ПММА на характеристики полученных нанокомпозитов.

Результаты исследований полученных нанокомпозитов представлены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 14-03-00166-а).

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ СУШКА ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ

Елисеева О.В., Дышин А.А., Киселев М.Г.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

eov@isc-ras.ru

В настоящее время одной из самых актуальных задач является поиск новых материалов для фотоники с повышенной механической устойчивостью. Благодаря своей высокой прозрачности и прочности, опалоподобные структуры являются уникальными матрицами для получения оптических устройств. Сложность получения таких материалов, в первую очередь, связана с трудностями, возникающими при сушке опалоподобных структур неразрушающими их структуру.

При обычном высушивании на воздухе или в вакууме в порах образцов возникают большие напряжения, связанные с большим поверхностным натяжением на границе раздела жидкость-газ. Действие этих сил в процессе сушки приводит к деформации полостей, а иногда и к разрушению опалоподобных структур. Сушка в сверхкритических флюидах позволяет обойти эти проблемы.

Целью работы была оптимизация процесса сверхкритической сушки опалоподобных матриц.

Субмикронные и нанометровые сферические частицы аморфного диоксида кремния были получены многоступенчатым золь-гель методом Штобера [1], который позволяет получать опалоподобные структуры, состоящие из монодисперсных шаров диаметром от 40 нм до 2200 нм со стандартным отклонением от среднего значения ~5 %.

Полученные гели после многократной промывки жидким диоксидом углерода были высушены методом сверхкритической сушки. В зависимости от параметров сушки возможно получение, как бездефектной опаловой матрицы, так и микропорошка SiO₂. Оптимизированные условия сушки приводятся в докладе.

- [1] W. Stober, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. Journal of colloid. Interface Sci. 1968, V. 26. P. 62.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 14-03-00166-а).

СТ-15

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЛЬТРАЦИИ СИСТЕМЫ «НЕФТЬ-ВОДА-
СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД» В ОДНОРОДНОЙ И
НЕОДНОРОДНОЙ МОДЕЛИ НЕФТЯНОГО ПЛАСТА**

Закиев И.Д., Радаев А.В., Давлетшин А.А., Ветошкин М.А., Абдуллин А.В.,
Галимзянов Р.Р., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.

*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

trapgo@gmail.com

Авторами создана экспериментальная установка для исследования процесса вытеснения нефти различной вязкости из нефтяного пласта с использованием сверхкритических флюидных систем и разработана методика проведения исследований. Экспериментальная установка позволяет проводить исследования процессов вытеснения реальных нефтей из однородных, микро-, слоисто-неоднородных, трещиновато-поровых моделей нефтяного пласта различной степени обводненности сверхкритическим CO_2 и оторочками сверхкритического CO_2 и воды, а также из моделей карбонатного коллектора. На экспериментальной установке проведены исследования процесса вытеснения модельных и реальных нефтей вязкостью до $40 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ из однородного и неоднородного пласта сверхкритическим CO_2 при давлениях до 14 МПа, температурах до 60°C .

Результаты исследований показали, что применение сверхкритического CO_2 в процессах вытеснения нефти приводит к увеличению нефтеотдачи из необводненных пластов, то есть на начальном этапе эксплуатации нефтяного месторождения, и из пластов, обводненность которых превышает 60%, то есть пластов, находящихся в эксплуатации длительный период. Выявлены основные закономерности влияния

термобарических условий, порометрических характеристик пласта и вязкости нефти на коэффициент вытеснения нефти сверхкритическим CO_2 .

ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ МЕТОДОМ СКФЭ

Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Боголицын К.Г.

*Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Архангельск.*

ivahnov-tema@yandex.ru

В работе приведены данные о применении СК CO₂ в экстракционных процессах получения ценных продуктов из некоторых многолетних и однолетних растений, произрастающих на территории Архангельской области. Отработаны способы выделения масел и БАВ (каротиноиды, хлорофиллы) из брусники, клюквы, моркови, томатов.

На протяжении последних пяти лет коллективом авторов выполнен ряд работ касательно применения СКФ технологий в переработке растительного сырья, характерного для Архангельской области. Подходы к переработке древесного и недревесного сырья несколько отличаются между собой. Древесное сырьё является основой целлюлозного производства, в то время как из недревесного (а также хвои) обычно выделяют разнообразные БАВ.

Большая часть древесной зелени (хвои сосны и ели) не находит применения при переработке древесины и остаётся на местах заготовки. Применение СК диоксида углерода (60°C и 300 атм), модифицированного этиловым спиртом (до 10%) позволяет полностью извлекать хлорофилл и каротиноиды в течение приемлемого времени.

Важной экологической и технологической проблемой является утилизация древесной коры, скапливающейся на предприятиях ЦБП. Существующие технологии экстракции БАВ коры имеют недостатки, среди которых дороговизна применяемых растворителей, их горючесть и экологическая опасность. Замена традиционных растворителей СК

диоксидом углерода (100°C и 400 атм) позволила извлекать до 80% эфирорастворимых веществ еловой коры.

Одной из традиционных сельскохозяйственных культур, выращиваемых в Архангельской области, является морковь. Данный объект может являться сырьём в производстве каротинсодержащих препаратов. Наиболее распространённым является сорт Шантанэ. Использование токсичных органических растворителей создаёт трудности при последующей очистке экстракта, а высокие температуры способствуют нежелательной изомеризации каротиноидов, приводящей к потере их активности. Применение в качестве экстрагента СК СО₂ позволяет выделять до 80% каротиноидов, причём их соотношение в экстракте соответствует таковому в сырье. Относительно высокая температура (80°C) не вызывает заметной изомеризации каротиноидов, а процессы окисления невозможны ввиду отсутствия окислителей. Аналогичные результаты получены при экстракции отходов производства и переработки томатов, где главным каротиноидом (85%) является ликопин.

Переработка отходов пищевого производства является значимой проблемой современного общества. Ликероводочное производство является источником шрота ягод, незначительно проэкстрагированных этиловым спиртом. Нами опробовано выделение масел из шрота клюквы и брусники Архангельского ликёроводочного завода. Показана возможность полного выделения масел в ходе СКФЭ. Полученные масла содержат полиненасыщенные карбоновые кислоты, в том числе ω3-ненасыщенные, и обладают высокой антиоксидантной способностью. Полученные масла характеризуется малым содержанием свободных жирных кислот. Масла, получаемые методом СКФЭ, несколько обогащены хлорофиллом и каротиноидами по сравнению с маслами, получаемыми традиционными способами.

Относительно новой культурой для Архангельской области является рапс, культивируемый в её южных районах (Котласский, Вельский). Рапсовое масло является ценным пищевым и техническим сырьём. В

литературе имеется много сообщений о применении пропана в сверхкритическом состоянии для экстракции рапсового масла, однако его высокая пожароопасность ставит под сомнение возможность применения данного растворителя. Имеются так же данные о возможности выделения масел из семян растений с использованием в качестве растворителя сверхкритического CO₂, однако данных о выделении рапсового масла в литературе недостаточно.

Методом СКФЭ с применением в качестве растворителя CO₂ было получено рапсовое масло с выходом 34%. Основное отличие масла, полученного методом СКФЭ-CO₂, от масла, получаемого экстракцией гексаном – повышенная доля триглицеридов при уменьшении доли свободных кислот. Химический состав масел практически одинаков.

Таким образом, сверхкритические флюидные технологии могут играть большую роль в переработке растительного сырья северных приарктических территорий.

СТ-17

**КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО
МНОГООБРАЗИЯ ИБУПРОФЕНА В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂**

Ивлев Д.В., Киселев М.Г.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

dvi@isc-ras.ru

Разработка лекарственных форм с высокой растворимостью и биодоступностью имеет большое значение для фармацевтики. Одной из характеристик, влияющих на эти свойства, является конформационное многообразие в конденсированной фазе. В работе было изучалось конформационное многообразие ибупрофена в среде сверхкритического CO₂.

Молекулярно-динамическое моделирование ибупрофена в сверхкритическом CO₂ выполнено при температурах 40°C, 60°C и 80°C с применением программного пакета NAMD. Ячейка содержала 216 молекул CO₂ и 1 молекулу ибупрофена. Время моделирования составляло 100 нс. Плотность смеси соответствовала 1,3 критической плотности CO₂. Для создания начальной ячейки нами была применена процедура Packmol. Расчет поверхности свободной энергии проведен с помощью плагина PLUMED путем сканирования по паре двугранных углов, связанным с внутренним вращением различных групп молекулы. Затем из полученных поверхностей свободной энергии была рассчитаны возможные переходы в молекуле ибупрофена между состояниями с минимальными значениями энергии и значения энергетических барьеров. Обнаружено, что в области температур близких к 60°C наблюдается качественное изменение карты заселенностей конформеров. Особенности такого поведения конформеров обсуждается в данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-12041-офи_м.

**ВЫДЕЛЕНИЕ МАСЕЛ ИЗ СЕМЯН РАСТЕНИЙ ДИКОРАСТУЩЕЙ
ФЛОРЫ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ МЕТОДОМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

Ковалев В.Б., Великородов А.В., Тырков А.Г., Носачев С.Б.

ФГБОУ ВПО Астраханский государственный университет, Астрахань

chemkovalevne@mail.ru

Химический состав растений зависит от зоны произрастания, климата и многих других факторов. Астраханская область – это уникальная климатическая зона России. Она богата дикорастущими масличными растениями такими, как шелковица, дурнишник, лох узколистный, верблюжья колючка, робиния псевдоакация и другие [1].

В докладе будут представлены данные по выделению масел из семян дикорастущих растений Астраханской области методом сверхкритической флюидной экстракции (экстрактор SFE-500 M1, фирма THAR): зависимость выхода растительного масла от степени измельчения семян, времени экстракции, давления, температуры, скорости потока элюента, влияние сорбентов [2].

Так же будет дан анализ результатов изучения физико-химических характеристик полученных масел (показатель преломления, плотность, кислотное число, число омыления, отношение ненасыщенных кислот к насыщенным и др.). Жирнокислотный состав полученных образцов масел исследован методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Agilent с библиотекой 40 тыс. химических соединений, количественное определение компонентов масла осуществлено после дериватизации жирных кислот в соответствующие метиловые эфиры методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Shimadzu Q12010 с масс-селективным детектором [3].

Список литературы

- [1] Пилипенко В.Н. Семейства высших растений Астраханской области. Астраханская энциклопедия. – Т.1. – Астрахань: Изд-во «Кто есть кто», 2007. – 536 с
- [2] Боголицын К.Г. Перспективы применения сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2007 - Т.2 - № 1. - С. 16-27.
- [3] Великородов А.В., Тырков А.Г., Ковалев В.Б., Носачев С.Б., Пучков М.Ю. Изучение химического состава растительных масел, полученных методом сверхкритической флюидной экстракции из семян культурных растений астраханской области // Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации: сб. ст. VII Научно-практической конференции с международным участием (16-21 сент. 2013г.). – Зеленоградск, Калининградская обл. 2013. - С. 136-136.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА И ФЕНОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Кондратюк А.В.¹, Кустов А.Л.^{1,2}, Лунин В.В.^{1,2}, Коклин А.Е.², Богдан В.И.^{2,1}

¹*ФГБОУ ВПО МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва*

²*ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*
alvikkond@rambler.ru

Физико-химические свойства воды, равно как и характер химических взаимодействий с органическими соединениями, в значительной степени изменяются при переходе через критическую точку. В близкой докритической области и при переходе в сверхкритическую значительно изменяются ионное произведение воды, диэлектрическая проницаемость, коэффициент диффузии, кинетическая и динамическая вязкости, дипольный момент, плотность, исчезает сетка водородных связей. Это можно использовать в интенсификации различных превращений органического вещества по реакциям гидролиза, ожижения, пиролиза, газификации и в регулировании селективности этих процессов.

Нам представлялось важным изучить кинетические параметры и пути трансформации алифатических и ароматических спиртов в жестких гидротермальных условиях. Превращения этанола и фенола в сверхкритической воде были проведены в проточном режиме в интервале температур 400-800 °С, давлении 300 атм и различных временах контакта 4-30 мин.

В сверхкритической воде при температурах 700-800°С происходит полная или частичная газификация молекулы этанола через стадию образования ацетальдегида в газообразные продукты – H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_6 , C_2H_4 . Превращение фенола в сверхкритической воде практически не происходит до температуры 700°С. При 700°С и выше установлено

образование как жидких пиролитических продуктов – бензол, толуол, дифенил, бензофуран, дибензофуран, так и газов – H_2 , CO_2 , CH_4 .

- G.J. DiLeo, M.E. Neff, P.E. Savage // *Energ Fuel* 21 (2007) 2340–2345.
- C.M. Huelsman, P.E. Savage // *J Supercritic Fluid* 81 (2013) 200-209.
- T.L-K. Yong, Y. Matsumura // *J Supercritic Fluid* 87 (2014) 73-82.

**ВЫСВОБОЖДЕНИЕ МЕТИЛУРАЦИЛА ИЗ КОМПОЗИТОВ НА
ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ,
СФОРМИРОВАННЫХ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ
УГЛЕРОДА.**

Кротова Л.И., Антонов Е.Н., Минаева С.А., Попов В.К.

*ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк*

Введение.

Биологически активные вещества (БАВ), включаемые в биodeградируемые матрицы-носители, являются одним из основных компонентов тканеинженерных конструкций. Среди различных методов включения БАВ в полимерные матрицы, методы, основанные на использовании сверхкритических флюидных (СКФ) технологий, обладают целым рядом неоспоримых преимуществ. Они позволяют отказаться от использования токсичных растворителей. Все процессы могут быть реализованы при температуре 35-40°C. В настоящей работе для проведения исследований по СКФ инкапсуляции БАВ в биорезорбируемые полимеры гомологического ряда алифатических полиэфиров и изучения кинетики их высвобождения в буферные растворы *in vitro*, в качестве модельного соединения был выбран метилурацил, являющийся одним из наиболее известных метаболических препаратов, обладающих регенеративными и иммуностимулирующими свойствами.

Материалы и методы.

Для формирования биоактивных композитных матриц нами использовался изомер метилурацила - 6-Метилурацил (ОАО Нижфарм, Россия) и биорезорбируемый, сополимер молочной и гликолевой кислот – полилактогликолид, марки Purasorb PDLG 7507 (Puras, Нидерланды). Матрицы формировались методом СКФ монолитизации смеси исходных компонентов в сверхкритическом диоксиде углерода (ск-СО₂). Смесь

порошков полимера (80 вес.%) и метилурацила (20 вес.%) заполнялась в тефлоновые пресс-формы, которые помещались в камеру высокого давления. Процесс обработки содержимого пресс-формы проводился при давлении диоксида углерода 10 МПа и температуре 40°C в течение 1 часа. По его завершению в течение 15 минут проводился сброс давления до атмосферного значения.

Структура полученных матриц изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO 1450 (Карл Цейс, Германия). Распределение метилурацила в композитных матрицах исследовалось методом КР спектроскопии на дисперсионном КР спектрометре Almega XR (Thermo Scientific, США) с высоким (~ 1 мкм) пространственным разрешением. Кинетика высвобождения метилурацила из сформированных матриц в раствор фосфатно-солевого буфера определялась также с помощью КР спектроскопии по изменению во времени интегральной интенсивности выбранной аналитической полосы.

Результаты.

Изучение структуры композитных матриц показало, что кристаллы метилурацила, имеющие игольчатую форму длиной от 20 до 100 мкм, хорошо интегрированы как в поверхность, так во внутренний объем полиэфирных матриц. Карты пространственного распределения метилурацила, полученные с помощью КР спектроскопии с шагом сканирования 10 мкм, продемонстрировали его равномерное включение в структуру матриц. Экспериментальная зависимость высвобождения метилурацила в раствор фосфатно-солевого буфера от времени представлена на Рис.1.

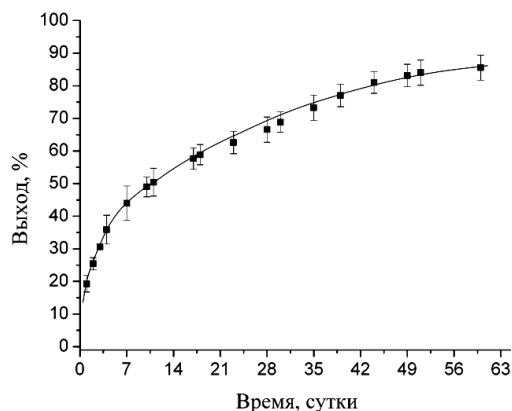


Рис.1. Кинетика высвобождения метилурацила в буферный раствор из полимерных матриц.

За 100% принималась концентрация, которая образовалась бы при условии выхода в раствор всего количества метилурацила, инкапсулированного в полимерный образец.

Измерения показали, что за первые сутки пребывания матриц в буферном растворе из них выходит менее 20% метилурацила. Затем скорость высвобождения плавно уменьшалась, и выходила, на режим, близкий к линейному. К 60 суткам величина выхода метилурацила составила около 85%.

Выводы.

Методом СКФ монолитизации смеси мелкодисперсных порошков полилактогликолида и метилурацила в ск-СО₂ при температуре 40°C, осуществлено эффективное включение последнего в биорезорбируемую полимерную матрицу. Методами СЭМ и спектроскопии КР показано, что кристаллы метилурацила равномерно распределены по поверхности матриц и внутри их объема. Исследование кинетики выхода метилурацила в буферный раствор продемонстрировало отсутствие сильного первоначального выброса биоактивного вещества. Таким образом, на модели метилурацила показано, что, разработанные с использованием сверхкритического диоксида углерода, композитные матрицы обеспечивают достаточно плавный и пролонгированный (до двух месяцев) выход метилурацила в буферный раствор, и являются перспективными компонентами для их использования в качестве матриц-носителей для

адресной и пролонгированной доставки лекарственных препаратов для стимуляции роста и регенерации тканей различных типов.

Благодарности. Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-02-01256, № 13-02-12215).

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРОПИЛ-*n*-КСИЛОЛА

Мазурин О.А., Нестерова Т.Н., Востриков С.В.

Самарский государственный технический университет, Самара

mazurinoa@mail.ru

Изопропил-*n*-ксилол (ИПпК) служит основой для получения 2,5-ксиленола – важного полупродукта в производстве пластификаторов, лакокрасочных материалов, дезинфицирующих средств и даже витамина Е. Алкилирование *n*-ксилола пропиленом является основным методом получения ИПпК. Проблема состоит в обеспечении предельно высокой селективности процесса, которая ограничена подвижностью метильных групп. По этой причине в любом процессе жестко регламентируются изотермические условия, и энергоэффективность принятой технологии отходит на второй план. В то же время, для алкилирования бензола пропиленом нами показано [1], что осуществление процесса в адиабатическом режиме с входом в субкритическую область позволяет не только существенно сократить объемы нерациональных затрат энергии, но и реализовать процесс в особом гидродинамическом режиме, который свойственен критической области. Очевидно, что переход от бензола к *n*-ксилолу не изменит доли энергетического вклада в себестоимость товарного продукта – мы приобретаем 100 кДж высокопотенциального тепла на каждый 1 моль превращенного пропилена взамен не рекуперлируемому и потому проблемному теплу с низким потенциалом. Задача, представляющаяся практически невыполнимой, состояла в осуществлении алкилирования с входом в субкритическую область при сохранении взаимной ориентации метильных групп в ароматическом ядре. Тем не менее, нам удалось это осуществить реализацией жидкофазного алкилирования *n*-ксилола со временем контакта, не превышающем двух минут. Принципиальные вопросы этой и других технологий получения алкилбензолов планируется обсудить на предстоящей конференции.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта 1708).

Использованная литература

- [1] Востриков С.В., Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Мазурин О.А., Спиридонов С.А. Эффективное использование энергетического потенциала процесса получения изопропилбензола на хлористом алюминии при реализации его в субкритических условиях// Вестник КНИТУ, т. 17, № 21, 2014. – С. 100-103.

СТ-22

ПОИСК НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ АРБИДОЛА С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

Манин А.Н., Перлович Г.Л.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

alexnmanin@gmail.com

Лекарственные соединения с низкой водной растворимостью становятся все более распространенными в научно-исследовательских и производственных списках веществ, направленных в разработку на фармацевтические предприятия. Около 40 % выпускаемых на рынок лекарств и более 80% лекарств кандидатов имеют низкую растворимость. Химия твердого тела активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) является предметом значительного интереса, как с фундаментальной, так и с практической стороны. Полиморфные модификации, сольваты, соли, молекулярные комплексы и сокристаллы АФИ позволяют значительно увеличить разнообразие кристаллических форм лекарственных соединений с улучшенными химическими и физическими свойствами и могут привести к расширению патентной базы с последующей юридической защитой новых перспективных продуктов.

Целью нашей работы был поиск новых кристаллических форм арбидола с повышенными показателями растворимости. Арбидол является широко применяемым противовирусным препаратом в России, тем не менее, он плохо растворим в водных средах, что существенно сказывается на ухудшении характеристик биодоступности и проявлению побочных эффектов. Следует отметить, что до недавнего времени исследований, направленных на улучшение растворимости арбидола, не проводилось. В связи с этим, получение новых растворимых форм арбидола с использованием инновационной сокристалльной технологии является актуальной задачей.

Был проведен поиск новых полиморфных модификаций арбидола с использованием кристаллизации из растворов. Кроме этого, была опробована технология рекристаллизации из сверхкритического антирастворителя (SAS) и технологии сверхкритических флюидов (SFT). Для получения сокристаллов арбидола был проведен скрининг с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии с более чем пятьюдесятью коформерами. Обнаружено два новых сокристалла арбидола. Проведены сравнительные исследования кинетики растворения арбидола, его гидрохлорида моногидрата и полученных сокристаллов в биологически значимых буферных растворах с pH 2.0, 5.5 и 7.4.

Работа выполнена при поддержке РНФ № 14-33-00017. Благодарим «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» за помощь в проведении ДСК экспериментов.

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ НИТРОБЕНЗОЛА В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Ракитин М.Ю., Долуда В.Ю.,

Демиденко Г.Н., Сульман М.Г., Лакина Н.В.

*Тверской государственный технический университет, кафедра
биотехнологии и химии, Тверь*

matveeva@science.tver.ru

Каталитическое гидрирование нитробензола является важным химико-технологическим процессом получения анилина, который используется в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов. Процесс газофазного гидрирования нитробензола обычно осуществляется с использованием Ni- или Cu-содержащих катализаторов, при парциальном давлении водорода 1-5 атм. и температуре 250-300°C. В то время как жидкофазное гидрирование - с использованием Pt-, Pd-, Ni-содержащих катализаторов при температуре 50-100°C и давлении 1-5 МПа как в среде различных растворителей, так и в их отсутствии, при этом селективность по целевому продукту составляет 75-95%. [1]

Применение сверхкритического диоксида углерода ($\text{CO}_{2(\text{СК})}$) в процессе селективного гидрирования нитробензола вызывает значительный интерес исследователей, что обусловлено преимуществами использования сверхкритического диоксида углерода в органическом синтезе: увеличение коэффициентов тепло- и массопередачи, изменение направления процессов в связи образованием новых молекулярных комплексов, легкость отделения продукта от растворителя и уменьшение пожароопасности процессов. [2]

Для каталитического гидрирования нитробензола в среде сверхкритического диоксида углерода использовали магнитноразделяемый катализатор, содержащий в качестве активного металла рутений (массовая

доля рутения 17.5%). Накопление анилина в реакционной среде представлено на рис. 1.

Максимальная концентрация анилина достигается на 180 минуте, выход продукта составляет 54.6%, при 100%-ной селективности и конверсии нитробензола 54.6%. При отсутствии растворителя в аналогичных условиях селективность составила 60-75%, выход продукта 32% при конверсии нитробензола 45%.

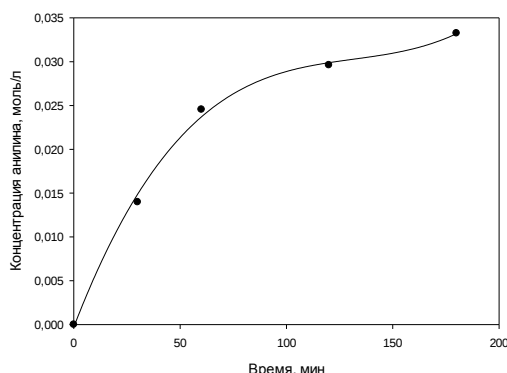


Рис. 1. Зависимость концентрации анилина от времени (температура реакции 150⁰С, концентрация нитробензола 0.06 моль/л, масса катализатора 1.56 мг, парциальное давление водорода 3 МПа, парциальное давление диоксида углерода 20 МПа.)

Сверхкритический диоксид углерода является перспективным растворителем для проведения органических синтезов, в том числе гидрирования нитропроизводных. В среде CO_{2(СК)} ослабляется влияние носителя на активность гетерогенных катализаторов, что свидетельствует об увеличении доступности активных Ru-центров для реагирующего субстрата.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и РФФИ (грант № 13-08-00403 А).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] 1.M. Kantam, R. Chakravati, U. Pal, B. Sreedhar, *Advanced Synthesis and catalysis*, 2008, vol. 350, pp. 822-827.

