

Baikal Supercritical 2011



4-7 июля 2011 г.

VI Научно-практическая конференция
с международным участием
п. Листвянка, озеро Байкал

S
SUPERCritical 2011



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ:

фундаментальные основы,
технологии, инновации

Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Редакционная коллегия журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика»

**VI Научно-практическая конференция
с международным участием
«Сверхкритические флюиды (СКФ):
фундаментальные основы, технологии,
инновации»**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

*4-7 июля, 2011 г.
пос. Листвянка, Иркутской обл.*

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

- ❑ Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
- ❑ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
- ❑ Иркутский научный центр СО РАН
- ❑ Байкальский музей ИНЦ СО РАН
- ❑ Редакционная коллегия журнала «Сверхкритические флюиды: теория и практика»
- ❑ ЗАО "ШАГ"
- ❑ Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН



ИОНХ РАН

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

ЗАО "ШАГ"

Waters Ges. m.b.H.

ООО "Промэнерголаб"

ООО "Ростбиохим"



Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

CZL 
лабораторное оборудование

Ростбиохим

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

В.В. Лунин, академик РАН, МГУ (Москва) – Председатель
В.Н. Баграташвили, д.ф.-м.н., профессор, ИППЛИТ РАН (Троицк) – сопредседатель
В.М. Валяшко, д.х.н., профессор, ИОНХ РАН (Москва) – сопредседатель
М.А. Анисимов, д.х.н., профессор, Мэриленд (США)
К.Г. Боголицын, д.х.н., профессор, САФУ (Архангельск)
Н.И. Борисенко, д.х.н., профессор, ЮФУ (Ростов-на-Дону)
В.М. Бузник, академик РАН, ИМЕТ РАН (Москва)
А.Р. Водяник, ЮФУ (Ростов-на-Дону)
А.А. Востриков, д.ф.-м.н., профессор, чл.-корр. РИА, ИТ СО РАН (Новосибирск)
Ю.Е. Горбатый, д.ф.-м.н., профессор, ИЭМ РАН (Черноголовка)
Ф.М. Гумеров, д.т.н., профессор, КГТУ (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)
Б.Ф. Мясоедов, академик РАН, ГЕОХИ РАН (Москва)
В.Н. Пармон, академик РАН, ИК СО РАН (Новосибирск)
М. Поляков, профессор, Ноттингемский университет (Великобритания)
В.К. Попов, к.ф.-м.н., ИППЛИТ РАН (Троицк)
И.А. Ревельский, д.х.н., профессор, МГУ (Москва)
М.Ю. Синев, к.х.н., ИХФ РАН (Москва)
А.Ю. Шадрин, д.х.н., Радиевый институт (Санкт-Петербург)
А.Р. Хохлов, академик РАН, МГУ (Москва)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель – В.В. Лунин, академик РАН, МГУ (Москва)
Сопредседатель – В.И. Бухтияров, чл.-корр. РАН, ИК СО РАН (Новосибирск)
А.Г. Чистяков, Министерство промышленности и торговли (Москва)
И.В. Бычков, чл.-корр. РАН, Иркутский научный центр СО РАН (Иркутск)
Ю.Ф. Козлов, Минобрнауки РФ (Москва)
О.Н. Мартьянов, д.х.н., ИК СО РАН (Новосибирск)
О.О. Паренаго, к.х.н., ИОНХ РАН (Москва)
В.А. Фиалков, к.г.н., Байкальский музей ИНЦ СО РАН (пос. Листвянка)
О.Т. Русинек, д.б.н., Байкальский музей ИНЦ СО РАН (пос. Листвянка)
А.А. Спиридонов, ИК СО РАН (Новосибирск)
Н.С. Крылова, ИК СО РАН (Новосибирск)
В.А. Ильина, ИК СО РАН (Новосибирск)

Секретариат:

Л.Я. Старцева, ИК СО РАН (Новосибирск)
С.З. Вацадзе, д.х.н., МГУ (Москва)



ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

**POLYMER SYNTHESIS, POLYMER PROCESSING AND MEDICAL DEVICES:
A SUPERCRITICAL APPROACH**

Howdle S.M.

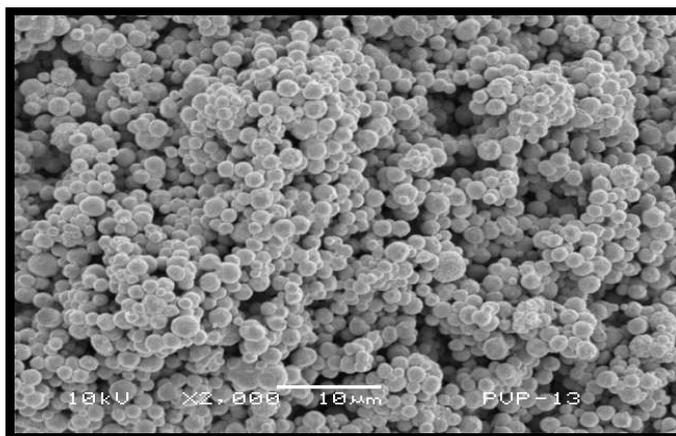
School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham, UK

Steve.Howdle@Nottingham.ac.uk, <http://www.nottingham.ac.uk/~pczctg/Index.htm>

Supercritical fluids have a unique combination of gas like and liquid like properties. This lecture will describe how we exploit these properties to synthesise new polymers and new materials for medical and pharmaceutical applications that could not be made using conventional solvents. One of the major attractions is that supercritical carbon dioxide (scCO₂) is inexpensive and provides an environmentally acceptable and cleaner alternative to the use of conventional organic solvents.

Polymer Synthesis:

Most polymerisation studies in supercritical carbon dioxide (scCO₂) have focussed on free radical polymerisations. This presentation will describe some new approaches that have been explored at Nottingham including living radical (RAFT, ATRP) and



ring opening polymerisation routes using enzyme catalysts to make valuable **block co-polymers**. We have also created new hydrocarbon based stabilisers that have high solubility in scCO₂ and are effective in dispersion polymerisation in scCO₂.

Polymer Processing: scCO₂ plasticises certain amorphous polymers, effectively liquefying them at close to ambient temperature. Under these conditions, it is possible to physically mix delicate protein based molecules such as growth factors or drugs and even live mammalian cells within the liquefied polymer phase.