- [2] Любимов С.Е., Расторгуев Е.А. Гидроформилирование алкенов в сверхкритическом диоксиде углерода, катализируемое комплексами Rh с амидофосфитными производными карборанов / С.Е. Любимов, Е.А. Расторгуев, П.В. Петровский, Т.А. Вербицкая, В.Н. Калинин, В.А. Даванков // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – №3, 2012 – с. 4-11.

**ФОРМИРОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИОННЫХ НАНОФОСФОРОВ НА
ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ NaYF_4 , ЛЕГИРОВАННЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА
ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В СК CO_2**

Минаев Н.В.¹, Рыбалтовский А.О.², Хайдуков Е.В.¹, Баграташвили В.Н.¹

¹*ФБГУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк*

²*Научный-исследовательский институт ядерной физики имени
Д.В. Скобельцына, Москва*

minaevn@gmail.com

Разработка методов получения апконвертирующих нанофосфоров (НАФ) на основе кристаллов NaYF_4 , легированных ионами лантанидов, представляет интерес в связи с перспективностью их применения для решения задач оптического биоимиджинга на глубине до 3 см. Нами впервые опробован способ получения апконвертирующих наночастиц в широком диапазоне их размеров, используя лазерную абляцию спрессованной из микрокристаллов НАФ мишени в среде скCO_2 . Обнаружена возможность управления размером получаемых наночастиц, используя свойства среды скCO_2 , позволяющей плавно изменять свою плотность в широком диапазоне, что невозможно при использовании жидких сред.

В докладе представлены результаты, которые демонстрируют возможность получения кристаллов с размерами менее 100нм. Показано, что на распределение получаемых частиц по размерам влияют процессы гравитационного осаждения, что позволяет разделить частицы по размеру в объеме реактора высокого давления.

**ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ
ЭТАНА НА Mo-V-Te-Nb-O КАТАЛИЗАТОРЕ**

Мишанин И.И.¹, Кустов А.Л.^{1,2}, Лунин В.В.^{1,2}, Коклин А.Е.², Богдан В.И.^{2,1}

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва*

²*ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*
arnochem@yandex.ru

Окислительное дегидрирование (ОД) легких углеводородов – один из возможных альтернативных путей при промышленном производстве олефинов. Оно имеет ряд преимуществ перед прямым дегидрированием. Во-первых, ОД – это экзотермический процесс, что, безусловно, должно служить стимулом для внедрения его в производство олефинов. Во-вторых, использование варианта ОД позволяет справиться с процессом коксообразования, являющимся причиной быстрой дезактивации катализаторов.

Ключевым вопросом исследования реакции ОД является поиск и разработка активных и селективных катализаторов. Особый интерес представляют смешанные оксидные катализаторы Mo-V-Te-Nb-O [1], которые при температуре до 400°C обеспечивают высокую конверсию этана и селективность по этилену выше 90%. Однако данные катализаторы проявляют высокую чувствительность к перегреву. Использование сверхкритических условий позволяет снизить температуру процесса до 300°C.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния сверхкритических условий на структуру, активность и селективность четырёхкомпонентных оксидных катализаторов Mo-V-Te-Nb-O в реакции окислительного дегидрирования этана.

В докладе будет проведено сравнение данных, полученных в ходе реакции ОД этана в реакторе проточного типа при атмосферном и сверхкритическом давлениях на сложных оксидных катализаторах Mo-V-Te-Nb-O.

Литература

- [1] López-Nieto J.M., Botella P., Concepción P., et al. Oxidative dehydrogenation of ethane on Te-containing MoVNbO catalysts. // Catal. Today. 2004. V.91-92. P. 241-245.

**РОЛЬ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА В
НЕФТЕХИМИИ И ПРОМЫШЛЕННОМ ОРГАНИЧЕСКОМ
СИНТЕЗЕ**

Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Востриков С.В.

Самарский государственный технический университет, Самара

nesterovatn@yandex.ru

Содержательная составляющая предыдущей профильной конференции в любой области науки и техники, так или иначе, отражает состояние дел в ней. Анализ, выполненный нами по вопросу, вынесенному в название этих тезисов, показал следующее:

- 23% докладов (на Baltic Supercritical 2013) были посвящены решению фундаментальных вопросов критического (жидкость-пар) состояния вещества, экспериментальному пополнению базы данных по свойствам смесей (в основном бинарных), особенностям теплопереноса в критической области и снижению нагрузки на экосистему при использовании СКФ;
- 43% ориентированы на использование CO_2 в качестве среды при выполнении физических процедур в общей технологии получения интересующих товарных форм (аэрогелей, мелкодисперсных композиций, микрокапсул и в подготовке лекарственных препаратов – 17%), при извлечении продуктов экстракцией (12%), для импрегнации (10 %), при очистке и обработке поверхности полимеров (3%) и, наконец (1%), в качестве среды в тонком органическом синтезе;
- 18% распределились по убыванию следующим образом: сверхкритическая флюидная хроматография (6%), тонкий органический синтез в различных средах (5%), извлечение и образование нефти (4%), получение нанокомпозигов (3%);
- 2% посвящены работам с участием сверхкритической воды. Всего 2%! И это притом, что вода в сверхкритическом состоянии обладает

уникальным сочетанием свойств и может выступать в качестве окислителя, катализатора или мощного гидролизующего агента.

Оставшиеся 14% распределены между производством биодизеля (3%), процессами гидрирования (3%), регенерацией катализаторов в гетерогенно-каталитических процессах (2%), очисткой водных стоков промышленных предприятий (2%). **И всего 4%** приходится на процессы, которые можно причислить к нефтехимии и промышленному органическому синтезу (по $\leq 0,8\%$ на алкилирование изобутана бутенами и бензола пропиленом, олигомеризацию изобутилена, ацилирование, окисление бензола в фенол, получение нитроцеллюлозы).

Итак, доля нашего внимания (по оценкам на 2013 год) к нефтехимии и промышленному органическому синтезу крайне мала. Причем международные конференции и школы по суперкритическим флюидам не отличаются более высокой долей внимания.

Чем обусловлено такое положение дел? Объективными причинами? Отчасти – да. Слишком далек путь от научной разработки до ее реализации, особенно если речь идет о крупнотоннажных технологиях, да и сам эксперимент многоаспектен и трудоемок. А может быть причина в том, что СКФ-технологии в рассматриваемой области техники менее эффективны, чем традиционные? Не исключено, что для многих процессов это действительно так. В принципе, по ряду позиций ввести ограничения для применения СКФ-технологий не так уж сложно. Значительно сложнее оценить перспективы конкретной СКФ-технологии, тем более что существующая база данных по критическим свойствам смесей весьма скудна, соответственно и методы прогнозирования свойств, а значит и описание интересующей критической области могут быть, в лучшем случае, только ограниченно тестированы. До сих пор основным источником информации для сопоставления традиционных и СКФ-технологий является собственно эксперимент.

Нами выполнен анализ основных технологий крупнотоннажных процессов нефтехимии и промышленного органического синтеза,

обозначена сфера возможного приложения СКФ к их химической составляющей. Сделан выбор процессов для исследования. Произведена теоретическая оценка целесообразности осуществления жидкофазного алкилирования ряда моноциклических ароматических углеводородов низшими алкенами и олигомеризации низших разветвленных и неразветвленных алкенов в адиабатическом режиме с входом в субкритическую область. Выполнено экспериментальное тестирование ключевых технологических процедур. Установлена высокая эффективность химических превращений для этих процессов. Определены условия их селективного осуществления. Произведена предварительная оценка энергоэффективности рассматриваемых технологий. Затронутые здесь и ряд других вопросов мы планируем рассмотреть на предстоящем форуме.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта 1708).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНТОЦИАНОВ ИЗ ПЛОДОВ ЧЕРНОПЛОДНОЙ РЯБИНЫ (*ARONIA MELANOCÁRPA*) СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

Никитченко Н.В.¹, Платонов И.А.¹, Бахарев В.В.², Павлова Л.В.¹,

Мазницына Е.А.¹

¹*Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет), Самара*

²*Самарский государственный технический университет, Самара*
navinita@mail.ru

Плоды черноплодной рябины являются источником ценных компонентов для организма человека. В них содержится богатый комплекс флавоноидов (рутин, кверцетин и др.), дубильные вещества, значительное количество аскорбиновой кислоты, органические кислоты [1]. Особый интерес представляют антоцианы, содержащиеся в плодах аронии черноплодной, так как они обладают высокой биологической активностью, прежде всего, из-за высокой антиоксидантной активности [2, 3].

В работе представлен эффективный, безопасный и доступный метод извлечения антоцианов из плодов черноплодной рябины (*Aronia melanocarpa*) в среде субкритической воды в динамическом режиме в интервале температур от 110 до 150°C при давлении 12,5 МПа. Также проведено сравнение с традиционными методами извлечения.

Экспериментальную работу в динамических условиях проводили с использованием установки, обеспечивающей расход экстрагента от 0,1 до 10 см³/мин, давление до 40 МПа, температуру в экстракционной системе от 35 до 250°C [4]. Качественный и количественный анализ полученных экстрактов проводили в варианте ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта № 608.

Литература:

- [1] В.Ю. Андреева и др. Исследование элементного состава плодов аронии черноплодной // Электронный научно-образовательный «Вестник». 2013. Т.15.
- [2] Л.А. Дейнека и др. Метод экстракции и очистки антоцианов из плодов аронии черноплодной // Научные ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация. 2012. Т.18. № 10-2 (129).
- [3] J. He, M.M. Giusti. Anthocyanins: Natural Colorants with Health-Promoting Properties // Annual Rev. Food Sci. Technol. 2010. V.1. P. 163.
- [4] И.А. Платонов, Н.В. Никитченко и др. Экстракция субкритической водой биологически активных соединений из плодов расторопши пятнистой (*Silybum marianum* L.) // СКФ-ТП. 2010. Т.5. №3. С.67.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ СОРАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС СОЛЬВАТАЦИИ ДИМЕРА О-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Гурина Д.Л., Антипова М.Л., Голубев В.А., Кумеев Р.С., Одинцова Е.Г.,
Петренко В.Е.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

vep@isc-ras.ru

О-гидроксibenзойная кислота (о-ГБК) широко используется в фармацевтической промышленности, в частности, в синтезе аспирина, кроме того, применяется в качестве полупродукта при производстве многих промышленных соединений и является ключевым компонентом в средствах по уходу за кожей. Области применения о-ГБК подразумевают наличие высоких требований к качеству и чистоте продукта, что, в свою очередь, является мотивацией для использования нетоксичных растворителей. К последним, например, относится сверхкритический диоксид углерода (СК CO_2). Однако растворимость такого полярного органического соединения, как о-ГБК, в СК CO_2 довольно низкая. Решение проблемы ученые видят в модификации диоксида углерода небольшими добавками сорастворителей. Факт увеличения растворимости полярных органических веществ в СК CO_2 при добавлении сорастворителей доказан экспериментально, но причины этого явления остаются дискуссионными, хотя большинство исследователей сходятся во мнении, что главную роль играют межмолекулярные взаимодействия растворенное вещество – сорастворитель. В связи с этим, цель данной работы заключалась в исследовании процесса сольватации димера о-ГБК в СК CO_2 , чистом и модифицированном добавками воды, метанола и этанола (до 0.035 м.д.), и выявлении характера межмолекулярных взаимодействий в системах.

Для достижения поставленной цели использовался метод классической молекулярной динамики, реализованный в программном пакете Gromacs-4.5.4 [1]. Моделирование проводили в NVT-ансамбле в

кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Длина ребра ячейки в каждом случае была скорректирована для сохранения постоянной плотности 0.7 г/см³.

По результатам анализа полученных данных показано, что при добавлении полярного модификатора процесс диссоциации димера о-ГБК происходит быстрее. Если в чистом СК СО₂ образование сольватных оболочек вокруг молекул о-ГБК происходит за счет слабых водородных связей и электронных донорно-акцепторных взаимодействий с молекулами растворителя, то в бинарном растворителе в сольватную оболочку включаются молекулы модификатора, образуя сильные водородные связи с атомами карбоксильной группы о-ГБК. Кроме того, было зафиксировано увеличение локальной мольной доли соразтворителя вблизи молекул о-ГБК до 0.12-0.17 м.д., в то время как мольная доля соразтворителя в объеме не превышает 0.035 в случае метанола и этанола и 0.0079 – в случае воды. Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными, полученными для молекулы Phenol Blue, растворенной в СК СО₂ с ацетоном в качестве соразтворителя [2]. С использованием программных пакетов Gamess и CPMD-3.13.2 [3] рассчитаны энергии образования водородносвязанных гетеродимеров растворенное вещество – соразтворитель. Рассчитанные значения сопоставлены со значениями энтальпии образования водородной связи, полученными по данным ¹H ЯМР спектроскопии из температурной зависимости константы гетероассоциации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 14-03-00497-а).

- [1] E. Apol, R. Apostolov, H.J.C. Berendsen. GROMACS-4.5.4, Sweden, 2001-2010.
- [2] S. Kim, K. P. Johnston AIChE J. 1987, 33, 1603-1611.
- [3] Hutter J., Ballone P., Bernasconi M., Focher P., Fois E., Goedecker S., Marx D., Parrinello M., Tuckerman M.E., CPMD Version 3.13.2, Max Planck Institut fur Festkoerperforschung, IBM Zurich Research Laboratory, Stuttgart, 1990-2005.

СОЛЬВАТЫ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В СРЕДЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

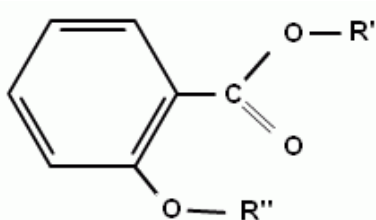
Гурина Д.Л., Антипова М.Л., Одинцова Е.Г., Петренко В.Е.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

vep@isc-ras.ru

Большинство лекарственных препаратов салициловой кислоты и ее производных относятся по современной терминологии к «кислотным» нестероидным противовоспалительным средствам. Необходимость получения высокочистых, легкорастворимых и обладающих высокой биодоступностью фармацевтических форм данных соединений обуславливает интерес к развитию сверхкритических (СК) флюидных технологий их разделения и очистки, а также к исследованиям растворимости этих веществ в среде СК диоксида углерода и возможности ее повышения путем добавления полярного соразтворителя-модификатора.

Салициловая кислота и ее производные: ацетилсалициловая кислота (аспирин), салицилат натрия, салициламид, метилсалицилат отличаются природой и расположением функциональных групп. Этим фактором определяется образование сольватных структур между растворенным веществом и полярным соразтворителем. Изучению этого явления посвящена настоящая работа.



Вещество	R'	R''
Салициловая кислота	H	H
Ацетилсалициловая кислота	H	COCH ₃
Салициламид	NH ₂	H
Метилсалицилат	CH ₃	H
Салицилат натрия	Na	H

Методом классической молекулярной динамики с использованием программного пакета Gromacs-4.5.4 [1] исследовано образование

салициловой кислотой и ее производными сольватных комплексов с полярным соразстворителем в среде СК диоксида углерода ($T=318\text{ K}$, $\rho=0.7\text{ г/см}^3$, полярный соразстворитель – метанол в концентрации 0.03 м.д.). На основе полученных в численном моделировании структурно-динамических характеристик (функций радиального распределения, средних чисел и времен жизни водородных связей, распределений локальной мольной доли соразстворителя вокруг растворенного вещества, коэффициентов самодиффузии) проанализирована способность рассматриваемых соединений формировать сольватные комплексы с соразстворителем, вероятность и способ их образования, а также продолжительность существования.

С использованием программных пакетов Gamess и CPMD-3.13.2 [2] рассчитаны энергии образования водородносвязанных гетеродимеров растворенное вещество – соразстворитель. Рассчитанные значения сопоставлены со значениями энтальпии образования водородной связи, полученными по данным ^1H ЯМР спектроскопии из температурной зависимости константы гетероассоциации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00497а).

- [1] Apol E., Apostolov R., Berendsen H.J.C. / GROMACS 4.5.4 / www.gromacs.org.
- [2] Hutter J., Ballone P., Bernasconi M., Focher P., Fois E., Goedecker S., Marx D., Parrinello M., Tuckerman M.E., CPMD Version 3.13.2, Max Planck Institut fur Festkoerperforschung, IBM Zurich Research Laboratory, Stuttgart, 1990-2005.

**РОЛЬ ЭНТРОПИИ В РАЗДЕЛЕНИИ КСИЛОЛОВ НА ГРАФИТОВОМ
СОРБЕНТЕ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Покровский О.И.¹, Усович О.И.¹, Устинович К.Б.¹, Паренаго О.О.^{1,2},
Лунин В.В.^{1,2}

¹*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, Москва*

²*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

oleg.pokrovskiy@igic.ras.ru

Препаративное разделение позиционных изомеров ксилолов – актуальная задача современной химической промышленности. Пара-ксилол является сырьём для производства полиэтилентерефталата, важного промышленного полимера. Ксилолы синтезируют метилированием толуола либо бензола, при этом всегда получается смесь всех трёх позиционных изомеров и этилбензола. Температуры кипения и многие другие физико-химические свойства изомеров ксилолов очень близки, простые способы препаративного разделения неприменимы для их фракционирования. В особенности это касается мета- и пара-изомеров. Самым производительным способом промышленного разделения смеси ксилолов является SMB-хроматография. Две основные цели, преследуемые при разработке методик SMB-разделения – повышение селективности разделения критической пары и минимизация использования дорогих элюентов в составе подвижной фазе. В методе сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) используется крайне дешёвый элюент, диоксид углерода, и доступны разнообразные сорбенты и режимы разделений, которые могут обеспечить высокую селективность по отношению к структурно близким соединениям.

Исходной целью данной работы было испытание применимости СФХ для препаративного разделения изомерных ксилолов и подбор подходящего высокоселективного сорбента. В результате скрининга

распространённых в СФХ сорбентов был обнаружен только один сорбент, способный обеспечивать разделение пара- и мета-ксилолов - пористая графитированная сажа (Hupercarb™, далее графит). При этом данное разделение характеризуется несколькими примечательными особенностями. Во-первых, оно осуществимо при элюировании чистым CO₂, без использования сорастворителей. Это делает его крайне привлекательным для препаративной хроматографии и с экономической, и с экологической точки зрения. Во-вторых, пара-ксилол удерживается на графите сильнее, чем мета-. Это весьма неожиданно, поскольку большинство известных разделений данной пары характеризуется обратным порядком элюирования. Наличие дипольного момента у мета-ксилола и его отсутствие у пара-изомера обычно обуславливает большее удерживание мета-изомера. В-третьих, коэффициент селективности между мета- и пара-ксилолом не зависит от температуры. При этом коэффициент селективности для пары орто-/пара-ксилол зависит от температуры типовым образом. Согласно стандартному формализму Вант-Гоффа зависимость коэффициента селективности (α) от температуры может быть представлена в следующем виде:

$$\log \alpha = - \Delta H/RT + \Delta S/R \quad (1),$$

ΔH - разница в энтальпии сорбции двух разделяемых веществ на сорбенте,

ΔS - разница в энтропии сорбции двух разделяемых веществ на сорбенте.

Обнаруженная независимость коэффициента селективности мета/пара-ксилолов на графите в СФХ может быть интерпретирована только одним образом: энтальпия сорбции этих двух изомеров на данном сорбенте фактически равна, а разделение обуславливается только разницей в понижении энтропии. Равенство энтальпий сорбции мета- и пара-ксилолов на графите было подтверждено квантовохимическими расчётами, в которых в качестве модели графита использовался коронен. Расчётная разница в энергиях димеризации коронена с мета- и пара-ксилолами равна нескольким

десяткам кал/моль, то есть фактически отсутствует. Меньшее падение энтропии при сорбции пара-ксилола по сравнению с мета- объяснимо более высокой симметрией пара-изомера, в силу которой он обладает меньшей энтропией в растворе. Проведённые дополнительные опыты, что данный эффект присущ не только графиту, но и другим сорбентам, удерживание на которых по преимуществу обусловлено дисперсионными межмолекулярными взаимодействиями. К таковым относятся, например, все силикагели с привитыми длинными неразветвлёнными алкильными группами: C_{18} , C_{30} . Однако последние не обеспечивают даже селективности, необходимой для аналитического разделения мета- и пара-ксилолов. По нашему предположению это связано с гораздо более высокой энтропией ксилолов в адсорбированном на этих сорбентах состоянии по сравнению с графитом в силу более пространственно развитой и конформационно подвижной структуры их поверхности.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА АЭРОГЕЛЕЙ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА С ПОМОЩЬЮ
МЕТОДА РФЭС**

Протасова С.Г., Мазилкин А.А.

ФГБУН Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

sveta@issp.ac.ru

В последнее время получили развитие различные методы получения аморфных и нанокристаллических материалов. Одним из таких способов являются суперкритические технологии, которые применяются в частности для изготовления аэрогелей. Настоящее исследование посвящено изучению оксида цинка. Этот материал интересен недавно обнаруженным явлением слабого ферромагнетизма. Он может быть достаточно просто синтезирован в нанокристаллическом состоянии, что является важным фактором для появления ферромагнитных свойств. До сих пор не существует однозначного мнения о причинах возникновения ферромагнетизма в оксиде цинка, полученного различными способами. Ряд исследований называет причиной ферромагнитного поведения дефекты структуры ZnO, такие как вакансии и межузельные атомы, возникающие при синтезе материала [1, 2]. Наличие такого рода дефектов может быть обнаружено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследование состояния линии кислорода O1s с помощью метода РФЭС показывает, что в отличие от своей классической формы, в ферромагнитных образцах ZnO эта линия имеет дополнительные пики, что может свидетельствовать о присутствии кислорода в нескольких состояниях [3–4]. Детальное исследование структуры и состояния элементов в аэрогелях оксида цинка при различных условиях синтеза является целью данной работы.

[1] Ueda K, Tabata H, Kawai T., Appl Phys Lett, 2001, 79(7): 988–990.

[2] Sharma P, Gupta A, Rao K V, et al., Nat Mater, 2003, 2: 673–677.

[3] Philip J, Punnoose A, Kim B I, et al., Nat Mater, 2006, 5:298–304.

[4] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, et al., Science, 2001, 291: 854–856.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-04220.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ СИСТЕМЫ «НЕФТЬ-ВОДА-СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД» В ОДНОРОДНОЙ И НЕОДНОРОДНОЙ МОДЕЛИ НЕФТЯНОГО ПЛАСТА

Радаев А.В., Закиев И.Д., Давлетшин А.А., Ветошкин М.А., Абдуллин А.В.,

Галимзянов Р.Р., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

radaev_neftianik@mail.ru

Создана математическая модель процесса нестационарной одномерной многофазной многокомпонентной линейной фильтрации систем «нефть-сверхкритический CO_2 », «нефть-вода-сверхкритический CO_2 », описывающая процесс вытеснения нефти сверхкритическими флюидными системами из однородной и неоднородной пористой среды различной степени обводненности. Модель создана на основе общепринятых концепций теории фильтрации (движение флюида подчиняется закону Дарси, деформация скелета пористой среды отсутствует, концентрация углеводородных компонентов в воде равна нулю). В качестве уравнения состояния принято уравнение Соава-Редлиха-Квонга. Модель учитывает капиллярные явления на границе раздела фаз «нефть-сверхкритический CO_2 », «нефть-вода-сверхкритический CO_2 » и теплофизические и физико-химические свойства многокомпонентных многофазных систем. Проведено численное моделирование процесса нестационарной двухфазной двухкомпонентной фильтрации системы «нефть-СК CO_2 » в однородной пористой среде и сравнение результатов с результатами процесса вытеснения нефти чистым сверхкритическим CO_2 из модели однородного терригенного коллектора. Отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает 13%.

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Сагдеев К.А.¹, Сагдеев А.А.¹, Хазипов М.Р.¹, Галимова А.Т.¹, Гумеров Ф.М.²

¹*Нижекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО
КНИТУ, Нижнекамск*

²*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань*

kamiladze@mail.ru

Регенерация катализаторов является одной из ключевых проблем в обеспечении технико-экономической эффективности подавляющего большинства процессов нефтепереработки и нефтехимии. Одним из перспективных методов регенерации закоксованных катализаторов является процесс сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ).

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) для регенерации отработанных катализаторов гидрирования с предприятия ПАО «Нижнекамскнефтехим» («никель на кизельгуре» и алюмопалладиевый катализатор марки LD-265).

Регенерация катализаторов в начале проведена с использованием чистого СК-СО₂. Для получения большего эффекта исследовано влияние концентрации соразтворителей различной природы (хлороформ, ДМСО, метанол и ацетон) на изменение массы катализаторов в процессе их регенерации [1]. Кинетика экстракционной регенерации катализатора LD-265 при $T = 423$ К с использованием модифицированного различными добавками СК-СО₂ с оптимальной концентрацией соразтворителей представлена на рис.1.

Наибольшая степень извлечения дезактивирующих соединений обеспечивается при использовании в качестве соразтворителя ДМСО, который обладает более высокой полярностью, что позволяет наиболее

полно экстрагировать полярные соединения. ИК-спектры регенерированных образцов катализаторов подтверждают наличие изменений, прежде всего уменьшение количества дезактивирующих соединений (рис. 2).

В качестве критерия гидрирующей способности катализатора «никель на кизельгуре» выбрана его стационарная активность в процессе гидрирования этилена в этан (табл. 1).

Оценка активности образцов алюмопалладиевого катализатора LD-265 проведена по остаточному значению диенового и бромного чисел в гидрогенизате (табл. 2).

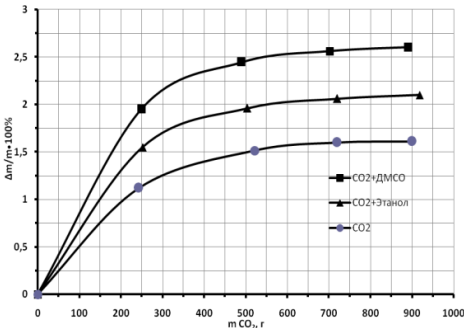


Рис. 1. Изменения массы палладиевого катализатора LD-265 в процессе регенерации при $P=20$ МПа

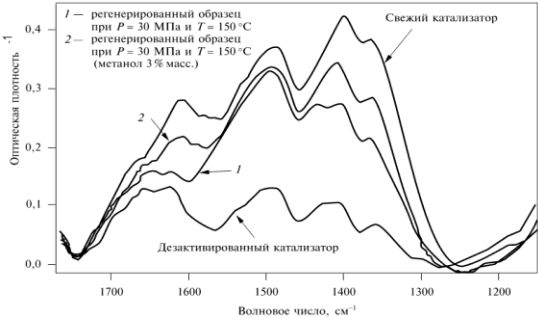


Рис. 2. ИК-спектры образцов катализатора «никель на кизельгуре», регенерированных с использованием чистого и модифицированного СК-СО₂

Таблица 1. Активность образцов катализатора «никель на кизельгуре»

Продукт	Образец			
	исходный	отработанный	регенерированный СК-СО ₂ +3% СНЗОН	регенерированный СК-СО ₂
Этан (в об. %)	91,5	87,7	92,3	92,9
Этилен (в об. %)	8,5	12,3	7,7	7,1

Таблица 2. Сравнительный анализ результатов гидрирования БТК-фракций, полученных на образцах алюмопалладиевого катализатора LD-265

Показатель	Образец катализатора, регенерированный			
	воздушным паром	чистым СК-СО ₂	СК-СО ₂ +6% масс. ДМСО	СК-СО ₂ +6% масс. этанола
Диеновое число, гJ ₂ /100г	2,85	2,4	1,5	2,0
Бромное число, гBr ₂ /100г	20,5	19,0	16,2	17,0

Таким образом, достигнутые значения каталитической активности образцов катализаторов гидрирования свидетельствуют об эффективности СКФЭ процесса на уровне предъявляемых к катализаторам требований.

Литература

- [1] Gumerov, F.M. Regeneration of the Catalysts by Supercritical Fluid Extraction / F.M. Gumerov, A.A. Sagdeev, A.T. Galimova, K.A. Sagdeev // International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography. – 2014. – V. 2, P. 1-14.

О ПРИМЕНИМОСТИ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО КОНВЕКТИВНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ФИЛЬТРУЮЩЕГОСЯ ПОТОКА РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Саламатин А.А.¹, Максудов Р.Н.², Федорова К.Ю.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

²ФГБОУ ВПО Казанский Национальный Исследовательский

Технологический университет, Казань

arthouse131@rambler.ru

Во время сверхкритической флюидной экстракции «жидкий» растворитель фильтруется (с постоянной скоростью фильтрации v) сквозь пористый зернистый слой молотого растительного сырья. Общий вид уравнения, описывающего массоперенос в потоке растворителя в поровом пространстве, получается, как правило, на основе рассмотрения нестационарной конвективной аппроксимации с учетом продольной дисперсии D_{ax} и может быть записан в следующем безразмерном виде

$$\delta_t \frac{\partial x}{\partial \tau} + \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \delta_D \frac{\partial^2 x}{\partial \zeta^2} = q, \quad \delta_t = \frac{e\theta_*}{(1-e)\theta_0}, \quad \delta_D = 6 \frac{DD_{ax}}{v^2 a^2},$$

где θ_* – концентрация насыщения раствора маслом, θ_0 – начальные запасы масла в сырье, e – пористость зернистого слоя, D ($\sim 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$) – коэффициент эффективной диффузии масла в растительном сырье, a ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-3} м) – средний размер частиц, H ($\sim 10^{-2}$ м) – высота аппарата, q – поток масла из молотых частиц, а x , τ и ζ

$$x = c / c_{sc}, \quad \tau = t / t_{sc}, \quad \zeta = z / z_{sc}, \quad c_{sc} = \theta_*, \quad t_{sc} = \frac{\theta_0 a^2}{\theta_* 6D}, \quad z_{sc} = \frac{va^2}{6(1-e)D}.$$

безразмерные переменные (концентрация масла в поровом пространстве, время и пространственная координата в аппарате),

соответствующие своим размерным аналогам c , t и z и нормированные на характерные масштабы, выведенные на основе анализа размерностей.

В представленной работе на основе модели сужающегося ядра и полидисперсного приближения зернистого слоя (определяющих вид q) исследуются границы применимости квазистационарного конвективного приближения потока без учета продольной дисперсии, при δ_D и $\delta_t \rightarrow 0$. Анализ известных корреляций для D_{ax} позволил, в частности, определить условия работы экстрактора, при которых продольная дисперсия в аппарате пренебрежимо мала по сравнению с конвективным переносом ($\delta_D \rightarrow 0$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Татарстан в рамках научного проекта номер 15-41-02542 р_поволжье_а.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ
МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ФОСФОГИПСА И ИХ
ОТДЕЛЕНИЕ ОТ УРАНА, ТОРИЯ И РАДИЯ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, СОДЕРЖАЩЕГО
ТБФ, Д2ЭГФК И ИХ АДДУКТЫ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ**

Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Моходоева О.Б.,

Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф.

*ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
РАН, Москва*

samsonov@geokhi.ru

На основе применения методов сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) и микроволнового (МВ) излучения разработана схема комплексной переработки монацитового концентрата (МК) и фосфогипса (ФГ) с целью извлечения из редкоземельных элементов (РЗЭ) и их отделения от Th, U и Ra. Определены условия количественного извлечения РЗЭ из ФГ с помощью сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) содержащего ТБФ или Д2ЭГФК. Извлечение РЗЭ из МК и их отделение от Th и U с применением СКФЭ становится возможным после спекания МК с Na₂CO₃ в присутствии угля под МВ излучения и превращения фосфатов РЗЭ, Th и U, содержащихся в МК, в их оксиды. Полученный путем спекания МК порошок (МКС), состоит из двух фаз, смеси чистых оксидов РЗЭ и твёрдого раствора СеО₂ с оксидами Th и U. Из первой фазы МКС с помощью СК-СО₂, содержащего аддукты ТБФ или Д2ЭГФК с HNO₃ можно извлечь до 50% РЗЭ. После растворения остатка МКС в смеси 4 М HCl с 0,05 М HF, из полученного раствора, с помощью СК-СО₂ содержащего Д2ЭГФК, можно количественно извлечь Th и U, и тем самым отделить их от остатка РЗЭ, остающихся в растворе. Пропуская полученный раствор через ячейку содержащую сорбент DGA с группами ТОДГА (N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида), можно выделить Ra-228 с целью и получения

на его основе генератора изотопов $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ для использования в радиотерапевтических исследованиях.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-
ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА ИЗ ПОЧВ МЕТОДОМ УСКОРЕННОЙ
ЭКСТРАКЦИИ СУБКРИТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Покрышкин С.А., Лахманов Д.Е.,
Боголицын К.Г.

Северный (Арктический) федеральный университет имени

М.В. Ломоносова, Архангельск

uluanovskii_n@mail.ru

1,1-Диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) широко используется в качестве ракетного топлива и является реакционноспособным веществом. При попадании в окружающую среду он дает широкий круг продуктов трансформации, характеризующихся, как и сам НДМГ, высокой токсичностью. Контроль таких поллютантов в природных объектах является важнейшей составляющей экологического сопровождения ракетно-космической деятельности. Особо остро стоит проблема извлечения широкого круга целевых компонентов с получением экстрактов, пригодных непосредственно для анализа. Описанные в литературе классические подходы, основанные на применении ультразвуковой экстракции, а также экстракции по Сокслету являются крайне длительными и трудоемкими, а в ряде случаев и малоэффективными. В данном направлении наиболее перспективным является использование технологии ускоренной экстракции различными растворителями при повышенном давлении, позволяющей интенсифицировать процессы массообмена, сокращая время пробоподготовки на порядки.

Для разработки подхода к извлечению диметилгидразона формальдегида (ДМГФ), ацетальдегида (ДМГА), 2-фуральдегида (ДМГФур), нитразодиметиалмина (НДМА), тетраметил-2-тетразена (ТМТ), диметилформамида (ДМФА), 1-метил-1,2,4-триазола (МТ) и

диметилгидразида муравьиной кислоты (ДМГМК) из почв использовалась система ускоренной автоматической экстракции под давлением ASE 350 (Thermo, США). Определение продуктов трансформации проводили методом газовой хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием. С учетом возможности прямого ввода экстракта в газовый хроматограф в качестве экстрагента выбран ацетонитрил.

Установлено, что максимальные степени извлечения для всех изучаемых компонентов из песчаной почвы достигается при использовании температуры процесса 100°C (рисунок 1), увеличение количества циклов экстракции более 2 не приводит к росту эффективности извлечения. Из рисунка 1 видно, что при переходе через точку кипения растворителя в нормальных условиях, наблюдается резкое повышение эффективности извлечения, достигающей 90-100% для всех компонентов за исключением тетраметил-2-тетразена.

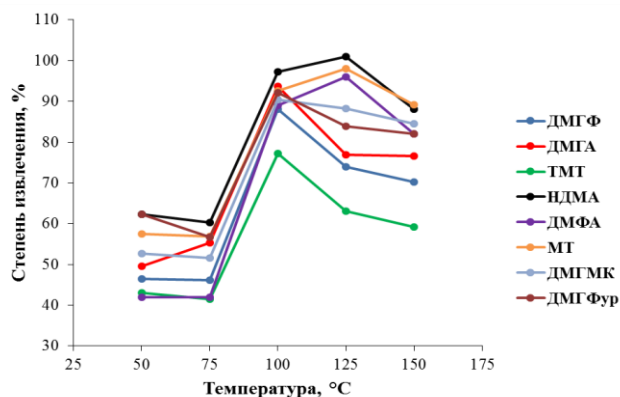


Рис.1 Зависимость степени извлечения продуктов трансформации НДМГ из песчаной почвы от температуры экстракции.

Это явление объясняется достижением субкритического состояния экстрагента. В таких условиях, за счет разрушения сетки водородных связей и, соответственно, структуры растворителя, наблюдается снижение вязкости, диэлектрической проницаемости, а также увеличение коэффициентов диффузии и растворимости многих органических соединений в экстрагенте. Показано, что при переходе к почвам с высоким содержанием органического вещества (торф) экстракция гидразонов и тетраметил-2-тетразена невозможна в условиях, подобранных для песчаной

почвы, полученные степени извлечения не превышают 10%. Низкие степени извлечения гидразонов могут объясняться именно величиной pH торфа, вызывающая деградацию данного класса соединений, а высокая температура процесса извлечения может интенсифицировать этот процесс. Увеличение степени извлечения исследуемых веществ может быть осуществлено после создания щелочной среды в образце торфа. Для этих целей выбран гидроксид бария. Добавка $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$, составляющая 250% от навески образца торфяной почвы в пересчете на абсолютно сухое вещество, позволяет достичь степени извлечения для всех исследуемых компонентов выше 75%. Для апробации разработанного подхода была проанализирована проба торфяной болотной почвы, отобранная в эпицентре места падения ракеты-носителя «Циклон». Пример полученной хроматограммы представлен на рисунке 2. В экстракте образца обнаруживается шесть из восьми изучаемых компонентов.

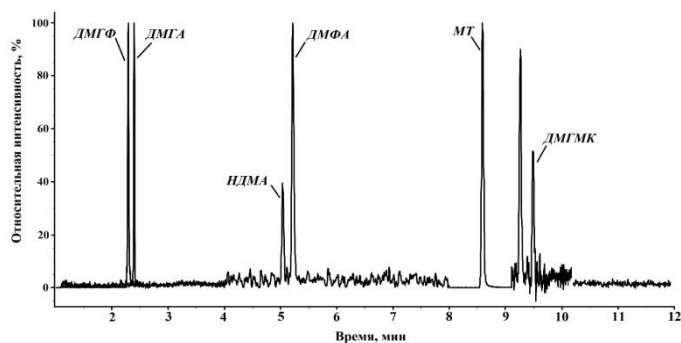


Рис.2 Хроматограмма экстракта образца торфяной болотной почвы, отобранного в эпицентре места падения ракеты-носителя «Циклон»

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА
УДЕРЖИВАНИЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Усович О.И., Покровский О.И., Паренаго О.О., Новоторцев В.М.,
Лунин В.В.

*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва*

oleggnutiigus@mail.ru

Среди факторов, влияющих на удерживание в сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ), температура занимает особое место. С одной стороны, она является важным управляющим параметром, поскольку влияет на плотность и растворяющую способность флюида. Наряду с давлением температура является параметром, с помощью которого возможна тонкая настройка элюирующей способности сверхкритического флюида, что традиционно рассматривается как одно из преимуществ СФХ перед жидкостной хроматографией. С другой стороны, влияние температуры на коэффициенты удерживания и селективности очень сложно и практически непредсказуемо. При изменении температуры изменяется не только плотность и растворяющая способность флюида, но и константы сорбционных равновесий, летучесть аналитов, линейная скорость потока, величина слоя подвижной фазы, адсорбированного на неподвижной и т.д. Все эти факторы сложным образом влияют на коэффициенты удерживания, и итоговый результат часто бывает труднопредсказуем. В результате в современной практике температура редко используется при оптимизации методик СФХ-разделений. Большинство исследователей предпочитают работать при $T < T_{\text{крит}}$ во избежание возникновения непрогнозируемых сложностей, связанных с высокой сжимаемостью сверхкритического флюида. При этом теряется изрядная доля возможностей по тонкому управлению разделением. Для направленного использования температуры в СФХ среди прочего необходимо знание того, как названные явления

влияют на времена удерживания. Целью настоящей работы является исследование влияния температуры на коэффициенты удерживания модельных соединений в СФХ.

Были получены изобарические зависимости коэффициентов удерживания k для орто-, мета- и пара-ксилолов от температуры в интервале от 10°C до 90°C при элюировании их чистым СК-СО₂ с графитового сорбента. При 10°C и давлениях выше 50 бар СО₂ фактически находится в жидком состоянии, при 90°C - в состоянии газоподобного флюида. В изобарическом режиме элюирования проявляются характерные для СКФ т.н. кроссовер-явления. При высоких давлениях (выше 150 бар) в исследованных пределах k монотонно падают с ростом температуры. При низких давлениях (~ 100 бар) зависимости k от T проходят через минимумы: вплоть до 30-40 градусов k падают, затем начинают возрастать. Вероятно, это связано с одновременным влиянием разнонаправленных факторов: уменьшение плотности СО₂ при нагреве приводит к росту k , в то время как увеличение летучести ксилолов и рост линейной скорости потока подвижной фазы при нагреве уменьшают удерживание. При использовании высоких давлений первый фактор проявляется в меньшей степени, поскольку плотность флюида остаётся высокой даже при высоких температурах.

С целью устранения явлений кроссовера были также построены изохорные зависимости k от T для плотностей выходного флюида от 0.3 до 0.8 г/мл. Наиболее примечательной особенностью полученных данных является сохранение нелинейного характера зависимостей при низких значениях плотности СО₂. При плотностях ≥ 0.5 г/мл k монотонно падают с ростом T . При меньших же плотностях зависимости k от T проходят через максимум. Это свидетельствует о наличии каких-то дополнительных механизмов влияния температуры на удерживание помимо вышеназванных. Представление данных в виде изотермических зависимостей k от p позволило выявить любопытную особенность: отклонения зависимостей от монотонного вида имеют место только в узком интервале плотностей, 0.5 -

0.6 г/мл (рис. 1). При этом отклонения проявляются тем ярственнее, чем ближе температура к критической.

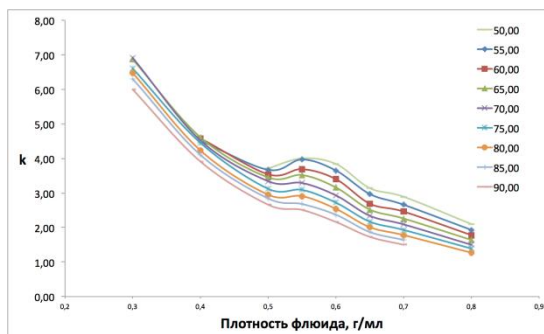


Рис. 1. Изотермические зависимости k (п-ксилола) от ρ

Мы полагаем, что наблюдаемые отклонения связаны с остаточными критическими явлениями и с флуктуациями плотности флюида в окрестности линий Видома. Известно, что в области высоких флуктуаций плотности наблюдаются высокие значения гиббсовской сорбции подвижной фазы на неподвижной. По нашей версии именно высокая избыточная сорбция флюида на сорбенте приводит к повышению удерживания ксилолов на графитовом сорбенте.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 14-33-00017.

**СВЯЗЬ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО СОСТОЯНИЯ
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ И ИХ ПОВЫШЕННОЙ
СКЛОННОСТИ К СТЕКЛООБРАЗОВАНИЮ**

Фунтиков В.А.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград

funtikovva@mail.ru

Сверхкритические флюиды возникают как в случае однокомпонентных, так и в случае многокомпонентных систем. В однокомпонентных системах это могут быть системы газ-жидкость, а при переходе к двух- и более компонентным системам сверхкритическое состояние может возникать в жидких расслаивающихся системах. Чаще всего купол расслоения соответствует максимуму температуры, выше которой исчезает различие между жидкими фазами. При анализе фундаментальных причин стеклообразования нами была предложена эвтектоидная модель стеклообразования, согласно которой основным мотивом для образования стекол является наличие в стеклующемся расплаве низко- и высокомолекулярных частиц, между которыми возможно взаимодействие эвтектического типа [1]. Это касается даже стеклующихся простых веществ, например, селена, у которых в расплавах присутствуют низко- и высокомолекулярные кластеры. При стекловании в процессе охлаждения расплавов происходит замораживание равновесий и резко возрастает количество метастабильных компонентов, вступающих в эвтектические взаимодействия перед стеклованием расплавов.

Эвтектические расплавы, как известно, микрон неоднородны, что выявляется как дифракционными методами, так и при изучении зависимостей их структурно чувствительных свойств от температуры и состава. В расплавах обнаруживают наногруппировки атомов, соответствующих исходным компонентам или твердым растворам на их основе. Это подтверждается, например, методом центрифугирования

расплавов. Исходя из этого, можно утверждать, что стеклующиеся расплавы представляют собой не только расплавленные эвтектики, но и лиофильные коллоидные растворы. Известно, что на эвтектических диаграммах состояния в расплавах над эвтектической областью находится купол расслоения. Очевидно, что вследствие этого у стекол, получающихся при охлаждении расплавов от разных температур, может быть проявиться разный характер микронеоднородности. Охлаждение от температуры ниже критической температуры на куполе расслоения должно приводить к образованию стекол с расслоением при любой скорости охлаждения. Например, у стекол систем As-Se и Ge-Se с составами в области эвтектик проявляется микрорасслоение. Если же расплав выдерживается при температурах выше критической температуры, то стекла должны получаться максимально однородными благодаря медленно протекающей структурной релаксации вязких стеклующихся расплавов. Приводятся теоретические выкладки, касающиеся предложенного объяснения.

Таким образом, предложена эвтектоидная сверхкритическая флюидная теоретическая концепция, согласно которой для каждой стеклующейся системы в расплаве существует критическая температура, при охлаждении от температур выше и ниже которой образуются стекла с разным характером микронеоднородности.

Литература.

- [1] Funtikov V.A. Eutectoidal model of glassy state of the substance // Proc. XVII Intern. Congress on Glass. Beijing, 1995. V.2. P. 256-261.

**ЭНЕРГО- И ЭКОЛОГО- СБЕРЕГАЮЩИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

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

Галяметдинов Ю.Г., Осипова В.В.

*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

termi0@yandex.ru

Для реализации процесса нанодиспергирования полимеров и фармпрепаратов с использованием метода сверхкритического антирастворителя, была разработана экспериментальная установка. Данная установка позволяет проводить диспергирование полимеров и фармпрепаратов в среде сверхкритического CO₂ при давлениях до 45 МПа, с температурой до 473,15 К, с максимальной скоростью прокачки диоксида углерода 50 г/мин, максимальная скорость прокачки раствора активного вещества 50 г/мин.

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

При выборе режимных параметров осуществления процесса диспергирования полимеров (полистирол, поликарбонат) по методу SAS имела место ориентация на соответствующие области фазовых диаграмм бинарных систем «полимер- растворитель», «полимер-диоксид углерода», «растворитель - диоксид углерода» [1,2,3] и тройной системы «полимер-дихлорметан - сверхкритический диоксид углерода».

В опытах изменялся один из параметров, а остальные оставались постоянными, что позволило определить влияние каждого конкретного параметра на размер и дисперсность частиц.

Согласно полученным результатам кривые зависимости среднего размера частиц от давления, при двух различных температурах, одинаковым образом характеризуются присутствием максимума.

Распределение частиц «полимер - КТ CdSe/CdS» по размерам указывает на то, что в исследованном диапазоне давлений с увеличением температуры средний размер частиц увеличивается. Такое же поведение было характерно и для случая диспергирования чистого полимера[1].

Очень важным показателем эффективности примененного подхода инкапсулирования КТ CdSe/CdS в полимера по технологии SAS является сохранение оптических свойств КТ в полученных нанокapsулах, о чем свидетельствуют спектры фотolumинесценции. Наблюдается батохромный сдвиг пика ФЛ составляющий 5нм, что говорит о незначительной степени агломерации КТ в полимерной матрице[4].

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 RFMEFI57414X0085.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, Б.Ле Нейндр, Е.С. Воробьев. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2011. Т.6, 3, 62-78.
- [2] A.V. Gonzalez, R. Tufeu, P. Subra. *J.Chem. Eng. Data*. 2002, **47**, 492-495.
- [3] M.J. Lazzaroni, D. Bush, J.S. Brown, C.A. Eckert. *J.Chem. Eng. Data*. 2005, **50**, 60-65.
- [4] Т.Р. Ахметзянов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров. *Вестник Казанского Технологического Университета*, 2013, **10**, 93-95

**ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА ИБУПРОФЕНА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА – ИЗУЧЕНИЕ
МЕТОДАМИ ДВУМЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР**

Ходов И.А.^{1,2}, Ефимов С.В.², Киселев М.Г.¹, Клочков В.В.²

¹*ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*

²*Казанский федеральный университет, Казань*

iakh@isc-ras.ru

В настоящей работе представлены ЯМР исследования ибупрофена в хлороформе и диоксиде углерода. Целью работы являлось получение информации о молекулярной структуре и конформационном распределении ибупрофена в сверхкритическом растворителе. Было изучено влияние диоксида углерода на структуру ибупрофена методом ЯМР, а именно – путём анализа экспериментальных данных о химических сдвигах, константах кросс-релаксации в ядерном эффекте Оверхаузера и др. Спектры ЯМР ¹H с хорошим разрешением были получены для ибупрофена в сверхкритическом CO₂. Данные результаты были сравнены с полученными ранее для ибупрофена в хлороформе. Было установлено, что они хорошо согласуются между собой.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00232).

- [1] I.A. Khodov, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, G.A. Alper, L.A.E. Batista de Carvalho, *Eur. J. Pharm. Sci.* 2014, **65**, 65–73.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ

Назмутдинов А.Г., Чекалин Р.М., Комиссарова А.А.

Самарский государственный технический университет, Самара

roma.chekalin@gmail.com

Ограниченный набор экспериментальных сведений о критическом состоянии многокомпонентных смесей углеводородов не может удовлетворять потребности нефтехимической промышленности. В связи с этим становится актуальным достоверно оценивать критические параметры смесей. Для этой цели используется ряд сложных моделей, основанных на различных теориях. Но в условиях дефицита надежной экспериментальной базы по многокомпонентным смесям представляется целесообразным поиск простых моделей.

Известно, что концентрационная зависимость критической температуры бинарной смеси, где проявляются лишь дисперсионные взаимодействия, при замене мольной концентрации на массовую, становится близкой к линейной. Это позволяет использовать для оценки T_{cm} многокомпонентной смеси алканов простое уравнение вида:

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^N w_i \cdot T_{ci} \quad (1)$$

где T_{ci} – критическая температура, w_i – массовая доля i – го компонента.