IIJ-1

Following depressurisation, drug loaded microporous foams or microparticles suitable for injection are generated. No solvent residues remain after processing and high protein loadings can be incorporated in a one-step process. Most importantly, because they are not exposed to either high temperatures or conventional organic solvents, the materials are clean, and the delicate bioactive molecules retain full activity after processing; ideal for tissue engineering or drug delivery applications.



Herein we describe the development of novel polymer synthesis exploiting the unique properties of scCO₂ and also new scCO₂ processes for producing a controlled delivery device for human growth hormone and for developing novel scaffolds for orthopaedic applications.

- Lee, H., Terry, E., Zong, M., Arrowsmith, N., Perrier, S., Thurecht, K.J., Howdle, S.M., Successful Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂ Using Polyvinylalkylate Hydrocarbon Surfactants Synthesized and Anchored via RAFT. *JACS*, **2008**, 130, 12242 – 12243
- Thurecht, K.J., Howdle, S.M., Controlled Dispersion Polymerisation in Supercritical Carbon Dioxide, *Aust. J. Chem*, **2009**, 62, 786 - 789
- Ginty, P. J.; Howard, D.; Rose, F. R. A. J.; Whitaker, M. J.; Barry, J. J. A.; Tighe, P.; Mutch, S. R.; Serhatkulu, G.; Oreffo, R. O. C.; Howdle, S. M.; Shakesheff, K. M. Mammalian Cell Survival and Processing in Supercritical CO₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103** (19), 7426 (2006).
- Davies, O. R.; Lewis, A. L.; Whitaker, M.; Tai, H.; Shakesheff, K. M.; Howdle, S. M. Applications of Supercritical CO₂ in the Fabrication of Polymer Systems for Drug Delivery and Tissue Engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews* (60), 373 (2008).
- Tai, H., Upton, C.E., White, L.J., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., Shakesheff, K.M., Howdle, S.M., Studies on the Interactions of CO₂ with Biodegradable Poly(DL-lactic acid) and Poly(lactic-co-glycolic acid) Copolymers using High Pressure ATR-IR and High Pressure Rheology. *Polymer*, **2010**, 1425 - 1431
- Jordan, F., Naylor, A., Kelly, C.A., Howdle, S.M., Lewis, A., Illum, L., Sustained Release hGH Microsphere Formulation Produced by a Novel Supercritical Fluid Technology: In Vivo Studies, *Journal of Controlled Release*, **2010**, 141, 153 - 160.
- Barry J.J.A., Silva M.M.C.G., Popov V.K., Shakesheff K.M. and Howdle S.M., Supercritical Carbon Dioxide; Putting the Fizz into Biomaterials. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Physical Sciences and Engineering*, **2006**, 364, 249-261.

INDUSTRIAL IMPLEMENTATION OF SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGY

Martinez J.L.

Thar Process, Inc., Pittsburgh, USA

jmartinez@tharprocess.com

In the last decade, supercritical fluid technology has reemerged, mainly due to a dramatic rise in the research and development activities focused on innovative approaches as well as new trends in the pharmaceutical, food, chemical and energy sectors. In the food industry, specifically in the nutraceutical sector, supercritical fluid technology constitutes a primary alternative to traditional solvent extraction and fractionation of active ingredients. While in the energy sector the technology will play a key role in the development of alternative fuels in the coming years.

To successfully implement supercritical fluid technologies on an industrial scale, it is necessary to understand the technology, focusing on the proper design of the plant components and optimization of the process parameters that will minimize operating costs. The design and selection of equipment for a supercritical fluid processing system requires consideration of the customer's unique process and operating parameters. The off-the-shelf items that are found in most plants in the food, pharmaceutical or nutraceutical sector simply do not meet the design conditions and process requirements in the supercritical fluid processing plant. For this reason the capital costs must be closely controlled for supercritical technologies to be competitive with other technologies.

This presentation will give an overview of the main components of a supercritical fluid processing plant, the steps involved in the process commercialization and the current and new process trends in this technology.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ**

Мартьянов О.Н., Пармон В.Н.

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия

oleg@catalysis.ru

Перед исследователем кинетики и механизма реакций в жидкой фазе среди множества задач важнейшей, по-видимому, является задача количественного учета влияния среды на скорость и механизм процессов. Для «обычных» жидкостей, несмотря на отсутствие общей теории жидкого состояния, накоплен огромный объем экспериментальных данных и теоретических обобщений.

Широкое применение сверхкритических флюидов в химии требует развития существующих представлений о влиянии среды и, возможно, разработки принципиально новых подходов. Действительно, в суб- и сверхкритических условиях при осуществлении химических процессов необходимо контролировать не только температуру, давление и концентрации реагентов, но и плотность среды, поскольку ее незначительное изменение может приводить к существенным изменениям таких характеристик, как диэлектрическая проницаемость, ионное произведение, вязкость, теплопроводность и т.д. Естественно, это влияет на константы скорости и распределение продуктов реакций.

В настоящем докладе анализируется современное состояние фундаментальных и технологических исследований, направленных на решение проблем в области использования сверхкритических флюидов в гетерогенном катализе.

Несмотря на существенный объем экспериментальных данных, приходится констатировать, что понимание механизмов протекания гетерогенных каталитических реакций в сверхкритических условиях, которое имело бы предсказательную силу, находится на недостаточном уровне развития. Целью настоящего доклада являются анализ и иллюстрация на примере известных экспериментальных данных влияния основных физико-химических особенностей сверхкритических флюидов на гетерогенные каталитические процессы.

**SOFT PROCESSING FOR SUSTAINABLE SOCIETY — POSSIBILITY
OF WATER-BASED PROCESSING FOR ADVANCED INORGANIC MATERIALS**

Yoshimura M.

*Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan,
Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan
yoshimura@mssl.titech.ac.jp, yoshimur@mail.ncku.edu.tw*

Modern human societies have been developed by the Advanced materials and Advanced engineering systems both of which consume huge amounts of materials and energy resources. We, however, cannot continue those ways for future sustainable societies because the Earth, the natural system cannot admit further consumption of natural resources and exhausting (wasting) of materials and heats. We, therefore, must search another direction of developments in science and technology.