Ранее [1] было показано, что зависимость избыточного критического давления бинарной смеси алканов от массового состава имеет квадратичный вид, что позволяет по ограниченному набору экспериментальных данных бинарных смесей надежно оценивать так называемый параметры бинарного взаимодействия и использовать последние для расчета P_{cm} многокомпонентных систем:

$$P_{cm} = \sum_i \sum_j w_i w_j P_{cij} \quad (2)$$

$P_{cij} = k_{ij} \cdot (P_{ci} + P_{cj})/2$, где k_{ij} – параметр бинарного взаимодействия, оценивается путем подгонки к экспериментальной зависимости соответствующей бинарной системы, $k_{ii} = 1,0$.

В настоящее время для оценки критических параметров широко используются модели различной сложности и теоретической обоснованности. Результаты расчета по некоторым из них (уравнение состояния Пенг-Робинсона (PR); уравнение состояния, основанное на групповой модели фазового равновесия UNIFAC (PSRK); (SPHCT) - Simplified Perturbed Hard-Chain; уравнение состояния, основанное на теории ассоциированного флюида (PC-SAFT); уравнение состояния, основанное на современной теории критического состояния (EOSCF+RG)) показали, что более сложные модели не дают преимущества в точности оценивания T_{cm} и P_{cm} , по сравнению с использованным нами подходом. Средние относительные отклонения (в %) критических параметров смесей, рассчитанные различными методами, от их экспериментальных значений в 17 системах (от 3-х до 7-ми компонентных) приведены ниже:

Свойство\модель	PR	PSRK	SPHCT	PC-SAFT	Уравнения (1) и (2)
T_{cm}	0,87	1,11	3,48	1,23	0,85
P_{cm}	1,85	1,77	2,68	5,03	2,03

Сопоставление результатов расчета 23 (от тройных до пяти компонентных) систем по предлагаемой методике и модели EOSCF+RG показали, что средние относительные отклонения по T_{cm} составили соответственно 0,77% и 0,72%, а по P_{cm} : 2,23% и 2,59%.

[1] А.Г. Назмутдинов, С.В. Леванова Методы исследования критического (жидкость-пар) состояния. Самара, 2014, СамГТУ.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта 1708).

ПРОДУКТЫ КОНВЕРСИИ БИТУМА ВО ВСТРЕЧНОМ ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Федяева О.Н., Шатрова А.В., Сокол М.Я., Востриков А.А.

ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,

Новосибирск

shatrova-anna@itp.nsc.ru

Представлены результаты исследования превращений битума (остаток вакуумной дистилляции нефти) в потоке сверхкритической воды (СКВ) при 30 МПа. Эксперименты проведены в следующих режимах: при непрерывной подаче битума во встречный поток СКВ в изотермических условиях (400°C), при прокачке СКВ через слой остатка битума в неізотермических условиях (равномерный нагрев от 400 до 700°C) и выдержке при 700°C [1], при непрерывной подаче битума во встречный поток СКВ в условиях градиента температуры вдоль оси реактора (верх 450°C, низ 650°C) и последующего окисления остатка битума в потоке СКВ/O₂ флюида [2].

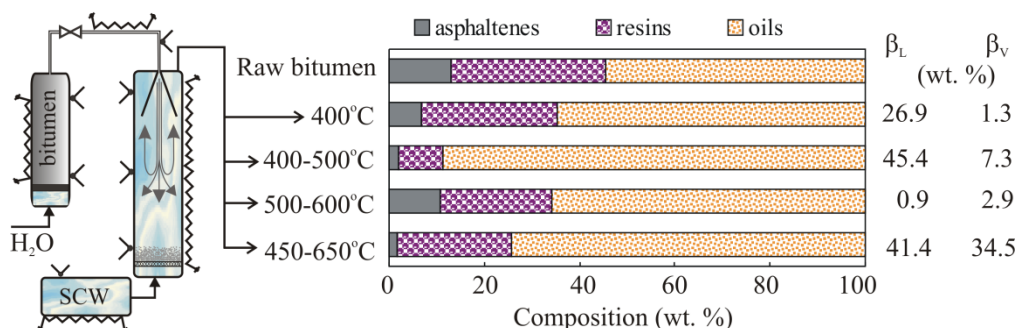


Рис. 1. Состав и выход жидких (β_L) и летучих (β_V) продуктов СКВ конверсии битума.

Получены данные о выходе и составе жидких и летучих продуктов и науглероженного остатка конверсии. Участие воды в реакциях с компонентами битума (брутто-формула $C_{H_{1.47}N_{0.01}S_{0.007}}$), не содержащего кислородсодержащих веществ, зарегистрировано по появлению CO и CO₂ уже при 400°C. Максимальный выход жидких продуктов, максимальное

содержание в них масел и максимальное атомное отношение Н/С в жидких продуктах получены в условиях прокачки СКВ через слой остатка битума при 400-500°C (рис. 1). Согласно данным ИК-спектроскопии, при увеличении температуры СКВ конверсии в групповых компонентах жидких продуктов увеличивается содержание ароматических и полиароматических веществ. Максимальный выход углеводородов C₁-C₉ (28,4% относительно массы битума, поданного в реактор) получен в условиях градиента температуры 450-650°C (рис. 1).

Показано, что газификация остатка конверсии битума в потоке СКВ при $T > 600^\circ\text{C}$ приводит к преимущественному образованию горючих газов (H₂ и CH₄), суммарная мольная доля которых в летучих продуктах, полученных при 600-700 и 700°C, составляет соответственно 59,0 и 62,2%. Высокий выход H₂ и CH₄ является следствием участия молекул H₂O в гетерогенных реакциях с участием науглероженного остатка конверсии битума, имеющего высокую удельную поверхность (224 м²/г). Из анализа температурных зависимостей количества CH₄, H₂, CO и CO₂ в летучих продуктах конверсии сделан вывод о том, что одним из источников образования CH₄ и CO₂ при $T = 700^\circ\text{C}$ является реакция $2\langle\text{C}\rangle + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$. Степень десульфуризации битума (доля атомов серы в H₂S) при 400-700°C и градиенте температуры 450-650°C составляет ≈22% мас. Основная масса атомов серы (>50% мас.) зарегистрирована в жидких продуктах конверсии.

Установлено, что составы науглероженных остатков конверсии битума, полученных при 400-700°C и градиенте температуры 450-650°C, в том числе при прокачке СКВ/O₂ флюида через остаток, оказались близки (соответственно CH_{0.29}N_{0.01}S_{0.003} и CH_{0.29}N_{0.01}S_{0.005}). Присутствие H₂, низших алканов и аренов в продуктах превращения остатка битума в потоке СКВ/O₂ флюида указывает на то, что наряду с окислением битума кислородом протекали реакции термоллиза, парового риформинга и водяного газа.

Показано, что предложенные в работе схемы имеют хорошие перспективы практического использования. Подаваемый сверху битум не

свекается из-за низкой температуры верхнего торца реактора, частично конвертируется в легкие углеводороды при его падении вниз, которые выносятся из реактора встречным потоком СКВ. Накапливающиеся в нижней части реактора тяжелые компоненты битума конвертируются в СКВ при повышении температуры в более легкие углеводороды. Полученные результаты отчетливо проявляют важную роль воды в превращениях битума, заключающуюся в растворении компонентов битума, предотвращении рекомбинации радикальных фрагментов, образующихся при термолизе, и в качестве внутреннего источника водорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№14-03-00055) в части изучения СКВ конверсии битума и РФФИ (№14-19-00801) в части изучения окисления остатка битума СКВ/O₂ флюидом.

- [1] Fedyaeva O.N., Shatrova A.V., Vostrikov A.A. Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow, J. Supercritical Fluids 95 (2014) 437-443.
- [2] Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shatrova A.V., Sokol M.Ya. Bitumen upgrading in a counter-current supercritical water flow at temperature gradient along the reactor axis, Energy Fuels (In Press).

СТ-43

**ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА МАРГАНЦА ДЛЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Эльманович И.В.^{1,2}, Галлямов М.О.^{1,2}

¹*ФГБОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В.*

Ломоносова, физический факультет, Москва

²*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.*

Несмеянова РАН, Москва

elmanovich@polly.phys.msu.ru

Разработка новых способов синтеза оксидов марганца, в том числе с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК CO₂) как растворителя с уникальными свойствами – актуальная и важная экспериментальная задача на пути создания эффективных и экономичных альтернативных источников энергии, таких как литий-воздушные батареи [1] и щелочные топливные элементы [2]. При этом известно, что каталитическая активность оксидов марганца в значительной степени зависит от фазового состава и морфологии поверхности частиц, определяемой, в том числе, способом синтеза вещества [3].

В данной работе мы показали, что может быть отработана методика синтеза оксида марганца из металлоорганического прекурсора, трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)марганца (III) в сверхкритическом диоксиде углерода в присутствии 10 парциальных атмосфер кислорода. Именно специфика пролонгированного роста в диспергированном в СК CO₂ растущих частиц MnO_x может придать частицам ту высокопористую иерархическую структуру, которая, как известно из литературы, положительно сказывается на достижимых характеристиках электродов, выполненных из подобных материалов [4].

Авторы выражают благодарность проектам РФФИ 13-03-01096 А и 14-29-04101 офи_м.

Литература:

- [1] Wang, J. Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries / Wang J., Li Y., Sun X // Nano Energy. Elsevier, – 2013. – Vol. 2, № 4. – P. 443–467
- [2] Mao, L. Electrochemical Characterization of Catalytic Activities of Manganese Oxides to Oxygen Reduction in Alkaline Aqueous Solution / Mao L., Sotomura T., Nakatsu K., Koshiba N., Zhang D., Ohsaka T // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 149(4). – P. A504.
- [3] Xu, Y. Synthesis and characterization of Mn-based composite oxides with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction / Xu Y., Jiang H., Li X., Xiao H., Xiao W., Wu T // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V.2(33). – P. 13345.
- [4] Capsoni, D. Recent advances in the development of Li-air batteries / D. Capsoni, M. Bini, S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli // J. Power Sources – 2012. – V. 220. – P. 253–263

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ
КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ.**

Яруллин Л.Ю., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М.

*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

Yarul.lenar@gmail.com

Сверхкритическая флюидная экстракция растительного сырья - современная и перспективная технология извлечения компонентов растительного сырья из биомассы. Сверхкритические CO₂-экстракты являются совершенно новым продуктом на российском рынке, да и не только на рынке. Для большинства исследователей подобные экстракты оставались и остаются недоступными по причинам разным, в основном из-за недостатка финансирования, так как и их получение и обработка требует иных методов, иных аналитических подходов, наконец, иного оборудования, нежели традиционные экстракты.

Одним из практических приложений СК-экстракции является производство пищевых и фармацевтических экстрактов. Проведенные фармакологические исследования ряда растительных экстрактов, полученных по СКФТ, позволяют прогнозировать получение новых натуральных фармацевтических препаратов.

В рамках данной работы были получены экстракты чайного листа, плода боярышника, травы пустырника, корня валерианы, корневища элеутерококка колючего и корня солодки.

Обработка образцов проводилась с использованием сверхкритической флюидной экстракционной установки SFE -1000 производства компании THAR Instruments (рис.1) и ячейки фазового

равновесия высокого давления, в которой осуществлялась выдержка в среде двуокиси углерода и последующая декомпрессия.



Рис. 1. Сверхкритическая флюидная экстракционная установка SFE -1000.

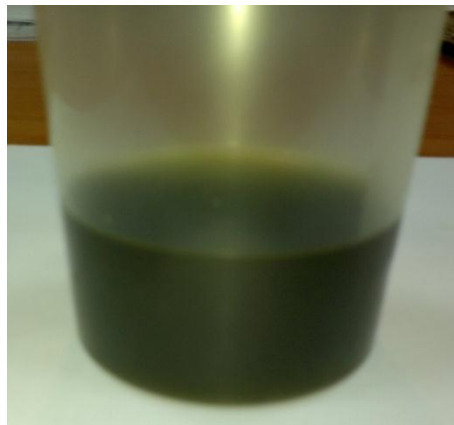


Рис. 2. Экстракт чая

Образцы обрабатывались в статическом режиме (температура 35°C, давление 10 МПа, время обработки 3 часа) и динамическом режиме с декомпрессией (температура 35°C, давление 30 МПа, время обработки 3 часа, декомпрессия три раза по 15 и по 10 минут).

В растительном сырье содержится большое количество экстрактивных веществ различающихся по химическому составу и экстрактивной способности.

Установлено, что массовая доля растворимых сухих веществ (экстрактивных веществ) у образцов, обработанных в среде сверхкритической двуокиси углерода на 15-20 % выше, чем у исходного образца.

На основе проведенного анализа лабораторных исследований по экстракции растительного сырья и расчета эксергии экстракционного цикла определены оптимальные режимные параметры осуществления процесса обработки растительного сырья со сверхкритическим диоксидом углерода.

**ДИСПЕРСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БИЯДЕРНОГО ПИВАЛАТА
(H₄pi₄)₆Tb₂(Pi₄)₆ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА.**

Фомина И.Г.¹, Доброхотова Ж.В.¹, Мишаков Г.В.², Кротова Л.И.²,
Илюхин А.Б.¹, Герасимова В.И.³, Попов В.К.², Баграташвили В.Н.²,
Еременко И.Л.¹, Новоторцев В.М.¹

¹*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, Москва*

²*ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк*

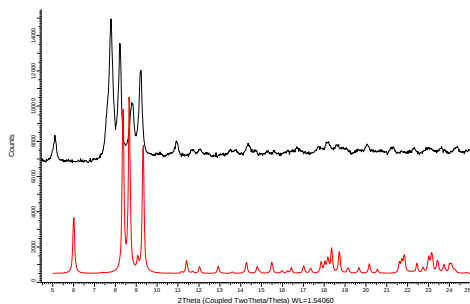
³*НИИЯФ МГУ, Москва*

mishakov@laser.ru

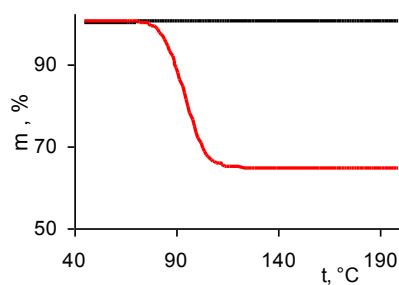
Разработка и оптимизация сверхкритических флюидных (СКФ) процессов высокоэффективного синтеза и функционализации принципиально новых материалов для широкого круга научно-технических приложений и их использования в инновационной экономике являются чрезвычайно важными направлениями современных прикладных исследований. В частности, использование СКФ технологий, альтернативных традиционным, позволяет эффективно получать органические полимеры высокой химической чистоты, заданной морфологии и размерности в довольно мягких температурных режимах и является одним из интенсивно развивающихся направлений современной синтетической химии. В настоящей работе исследована возможность получения известного координационного магнитно-люминесцентного полимера $\{Tb(pi\bar{v})_3\}_n$ ($pi\bar{v} = (CH_3)_3CCO_2^-$) [1] путем дисперсионной полимеризации биядерного комплекса $(Hpi\bar{v})_6Tb_2(pi\bar{v})_6$ в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂). Как известно, металл-органические координационные соединения лантаноидов дискретного и полимерного строения, обладают уникальными физико-химическими свойствами и вызывают значительный интерес вследствие высоких

перспектив их практического использования в качестве инновационных молекулярных материалов в различных областях оптики, магнетизма, сорбции, сенсорики и др.

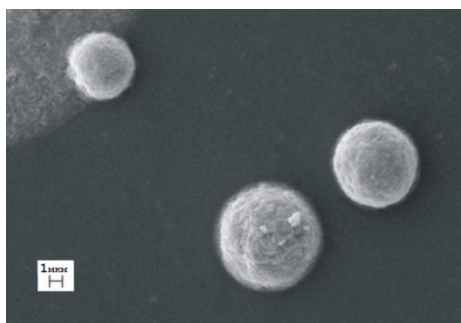
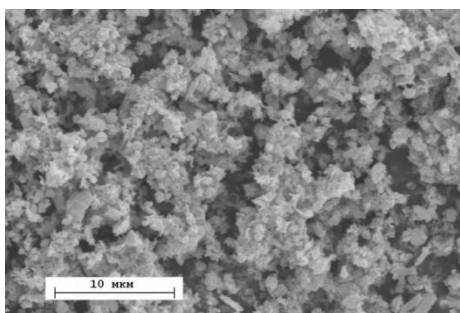
Установлено, что модернизированная установка RESS-100 (Thar Technologies Inc., RESS, Rapid Expansion of Supercritical Solution, Быстрое расширение сверхкритического раствора), разработанный подход, который можно рассматривать как комбинацию методов ОСА (Осаждение в Сверхкритическом Антирастворителе, SAS, Supercritical AntiSolvent precipitation) и СКА (СКФ стимулированной Атомизации, SAA, Supercritical Assisted Atomization), использование СК- CO_2 в качестве среды, CH_2Cl_2 в качестве органического растворителя и $(\text{Hpriv})_6\text{Tb}_2(\text{priv})_6$ в качестве источника мономерного звена позволяют получать кристаллический координационный полимер $\{\text{Tb}(\text{priv})_3\}_n$, состав и строение которого соответствуют известному $\{\text{Tb}(\text{priv})_3\}_n$ [1], тогда как размеры частиц и морфология варьируются в зависимости от параметров процесса (Рис. 1).



а)

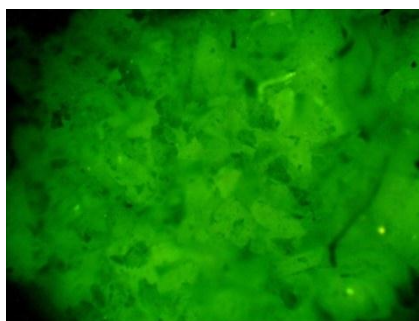
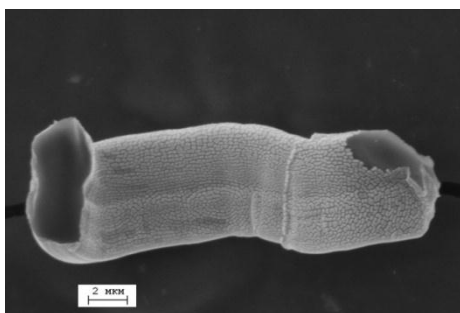


б)



в)

г)



д)

е)

Рис.1. Теоретическая рентгенограмма $(\text{Hriv})_6\text{Tb}_2(\text{piv})_6$ (красная) [1] и экспериментальная рентгенограмма (черная) $\{\text{Tb}(\text{piv})_3\}_n$ (а); изменение массы при нагревании $(\text{Hriv})_6\text{Tb}_2(\text{piv})_6$ (красная) [1] и $\{\text{Tb}(\text{piv})_3\}_n$ (черная) (б); СЭМ изображения морфологии $\{\text{Tb}(\text{piv})_3\}_n$: поликристаллы, 9 МПа (в), сферы, 2-10 МПа (г), трубки, 10 МПа (д); ФЛ полимера $\{\text{Tb}(\text{piv})_3\}_n$ (Tb^{3+} , $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$, $J = 3-6$) в оптическом люминесцентном микроскопе, $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм (е).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 13-03-00470, 13-03-12428) и Российской академии наук.

[1] I.G. Fomina, Zh.V. Dobrokhotoва, V.O. Kazak, G.G. Aleksandrov, K.A. Lysenko, L.N. Puntus, V.I. Gerasimova, A.S. Bogomyakov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko, Eur. J. Inorg. Chem, 2012, 3595-3610.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРЕМНИЯ В
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂**

Фекличев Е.Д., Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва*

fekled@gmail.com

Введение

В настоящее время весьма актуальной является задача внедрения наночастиц в полимерные материалы. Для импрегнации таких наночастиц, как частицы нанокремния (нк-Si) требуются полимеры с достаточно большими порами. В настоящей работе предпринята попытка использовать для указанной цели такое явление как крейзинг полимеров. Крейзинг полимеров (англ. crazing in polymers) — (от англ. craze - трещина) – это процесс образования упорядоченных фибриллярно-пористых структур при ориентационной вытяжке аморфных полимеров в адсорбционно-активных жидких средах [1].

Перспективным направлением использования технологии крейзинга является формирование поверхностного микро- и нанорельефа в полимерных пленках и волокнах в непрерывном режиме для улучшения их оптических характеристик.

Наряду с крейзингованными полимерами в работе были использованы трековые полимерные мембраны полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с порами диаметром 50 нм [2]. При облучении полимеров высокоэнергетичными ионами происходит локальная модификация структуры полимеров, в которой интенсивность повреждений изменяется радиально от оси трека до неповрежденной области.

Особенности синтеза нанокремния

Наночастицы кремния были получены по реакции диспропорционирования SiO , подробнее методика описана в [3].

Размеры частиц нанокремния определены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР).

Методика сверхкритической импрегнации.

С использованием сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) реализован процесс матричной иммобилизации фотолюминесцирующих нанокристаллов кремния (нк-Si) в пленках полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полипропилена (ПП), приводящий к формированию пленок фотолюминесцирующего нанокомпозита. Подход основан на эффекте набухания полимера в scCO_2 , эффективном транспорте наночастиц во внутренний свободный объем полимера с помощью sc-CO_2 и усадке полимера с введенными в его свободный объем наночастицами после сброса давления CO_2 , предотвращающей их последующую агглютинацию. Детальная методика содержится в работе [4].

Фотолюминесценция нанокомпозитов.

Спектры ФЛ образцов регистрировались на спектрофотометре «Ocean optics QEPro» и были откорректированы с учетом спектральной аппаратной функции прибора. ФЛ возбуждалась п/п лазером с длиной волны 405 нм.

В полученном полимерном композите с наночастицами кремния, наблюдалась интенсивная полоса фотолюминесценции с максимумом в районе ~830 нм в отличие от исходной чистой пленки, которую можно отнести к свечению кремниевых наночастиц. Этот факт подтверждает вхождение нк-Si вовнутрь пор исследуемого полимера. Такой вывод следует из сравнения соответствующих спектров ФЛ для полученного полимерного нанокомпозита и для дисперсии этих же самых частиц нанокремния в гексане.

Выводы

Реализован метод внедрения наночастиц нчSi в специально подобранные пористые полимерные матрицы: подвергнутый крейзингу ПП, порошкообразный ПТФЭ и трековые мембраны на основе ПЭТФ.

Литература

- [1] А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2011, том 53, № 4, с. 1–13.
- [2] В.В. Волков, Б.В. Мchedlishvili, В.И. Ролдугин, С.С. Иванчев, А.Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии, 2008, Т. 3, №11-12, с. 67-97.
- [3] С.Г. Дорофеев, Н.Н. Кононов, Г.В. Фетисов // Нанотехника, 2010, 23, №3, стр. 3-13
- [4] В.Н. Баграташвили, С.Г. Дорофеев, А.А. Ищенко, В.В.Колташев, Н.Н. Кононов, А.А. Крутикова, А.О. Рыбалтовский, Г.В. Фетисов // Сверхкритические флюиды: теория и практика , 2010, Т.5, №2, С.79-90.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Шайдуллин Р.А., Гильмутдинов И.М., Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.И.,
Сабирзянов А.Н.

*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

radik-epatage@mail.ru

Создана экспериментальная установка для получения пористых полимерных структур в среде сверхкритического диоксида углерода, позволяющие проводить экспериментальные исследования до 40 МПа и 350°C. Выявлена зависимость пористости полимера от давления и температуры.

Для проведения исследований создана экспериментальная установка (Рис. 1) и разработана методика проведения процесса сорбции полимерами сверхкритического диоксида углерода.

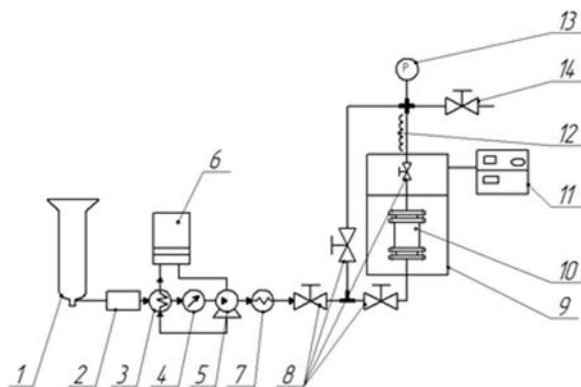


Рис. 1 Принципиальная схема экспериментальной установки.

1 – баллон с CO₂, 2 – фильтр осушитель, 3 – теплообменник охлаждения, 4 – расходомер,
5 – насос высокого давления, 6 – термостат, 7 – электронагреватель, 8 – вентиль, 9 –
ленточный нагреватель, 10 – экспериментальная ячейка, 11 – блок управления
температурой и давлением, 12 – нагреватель, 13 – манометр, 14 – дроссельный вентиль.

Данная установка позволяет проводить исследования в диапазоне давлений 6-40 МПа и температуры 20-350°C.

Перед началом эксперимента производится загрузка исследуемого вещества в ячейку (10). Далее включается термостат (6), который требуется для охлаждения головок насоса (5) и теплообменника (3). Процесс термостатирования продолжается до тех пор, пока температура охлаждающей жидкости не достигнет значения -5°C .

Температура ячейки задаётся и поддерживается с помощью блока управления (11). Далее открывается вентиль баллона (1) откуда диоксид углерода с первоначальным давлением 5-6 МПа попадает в охлаждающий теплообменник (3) через фильтр осушитель (2). После перехода в жидкую фазу CO_2 через расходомер (4) поступает в насос (5), где сжимается до заданного давления, после чего диоксид углерода поступает в ячейку (10). Вследствие нагрева CO_2 переходит в сверхкритическое состояние и начинает взаимодействовать с исследуемым веществом. После выдержки в среде сверхкритического диоксида углерода температуру в ячейке снижают до комнатной и медленно сбрасывают давление в системе. Вентиль (8) находится в открытом положении, а дроссель - вентиль (14) позволяет контролировать расход CO_2 , тем самым и скорость сброса давления.

В качестве исследуемых объектов используются:

- сверхвысокомолекулярный полиэтилен ПЭ-1000 (СВМПЭ) со среднемассовой молекулярной массой $M=1000\ 000$ г/моль в виде кубика с размерами (2,15x 2x2,1 см).

Разработана оригинальная методика измерения объёма и среднего размер пор с применением микротомы и программного обеспечения AxioVision. На основании чего были произведены расчеты объёма пор, среднего размер пор, получены гистограммы.

Полученные пористые полимерные структуры были геометрически измерены, на основании чего была выявлена зависимость объёма пор от температуры, давления и времени выдержки системы, а так же температуры и времени выдержки системы после сброса давления. На (Рис.2а) представлены графики процентного соотношения увеличения размера образца СВМПЭ в зависимости от времени сброса давления в установке, а

на (Рис.2б) представлена зависимость высвобождения CO_2 из пор СВМПЭ с течением времени.

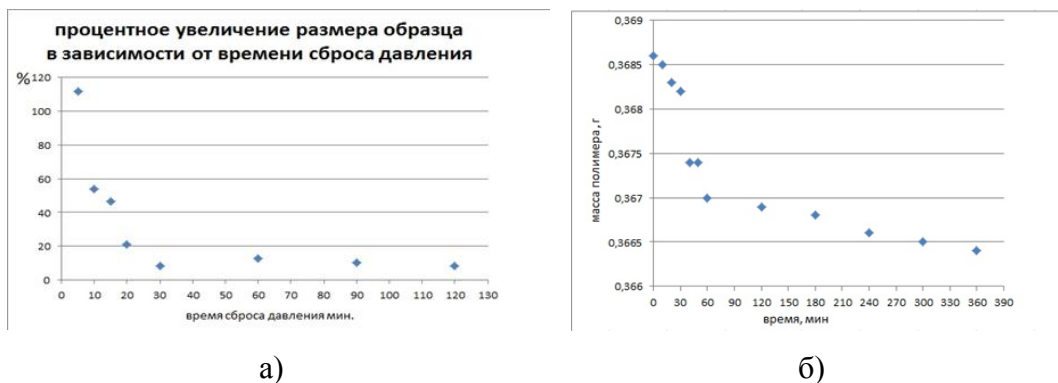


Рис.2а - процентное соотношение увеличения размера образца в зависимости от времени сброса давления в установке. Рис.2.б - зависимость высвобождение CO_2 из пор СВМПЭ с течением времени.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ МК-4440.2014.8

Литература

- [1] WM., Irvine RL. Polyurethane foam based biofilter media for toluene removal. Water Sci Technol 2001; 43 (11): 35-42.
- [2] Л.Н. Никитин и др. Формирование пористости в полимерах с помощью сверхкритического диоксида углерода, СКФ ТП,Т.1, № 1, 2006.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И МАСШТАБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Лебедев А.Е., Каталевич А.М., Меньшутина Н.В.

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Москва*

chemcom@muctr.ru

Для проведения процессов в среде или с использованием сверхкритических флюидов необходимо специализированное оборудование, рассчитанное на использование при высоком давлении. Его создание приводит к значительным капитальным затратам. Использование методов математического моделирования позволяет предсказать ход процесса, провести его оптимизацию, предложить наиболее эффективную геометрию оборудования. Отличительная особенность систем в сверхкритическом состоянии – значительные локальные изменения их свойств при изменении параметров процесса. Применение механики сплошных сред и одного из ее методов – метода вычислительной гидродинамики – подходит для расчета таких систем. Наиболее перспективным представляется использование математических моделей для масштабирования. Их применение позволяет упростить масштабный переход, снизить затраты на создание пилотной установки, а в некоторых случаях миновать эту стадию.

В рамках данной работы предложена математическая модель сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции. Математические модели основаны на положениях механики сплошных сред, для расчета уравнений моделей используется программа Ansys Fluent. Рассматривается двухкомпонентная гомогенная система, которая является вязкой сжимаемой жидкостью и описывается с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона. Система разбита на две расчетные области: свободный объем реактора и объем пористого тела (геля). В области пористого тела имеет

место только диффузионный транспорт целевого компонента. Адсорбция подчиняется теории Ленгмюра. Как пример использования математического моделирования для масштабирования предложена геометрия реактора объемом 5 литров и выбраны оптимальные параметры ведения процесса сверхкритической сушки в рамках данной геометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

РОЛЬ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОСТНОГО ЛАЗЕРНОГО ТРАВЛЕНИЯ

Цветков М.Ю., Минаев Н.В., Юсупов В.И., Акованцева А.А., Тимашев П.С.,

Баграташвили В.Н.

*ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк*

Микроструктурирование оптических материалов при импульсном лазерном воздействии – это перспективные технологии обработки материалов, обеспечивающие создание новых типов приборов микроэлектроники, волоконной и интегральной оптики, микрофлюидики, биосенсорики. Весьма перспективным типом подобной обработки прозрачных диэлектрических материалов представляется индуцированное лазером травление в жидкости задней поверхности прозрачных материалов (laser-induced backside wet etching – LIBWE) [1]. В данном процессе высокоинтенсивное лазерное излучение фокусируется на заднюю поверхность прозрачного образца, которая находится в кювете, заполненной сильно поглощающей лазерное излучение жидкостью. В области фокусировки, на границе твердое тело – жидкость происходят многочисленные процессы (нелинейное поглощение, поглощение на дефектах, термические, гидродинамические и фотохимические процессы, формирование и схлопывание пузырьков, плавление, испарение и пр.), которые приводят к травлению материала образца. Проведенные исследования показывают, что определенный вклад в процессы лазерного травления может оказывать и формирование сверхкритической воды на границе обрабатываемого материала и сильнопоглощающей жидкой среды.

Вклад различных механизмов в процессы лазерного травления и их взаимодействие до конца не выяснены и являются предметом многочисленных исследований. В настоящем докладе представлен комплексный подход по развитию методов диагностики процессов лазерного травления и их результатов с целью установления механизмов

LIBWE-процессов и исследования образцов, получаемых при лазерном травлении, а также предварительные результаты, полученные с его использованием.

Для реализации LIBWE-процесса используется вторая гармоника твердотельного лазера с диодной накачкой с длиной волны излучения 527 нм. Обрабатываемый образец позиционируется трехкоординатной, управляемой от компьютера подвижкой. В качестве сильно поглощающей на длине волны лазера жидкости в проведенных экспериментах использовался пищевой краситель Амарант, в качестве образцов для травления – микроскопические стекла из силикатного стекла толщиной порядка 1 мм. Контроль технологического процесса осуществлялся посредством видеокамеры с выводом изображения на экран компьютера. С целью диагностики и идентификации процессов, протекающих при лазерном травлении, в процессе эксперимента проводились акустические измерения с использованием игольчатого гидрофона с предусилителем (1 mm PVdF, Precision Acoustics, UK) с шириной полосы 10 кГц–50 МГц.

Для диагностики образцов, получаемых в результате LIBWE-травления развивается ряд взаимодополняющих методик, которые включают исследование морфологии протравленных образцов, а также структуры протравленной поверхности с использованием методов оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии; исследование химического состава, формируемого на различных участках образца в процессе травления с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Литература

- [1] K.Zimmer, M.Ehrhardt, and R.Böhme. Laser-Induced Backside Wet Etching: Processes, Results, and Applications. In: Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials. Ed. by G.Yang, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2012, Ch.19.

**ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ
КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Тимашев П.С.

*ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк*

timashev.peter@gmail.com

Технологии с использованием сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) открывают новые возможности для создания твердофазных композиционных систем – металлических, керамических, полимерных, используемых в различных областях науки и техники – в современных системах оптоэлектроники, в устройствах для обработки и передачи информации, при создании лекарственных препаратов, средств для регенеративной медицины. В связи с широким разнообразием твердофазных систем, создаваемых с использованием таких технологий, многообразием фиксируемых возможностей использования среды ск-СО₂ в создании и модификации новых материалов, возникает необходимость в систематизации (классификации) таких возможностей на основе установления базовых принципов формирования твердофазных композитных систем в среде сверхкритического диоксида углерода. В докладе представлена попытка выявления таких принципов и показаны примеры их приложений к процессам формирования твердофазных систем в среде ск-СО₂. При этом в каждом конкретном случае должны проявляться в необходимой степени свойства не только самой среды (низкая вязкость, повышенные скорости переноса целевых компонентов к импрегнируемым матрицам даже при малой равновесной растворимости целевых компонентов, малое поверхностное натяжение, легкость почти полного удаления СО₂ из получаемых материалов, высокая активность в пластификации полимерных матриц), но и исходных матриц, в частности,

проведение их предварительной «подготовки» перед финишной стадией обработки в среде ск-СО₂. Среди конкретных рассматриваемых процессов – импрегнация целевыми компонентами полимерных и нанопористых твердофазных систем, инициирование процессов дисперсионной сополимеризации мономеров при капсулировании целевых неорганических объектов, и др.

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА МОДЕЛЬ НЕСТАЦИОНАРНОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Лазарев А.В., Татаренко К.А.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

lazer5@yandex.ru

Одним из ключевых моментов изучения коллапса одиночных полимерных молекул в экспериментах с импульсными струями [1] сверхкритических растворов полимеров является построение модели расширения струи, позволяющей рассчитать температуру и плотность в точке перехода «клубок-глобула» и оптимизировать стратегию эксперимента. Базовая задача этой модели – нестационарное расширение газового облака в вакуум – представляет как фундаментальный, так и большой практический интерес (взрыв, лазерная физика) и в этом качестве широко исследовалась (аналитически и численно) для идеального газа. Для реального газа такая задача ранее не рассматривалась.

Описание расширения сверхкритического CO_2 мы традиционно начали с рассмотрения простейшей модели реального газа - ван-дер-ваальсова газа. Это позволяет, во-первых, наметить путь получения аналитического (автомодельного) решения системы уравнений газодинамики; во-вторых, выявить качественные особенности расширения реального газа и возможность использования для сверхкритического CO_2 более строгого уравнения состояния Редлиха-Квонга (мод.); в третьих, наметить стратегию численного решения и его сравнения с автомодельным.

Система газодинамических уравнений, представляющая законы сохранения массы и импульса, имеет вид

$$\frac{\partial \ln \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \ln \rho}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial r} + 3 \frac{u}{r} = 0$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad p = \frac{\rho R_0 T}{1-b} - a \rho^2 \text{ (уравнение состояния)}$$

(ρ – плотность, u – средняя скорость и p – давление газа, а r – расстояние от центра шара) и замыкается уравнением изэнтропы для ван-дер-ваальсова газа

$$p = c_0 R_0 \left(\frac{\rho}{1 - b\rho} \right)^{\frac{R_0}{c_v} + 1} - a\rho^2,$$

где c_v – изохорная теплоемкость, R_0 – универсальная газовая постоянная, а и b – параметры уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, постоянная c_0 определяется условиями в сопле (p_0 и T_0 – давление и температура торможения). Конкретные расчеты выполнены для расширения сверхкритического CO_2 при $p_0 = 100$ атм и $T_0 = 323$ К из сопла диаметром 0.025 см с длительностью импульса 200 мксек. Расстояние от среза сопла до плоскости мишени – 10 см. Диаметр подложки – 0.5 см. Результаты расчета распределения плотности и температуры по радиусу подложки r (в единицах, отнесенных к максимальному значению в центре) представлены на рис.1а и 1б. Характерной особенностью является то, что плато на расчетных кривых перекрывают границы подложки (вертикальные линии), что гарантирует равномерное распределение параметров расширяющегося газа в пределах подложки.

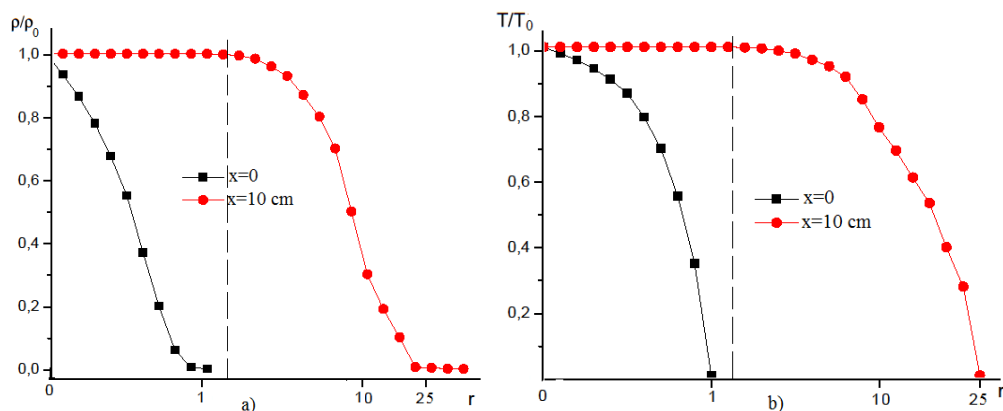


Рис.1. Распределение плотности (а) и температуры (б) в плоскости подложки на расстоянии $x=0$ и 10 см от среза сопла.

Литература.

- [1] Татаренко К.А., Лазарев А.В., Трубников Д.Н. Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2014, том 9, № 3, с. 66-72.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЯ ПРИ
ИМПУЛЬСНОМ РАСШИРЕНИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
РАСТВОРА В ФОНОВЫЙ ГАЗ**

Татаренко К.А., Лазарев А.В.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

kiratatarenko@yandex.ru

Исследования и разработки в области технологии микрокапсулирования в значительной степени посвящены полимерным микрокапсулам, получаемым с использованием сверхкритического диоксида углерода. Оптимизация условий таких процессов необходима для получения капсул с заданным содержанием и свойствами активного вещества.

Основа микрокапсулирования – коллапс молекулы полимера в переходе «клубок-глобула»- является удобным объектом изучения с помощью импульсных газодинамических струй, поскольку в таком эксперименте можно реализовать практически идеальные условия одиночных, не взаимодействующих друг с другом полимерных молекул (высокое разрежение в процессе расширения струи). Кроме того, изменение в эксперименте условий в источнике (температура, давление, состав суспензии), давления фоновых газа в камере напуска и расстояния «сопло-мишень» позволяют менять свойства образующихся микрокапсул (размер, состав) и фиксировать момент перехода «клубок-глобула». Изменения же длительности и скважности импульса позволяют варьировать поверхностную плотность микрокапсул на мишени и тем самым избежать их коагуляцию на подложке.

Экспериментальный комплекс включает реактор высокого давления, в котором получается суспензии TiO_2 в растворе полиэтиленгликоля (PEG 8000) в сверхкритическом CO_2 при заданных давлении и температуре, сопло

с варьируемыми длительностью и скважностью импульса для напуска в камеру с фоновым газом и мишень для напыления.

Сверхкритический раствор состоит из диоксида углерода (70.4% вес.), этанола (27.1% вес.), полиэтиленгликоля PEG 8000 (2.2% вес.) и наночастиц диоксида титана размером 21 нм (0.3% вес.). Напуск производился через сопло диаметром 0.025 см импульсами длительностью $\tau=400$ мкс. Расстояние между срезом сопла и подложкой составляет 10 см.

Микрокапсулы, осажденные из струи, на подложки из меди, исследовались на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM-6490LV с разрешением 10 нм. Методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа исследовался количественный элементный состав микрокапсул (EDX). Изображения результатов напыления при давлениях при 1 атм в камере напуска He (a), SF₆ (b) и CO₂ приведены на рисунке 1. Интересно отметить, что в отличие от типично глобулярных структур для He и SF₆, при напуске в фон из CO₂ на поверхности мишени формируется отчетливая пространственная структура – пленка, состоящая вероятно, из осажденных клубков.

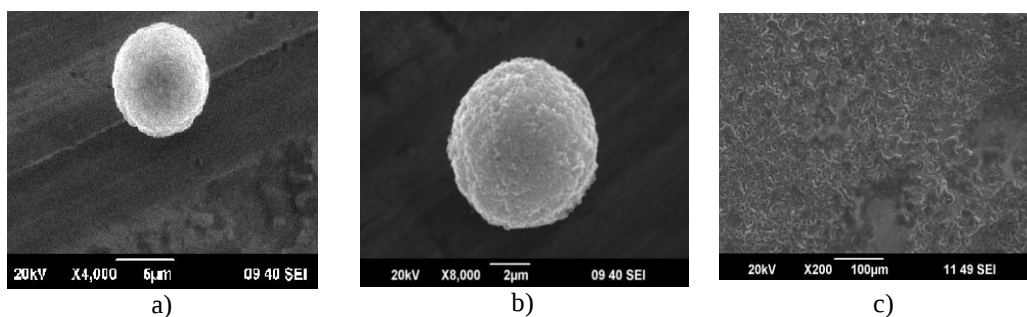


Рис. 1. Изображения микрокапсул TiO₂ в PEG8000 (фоновый газ: а)-He, b)-SF₆ и c)-CO₂).

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА БИОМАССЫ
МИКРОВОДОРОСЛЕЙ**

Макаев С.В.^{1,2}, Валяшко В.М.^{1,2}, Иванова Н.С.¹

¹*Институт общей и неорганической химии РАН*

²*Московский физико-технический институт*

makaev@gmail.com

Растительная биомасса служит основным возобновляемым сырьем для промышленного производства, а также обычно является источником энергии, в частности, при получении газового или жидкого топлива. Биомассу как сырье для производства энергоносителей, можно разделить на 3 вида биологических продуктов: пищевые масло и сахаросодержащие наземные растения (1); непищевые, целлюлозосодержащие растения (2) и непищевые водные растения, включающие полисахариды и масла с малым содержанием лигнина, - водоросли (3). Социальные, экономические и технические аспекты сдерживают развитие производства энергоносителей из первых двух видов биомассы (очевидно, что из растений 1-го типа выгоднее делать пищевые продукты, а эффективность переработки растений с высоким содержанием лигнина низка), поэтому 3-й вид биомассы приобретает большее значение [1].

Основными компонентами растительной биомассы микроводорослей являются полисахариды и масла. Отсутствие твердой оболочки и практически полное отсутствие лигнина делает переработку водорослей в жидкие топлива технологически более простой и эффективной, в сравнении с переработкой биомассы из любого наземного сырья. В качестве модельной смеси обводненной биомассы микроводорослей нами использовалась смесь микрокристаллической целлюлозы с маслом.

При взаимодействии СК воды с целлюлозой или другими полисахаридами из биомассы водорослей происходят реакции гидролиза, и, в зависимости от условий, формируются глюкоза, олигомеры сахаров,

масла, спирты, альдегиды, жидкие и твердые сложные углеводороды, а также газовые составляющие [2-4].

Настоящее исследование направлено на выяснение состава газовых компонентов, образующихся при гидротермальной обработке микроцеллюлозы (сорт МКЦ-101 со степенью полимеризации $200 \div 250$) в СК воде и водных растворах при температурах $430 \div 550^\circ\text{C}$. Существующая в настоящее время модель [5], в основном, описывает разложение до H_2 , CH_4 , CO и CO_2 в чистой воде, не рассматривая влияние солей на образующиеся при этом газообразные углеводороды и состав твердых и жидкообразных остатков.

Эксперименты проводились в гидротермальных автоклавах, оборудованных запорным вентилем для отбора проб газовой фазы, образовавшейся в загруженной смеси. В автоклав загружались смесь целлюлозы и водных растворов солей, а также щелочные (NaOH , $\text{pH}=11 \div 13$) или кислые (HCl , $\text{pH}=1 \div 3$) водные растворы. Автоклавы выдерживались при $430 \div 550^\circ\text{C}$ и давлении $30 \div 40$ МПа в течение $30 \div 90$ минут, после чего охлаждались до комнатной температуры. Проба газовой фазы отбиралась во взвешиваемый пластиковый пробоотборник как после охлаждения, так и во время эксперимента. Масса отобранной пробы составляла $\sim 7 \div 10\%$ от массы загруженной целлюлозы. Определение компонентного состава проб газовых продуктов осуществлялось хроматомасс-спектрометрически на приборе Agilent HP 5973 MSD (ИОНХ РАН). Результаты определений показывают, что состав отобранной газовой фазы при изменении состава раствора меняется слабо. Основными компонентами газовой смеси являются H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , этан, этилен, пропан, пропилен и в заметно меньших количествах более тяжелые углеводороды ($\text{C}_4\text{-C}_5$).

Исследования проводились при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития

научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», уникальный идентификатор прикладного научного исследования RFMEFI57514X0052.

Литература

- [1] Моисеев И., Тарасов В, Трусков Л., Эволюция биоэнергетики. Время водорослей, The Chemical Journal, № 12, С.24-29 (2009)
- [2] Brunner G. Supercritical process technology related to energy and future, J.Supercrit. Fluids, v.96, pp.11-20 (2015)
- [3] Savage P.E. Organic chemical reactions in supercritical water, Chemical Reviews, v.99, pp.603 (1999)
- [4] Kruse A. Hydrothermal biomass gasification, J.Supercrit. Fluids, v.47, n.3, pp.391-399 (2009)
- [5] Resende F.L.P., Savage P.E. Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin, AIChE J., v.56(9), pp.2412-2420 (2010)

**КИНЕТИКА ДИФФУЗИИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЗОНДОВ В
ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂**

В.Н. Баграташвили^{1,2}, Е.Н. Голубева², О.И. Громов², М.Я. Мельников²,

Н.А. Чумакова²

¹*ИПЛИТ РАН, г. Троицк, Московская обл.*

²*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

aalchm@gmail.com

Оценка оптимального времени, необходимого для импрегнации полимерных материалов в сверхкритическом CO₂ (скCO₂) и получения равномерного распределения внедряемых соединений в образце, существенно облегчается, если известны кинетические параметры их диффузии в полимерах в среде скCO₂. Удобным методом для изучения диффузии является метод электронного парамагнитного резонанса спиновых зондов: он позволяет количественно измерять содержание спиновых зондов, диффундировавших в полимерный образец, тогда как сама полимерная матрица для метода ЭПР абсолютно прозрачна [1].

В представленной работе измерена кинетика диффузии парамагнитного зонда 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила (ТЕМПОН) в образцах полимеров (полиметилметакрилат (ПММА), политетрафторэтилен (ПТФЭ), и т.п.) в скCO₂. Для разных времен выдержки построены концентрационные профили парамагнитных зондов и определены соответствующие коэффициенты диффузии.

[1] Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда, М.:Наука. 1976.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 14-33-00017).

ГИДРИРОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ НА РУТЕНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Казак В.О.¹, Коклин А.Е.², Чернавский П.А.¹, Лунин В.В.^{1,2}, Богдан В.И.^{2,1}

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва*

²*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

vladislavkazak@gmail.com

За последние полвека концентрация углекислого газа в атмосфере значительно увеличилась за счет использования огромного количества углеродсодержащих топлив (уголь, нефть, природный газ и др.). CO₂ является дешевым, безопасным и возобновляемым источником углерода, что делает его привлекательным сырьем для производства органических веществ и материалов. Использование CO₂ в качестве источника углерода способствует снижению глобальных климатических изменений, вызванных увеличением выбросов CO₂ [1].

Каталитическое гидрирование CO₂ до метана (реакция Сабатье) – важный каталитический процесс, который предполагается использовать во время колонизации Марса [2]. Большое количество работ посвящено изучению этого процесса на катализаторах на основе металлов VIII группы (Ru, Rh, Ni и др.) нанесенных на различные оксиды (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ и др.) [3]. По сравнению с газофазным процессом, гидрирование сверхкритического CO₂ имеет ряд преимуществ, тем не менее, работы в этой области немногочисленны.

В настоящей работе были изучены процесс гидрирования CO₂ в сверхкритических условиях (80 бар, 200–350°C, GHSV=4800 ч⁻¹) на модельном рутениевом катализаторе Ru/C и влияние этих условий на физико-химические свойства катализатора.

Литература

- [1] G. Centi and S. Perathoner, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2004, 153, 1–8
- [2] P. J. Lunde and F. L. Kester, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1974, 13, 27–33
- [3] W. Wang , S. Wang , X. Ma et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3703-3727

НЕЛИНЕЙНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕОДНОРОДНОМ КРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ В ПОЛЕ ГРАВИТАЦИИ ЗЕМЛИ

Алехин А.Д.