Advanced Inorganic materials, Semiconductors, Ceramics and their Composites, have been used in wide area of applications like structural, mechanical, chemical, electrical, electronic, optical, photonic, biological, medical areas. They are generally Artificial Products, thus they have generally been fabricated by so-called “High-Technology”, where high temperature, high pressure, vacuum, molecule, atom, ion, plasma, etc. have been used for their fabrications; Synthesis, Shape & Size Forming, and Fixing their locations. On the other hand, Natural Products, particularly Bio-Products including Bio-minerals have never been fabricated by such “High-Technologies” but rather by Bio-Processing where only mild and soft Processes using aqueous solution(s) are used. Of course, almost all reactions can be accelerated in high-temperature and/or high-pressures like supercritical fluids. The Processes using supercritical conditions are preferable for fast productions of almost all materials. They, however, would cost economically and environmentally even they are using aqueous solutions.

Learning from Bio-Processes but not limited for Bio-Products, we have proposed “Soft Processing” or “Soft Solution Processing” since ca. 1996. We have challenged to fabricate the advanced ceramic materials with desired compositions, structures, shapes, sizes, locations and orientations in low energetic ways using aqueous solutions.

It was originated since 1989 when we found a method to fabricate BaTiO₃ film on Ti substrate in a Ba(OH)₂ solution by Hydrothermal Electrochemical [HEC] method at low temperatures of 60-200°C under autogenerated pressures. We have developed “Soft

IIJ-4

Processing” or “Soft Solution Processing” to fabricate various oxide films like SrTiO₃, CaTiO₃, (Ba, Sr, Ca) WO₄, KTaO₄, etc. by using combined reactions with interfacial reactions between a solid substrate (reactant) and solution species, electrochemical reactions and hydrothermal reactions. It can be regarded as one of bio-inspired processing, green processing, or eco-processing.^{1,2)}

When we have activated/stimulated interfacial reactions locally and/or moved the reaction point dynamically, we can get patterned ceramic films directly in solution without any firing, masking or etching. Those Direct Patterning methods differ from previous patterning methods which consist of multi-step processes, for example: (1) synthesis of particles of compounds or precursors [when this synthesis is done in a solution it is called “Soft Chemistry”]; (2) dispersion of the particles into a liquid (“ink”); (3) patterning of the particles on a substrate by printing of the “ink”; (4) consolidation and/or fixing of the particles’ pattern by heating and/or firing at high temperatures; (5) those processes would cause cracking and/or peeling of patterned films due to the 3-dimensional shrinkage of printed powders by sintering during heating and/or firing.

The notable feature of Direct Patterning is that each reactant reacts directly on site, at the interface with the substrate. Therefore, the chemical driving force of the reaction, $A + B = AB$, can be utilized not only for synthesis but also for crystallization and/or consolidation of the compound AB. It is rather contrasting to general patterning methods where thermal driving force of firing is mostly used for the consolidation of the particles.³⁾

We have developed the Direct Patterning of CdS, PbS, and CaWO₄ on papers by ink-jet reaction method, and LiCoO₂ by electrochemically activated interfacial reactions.⁴⁾ Furthermore, we have succeeded to fabricate BaTiO₃ patterns on Ti by a laser beam scanning and carbon patterns on Si by a needle electrode scanning directly in solutions.⁵⁾ Recent success in TiO₂ and CeO₂ patterns by Ink-jet deposition, where nano-particles are nucleated and grown successively on the surface of substrate thus becoming dense even below 300°C, will be presented.⁶⁾ Transparent films of several hundred nm thickness can be obtained by 20 times of ink-jet scanning during 15-30 min [Fig. 1].

As a development of Hydrothermal Electrochemical [HEC] method, we have proposed a new strategy: “Growing Integration Layer [GIL] method”, which can provide well-adhered integrated/graded layers: Titanate/TiO_x/Ti or Titanate/TiO_x/Ti-alloys and/or metallic glass(es) at RT-150°C in a solution. This [GIL] strategy can be applied for many areas of functional ceramics.⁷⁻⁹⁾

In addition, our recent results on size and shape controlled mono-dispersed nano-particles of $\text{CeO}_2^{10)}$, $(\text{Hf, Eu})\text{O}_{2-x}^{11)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4^{12)}$, etc. [Fig. 2] will be presented. In those processes, the importance of “Complex Formation” by chelating agents will be clarified in the comparison of conventional “Sol-Gel” methods with “Polymerized or Polymerizable Complex [PC]” methods, which we proposed in 1992 and later more developed.^{13,14)}

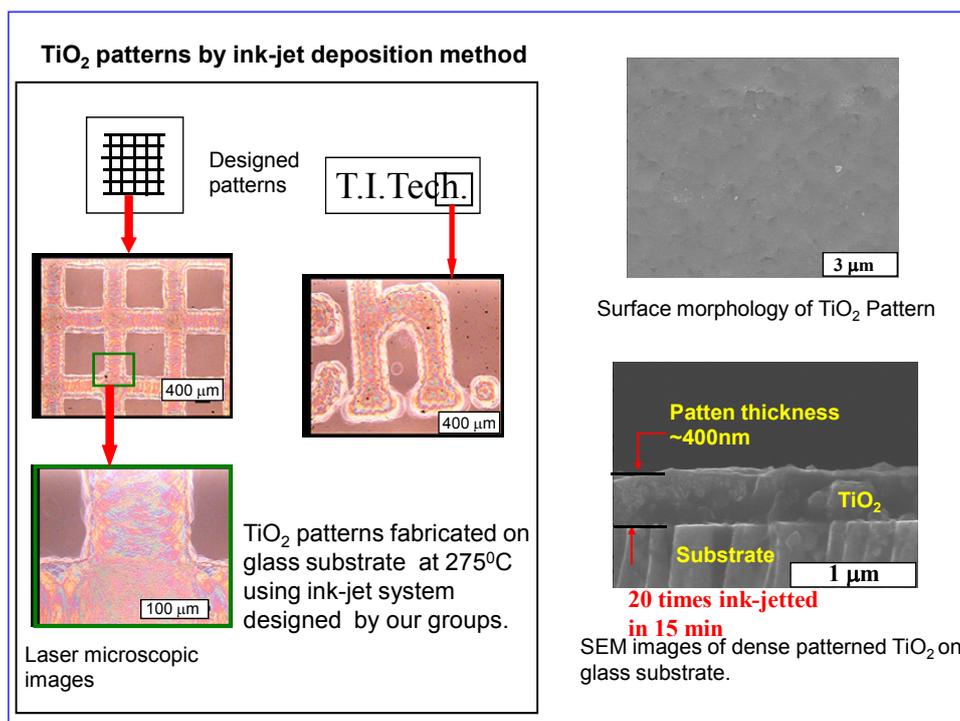
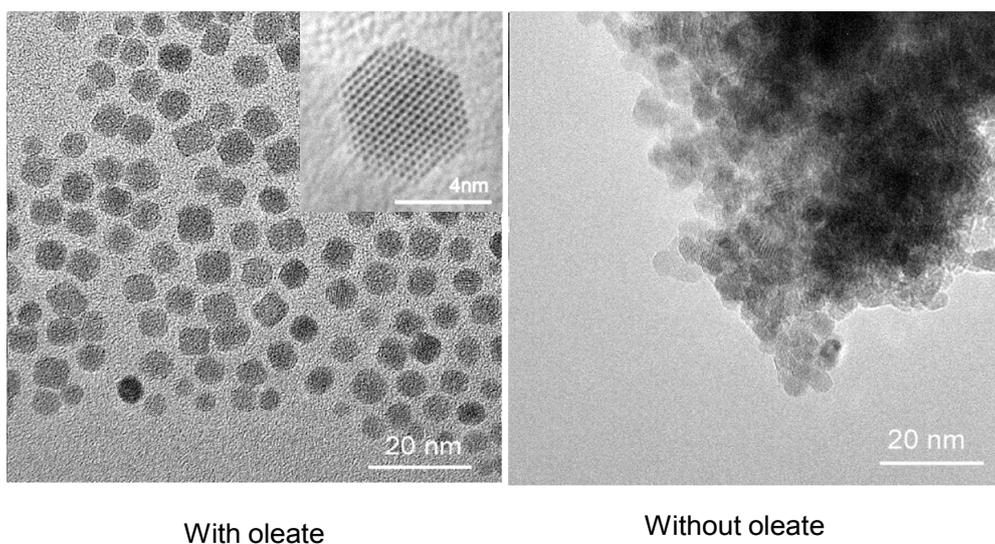


Fig. 1

TEM observation of CeO_2 200°C, 6hours with oleate



Taniguchi, Yoshimura et al., Cryst. Growth & Design, 8(2008), 3725

Fig. 2

IIJ-4

In conclusion, we would like to propose: [1] The Soft Processing using water-based Synthesis and Fabrication Processes should be essential for sustainable development of human society and [2] High energetic processing should be used for particular necessary areas, because [3] Almost all resources including fossil fuels have been derived by Water-based cycles on the Earth.

Acknowledgements

The author is thankful to sponsors, colleagues and students to participate in our researches in this subject and related ones.

- [1] Yoshimura, M. and Livage, J., MRS Bulletin [Special Issue], Sept. 2000
- [2] Yoshimura, M., J. Ceram Soc. Japan, 114 [11] pp. 888-895 (2006), J. Mater. Sci., 41 [5], 1299-1306 (2006), 43 [7] 2085-2103 (2008)
- [3] Teranishi, R., Yoshimura, M. et al., Solid State Ionics, 151, 97-103 (2002)
- [4] Yoshimura, M. and Gallage R., Solid State Electrochem., 12 [7/8] 775-782 (2008)
- [5] Watanabe, T., Yoshimura, M. et al., Thin Solid Film, 515, 2696-2699 (2006), Carbon, 44, 799-802 (2006)
- [6] Gallage, R., Yoshimura, M. et al., J. Electroceram, 16, 533-536 (2006), Mater. Sci. Eng., 137, 299-303 (2007), J. Am. Ceram. Soc., 91 [7], 2083-2087 (2008), J. Electroceramics, 19 (1), 33-38 (2009), Thin Solid Films, 517 (16), 4515-4519 (2009)
- [7] Yoshimura, M. et al., Mater. Sci. Eng. B, 148, 2-6 (2008)
- [8] Sugiyama, N. and Yoshimura, M., Mater. Sci. Eng. B, 161 (1-3), 31-35 (2009)
- [9] Sugiyama, N., Yoshimura, M. et al., Acta Biomaterialia, 5(4), 1367-1373 (2009)
- [10] Taniguchi, T., Yoshimura, M. et al., Cryst. Growth Des. (2008) 8 (10), 3725-3730
- [11] Taniguchi, T., Yoshimura, M. et al., J. Phys. Chem. C (2008), 112, 4884-4891
- [12] Taniguchi, T., Yoshimura, M. et al., J. Phys. Chem. C (2009), 113, 839-843
- [13] Kakihana, M. and Yoshimura, M., Bull. Chem. Soc. Japan (1999), 72, 1427-1436
- [14] Tomita, K., Kakihana, M., Yoshimura, M. et al., J. Mater. Sci., 43(7), 2217-2222(2008)

LIQUID WATER: A STATE BETWEEN TWO CRITICAL POINTS

Anisimov M.A.

Institute for Physical Science & Technology and Department of Chemical & Biomolecular Engineering, University of Maryland, College Park, MD 20742, Maryland, USA
anisimov@umd.edu

Liquid water is still a puzzle. Unlike ordinary substances, one can regard water near the triple point and in the supercooled region, on the one side, and water near the vapor-liquid critical point, on the other side, as “the same substance – two different liquids”. Highly-compressible, low-dielectric-constant near-critical water is commonly used as a supercritical-fluid solvent. On the low-temperature side of the phase diagram, water is an almost incompressible, high-dielectric constant solvent with some mysterious properties. In this region, some of the puzzles of liquid water can be explained by the existence of the liquid-liquid critical point in metastable supercooled region. Fluctuations of entropy, diverging at the liquid-liquid critical point, may be associated with anomalous sensitivity (“susceptibility”) of water structure to external perturbations and may also be responsible for mysterious behavior of some nonelectrolyte aqueous solutions. By stabilizing the fluctuations of water structure, through self-assembly of small organic molecules in aqueous solutions, one can create novel smart materials and devices.