*Физический факультет национального университета им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина*

alekhin@univ.kiev.ua, <http://criticalfluid.com.ua>

Ранее в работах [1] был предложен новый механизм физических процессов, ответственных за успешное использование уникальных свойств критического флюида (КФ) в современных промышленных технологиях [2]. Этот механизм, исходя из флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [3], напрямую связан с флуктуационно-дисперсной структурой КФ: радиусом корреляции R_c такой системы, числом флуктуаций параметра порядка $N_f \sim R_c^{-3}$ в моле вещества, высокими плотностями вещества $\rho_f \approx 3\rho_k$ в этих наноразмерных флуктуационных объемах $v_f = 4/3\pi R_c^3$, большими скоростями распространения молекул вещества $u_f = 10^6 \div 10^7$ см/с [1] при распаде флуктуаций параметра порядка. Можно утверждать, что эти структурные характеристики КФ являются основой нелинейных физических процессов, происходящих в системе и ответственных за широкое практическое использование уникальных свойств КФ в новейших промышленных технологиях [2].

Впервые нелинейные физические процессы в неоднородном критическом флюиде обнаружены оптическими методами светорассеяния и рефрактометрическими [4,5]. В этих работах впервые было показано, что под действием поля гравитации Земли $h = \rho_k z g / P_k$ в КФ возникает неоднородное внутреннее электромагнитное поле $\Delta U(h)$, высотное изменение которого значительно превосходит изменение гидростатического давления h ($U(z) \approx (10 \div 10^2) h \gg h$). О нелинейном характере этого явления свидетельствует тот факт, что градиент этого внутреннего

электромагнитного поля зависит от критической температуры вещества, от линейного размера образца, его геометрической формы, средней плотности $\bar{\rho}$ заполнения системы веществом. [4-5].

О нелинейных физических процессах в неоднородном КФ свидетельствуют также ряд иных физических явлений. Например, самофокусировка [6,7] слабого светового потока от ртутной лампы ДР-250, проходящего через неоднородный критический флюид на высоте $z=0$ с критической плотностью вещества ρ_k при $t \rightarrow 0$. В этих условиях градиент показателя преломления в неоднородном КФ достигает величин $(dn/dz \rightarrow 0,1 \div 1) \text{ см}^{-1}$. Указанное новое явление в неоднородном КФ подобно самофокусировке мощных лазерных пучков в среде вдали от критической точки [8]. В этих условиях в КФ происходит также и увеличение интенсивности светового пучка [6, 7] за счет энергии крупномасштабных флуктуаций параметра порядка. Данное утверждение согласуется с аналогичными выводами авторов работ [9]. В этих работах высказана точка зрения, что «при распространении волн в нелинейных флуктуационно-динамических системах с дисперсией вблизи критической точки и точек бифуркации волны имеют возможность увеличивать свою энергию за счет потенциальной энергии критических флуктуаций параметра порядка».

Можно утверждать, что указанный выше перечень нелинейных физических процессов в КФ несомненно найдет свое дальнейшее широкое практическое использование в новейших промышленных технологиях.

- [1] Алехин А.Д., Билоус О.И. Критический флюид в поле гравитации земли // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2014, №2, с. 74-82.
- [2] Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2006, том 1, № 1, 27-51.
- [3] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.

- [4] Алехин А.Д. Сжимаемость вещества и гравитационный эффект вблизи критической точки // УФЖ — 1983. — Т. 28, № 8. — С.1261-1263.
- [5] Alekhin A.D. Gravity influence on internal field of liquid near the critical point // Journal of Molecular Liquids – 2006. – V. 127, 1–3, P. 62–64.
- [6] Алехин А.Д. Эффекты нелинейной оптики в пространственно неоднородной среде вблизи критической точки // Вестник Киевского университета. Серия: физико-математические науки 2010, № 1.
- [7] Алехин А.Д. Самофокусировка слабых световых пучков неоднородной средой вблизи критической точки // Вестник Киевского университета. Серия Физ.-мат. Науки. 2004, № 3., С. 430-433.
- [8] Ахманов С.А., Сухоруков А.П., Хохлов Р.В. Самофокусировка и дифракция света в нелинейной среде. УФН. 1967. Т. 93, Вып. 1, С. 19.
- [9] Синергетика. Под ред. Б.Б. Кадомцева. Москва. Мир. Сб. Статей. Дж. Гиббон. 164. (1984).

РЕГУЛЯРНАЯ И ФЛУКТУАЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩИЕ КРИТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Алехин А.Д., Билоус О.И.

*Физический факультет национального университета им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина*

alekhin@univ.kiev.ua, o_bilous@ua.fm, <http://criticalfluid.com.ua>

В настоящее время значительно возрос интерес к изучению разнообразных свойств критического состояния вещества – критического флюида (КФ), обусловленный их широким практическим использованием в новейших технологиях [1]. В связи с этим, исследователи критического состояния вещества все чаще обращаются к более тщательному определению величин критических показателей флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [2,3], которые являются одними из основных параметров уравнения состояния вещества вблизи критической точки (КТ).

В связи с этим, в работе [4] представлен новый подход к расчету величин критических показателей [2,3] КФ, которые характеризуются двумя составляющими: регулярной и флуктуационной. Величины регулярных составляющих определены И.И.Новиковым на основе вида термодинамического потенциала Гиббса и его производных вблизи КТ [5]. Флуктуационные составляющие, являясь малыми параметрами к регулярной части: $\nu_0 = 2/3 - \nu$ и $\xi_0 = \xi - 2/5$, отвечают за флуктуационные процессы в системе вблизи КТ. Этими основными малыми параметрами являются флуктуационные составляющие критических показателей температурной и полевой зависимости радиуса корреляции рассчитанные в [4]: $\nu_0 = (0.030 \pm 0.001)$, $\xi_0 = (0.005 \pm 0.001)$. Установлена прямая взаимосвязь этих малых флуктуационных составляющих с критическими показателями теплоемкости и корреляционной функции. Найден вид двух новых уравнений, связывающих критические показатели полевой и температурной зависимости радиуса корреляции. Используя эти два новых уравнения, на

основе представленного подхода [4] и уравнений ФТФП [2,3] определены величины всех восьми критических показателей КФ.

В работе на основе предложенного подхода впервые найдена величина критического показателя полевой зависимости теплоемкости $\alpha_\mu=(0.058\pm0.001)$, уточнены значения величин критических показателей температурной зависимости теплоемкости $\alpha_t=(0.090\pm0.001)$, корреляционной функции $\eta=(0.061\pm0.002)$, критического показателя кривой сосуществования $\beta=(0.338\pm0.001)>1/3$ и всех остальных величин критических показателей: $\nu=\gamma/2-\xi=0.630\pm0.001$, $\delta=1/(3\xi-1)=4.674\pm0.001$.
 $\xi=2/(5-\eta)=0.404\pm0.001$.

Полученные значения всех критических показателей полностью удовлетворяют фундаментальным соотношениям ФТФП [2, 3]: $2\beta+\gamma+\alpha_t=\beta+\beta\delta+\alpha_t=\beta+\frac{\nu}{\xi}+\alpha_t=2\pm0.001$, $\frac{\alpha_t}{\alpha_\mu}=\frac{\nu}{\xi}=\beta\delta=1.570\pm0.001$. Данный результат свидетельствует о том, что найденные значения критических показателей близки к истинным значениям критических показателей ФТФП [2,3].

Исходя из прямой взаимосвязи между величинами малых критических показателей $\alpha_t=3\nu_0$, $\alpha_\mu=9/5\nu_0(1+3/2\nu_0+5/2\xi_0+15/4\nu_0\xi_0)$, $\eta=(25/2)\xi_0(1-5/2\xi_0)$; и флуктуационных частей критических показателей радиуса корреляции ν_0 , ξ_0 необходимо заключить, что довольно часто используемое в теоретических расчетах нулевое значение критического показателя корреляционной функции $\eta=0$ приводит к нулевым значениям критических показателей теплоемкости $\alpha_t, \alpha_\mu=0$. Данный результат, соответствуя приближению среднего поля [6], является признаком отсутствия в системе крупномасштабных флуктуаций параметра порядка. В этом случае, исходя из ФТФП [2,3] и [5], для величин всех иных критических показателей ФТФП [2,3] для трехмерных систем должны быть

использованы значения: $\delta=5$, $\gamma=4/3$, $\nu=2/3$, $\xi=2/5$, $\beta=1/3$, полученные на основе термодинамического метода И.И. Новикова [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды. 2006. Т.1. № 1. С. 27.
- [2] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
- [3] Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419 с.
- [4] Алехин А.Д., Билоус О.И. Сопоставление величин критических показателей критического флюида в различных теоретических подходах // Мониторинг. Наука и технололии. - 2013. -№ 1(14). - С.58-65.
- [5] Новиков И.И. Фазовые переходы и критические точки между твердыми телами. М.: Наука, 2008. 162 с.
- [6] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 584 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА УРАВНЕНИЙ КРИТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ДИНАМИЧЕСКОГО СКЕЙЛИНГА И С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИИ СИСТЕМЫ

Алехин А.Д., Рудников Е.Г., Войтешенко А.В., Билоус О.И., Остапчук Ю.Л.
Физический факультет национального университета им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина,

alekhin@univ.kiev.ua, o_bilous@ua.fm, <http://criticalfluid.com.ua>

На данное время в связи с широким практическим использованием уникальных свойств вещества в критическом состоянии: критического флюида (КФ) в новейших технологиях [1] значительно возрос интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям различных свойств этого состояния вещества. Особенно это относится к кинетическим свойствам вещества: коэффициенту диффузии и вязкости.

В данной работе представлены экспериментальные данные температурной и концентрационной зависимостей критической вязкости [2] двойного раствора изомасляная кислота-вода вблизи критической температуры расслоения в широком диапазоне концентраций x и температур T , включая их критические значения x_c , T_c .

Используя эти данные в работе построены трехмерные поверхности критической вязкости $\eta_f(x, T)$ на основе современной динамической теории критических явлений [3], а также уравнения критической вязкости [4], которое учитывает пространственную дисперсию системы вблизи критической точки (КТ) [5]. На основе полученных результатов, определена область применимости этих качественно различных уравнений критической вязкости и сделаны следующие выводы.

1. Представленные результаты концентрационной и температурной зависимостей флуктуационной части вязкости $\eta_f(x, T)$ подтверждают вид

уравнения вязкости, которое учитывает пространственную дисперсию системы во всей области температур $t \approx 10^{-4} \div 10^{-2}$ и концентраций $x = 0 \div 0,5$. Показано, что при критической температуре расслоения ($x = x_k$, $t \rightarrow 0$) вязкость раствора стремится к конечному значению $\eta_f(t \rightarrow 0, x \rightarrow x_k) = const$.

2. Уравнения критической вязкости динамической теории критических явлений [3] и уравнения вязкости с учетом пространственной дисперсии системы [4] согласуются между собой и с результатами эксперимента лишь в узком интервале концентраций вблизи термодинамического направления критической изоконцентраты в интервале температур $t \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$.

3. Полученные результаты и выводы согласуются с результатами многих исследований критической вязкости, представленными в работах [6, 7] и других.

- [1] Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2006, том 1, № 1, 27-51.
- [2] А. Д. Алехин, Б. Ж. Абдикаримов, Ю. Л. Остапчук, Е.Г. Рудников, А.В. Войтешенко Концентрационная зависимость вязкости раствора изомасляная кислота-вода на границе раздела фаз и критической изотерме // Доклады Академии наук Республики Казахстан. – 2013. – №4. – С. 65–73
- [3] Kadanoff L. Transport coefficients near the liquid-gas critical point / L. Kadanoff, J. Swift. // Physical Review. – 1968. – №1. – P. 89–101.
- [4] Alekhin A. D. Equations of Critical Viscosity and Limits of their Application / Alekhin. // Ukrainian Journal of Physics. – 2004. – №2. – P. 138–140.
- [5] Fixman M., J. Chem. Phys, 1962 - 36, 1961.
- [6] Oleinikova A. Viscosity anomaly near the lower critical consolute point / A. Oleinikova, B. Bulavin, V. Pipich. // International Journal of Thermophysics. – 1999. – №3. – P. 889–898.

- [7] Alekhin A. D. Behavior of the Viscosity of Liquid Systems near the Critical Temperature of Stratification / A. D. Alekhin, O. I. Bilous. // Ukr. J. Phys. – 2007. – №8. – P. 793–797.

**ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО
ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРОПИТКОЙ В
СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Бурганов Б.Т., Харлампиди Х.Э., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р.

*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань*

burganov.bt@gmail.com

Методом сверхкритической пропитки были получены шесть образцов палладиевых катализаторов с содержанием металла 0,03-0,5% масс. В качестве носителя использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Осаждение на носитель проводили в среде сверхкритического CO_2 в реакторе с магнитной мешалкой.

Методом водной пропитки были получены шесть образцов палладиевых катализаторов с аналогичным содержанием активного металла. В качестве носителя использовали тот же $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Предшественник металла – хлорида палладия. Осаждение на носитель проводили при постоянном перемешивании.

Полученные образцы были испытаны в реакции гидрирования ацетилен в этан-этиленовой смеси, имеющей состав (% об.): C_2H_2 – 0,55; H_2 – 1,6; C_2H_6 – 23; C_2H_4 – 74; остальное – C_3 углеводороды. Объем загрузки катализатора в проточном реакторе – 0,5 см³, объемная скорость 2400-7200 ч⁻¹, давление атмосферное, температура 40-90°C. Результаты каталитических испытаний представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний образцов катализаторов

№	Образец	Объемная скорость, ч ⁻¹		Температура, °C					
				40	50	60	70	80	90
1	0,03%Pd (водный)	2400	Конверсия ацетилена	4,4%	9,4%	20,2%	46,1%	87,7%	100,0%
2	0,03%Pd (СК-CO ₂)			9,7%	15,3%	30,2%	55,5%	96,6%	100,0%
3	0,05%Pd (водный)			5,0%	14,0%	31,1%	59,4%	98,6%	100,0%
4	0,05%Pd (СК-CO ₂)			8,3%	14,2%	34,4%	70,8%	100,0%	
5	0,07%Pd (водный)			12,0%	21,0%	49,0%	94,8%	100,0%	
6	0,07%Pd (СК-CO ₂)			13,1%	23,4%	54,8%	98,7%	100,0%	
7	0,1%Pd (водный)			18,8%	32,9%	74,6%	100,0%		
8	0,1%Pd (СК-CO ₂)			32,1%	52,5%	95,6%	100,0%		
9	0,1%Pd (водный)	7200		7,0%	12,0%	26,4%	53,8%	92,5%	100,0%
10	0,1%Pd (СК-CO ₂)			7,1%	13,3%	30,0%	60,8%	95,7%	100,0%
11	0,3%Pd (водный)			12,6%	24,3%	53,8%	94,4%	100,0%	
12	0,3%Pd (СК-CO ₂)			13,3%	31,4%	60,2%	98,7%	100,0%	
13	0,5%Pd (водный)			37,7%	65,6%	95,6%	100,0%		
14	0,5%Pd (СК-CO ₂)			21,3%	48,7%	93,1%	98,0%	100,0%	

За исключением катализатора с содержанием палладия 0,5% масс., все образцы, полученные в среде сверхкритического СО₂, активнее водных аналогов. Наибольшая разница в конверсии ацетилена характерна для 0,1% Pd-катализаторов при объемной скорости 2400 ч⁻¹ (19% при 60°С).

Для образцов катализаторов были получены кривые термопрограммируемого восстановления водородом, определена кислотность по термопрограммируемой десорбции аммиака. Количественное содержание палладия подтверждено рентгенофлуоресцентным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания (ПНИЛ 02.14).

Литература

- [1] Бурганов Б.Т., Каралин Э.А., Васильев В.А., Харлампиди Х.Э. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №23. С.53.

ПРЕДЕЛЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Витвицкий А.И.

Санкт-Петербург

Равновесное состояние химических веществ в двухфазной системе жидкость-газ можно описать уравнением типа

$$\alpha = (P_m T_m / PT) \exp(1 - T_m / T),$$

где α – объёмная, молекулярная или мольная доля газообразного вещества в газовой фазе; $(P \alpha) = P_i$ – давление насыщенного пара; P_m и T_m – индивидуальные предельные параметры веществ, при которых двухфазная система становится однофазной (газовой).

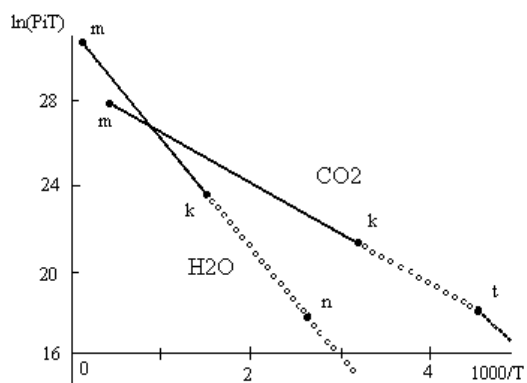
Предельные параметры T_m и P_m значительно превышают параметры критической точки (T_k и P_k); их значения можно рассчитать, используя равновесные параметры двух произвольных точек (P_{i1} при T_1 и P_{i2} при T_2), по уравнениям

$$T_m = (1/T_1 - 1/T_2)^{-1} \ln[P_{i2} T_2 / (P_{i1} T_1)],$$

$$P_m = (P_{i1} T_1 / T_m) \exp(T_m / T_1 - 1) = (P_{i2} T_2 / T_m) \exp(T_m / T_2 - 1).$$

Если экспериментально-справочные параметры равновесных систем ж-г представить графически в координатах $\ln(P_i T) - 1/T$, то получают прямолинейные зависимости.

При этом точка с параметрами T_m и P_m оказывается на той же прямой (см. рисунок). Для H_2O – $T_m = 5318$ К и $P_m = 3.775 \cdot 10^9$ Па, для CO_2 – $T_m = 2249$ К и $P_m = 5.93 \cdot 10^8$ Па.



Список использованной литературы

- [1] Витвицкий А.И. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 12. С. 2063.
- [2] Витвицкий А.И. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 5. С. 765.
- [3] Справочник химика/ Под ред. Б.П.Никольского. Т.1. 2-е изд. Л.: Химия, 1971. 1071 с.

**«РОТАЦИОННАЯ МИКРОТОМОГРАФИЯ» НА БАЗЕ SPIM, MSPIM,
MUVISPIM КАК СРЕДСТВО ИССЛЕДОВАНИЯ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ**

Градов О.В.

*ФГБУН Институт Энергетических Проблем Химической Физики РАН,
Москва*

o.v.gradov@gmail.com

В данном докладе предлагается новый метод визуализации и измерения динамики сверхкритических флюидов на базе «ротационной томографии», основанной на применении 2-3-4-объективной геометрий микроскопии (2-объективная SPIM – Selective Plane Illumination Microscopy, 3-объективная – mSPIM или 4-объективная – MuViSPIM) потока во вращающемся капилляре (например, колонке сверхкритической хроматографии [1,2]) / с вращающейся турелью объективов и регистраторов вокруг капилляра со сверхкритической жидкостью. К сожалению, сейчас известно очень мало работ по микроскопии сверхкритических жидкостей, несмотря на то, что структурные эффекты их физико-химического воздействия на органические [3,4] и неорганические [5] среды широко исследуются методами конфокальной микроскопии, но не в режиме реального времени при воздействии *in situ*. Методы SPIM предназначены, также как и обычная конфокальная микроскопия, для объемной (3D) репрезентации динамических структур (таких как живые клетки [6]). Они широко используются для цейтраферного исследования динамики гистогенеза и ранних стадий эмбрионального развития *in vitro*. Мы предлагаем заменить цейтраферную регистрацию на сверхскоростную съёмку для сверхбыстрой регистрации и анализа поведения сверхкритической жидкости в режиме реального времени с применением математического аппарата и программных средств математической морфологии, позволяющих отслеживать изменения, соответствующие

характеристичным состояниям и переходам. Также одна из разработанных версий для анализа сверхкритических жидкостей позволяет осуществлять на SPIM кросс-корреляционную спектроскопию [7].

Литература.

- [1] Cortes H.J., Green L.S., Campbell R.M. On-line coupling of supercritical fluid extraction with multidimensional microcolumn liquid chromatography / gas chromatography // *Anal. Chem.*, Vol. 63, No. 23, pp. 2719-2724 (1991).
- [2] Borra C., Andreolini F., Novotny M. Use of capillary supercritical fluid chromatography and microcolumn liquid chromatography for the determination of nonvolatile organics in aqueous environmental samples // *Anal. Chem.*, Vol. 61, No. 11, pp. 1208-1210 (1989).
- [3] Kazarian S.G., Chan K.L. Confocal Raman microscopy of supercritical fluid dyeing of polymers // *Analyst*, Vol. 128, No. 5, pp. 499-503 (2003).
- [4] Wang Y., Yang C., Tomasko D. Confocal Microscopy Analysis of Supercritical Fluid Impregnation of Polypropylene // *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, pp. 1780-1786 (2002).
- [5] Arey B.W., Kovarik L., Qafoku O., Wang Z., Hess N.J., Felmy A.R. Identification of fragile microscopic structures during mineral transformations in wet supercritical CO₂ // *Micros. Microanal.*, Vol. 19, pp. 268-275 (2013).
- [6] Cella Zanacchi F., Lavagnino Z., Perrone Donnorso M., Del Bue A., Furia L., Faretta M., Diaspro A. Live-cell 3D super-resolution imaging in thick biological samples // *Nat. Meth.*, Vol. 8, No. 12, pp. 1047-1049 (2011).
- [7] Krieger J.W., Singh A.P., Garbe C.S., Wohland T., Langowski J. Dual-color fluorescence cross-correlation spectroscopy on a single plane illumination microscope (SPIM-FCCS) // *Opt. Expr.*, Vol. 22, pp. 2358-2375 (2014).

**ТРЕХМЕРНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ДОПЛЕРОВСКАЯ ВЕЛОСИМЕТРИЯ,
АНЕМОМЕТРИЯ И ФЛОУМЕТРИЯ В ТОПОЛОГИИ УСТАНОВКИ
ДЛЯ SPIM-МИКРОСКОПИИ – НОВЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ
КРИОГЕННЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Градов О.В.

*ФГБУН Институт Энергетических Проблем Химической Физики РАН,
Москва*

o.v.gradov@gmail.com

Значение криогенных технологий в развитии физики сверхкритических состояний и сверхкритических жидкостей трудно переоценить. В середине – третьей четверти XX века предметом экспериментального анализа и численного моделирования являлись, в большинстве случаев, криофизические аспекты сверхкритических давлений [1,2]. При развитии методов сверхкритической экстракции в последней четверти XX века акцент сместился на криогенное охлаждение сорбента [3] и смежные технологические задачи. Однако одно из направлений работ, связанное со струйной инъекцией криожидкостей при сверхкритических давлениях, стало приоритетным только в последние десятилетия в связи с нарастанием потребностей специальной техники. Основополагающие идеи криогенной инъекции начала 2000-х гг. [4,5] имели качественное продолжение в работах восточных авторов позднего периода, которыми было смоделировано поведение потоков / струй жидкого азота при сверхкритических давлениях [6]. Также впоследствии была сформулирована стратегия моделирования для сверхкритических криогенных струй с использованием схем высокого порядка [7]. На данный момент вполне определена граница между технологиями криогенной инъекции в сверхзвуковом потоке [8], технологиями криогенной инъекции на сверхкритических давлениях, являющихся предметом неоднократных публикаций в специализированных журналах (The Journal of Supercritical

Fluids [6] и др.), и криогенным распылением, используемым в промышленности и фармации [9]. При этом для большинства методов подобного рода отсутствуют технологии трехмерной визуализации гидродинамической микроструктуры потока. Нами предлагается использовать для этого конфигурацию установки для SPIM-микроскопии с использованием 2-3-4-объективных регистрирующих систем, а также реализовывать на этой платформе методы, эквивалентные по физическим принципам общеизвестным PIV (Particle Image Velocimetry), LDV (Laser Doppler Velocimetry) / LDA (Laser Doppler Anemometry) / LDF (Laser Doppler Flowmetry).

Литература.

- [1] Thompson W. R., Geery E.L. Heat Transfer to Cryogenic Hydrogen at Supercritical Pressures // Adv. Cryogen. Engin., Vol. 7, pp. 391-400 (1962)
- [2] Chen I.M., Anderson R.E. A Thermal Stratification Model of a Cryogenic Tank at Supercritical Pressures // Adv. Cryogen. Engin., Vol. 17, pp. 475-486 (1972)
- [3] Ashraf-Khorassani M., Houck R.K., Levy J.M. Cryogenically Cooled Adsorbent Trap for Off-Line Supercritical Fluid Extraction // Journ. Chromatogr. Sci., Vol. 30, No. 9, pp. 361-366 (1992).
- [4] Branam R., Mayer W. Length scales in cryogenic injection at supercritical pressure // Experiments in Fluids, Vol. 33, No. 3, pp. 422-428 (2002)
- [5] Branam R., Mayer W. Characterization of Cryogenic Injection at Supercritical Pressure // Journal of Propulsion and Power, Vol. 19, No. 3, pp. 342-355 (2003)
- [6] Kim T., Kim Y., Kim S.-K. Numerical study of cryogenic liquid nitrogen jets at supercritical pressures // Journ. Supercrit. Fluids, Vol. 56, No. 2, pp. 152-163 (2011)
- [7] Terashima H., Koshi M. Strategy for simulating supercritical cryogenic jets using high-order schemes // Computers & Fluids, Vol. 85, pp. 39-46 (2013)
- [8] Hendricks R.C., Boldman D.R., Neumann H.E., Vlcek B.L. Qualitative Investigation of Cryogenic Fluid Injection Into a Supersonic Flow Field // Adv. Cryogen. Engin., Vol. 35, pp. 469-476 (1990)

- [9] Rogers T.L., Johnston K.P., Williams R.O. Solution-based particle formation of pharmaceutical powders by supercritical or compressed fluid CO₂ and cryogenic spray-freezing technologies // Drug Dev. Ind. Pharm., Vol. 27, No. 10, 1003-1015 (2001).

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА КОМПЛЕКСОВ УРАНА В ГРАДИЕНТНОМ ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Борц Б.В.¹, Иванова С.Ф.¹, Сиренко С.А.¹, Ткаченко В.И.^{1,2}

¹ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков,
Украина

tkachenko@kipt.kharkov.ua

Известно, что недостатком получения урана методом переработки урановых руд является неполное его извлечение из исходного сырья – до 95-97%. Поэтому, например, в Украине накопилось большое количество отвального урана в виде хвостохранилищ, формирующих техногенные месторождения с общей площадью ~2,5 млн.м² и массой около 40 млн.т. К техногенным месторождениям также можно отнести и терриконы угольных шахт, содержащие тяжелые металлы, уран и торий, общим объемом угольных пород ~1056,52 млн.м³.

Поэтому одной из важнейших задач развития атомной энергетики является поиск новых альтернативных, малоотходных технологий переработки урановых руд и рекультивации техногенных месторождений.

Одной из таких технологий, удовлетворяющих селективной, глубокой и малоотходной переработке исходного сырья, может служить технология сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода (СФЭ-СО₂) комплексов уранил-нитрата с фосфорорганическими соединениями [1]. При реализации такой технологии в реакторе при высоком давлении (более 7,38 МПа) и сравнительно невысокой температуре (более 31,06°C) образуется сверхкритический флюид (СФ) с растворенным в нем комплексом урана. Экспериментально установлено, что при давлении 9 МПа и температуре 38°C в СФ экстрагируется до 62% комплексов урана, в то время как теоретическая оценка показала, что максимальная

эффективность экстракции комплекса урана составляет величину порядка 96% [1]. Из теоретической модели следует, что на эффективность экстракции влияет количество добавленной в СФ воды: она максимальна при количестве добавленной воды, равном пределу ее растворимости в СФ.

В данной работе экспериментально исследована СФЭ-СО₂ экстракция комплексов природного урана при наличии пространственного градиента температуры. Эксперимент выполнялся на модернизированной лабораторной установке сверхкритической флюидной экстракции СФЭ - U [2]. Модернизация была проведена только для реактора, представляющего собой в первоначальном виде цилиндр высотой 9 см и диаметром - 2,6 см. После модернизации высота реактора была увеличена до 21,8 см, при сохранении поперечных размеров. Нижний и верхний фланцы реактора поддерживались при заданных температурах с помощью регулируемых нагревателей, причем температура нижнего фланца задавалась выше температуры верхнего.

В процессе выполнения работы был использован метод подготовки проб и порядок проведения экстракции из образцов гранитов, описанный в [1]. В качестве образцов выбирались граниты, содержащие максимальное количество природного урана. Для верификации исходные образцы раствора, до проведения СФЭ-СО₂ экстракции, проверялись по гамма-спектрам на соответствие содержания изотопа ²³⁵U природному. В полученных в результате СФЭ-СО₂ экстракции образцах элюента, осажденных на фильтровальную бумагу, определялось содержание изотопа ²³⁵U по гамма-спектрам в зависимости от точки их отбора по высоте реактора. В качестве детектора гамма-излучения использовался детектор на основе германия высокой чистоты - коаксиальный германиевый детектор GC 1818 (Germanium Coaxial) с относительной эффективностью регистрации $\varepsilon_{\text{отн}}=18\%$, энергетическим разрешением $\Delta E=180$ кэВ при энергии гамма-квантов $E_\gamma=1.33$ МэВ.

В результате проведенных исследований показано, что при определенных давлении и пространственном градиенте температуры СФ

концентрация изотопа ^{235}U распределена неравномерно по высоте реактора: максимальная концентрация наблюдается вблизи подогреваемого нижнего фланца, а минимальная - вблизи более холодного. Сделан вывод о том, что в градиентном поле температуры коэффициент неравномерности распределения изотопа ^{235}U (отношение концентрации изотопа к природному) в сверхкритическом диоксиде углерода может превышать единицу. Для объяснения обнаруженного феномена предложена физическая модель, основанная на использовании разработанной ранее двойной двухуровневой модели [1].

- [1] Иванова С.Ф. // Автореферат на соискание степени кандидата технических наук. Харьков: ННЦ ХФТИ. 2013. 19 с.
- [2] Борц Б.В., Казаринов Ю.Г., Неклюдов И.М., Скоромная С.Ф., Ткаченко В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2010, №3, с. 94-96.

ПРОБОПОДГОТОВКА И СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

Борц Б.В.¹, Иванова С.Ф.¹, Паламарчук А.П.¹, Сиренко С.А.¹, Ткаченко
В.И.^{1,2}

¹ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков,
Украина

tkachenko@kipt.kharkov.ua

Радиоизотопные методы диагностики и лечения изотопами ^{99m}Tc широко используются в современной медицине. Поэтому важным является, например, решение проблемы селективного выделения изотопов Мо [1].

Для решения этой проблемы в данной работе предложен метод сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода (СФЭ-СО₂), хорошо растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂) комплексов молибденовой кислоты с трибутилфосфатом (МК-ТБФ) [2].

В первой части работы исследована зависимость растворимости Мо (молибденовая проволока весом 0,4763 г) в 4 мл разбавленной HNO₃ от времени. Содержание Мо в водном растворе HNO₃ в виде молибденовой кислоты (МК) различного состава определялось на рентгеновском анализаторе КРАБ-ЗУМ. Экспериментами показано, что в 1,14 моль/л водном растворе HNO₃ поступление Мо в раствор характеризуется квазипериодической зависимостью от времени растворения, приведенной на Рис.1. Такая зависимость объясняется тем фактом, что при достижении МК в растворе состояния насыщения выпадает кристаллический осадок, и процесс поступления в раствор Мо повторяется снова. Зависимость убыли веса Мо проволоки от времени приведена на вставке Рис.1. Во второй части работы для проведения СФЭ-СО₂ экстракции Мо необходимо сформировать комплексы МК-ТБФ [3]. Для этого в 2 мл Мо раствора добавлялся ТБФ с керосином в отношении 1:1. Количество образующегося комплекса МК-

ТБФ обратно пропорционально множителю на Рис.1 и составляет величину порядка 5-7 % от содержания Мо в азотнокислом растворе. После формирования комплексов МК-ТБФ исследовалась их СФЭ-СО₂ экстракция. С целью оптимизации эффективности экстракции в выделенную органическую фазу комплекса МК-ТБФ добавлялись различные модификаторы (Табл. 1.).

В работе показано, что зависимость содержания Мо в растворе от времени растворения имеет квазипериодический характер. При достижении предела растворимости МК выпадает в осадок. Количество образующегося комплекса МК-ТБФ составляет величину порядка 5-7 % от содержания Мо в растворе. Наибольший процент СФЭ-СО₂ экстракции комплекса МК-ТБФ порядка 90% и наблюдается при добавлении 0,1 мл ацетилаcetона и 0,05 мл воды.

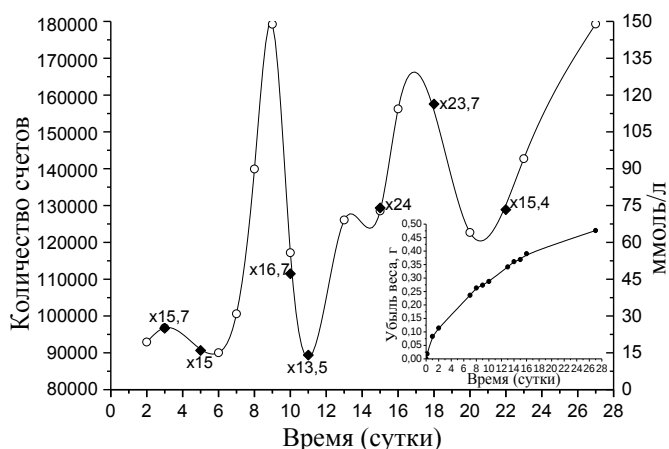


Рис. 1. Зависимость содержания Мо в HNO₃ от времени растворения (○). Зависимость образования комплекса МК-ТБФ в HNO₃ от времени (◆)

Табл. 1. Эффективность СФЭ-СО₂ комплексов МК-ТБФ в присутствии модификаторов (ИЗС - изопропиловый спирт; д.с. - двойной сброс)

№	ТБФ	Модификатор			% извлечения Мо
		ацетилацетон	вода	другое	
1.	0,2 мл	—	—	0,6 мл ИЗС	18 %
2.	0,2 мл	0,4 мл	0,05 мл	—	19 %
3.	0,2 мл	0,6 мл	0,05 мл	—	22 %
4.	0,2 мл	0,7 мл	0,05 мл	—	24 %
5.	0,2 мл	—	0,05 мл	—	26 %
6.	0,2 мл	—	0,05 мл	0,1 мл гексан	27 %
7.	0,1 мл	0,1 мл	—	—	52 %
8.	0,2 мл	0,6 мл + 0,3 мл + д.с.	0,05 мл	—	61 %
9.	0,2 мл	0,1 мл	0,05 мл	—	90 %

- [1] Киселев Г.В. Технология получения радиоактивных нуклидов в ядерных реакторах. М., Энергоатомиздат, 1990. -177 с.
- [2] Голецкий Н.Д. Автореферат на соискание степени кандидата химических наук. Санкт-Петербург. ФГУП НПО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина», 2012. 24 с.
- [3] Иванова С.Ф. Автореферат на соискание степени кандидата технических наук. Харьков: ННЦ ХФТИ. 2013. 19 с.

КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ИЗОПРОПАНОЛА

Лесишина Ю.О.¹, Дмитрук А.Ф.¹, Афенченко Д.С.¹, Портнянский В.Ю.²

¹*Донецкий национальный университет экономики и торговли имени М.*

Туган-Барановского, Донецк

²*Государственная экологическая инспекция в Донецкой области*

yules@yandex.ru

В работе представлены результаты изучения конверсии глюкозы, как мономера растительных полисахаридов крахмала и целлюлозы, фруктозы и сахарозы в среде сверхкритического изопропанола (СКИ).

Известные технологические преимущества сверхкритических флюидов в сочетании с высокой восстанавливающей активностью СКИ (его способностью гидрировать двойные связи органических соединений, а также вести гидрогенолиз по ординарным [1]) могут открыть новые возможности осуществления процессов переработки возобновляемого растительного сырья с целью получения полезных низкомолекулярных продуктов, среди которых высокореакционные фурановые соединения - 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ) и его производные. Эти соединения используют для синтеза фармацевтических препаратов, препаратов сельскохозяйственного назначения, различных химических реагентов, присадок к топливам, полупродуктов для полимерной промышленности и т.д.

Реакцию взаимодействия СКИ (критические параметры изопропанола: температура – 235,3°C, давление – 5,3 МПа, плотность – 0,27 г/см³) с углеводами проводили методом «запаянных ампул» в соответствии с [1]. Навеску углевода и изопропанол в соотношении 1:10 и 1:20 запаивали внутри обычной стеклянной ампулы объемом 10-12 см³, диаметром 10 мм и толщиной стенки 0,7-1 мм. Соотношение количества углевода, спирта и полученного после отпайки внутреннего объема ампулы, было таким, что

позволяло обеспечить среднюю плотность изопропанола в сверхкритических условиях близкую к $0,27\text{ г/см}^3$. Ампулы помещали в обогреваемый массивный металлический контейнер с рабочим объемом 680 см^3 (высота контейнера – 100 мм, диаметр – 90 мм), куда также заливали изопропанол с таким расчетом, чтобы при заданной температуре давление в системе было близко давлению внутри ампул. Контейнер герметизировали и нагревали в течение 30 минут до 290°C . При этой температуре ампулы выдерживали 30 минут. После охлаждения контейнера ампулы вскрывали. Жидкую фазу отбирали и использовали для последующих исследований.

Анализ продуктов жидкой фазы проводили методом газовой хроматографии на хроматографе Trace GC ULTRA с масс-спектр детектором DSQ II. Интерпретацию хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения NIST Mass Spectral Data Base. Идентификацию ГМФ в анализируемых растворах проводили по времени удерживания стандартного образца ГМФ.

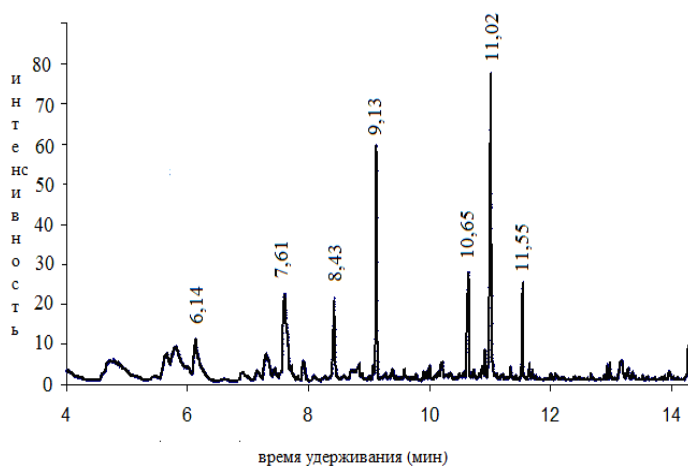


Рис. 1 Фрагмент хроматограммы продуктов конверсии глюкозы в СК-изопропанол (соотношение 1:10).

На хроматограммах продуктов конверсии глюкозы, фруктозы и сахарозы в СК-изопропанол регистрируются до 16 пиков разной интенсивности.

В качестве примера на рисунке 1 приведен фрагмент хроматограммы продуктов конверсии глюкозы. Среди компонентов всех анализируемых

смесей были идентифицированы: 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ), 5-метилфурфурол (МФ), 5-метил-2-фурилметанол (МФМ), 2,5-диметилфуран (ДМФ), 2,5-гександион (ГД), дифурфуриловый эфир, а также левоглюкозан (ЛГ) и изопропиловый эфир левулиновой кислоты (ИП). Идентифицировать пики со временем удерживания 11,02; 11,55 и 14,32 минут не удалось.

Характер продуктов конверсии глюкозы в СКИ указывает на протекание в рассматриваемых условиях нескольких типов реакций: дегидратации гексоз, протекающей с образованием левоглюкозана, 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты, которая в свою очередь подвергается алкилированию с образованием изопропиллевулината; реакции каталитического гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола с образованием 2,5-диметилфурана и другие.

Полученные результаты открывают широкие перспективы для исследования процессов конверсии углеводов в среде СКИ.

- [1] Губин С.П. Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов / С.П. Губин, Е.Ю. Буслаева. – «Сверхкритические флюиды теория и практика», 2009. – т. 4. - №4. – С. 73-96.

**ПОДБОР СООТНОШЕНИЙ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ ПРИ
ПОЛУЧЕНИИ СИЛИКАТНОГО АЭРОГЕЛЯ МЕТОДОМ
СКОРОСТНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ**

Лизунова П.Ю., Вербицкий Г.А., Добржанский В.Г., Майоров В.Ю.

ФГБУН Институт Химии ДВО РАН, Владивосток

chemi@ich.dvo.ru

В последнее время проявляется большой интерес к новым материалам, одним из которых является аэрогель двуокиси кремния. Аэрогель – легкий высокопористый материал, который имеет разветвленную структуру и высокую площадь удельной поверхности (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$), благодаря чему вызывает интерес как основа для катализаторов, тепло- и звукоизоляционный материал, а также в качестве носителей активных веществ в фармацевтике. Структуру силикатного аэрогеля образуют сферические кластеры из кварца диаметром примерно $0,004 \text{ мкм}$, формирующие трехмерную сетку, поры которой заполнены воздухом. Размеры пор в десять и более раз превышают размеры кластеров, что и позволяет получать очень легкий материал. Первые образцы аэрогеля появились относительно давно, однако, по настоящее время, процесс получения остается весьма длительным и экономически нецелесообразным, что ограничивает сферу его применения.

Методом скоростной сверхкритической сушки, на установке Rapr Instrument (USA) нами были подобраны условия и исходные соотношения реагентов, позволяющие получить образцы силикатного аэрогеля площадью более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, плотностью $0,05\text{-}0,12 \text{ г/см}^3$. Синтез проводился двустадийно: гидролиз прекурсора осуществлялся в кислой среде (лимонная кислота), поликонденсация – в щелочной (аммиак). По сравнению с классическим методом получения силикатного аэрогеля, использующим тетраметилоксисилан (TMOS) и метанол, нами использовались менее токсичные и более доступные реагенты – тетраэтоксисилан (TEOS) и

этанол. Предложенный метод позволяет избежать несколько этапов – длительное предварительное гелирование и отмывку алкозоля от избытка непрореагировавших реагентов, что значительно сокращает время получения аэрогеля.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ
ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ, ОСУЩЕСТВЛЯЕМОЙ В СбКФ И СКФ
УСЛОВИЯХ И РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ
СВОЙСТВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Мифтахова Л.Х.¹, Мазанов С.В.², Габитова А.Р.², Усманов Р.А.²,
Зарипов З.И.², Гумеров Ф.М.²

¹*Нижекамский химико-технологический институт (филиал) ФБГОУ ВПО
«КНИТУ», Нижнекамск*

²*ФБГОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань*

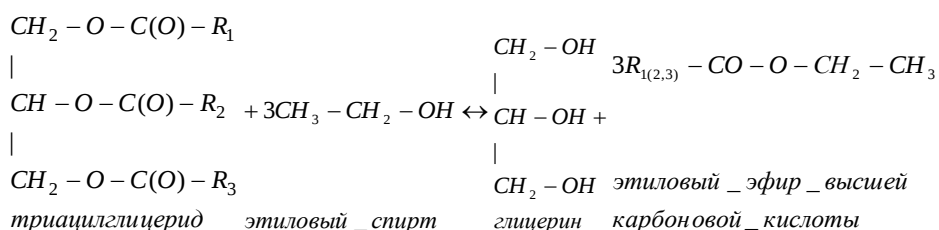
lina_miftahova@mail.ru¹, usmanoff@gmail.com²

Преимущества биодизельного топлива:

- большее по сравнению с традиционным дизельным топливом цетановое число;
- высокая температура воспламенения;
- отсутствие в составе серы и бензола;
- легкая микробиологическая и ферментативная деградация [1].

Традиционные методы получения биодизельного топлива не дают решения таких проблем как удаление катализатора и продуктов омыления после реакции, что играет важную роль в проблеме чистоты получаемого продукта и энергетике процесса. В работе [2] впервые реакция этерификации осуществлена в сверхкритических флюидных условиях при значительном избытке спиртовой компоненты (мольное соотношение для системы «спирт-масло» 42:1). В диапазонах 350÷400°С и 30-40МПа, за 3÷5 мин достигается 95-97% степень конверсии. Проблемность результата заключается в высоких значениях термодинамических параметров и переизбытке спиртовой компоненты, формирующих достаточно энергозатратную экономику процесса.

Кинетика реакции трансэтерификации рапсового масла в среде этанола исследована на проточной установке в температурном интервале 320–380°C при давлении 30 МПа и в диапазоне изменения молярного соотношения «спирт–масло» от 6:1 до 20:1. Полученные образцы отбирались каждые 6 минут в течение 30 мин проведения процесса. Концентрация полученных в ходе реакции трансэтерификации этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК) оценена в рамках вязкостно-конверсионной корреляции (по результатам измерений коэффициента кинематической вязкости образцов). Ввиду существенного избытка спиртовой компоненты реакция рассматривается как реакция псевдопервого порядка.



Результаты исследования влияния характеристик процесса на величину конверсии и кинетики реакции приведены на рис. 1.

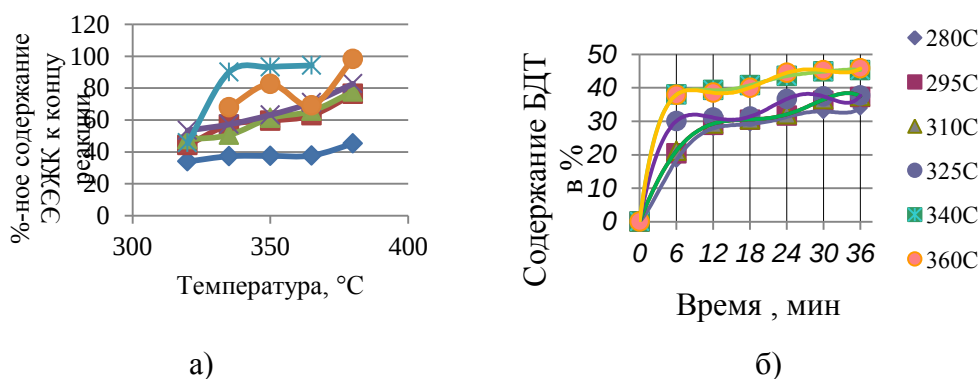


Рис. 1 Влияние характеристик процесса на величину конверсии (а) и кинетику реакции для соотношения 6:1 (б).

Кинетическое уравнение записывается в виде [1]:

$$\frac{dC_{\text{ЭЭЖК}}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{ЭЭЖК}}$$

Константа скорости реакции 1-го порядка определяется [1]:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

После определения эффективных констант скорости реакции определяется зависимость этих констант от температуры в виде уравнения Аррениуса [4]:

$$k_r = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Часть результатов кинетических расчетов представлена на рис. 2.

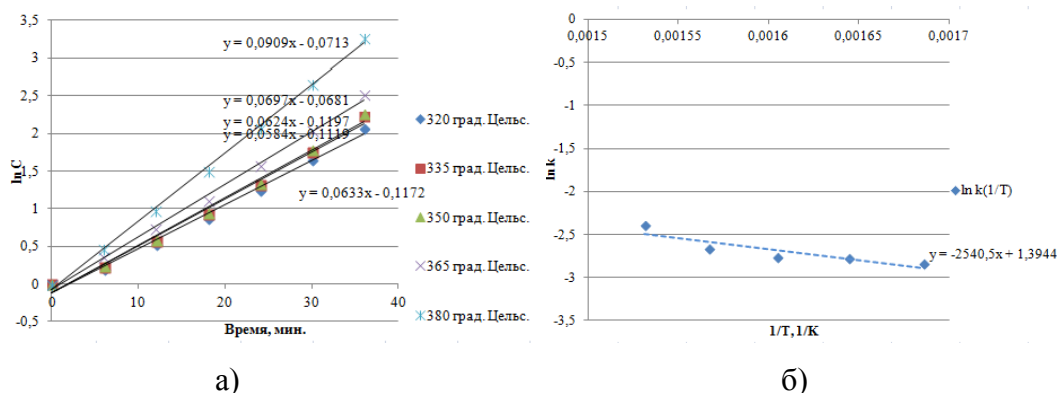


Рис. 2 Зависимости натурального логарифма концентрации от времени (а) и натурального логарифма эффективной константы скорости реакции от $1/T$ (б) при молярном соотношении исходной смеси 20:1

Ниже приведены результаты моделирования термодинамических характеристик бинарных систем. Верхняя ветвь кривой постоянного состава отвечает жидкой фазе, нижняя – паровой (рис.3). Критическая точка бинарной системы не отвечает ни максимальной температуре, ни максимальному давлению, при которых система может еще существовать в двухфазном состоянии. В этом заключается основное своеобразие поведения растворов в околоскритических условиях. Диаграммы получены с использованием программы VMGSim [www.virtualmaterialsgroup.com] в рамках термодинамического пакета «Peng–Robinson».

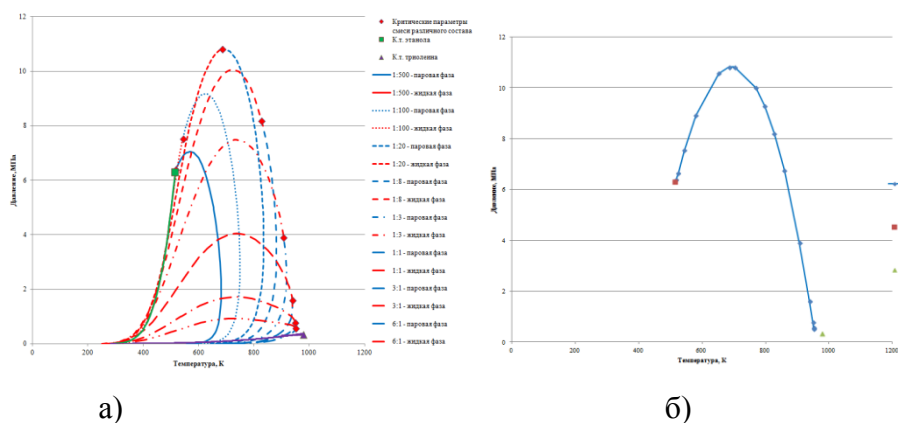


Рис. 3 – Бинодали для бинарных систем «триглицерид олеиновой кислоты - этанол» различного состава (а) и критическая линия «жидкость - пар»

При моделировании технологических процессов важно учитывать и аномальный характер изменения термодинамических и теплофизических свойств термодинамических систем, участвующих в процессе (реагенты, компоненты продукта реакции). На рисунке 4 приведены некоторые результаты моделирования изобарной теплоемкости, осуществленной с использованием программы VMGSim.