**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ИЗОПРОПАНОЛ — ОТ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ
ДО НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

Губин С.П.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

gubin@igic.ras.ru

В докладе рассмотрено использование уникальной системы СК-изопропанол – СК-ацетон в качестве аккумулятора и переносчика водорода.

Известные технологические преимущества сверхкритических флюидов в сочетании с высокой восстанавливающей активностью СК-изопропанола открывают возможности создания инновационных технологий переработки бурых углей и лигнина и очистки тяжёлых нефтяных фракций.

Большой экспериментальный материал по избирательному восстановлению неорганических соединений (оксидов, сульфидов и т.п.) — основа новых технологий переработки минерального сырья и промпродуктов.

При решении проблем нанотехнологий возможности системы СК-изопропанол – СК-ацетон проявились не менее ярко. Как пример — создание наноматериалов с заданными свойствами при химических превращениях наночастиц внутри матриц различного состава под действием СК-изопропанола.

Графен — основа будущей углеродной наноэлектроники. В докладе рассмотрена технология получения графена с использованием СК-изопропанола.



КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИКИ И ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Попов В.К.

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем лазерных и
информационных технологий РАН, г. Троицк, Московская обл., Россия
popov@laser.ru*

Разработка и создание высокоэффективных лекарственных форм адресного и пролонгированного действия на основе принципов современных СКФ технологий микронизации и инкапсуляции биоактивных субстанций с использованием биodeградируемых полимеров являются сегодня одним из перспективных направлений развития современной фармакологии. Этот подход позволяет решить целый комплекс важнейших задач, таких как повышение биодоступности гидрофобных фармацевтических субстанций; защита биоактивных молекул в организме от быстрого расщепления ферментами и пептидами; адресная доставка активных молекул в определенные клетки, ткани и органы; пролонгирование терапевтического воздействия фармсубстанций; повышение эффективности и безопасности использования высокотоксичных лекарственных препаратов за счет локального и постепенного высвобождения малых количеств элиминирующих агентов, воздействующих на опухолевые клетки.

Разработка новых полимерных композитов и методов формирования из них тканеинженерных конструкций (ТИК) на основе биорезорбируемых матриц-носителей и определенных клеточных культур с биоактивными субстанциями, инициирующих и контролирующих процессы формирования требуемых типов живой ткани, является сегодня одной из приоритетных задач биомедицинского материаловедения. Новые подходы к решению этой задачи, основанные на использовании сверхкритического диоксида углерода, позволяют синтезировать и модифицировать однородно наполненные биоактивными компонентами полимерные композиты с заданной пористостью без применения токсичных органических растворителей при температурах 35-40°C с одновременным удалением токсичных примесей из исходных биоматериалов, полимеров и различных микро- и нанопористых структур с существенно более высокой эффективностью, чем при использовании обычных жидких растворителей.

КЛ-1

В докладе представлены результаты исследований процессов сверхкритической флюидной (СКФ) микронизации биоактивных субстанций и их инкапсуляции в биорезорбируемые полимерные матрицы, базирующиеся на явлениях пластификации, набухания или вспенивания алифатических полиэфиров при их взаимодействии со сверхкритическим диоксидом углерода. На примере лекарственных средств различных фармакотерапевтических групп (растительных экстрактов и иммунотоксинов, синтетических ранозаживляющих пептидов, нестероидных противовоспалительных и антипсихотических лекарственных средств) продемонстрирована принципиальная возможность создания высокоэффективных, низкотоксичных и относительно недорогих препаратов пролонгированного действия для лечения социально значимых заболеваний с помощью экологически безопасных СКФ технологий.

Разработанные СКФ методы формирования биорезорбируемых минерал-полимерных матриц, базирующиеся на процессах сверхкритической флюидной пластификации и последующего вспенивания алифатических полиэфиров в пресс-формах определенной геометрии, позволили создать принципиально новые ТИК для инициирования и стимуляции регенеративных процессов в костных и хрящевых тканях на основе микро- и наноструктурированных фосфатов кальция, натурального коралла и мультипотентных стромальных клеток человека.

В целом, полученные результаты являются научной основой создания новых экологически чистых и безопасных технологий получения перспективных лекарственных форм пролонгированного действия и тканеинженерных конструкций принципиально нового качества. Наряду с перечисленными выше достоинствами, эти технологии будут обладать большим потенциалом снижения издержек и эффективного ресурсосбережения в процессе производства готовых лекарственных форм и биоактивных матриц для тканевой инженерии.

Автор выражает свою благодарность В.Н. Баграташвили, Е.Н. Антонову, Л.И. Кротовой, С.Э. Богородскому, Е.А. Марквичевой, Л.Д. Румшу, И.И. Агапову, А.М. Егорову, Н.С. Сергеевой и И.К. Свиридовой за помощь в проведении исследований, анализе и обсуждении полученных результатов.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российской Академии Наук, Российского Фонда Фундаментальных Исследований, а также Министерства Промышленности и Торговли РФ.

БИОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ И БИОИСКУССТВЕННЫХ ОРГАНАХ

Севастьянов В.И.

*ФГУ «Федеральный научный центр трансплантологии и искусственных органов
им. акад. В.И. Шумакова» Минздравсоцразвития России, г. Москва, Россия
viksev@yandex.ru*

Современное направление медицинской промышленности – производство имплантатов, а в последние годы и продукции для регенеративной медицины, называемой также клеточной и тканевой инженерией, является одним из высокодоходных и динамично развивающихся направлений во всём мире. По данным BCC Research [1] наибольший сегмент рынка в 2007 г. (около 11,7 млрд. долларов) у биоматериалов для замещения дефектов костных, хрящевых и мягких тканей или их регенерации, наименьший (2,6 млрд. долларов) – у биосовместимых материалов, используемых в качестве покрытий на имплантируемые изделия для улучшения их технических и функциональных свойств. Мировой рынок имплантатов для заместительной хирургии и тканевой инженерии в 2006 достиг 17,5 млрд. долларов. Ожидается, что в 2012 г. рынок этой продукции достигнет 31,9 млрд. долларов со средним ежегодным ростом 10,3%.