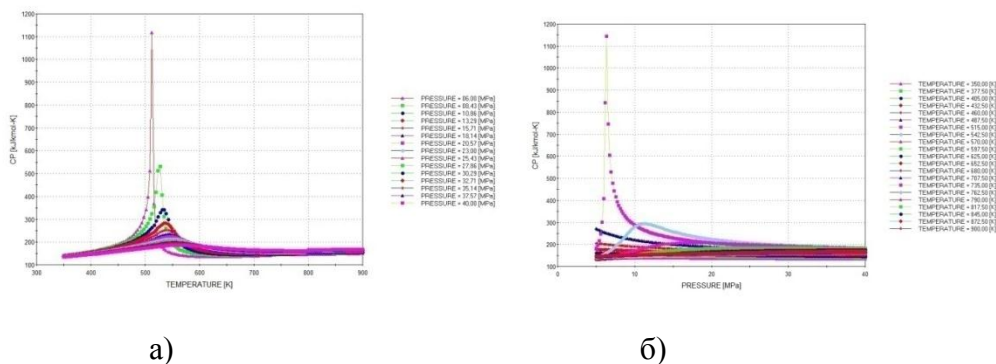


Рис. 4. Изобарная теплоемкость смеси «триглицерид олеиновой кислоты – этанол».

Литература:

- [1] Блинов В.А., Ковалева С.В. Некоторые аспекты получения биодизельного топлива из подсолнечного масла и жировых отходов.
- [2] Kusdiana D. and Saka S. “A Novel Process of the Biodiesel Fuel. Production in Supercritical Methanol”. Ist World Conference on Biomass for Energy and Industry. Vol. I, pp.563-566, Sevilla, Spain, 6-9 iunie, 2000.

- [3] Filippis P.De, Giavarini C., Scarsella M., Sorrentino M. Transesterification Processes for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content, *JACCS*, Vol.72, № 1, Rome, Italy, 1995.
- [4] Квантово-химический расчет триглицеридов высших алифатических кислот / С.И. Дворецкий [и др.] // Фундамент. и прикладные исслед., инновац. технологии, проф. образование : сб. трудов XIII науч. конф. Тамб. гос. техн. ун-та / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2008. – С. 136–139.

ХЕМОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЗОНОМЕТРИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ O_3 В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Орехов Ф.К.¹, Градов О.В.²

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

²ФГБУН Институт Энергетических Проблем Химической Физики РАН,
Москва

theorehov@gmail.com, o.v.gradov@gmail.com

Общеизвестно, что сверхкритические флюиды характеризуются повышенной растворимостью для газов, в частности – озона, являющегося высоконестабильным плохо растворимым агентом. Отечественными авторами [1] давно показано, что использование сверхкритического CO_2 позволяет варьировать концентрацию озона в весьма широком диапазоне, изменяя его парциальное давление в системе, причем концентрацию озона можно контролировать спектральным путем, так как в UV-спектре озон дает интенсивную полосу поглощения в диапазоне 200-300 нм. В цитированной работе указано, что сверхкритический CO_2 эффективно тормозит процесс разложения O_3 , причем с ростом давления CO_2 скорость термического разложения озона падает. Существуют специализированные технологии измерения озона в отдельных спектральных субдиапазонах, в том числе с анализом его локализации в пространстве поля зрения и с временным разрешением, применяемые в биомедицине [2]. Нами предлагается использовать подобные методы для анализа озона в сверхкритических средах.

[1] Леменовский Д.А., Бруслова Г.П., Тимофеев В.В., Юрин С.А., Баграташвили В.Н., Попов В.К. // Природа, №6-2006.

[2] Gradov O.V. // Biomedical Engineering, 46(6), 2013.

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЛАКТОХИМИЯ
НА ЧИПЕ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПРИКЛАДНЫХ И
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Орехов Ф.К.¹, Градов О.В.²

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

²ФГБУН Институт Энергетических Проблем Химической Физики РАН,
Москва

theorehov@gmail.com, o.v.gradov@gmail.com

Сверхкритические технологии широко используются в анализе молока и молочной продукции в самых различных химико-аналитических аспектах в последние десятилетия [1-10]. Вместе с тем, известно множество микрофлюидных технологий и устройств (лабораторий на чипе), в которых используются сверхкритические флюиды или изготовление которых сопряжено с применением последних [11,12]. Нами ранее разрабатывались лаборатории на чипе с калибровкой сенсорного чипа КМОП / ПЗС по спектрофотометрической температуре [13], а одним из авторов был вынужденно введен термин «спектрохимическая лактохимия» [14], зафиксированный впоследствии в DNB (Deutschen Nationalbibliothek) в группе 540 (Chemie) [urn:nbn:de:101:1-2014030717651]. В связи с наличием лабораторий на чипе спектрального назначения и лабораторий на чипе сверхкритического типа нами предлагается введение нового подхода к разработке микрофлюидной аппаратуры для спектрохимической лактохимии – «сверхкритической спектрохимической микрофлюидики» и, соответственно, «сверхкритических чипов для лактохимического анализа», которые могут быть использованы для всего спектра задач анализа молочных аналитов, описанного в [1-10] и выходящего за рамки указанного.

Литература

- [1] Mills A.G., Jefferies T.M. Rapid isolation of polychlorinated biphenyls from milk by a combination of supercritical-fluid extraction and

supercritical-fluid chromatography // Journ. Chromatogr., Vol. 643, pp. 409-418 (1993)

- [2] González Hierro M.T., Ruiz-Sala P., Alonso L., Santa-María G. Extraction of ewe's milk cream with supercritical carbon dioxide // Z. Lebensm. Unters. Forsch., Vol. 200, Issue 4, pp. 297-300 (1995)
- [3] Laakso P, Manninen P. Identification of milk fat triacylglycerols by capillary supercritical fluid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry // Lipids, Vol. 32, Issue 12, pp. 1285-1295 (1997).
- [4] Romero P., Rizvi S.S., Kelly M.L., Bauman D.E. Short communication: concentration of conjugated linoleic acid from milk fat with a continuous supercritical fluid processing system // J. D. Sci., Vol. 83, Issue 1, pp. 20-22 (2000).
- [5] Manganiello L., Ríos A., Valcárcel M. Automatic microgravimetric determination of fats in milk products by use of supercritical fluid extraction with on-line piezoelectric detection // J. Chromatogr A., Vol. 874, issue 2, pp. 265-274 (2000)
- [6] Turner C., Mathiasson L. Determination of vitamins A and E in milk powder using supercritical fluid extraction for sample clean-up // J. Chromatogr A., Vol. 874, Issue 2, pp. 275-283 (2000)
- [7] Ramos L., Hernández L.M., González M.J. Study of the distribution of the polychlorinated biphenyls in the milk fat globule by supercritical fluid extraction // Chemosphere, Vol. 41, Issue 6, pp. 881-888 (2000).
- [8] LaCroix DE, Wolf WR. Determination of total fat in milk- and soy-based infant formula powder by supercritical fluid extraction // Journ. AOAC Int., Vol. 86, Issue 1, pp. 86-95 (2003).
- [9] Werner B.G., Hotchkiss J.H. Continuous flow nonthermal CO₂ processing: the lethal effects of subcritical and supercritical CO₂ on total microbial populations and bacterial spores in raw milk // Journ. Dairy Sci., Vol. 89, Issue 3, pp. 872-881 (2006).
- [10] Abd El-Aty A.M., Choi J.H., Ko M.W., Khay S., Goudah A., Shin H.C., Kim J.S., Chang B.J., Lee C.H., Shim J.H. Approaches for application of sub and supercritical fluid extraction for quantification of orbifloxacin from plasma and milk: application to disposition kinetics // Anal. Chim. Acta., Vol. 631, Issue 1, pp. 108-115 (2009)

- [11] Riehn R., Austin R.H. Wetting micro- and nanofluidic devices using supercritical water // *Anal. Chem.*, Vol. 78, Issue 16, pp. 5933-5934 (2006)
- [12] Karásek P., Grym J., Roth M., Planeta J., Foret F. Etching of glass microchips with supercritical water // *Lab Chip.* Vol. 15, Issue 1, pp. 311-318 (2015)
- [13] Градов О.В., Орехов Ф.К. О разработке компаративных лабораторий на чипе для анализа молочной продукции с автоматической калибровкой по спектрофотометрической температуре и кортежной хеометрической систематизацией аналитов. *Ветеринария, зоотехния и биотехнология*, №6–2014, сс. 45-63 (2014).
- [14] Орехов Ф.К. Спектрохимическая лактохимия. [urn:nbn:de:101:1-2014030717651].

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ В РАСТВОРАХ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Пигалёва М.А.¹, Булат М.В.¹, Бондаренко Г.Н.², Галлямов М.О.^{1,3},
Мёллер М.⁴, Белецкая И.П.²

¹*Физический Факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

²*Химический Факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

³*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова РАН, Москва*

⁴*DWI - Leibniz Institute for Interactive Materials, Германия*

pigaleva@polly.phys.msu.ru

При насыщении воды углекислым газом под высоким давлением среда приобретает выраженную кислотность из-за образования угольной кислоты. Действительно, образовавшиеся молекулы угольной кислоты диссоциируют и генерируют протоны, что в условиях реактора высокого давления позволяет понижать pH до значений 3 и менее. В кислой среде азотсодержащие группы макромолекул могут протонироваться, в связи с чем некоторые азотсодержащие полимеры могут быть растворены в этой среде. Такой метод растворения подобных полимеров в растворах угольной кислоты вызывает определенный интерес в связи с преимуществами используемого растворителя. Во-первых, кислотность получаемого водного раствора угольной среды можно регулировать, изменяя такие параметры, как давление и температура. Более того, после проведения каких-либо реакций в растворах угольной кислоты нет необходимости проводить нейтрализацию и последующую отмывку солей в силу способности угольной кислоты спонтанно разлагаться на H₂O и CO₂ при нормальных условиях после декомпрессии. Во-вторых, наряду с полной биосовместимостью продуктов своего распада, угольная кислота обладает ещё и антимикробными свойствами, как среда, насыщенная CO₂ под

высоким давлением, чьи антимикробные свойства хорошо известны [1]. Все это делает данный растворитель перспективным для различных медицинских приложений.

Ранее нами был разработан подход к растворению биополимера хитозана в растворах угольной кислоты [2]. Было обнаружено, что макромолекулы хитозана самоорганизуются в такой среде в вытянутые наноразмерные агрегаты, состоящие всего из нескольких макромолекул [3]. Также был предложен метод нанесения хитозанового покрытия на биоткань в растворах в угольной кислоте с целью предотвращения её кальцификации при дальнейшем использовании в организме человека [4].

Недавно нами было обнаружено, что блок-сополимеры полистирола и поли(4-винилпиридина) в растворах угольной кислоты формируют мицеллы с гидрофобным полистирольным ядром и набухшей протонированной короной из поли(4-винилпиридинового) блока. В связи с этим была предложена схема инкапсулирования наночастиц палладия в корону таких мицелл в растворах угольной кислоты для последующего использования таких металлических наночастиц в качестве эффективных и возобновляемых катализаторов для различных химических превращений. Локализация наночастиц в короне мицелл предотвращает их от коалесценции в силу стерического отталкивания коронок различных мицелл друг от друга, с другой стороны, в набухшей в хорошем растворителе короне сохраняется доступность реагента к наночастицам катализатора.

Благодарности: Исследования, отраженные в данном докладе, были поддержаны РФФИ, исследовательские проекты № 13-03-00378-а, 14-03-31416 мол_а.

Ссылки

- [1] A.M. Lomonosov, S.N. Egorov, M.O. Gallyamov, I.V. Yaminsky // Phys. Low-Dimens. Struct. 2003, no. 3/4, pp. 125-130.

- [2] M.A. Khokhlova, M.O. Gallyamov, A.R. Khokhlov // Colloid Polym. Sci. 2012, v. 290(15), pp. 1471–1480.
- [3] M.A. Pigaleva, I.V. Portnov, A.A. Rudov, I.V. Blagodatskikh, T.E. Grigoriev, M.O. Gallyamov, I.I. Potemkin // Macromolecules 2014, v. 47(16), pp. 5749–5758.
- [4] M.O. Gallyamov, I.S. Chaschin, M.A. Khokhlova, T.E. Grigorev, N.P. Bakuleva, I.G. Lyutova, J.E. Kondratenko, G.A. Badun, M.G. Chernysheva, A. R. Khokhlov // Mater. Sci. Eng. C 2014, v. 37, pp. 127–140.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОТКЛИКОВ КРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ НА ОСНОВЕ «ВСЕСТОРОННЕГО СКЕЙЛИНГА»

Рудников Е.Г., Алехин А.Д.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев,
Украина*

Уникальные свойства сверхкритического флюида (СКФ) [1], критического флюида (КФ) [2], широко практически используются в современных промышленных технологиях [1]. К сожалению, к настоящему времени не выяснен физический механизм процессов, происходящих в КФ, ответственный за их успешное практическое использование. Ранее в [2] высказано предположение, что этот механизм связан с флуктуационно-структурными характеристиками вещества в критическом состоянии [3]. Исследования этих характеристик в поле гравитации Земли [4,5] обнаружили ряд происходящих в КФ нелинейных процессов. С помощью масштабных уравнений состояния [3] и «всестороннего скейлинга» [6] предложено описание однородного и неоднородного КФ во внешнем поле, включающее все полевые и плотностные переменные, термодинамические отклики, связанные между собой. В этом подходе использовано соотношение Янг-Янга [7]

$$\left(\frac{\partial S/V}{\partial T}\right)_{\frac{N}{V}} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{\frac{N}{V}} - \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_{\frac{N}{V}} \quad (1)$$

Предложена полная система термодинамических соотношений для 48-ми термодинамических откликов [8]. Анализ полученных точных соотношений

$$\left(\frac{\partial V/N}{\partial P}\right)_{\frac{S}{N}} = \frac{S}{N} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial P^2}\right)_{\frac{S}{N}} + \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_{\frac{S}{N}}, \quad \left(\frac{\partial N/S}{\partial \mu}\right)_{\frac{V}{S}} = \frac{V}{S} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}\right)_{\frac{V}{S}} - \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \mu^2}\right)_{\frac{V}{S}} \quad (2)$$

показывает, что использование переменных давления P , температуры T и химического потенциала μ для масштабных уравнений состояния качественно равноправно (S – энтропия). Все переменные «всестороннего скейлинга» обладают завершённой симметрией [8] в отношении количества полевых и плотностных переменных. В то же время, третье поле complete scaling [7], названное «подобным давлению», $(\mu/V)_\phi$ обращается в нуль только в критической точке, не определяет критическую изобару [8], не заменяет собой давления в (2), не имеет себе сопряжённой плотностной переменной. Поэтому алгебра флуктуирующих величин [7] несимметрична в отношении количества полевых и плотностных переменных. Получена единственно возможная математическая форма [8], при которой во флуктуационной области выполняются соотношения скейлинга для всех термодинамических параметров. Каждая полевая переменная состоит из двух вкладов $\sim R_c^{-\beta\delta/\nu}$ и $\sim R_c^{-1/\nu}$, обращающихся в нуль на критических линиях с критическим значением поля упорядочения и поля разупорядочения соответственно и третьего «флуктуационного» вклада, обращающегося в нуль в критической точке $\sim R_c^{-(2-\alpha)/\nu}$. Каждая плотностная переменная состоит из двух вкладов $\sim R_c^{-\beta/\nu}$ и $\sim R_c^{-(1-\alpha)/\nu}$, обращающиеся в нуль на двух критических линиях с критическим значением параметра порядка и параметра разупорядочения соответственно и третьего «флуктуационного» вклада $\sim R_c^{-(2-\alpha)/\nu}$. Для термодинамических переменных, (включая полевые и плотностные) показано существование флуктуационной части термодинамического потенциала. Это позволяет завершить многолетнюю дискуссию о роли двух слагаемых (1) (также как для остальных 47-ми термодинамических откликов [8]): они характеризуются одинаковой масштабной размерностью и различаются количественно. Выбор координат P , V/N либо μ , N/V [9] неоднородного КФ [4] во внешнем поле является равноправным.

- [1] Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2006, том 1, № 1, 27-51.
- [2] Алехин А.Д., Билоус О.И.// Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2014, № 2, с. 74-82.
- [3] Паташинский А.З., Покровский В.Л.. Флуктуационная теория фазовых переходов Наука, Москва, 1982.
- [4] Alekhin A.D. // Journal of Molecular Liquids – 2006. – V. 127, 1–3, P. 62–64.
- [5] Alekhin A.D. // Вестник Киевского университета. Физ.-мат. науки. 2010. № 1. С. 199-202
- [6] Рудников Е.Г., Алехин А.Д. // Мониторинг. Наука и технологии. 2013, № 3, С. 74-98.
- [7] Cerdeirina C., Anisimov M., Sengers J. // Chem. Phys. Lett., 2006, 424, 4-6, 414-419.
- [8] Рудников Е.Г., Алехин А.Д. // Мониторинг. Наука и технологии. 2014, № 3, С. 82-95 .
- [9] Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы / Пер. с англ. Малышенко С. П., Скроцкой Е. Г. — М.: Мир, 1973. — 369 с.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Хамзин Ю.А.¹, Абдюшев Р.Р.¹, Каримова А.Р.¹, Хакимов В.Н.¹,
Дойницына Л.С.¹, Ипатов Е.А.¹, Рахимов М.Н.¹, Теляшев Э.Г.²,
Давлетшин А.Р.², Шириязданов Р.Р.²

¹ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический
университет, Уфа

²ГУП «Институт нефтехимпереработки», Уфа

YunirKh@bk.ru

Основной проблемой, препятствующей внедрению гетерогенного катализатора получения алкилбензина вместо экологически опасных минеральных кислот – традиционных катализаторов алкилирования, является низкий срок межрегенерационной работы, который вызван реакциями сопряженной олигомеризации олефинов, вторичным алкилированием продуктов C_8 , крекингом части целевых продуктов на насыщенные и ненасыщенные фрагменты[1]. Негативное влияние продуктов алкилирования невозможно исключить полностью, но существуют предпосылки для минимизации такого влияния при использовании для проведения процесса алкилирования сверхкритических условий, когда образующийся сверхкритический флюид углеводородов удаляет прекурсоры кокса, образующиеся на поверхности катализатора.

В качестве сырья для изучения процесса алкилирования изобутана олефинами в сверхкритических условиях использовали изобутан (изобутановая фракция– ИФ) и бутан-бутиленовую фракцию (ББФ).

Авторами проведены исследования влияния фазовых переходов в системе Ж-Г-СКФ на показатели процесса получения алкилбензина на цеолитсодержащих катализаторах (NH_4-Y ; $LaNH_4Ca-Y$; H-USY; $LaNH_4-USY$) в проточном режиме. Процесс алкилирования в сверхкритических

условиях и в газовой фазе был реализован при температурах 110-150°C, а жидкофазный процесс при 50-100°C.

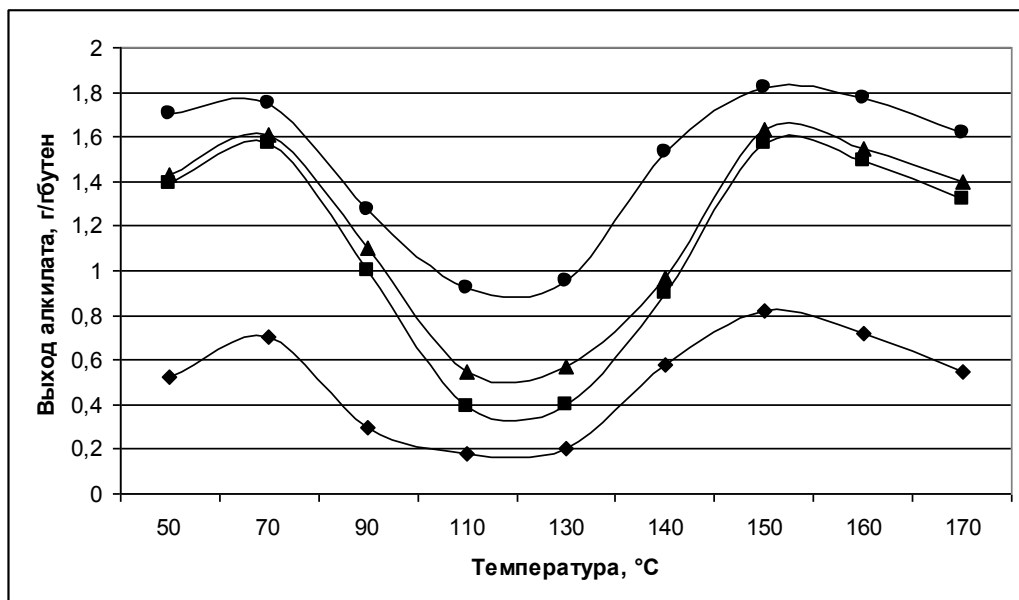


Рис.1 Зависимость выхода алкилата на пропущенный бутилен (давление 5,0 МПа) в зависимости от температуры на образцах катализаторов в жидкой фазе и в сверхкритических условиях: ◆ – NH₄-Y; ■ – LaNH₄Ca-Y; ▲ – H-USY; ● – LaNH₄-USY.

Далее было исследовано влияние повышения давления (температура процесса – 150°C) и перевод процесса алкилирования в сверхкритические условия на углеводородный состав катализата (рис. 2).

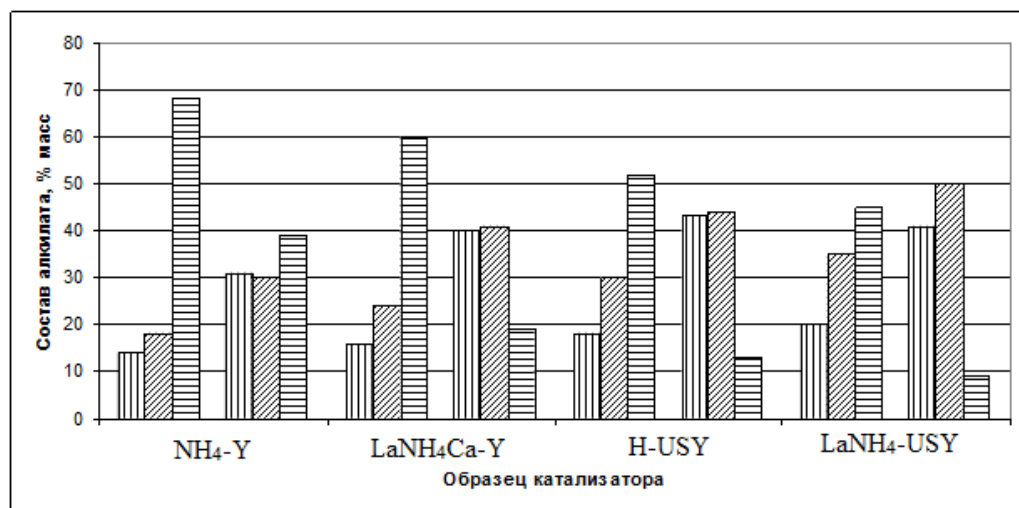


Рис. 2–Зависимость углеводородного состава алкилата (t= 150 °C) от давления процесса (жидкая фаза – 2,0 МПа и сверхкритические условия – 5,0 МПа) на образцах катализатора К-1 ÷ К-4: ▨ – углеводороды C₅-C₇; ▩ – углеводороды C₈; ▤ - углеводороды C₉+

Как следует из рисунка 2, при давлении процесса 2,0 МПа в системе преобладают продукты уплотнения C_{9+} :

$NH_4-Y \rightarrow 68 \text{ \% масс.}$, $LaNH_4Ca-Y \rightarrow 60 \text{ \% масс.}$, $H-USY \rightarrow 52 \text{ \% масс.}$, $LaNH_4-USY \rightarrow 45 \text{ \% масс.}$

При переходе в сверхкритическую область, при давлении 5,0 МПа основными продуктами реакции являются углеводороды C_8 :

$NH_4-Y \rightarrow 30 \text{ \% масс.}$, $LaNH_4Ca-Y \rightarrow 41 \text{ \% масс.}$, $H-USY \rightarrow 44 \text{ \% масс.}$, $LaNH_4-USY \rightarrow 50 \text{ \% масс.}$

и продукты диспропорционирования и крекинга –углеводороды C_5-C_7 :

$NH_4-Y \rightarrow 31 \text{ \% масс.}$, $LaNH_4Ca-Y \rightarrow 40 \text{ \% масс.}$, $H-USY \rightarrow 43 \text{ \% масс.}$, $LaNH_4-USY \rightarrow 41 \text{ \% масс.}$

Список литературы:

- [1] Guisnet M. Magnoux P. Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration // Catalysis Today. Volume 36. Issue 4. PP. 477 - 483.