Регенеративная (восстановительная) медицина это обобщенный термин для обозначения различных терапевтических и хирургических клеточных технологий (organ regeneration and tissue engineering), направленных на частичную или полную компенсацию функций поврежденных или утраченных органов (тканей). В регенеративной медицине выделяют два основных направления [2-7].

Одно из них – регенеративная клеточная (или просто клеточная) терапия – связано со стимулированием клеточной/тканевой регенерации (cell-based tissue regeneration) с помощью трансплантации стволовых клеток или их ассоциатов с соматическими клетками. Второе направление заключается в восстановлении целостности и функций тканей и органов с помощью так называемых биоискусственных (тканеинженерных) конструкций (ТИК) и биоискусственных органов (biomaterial-based tissue regeneration), включающих в себя следующие компоненты: клетки, способные формировать функционирующий внеклеточный матрикс; подходящий биodeградируемый носитель (матрикс) для трансплантации клеток; биоактивные молекулы (цитокины, факторы

КЛ-2

роста), которые оказывают биостимулирующее действие на клетки поврежденной ткани.

В докладе будут представлены основные направления исследований в области тканевой инженерии, перечислены тканеинженерные продукты для регенерации кожи, хрящевой, костной и других тканей, находящиеся на различных этапах разработки, а также технологические решения, необходимые для практического применения методов тканеинженерных конструкций и биоискусственных органов.

Так, экспертами США дан следующий прогноз коммерциализации технологий регенеративной медицины в области тканевой инженерии и регенерации органов до 2060 г. [3]: 2000 г. – коммерциализация результатов исследований в области тканевой инженерии; 2015 г. – полное замещение синтетических биodeградируемых матриц на матрицы из биологических полимеров; 2025 г. – разработка промышленных технологий (масштабирование технологий) культивирования аутологичных клеток и технологий тканевой инженерии на их основе; 2050 г. – разработка технологий конвертации аллогенного генотипа в аутологичный генотип; 2060 г. – организация коммерческих банков для создания и хранения биоискусственных органов («запасных частей») для конкретного реципиента.

- [1] Advanced Orthopedic Technologies, Implants and Regenerative Products. In: 2007 Healthcare Research Review (Market Research Report), BCC Research, Norwalk, CT USA, 2007, p. 35-57.
- [2] Atala A., Lanza R., Thompson J., Nerem R. Principles of Regenerative Medicine. Academic Press, an imprint of Elsevier, First edition, 2008, 1473 p.
- [3] Advances in Replacement Organs and Tissue Engineering. Technical Insights, Frost & Sullivan, 2008.
- [4] Биология стволовых клеток и клеточные технологии. Под ред. М.А. Пальцева. т. 2, М., «Медицина», 2009, 456 с.
- [5] Stem Cell Technology: Current Applications and Future Directions. BCC Research, June 2008, 207 p.
- [6] Kirschstein R., Skieboll L.R., Stem Cells: Scientific Progress and Future Research Directions, National Institute of Health, Washington DC, 2001, p. 106.
- [7] Волова Т.Г., Севастьянов В.И., Шишацкая Е.И. Полиоксиалканоаты – биоразрушаемые полимеры для медицины (под ред. Ак. В.И. Шумакова), Красноярск, изд-во Платин, 2006.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

Богдан В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии

им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия

vibogdan@gmail.com

Кинетика реакций гетерогенного катализа, а также их селективность по основным продуктам зависят от скоростей адсорбции-десорбции и диффузии реагентов. Для реакций, протекающих в традиционных условиях (в газах или в жидкостях), оптимальное соотношение этих скоростей не всегда достигается. Проведение реакций при температуре и давлении выше критических значений позволяет использовать такие уникальные свойства сверхкритических флюидов, как их высокая по сравнению с газами плотность, растворяющая способность, теплопроводность, высокая по сравнению с жидкостями скорость диффузии и сжимаемость в широких пределах. При использовании этих свойств открывается несколько возможностей для улучшения кинетических характеристик гетерогенно-каталитических реакций: (1) неограниченная смешиваемость реагентов, трудно растворимых друг в друге в обычных условиях, способствующая увеличению активности катализаторов, изменению селективности процессов; (2) *in situ* экстракция и удаление с поверхности катализатора образующихся в результате побочных реакций конденсированных непредельных соединений, приводящие к увеличению времени жизни катализатора и его производительности [1-3].

Промышленно значимые каталитические превращения углеводородов, включающие реакции изомеризации, алкилирования, олигомеризации, крекинга, ароматизации были исследованы нами [4-7] на различных твердокислотных системах: сульфатированном диоксиде циркония, нанесенных гетерополикислотах и триоксиде вольфрама, H-формах и модифицированных цеолитах в широком диапазоне давлений 1-200 атм в реакторе проточного типа. В наших исследованиях субстрат каталитической реакции одновременно являлся и реагентом, и сверхкритической средой. Сравнительное изучение каталитических реакций в традиционных газо-жидкостных и сверхкритических условиях позволило установить несомненные преимущества в активности, селективности и времени жизни катализаторов в превращении углеводородов в сверхкритическом состоянии.

КЛ-3

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку Министерству по образованию и науке (ГК № 14.740.11.0379), программе фундаментальных исследований Президиума РАН 7-П.

- [1] A. Baiker, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 453.
- [2] J.A. Darr, M. Poliakoff, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 495.
- [3] Богдан В.И. Гетерогенно-каталитические реакции в сверхкритических условиях (обзор), *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, 2004, т. XLVIII, № 6, с. 84.
- [4] Богдан В.И. Казанский В.Б. Использование сверхкритических условий проведения гетерогенно-каталитических реакций в решении проблем дезактивации катализаторов. *Катализ в промышленности*, № 3, 2005, с. 43.
- [5] Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. Изомеризация н-пентана на H-форме морденита в газовой фазе и в сверхкритическом состоянии. *Кинетика и катализ*, 2007, т. 48, № 6, с. 841-845.
- [6] Богдан В.И., Хелковская-Сергеева Е.Г., Васина Т.В., Казанский В.Б. Ароматизация н-бутана в газовой фазе и в сверхкритических условиях. *Кинетика и катализ*, 2008, т. 49, № 1, с. 122-128.
- [7] Коклин А.Е., Чан В.М.Х., Казанский В.Б., Богдан В.И. Алкилирование изобутана олефинами C4 в традиционных и сверхкритических условиях. *Кинетика и катализ*, 2010, т. 51, № 3, с. 429-434.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В СКФ:
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДРУГИЕ РЕАКЦИИ**

Чибиряев А.М.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,

г. Новосибирск, Россия

chibirv@nioch.nsc.ru

Химические превращения в сверхкритических средах вызывают значительный интерес не только с точки зрения фундаментальных исследований, позволяющих лучше понять свойства органических объектов на молекулярном уровне, но и серьёзно повышают потенциал различных прикладных аспектов использования СК флюидов. Такие научные изыскания всё чаще становятся надёжной основой для создания новых технологий, базирующихся на применении СКФ.

Одним из быстроразвивающихся направлений органического синтеза является гетерогенный катализ применительно к СКФ-реакциям. Здесь весомые позиции среди используемых катализаторов занимают оксиды металлов (ОМ), которые хорошо зарекомендовали себя в газофазных реакциях. Однако характеристичные особенности сверхкритических флюидов, осяутимое изменение реакционной способности веществ при переходе в сверхкритическое состояние налагают ряд ограничений на внедрение ОМ в практику СКФ.

Исходя из опыта использования оксидов металлов в СКФ, можно выделить, по меньшей мере, три функции ОМ, три типа их поведения: 1) ОМ как реальный катализатор превращения; 2) ОМ как основа, матрица для нанесения (фиксации) истинного катализатора; 3) ОМ как один из реагентов изучаемой химической реакции. Знание химических свойств самих оксидов металлов и тех СК сред, в которых планируется их использовать, является основой для успешного внедрения ОМ в практику СКФ-технологий.

В докладе будут рассмотрены примеры реакций, демонстрирующие указанные три типа поведения ОМ в СКФ. Опираясь на известные газофазные реакции с участием оксидов металлов, будет предпринята попытка прогноза перспективных превращений и типов химических реакций с вовлечением ОМ.



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

**РАЗВИТИЕ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ЦЕНТРА
ПО СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ФЛЮИДАМ
ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ**

Вацадзе С.З., Крутько Д.П., Леменовский Д.А., Зык Н.В., Баграташвили В.Н.,
Паренаго О.О., Лунин В.В.

*НОЦ СКФ, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Москва, Россия*

scf.moscow.state@gmail.com

<http://www.chem.msu.ru/rus/supercritical-fluids/welcome.html>

Научно-образовательный центр по сверхкритическим флюидам Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (**НОЦ СКФ**) создан в ноябре 2008 года с целью объединения и координации усилий подразделений Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по проведению научных исследований и учебно-методической работы в области подготовки кадров высшей квалификации, изучения сверхкритических флюидов (СКФ) и развития сверхкритических флюидных технологий (СКФТ). В состав Ученого Совета НОЦ СКФ входят руководители ключевых кафедр Химического факультета и известные в области СКФ российские ученые.

Основными направлениями деятельности НОЦ СКФ являются:

- подготовка молодых специалистов и специалистов высшей квалификации в областях СКФ, СКФТ и СКФ инженерии на основе интеграции научно-педагогического потенциала подразделений МГУ и других организаций;
- проведение фундаментальных и прикладных научных исследований; коммерциализация их результатов;
- разработка новых программ и методов, развивающих и объединяющих фундаментальные научные исследования и учебный процесс;
- методическое обеспечение образовательного процесса;
- развитие международного сотрудничества.

УД

Обязательными принципами организации **образовательной деятельности НОЦ СКФ** являются: модернизация базовых учебных программ и внедрение новых учебных дисциплин, совершенствование учебно-методической работы, инновационная направленность учебного процесса, развитие методов индивидуальной целевой подготовки, создание современных практикумов, в том числе по моделированию процессов в СКФ, СКФТ и СКФ инженерии, создание специальных междисциплинарных курсов, проведение семинаров, конференций, молодежных школ и т.д.

НОЦ СКФ обладает рядом современных приборов и высокоэффективных установок для проведения научно-исследовательской работы в СКФ и для организации учебного процесса:

- уникальная установка для изучения фазового поведения и растворимости в СКФ, спроектированная для осуществления практических занятий со студентами и аспирантами;
- проточная СКФ-система для проведения синтетических и каталитических исследований;
- две стационарные СКФ-системы для проведения синтетических реакций;
- СКФ-хроматограф с масс-спектральным детектором SCF MS Prep. 30 Thar Inc.

В докладе будут рассмотрены основные направления **научно-исследовательской деятельности НОЦ СКФ**, которые включают: реакции создания связей С-С, в том числе каталитические; получение и модификация гелей и металлогелей, в том числе ксерогелей; получение и модификация координационных полимеров; получение и модификация катализаторов; проведение реакций полимеризации и поликонденсации; выращивание новых полиморфов органических и неорганических субстанций в среде СКФ, в том числе фармпрепаратов.

В докладе также будет освещена деятельность **НОЦ СКФ** по организации регулярных семинаров по СКФ и СКФТ на Химическом факультете МГУ.

НОЦ СКФ является инициатором и базой для создания Федерального научно-образовательного центра по сверхкритическим флюидам.

Авторы благодарят РФФИ, ЗАО ШАГ, ЗАО РАФАРМА, ЗАО «ЦНТ Здоровье» и ИПЛИТ РАН за поддержку работы Центра.

ПОЛУЧЕНИЕ АРМИРОВАННЫХ БИОПОЛИМЕРОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Синицин С.А.¹, Макаров А.С.¹, Муляшов С.А.², Бексаев С.Г.²

¹ООО «ИТЦ «ТЕХПРОЕКТ», г. Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

г. Москва, Россия

sergeysinit@rambler.ru

Согласно археологическим данным, в стоматологической ортопедии еще в древние времена применяли имплантаты, изготовленные из природных материалов.

По данным ВОЗ, значительная часть населения подвержена заболеваниям костных тканей скелета, связанным с их патологической деградацией (остеопорозом), воспалительными процессами и онкологией. В настоящее время проблемой является восстановление нарушенных функций отдельных органов, частей скелета и всего опорно-двигательного аппарата. В последнее время биорезорбируемые полимеры на основе полилактида и его сополимеров используются в качестве систем медленного дозирования лекарственных препаратов, шовных и композиционных материалов. Композиционные материалы, используемые для создания заменителей костной ткани, обладают сравнительно высокими механическими характеристиками и достаточно легко обрабатываются. Композиционные материалы с полимерной составляющей в большей степени, чем спеченная керамика, соответствуют по структуре и свойствам костной ткани и более эластичны, что позволяет заполнять такими материалами костный дефект любой формы без зазора между костью и матрицей. Наполнитель придает композиционному материалу повышенную жесткость.

В химической технологии одной из ключевых проблем является получение композиционных материалов с биополимерными матрицами, армированными наночастицами. Обычно в качестве наполнителей для таких композитов применяются различные фосфаты кальция, например, нанокристаллический гидроксиапатит.

Для получения композиционных материалов нового поколения нами предложено в качестве наполнителя применять углеродные малослойные нанотрубки либо смеси нанотрубок с нанокристаллическим гидроксиапатитом в количестве от 5 до 50 мас. %. Поверхность наполнителя дополнительно модифицировалась катализатором полимеризации на основе лактата цинка или оксида олова.

УД-1

Для получения качественных композитов в матрице необходимо равномерно диспергировать наполнитель в вязком растворе или расплаве полимера. Для решения этой задачи представляется перспективным получение композитов на основе полилактида и сополимера полилактид/полигликолид посредством обработки диоксидом углерода в сверхкритических условиях. Преимущество способа состоит в возможности получения объемно-армированных материалов.

Введение наполнителя в полимер осуществлялось на лабораторном диспергаторе. Вязкий полимер с низкой молекулярной массой помещался в ячейку диспергатора, куда дозировался наполнитель. Перемешивание проводилось в течение 30-60 мин. Контроль качества диспергирования проводился с помощью лазерного анализатора размеров частиц.

Эксперименты по обработке образцов композитов на основе полилактида и его сополимера с полигликолидом диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии были проведены на лабораторной установке при давлении от 1,0 до 1,5 МПа и температурах 30-60⁰С. После снятия давления полученный композит инертным газом передавливался в форму для термообработки. Последующая операция термообработки полученной массы проводилась в требуемой форме при температуре 80-150⁰С в вакууме при остаточном давлении 100-500 Па в течение 30-120 мин.

Полученные образцы в зависимости от степени наполнения имели плотность от 1,00 до 2,00 г/см³ и прочность на изгиб 35-55 МПа. Получение пористых образцов требовало повторной обработки сверхкритическим диоксидом углерода и проводилось при давлении 15-20 МПа в течении 10-60 мин. при температурах 80-100⁰С. Полученные образцы имели плотность 0,4-0,8 г/см³ и прочность на изгиб 20-35 МПа.

Таким образом, на основе изученных закономерностей обработки композитов на основе полилактида и сополимера полилактид/полигликолид диоксидом углерода в газообразном, жидком или сверхкритическом состояниях можно сделать вывод, что подобная обработка позволяет получать полимерные матрицы с заданным объемом пор. Предлагаемый способ позволяет изменять плотность, прочность и пористость получаемых композитов. Метод производства композитов для своего осуществления не требует сложного аппаратного оформления и может быть реализован как в лабораторных, так и в клинических условиях при минимальных затратах.

[1] M.E. Ring. In Dentistry. An Illustrated History. Abrade Press, New York, 1985. P. 15.

[2] R.Z. LeGeros. Chem. Rev., 108, 4742 (2008).

[3] L.L. Hench, J. Polak. Science, 295, 1014 (2002).

[4] Jain R., Shah N. H., Malic A. W., Rhodes C.T. Drug Dev. Ind. Pharm. 1998. Vol. 24. No. 8. P. 703.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ, ВВЕДЕННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ В СРЕДЕ СК-CO₂

Соловьева А.Б.¹, Глаголев Н.Н.¹, Черкасова А.В., Тимашев С.Ф.², Баграташвили В.Н.²

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

²*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Москва, Россия*

anna@polymer.chph.ras.ru

Исследованы фотохромные свойства индолиновых спирооксазинов (ИСО), содержащих в молекуле нафто-, антро- и фенантрогруппировки (СНО, САО и СФО, соответственно) и введенных в среде сверхкритического диоксида углерода (СКСО₂) в галогенсодержащие полимеры – поливинилхлорид (ПВХ), сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом, фторопласт-42 (Ф-42) и поликарбонат (ПК). Индолиновые спирозоединения (ИСС) – спиропираны и спирооксазины – представляют собой наиболее важный класс фотохромных соединений, что обусловлено значительным разнесением полос поглощения исходной и фотоиндуцированной форм, высокой эффективностью фотопревращений, значительной фотохимической устойчивостью и возможностью управления фотохромными параметрами системы при изменениях структуры молекулы. Обычно фотохромные полимеры получают полимеризацией и сополимеризацией мономеров, модифицированных ИСС, либо модификацией функциональных групп в макромолекулах. Основным недостатком таких систем является сложность синтеза мономеров с фотохромными группировками, т.к. ИСС – соединения с развитой системой сопряжения, легко присоединяющие свободные радикалы, способные ингибировать рост полимерных цепей. Другие методы введения фотохромов в полимерные среды – соразстворение полимера и ИСС с последующим отливом пленки или пропитка полимерной матрицы раствором ФАС. При удалении растворителя введенные этими способами ИСС образуют разноразмерные агрегаты, неравномерно распределенные в свободном объеме полимера, что снижает функциональную эффективность таких материалов. Более того, содержание ИСС в полимере при таких способах введения обусловлено предельной концентрацией растворения ИСС в полимере (~0.1-2% масс.).

Ранее было установлено, что фотохромные индолиновые спирооксазины (ИСО) методом СКФ импрегнации могут эффективно вводиться в термопластичные полимеры (поликарбонат, полиметилметакрилат) и в пространственно-сшитые олигомеры на

УД-2

основе замещенных метакрилатов до содержания 8-10% масс. [1, 2]. При этом функциональные свойства ИСО, введенных в полимер с помощью сверхкритического диоксида углерода, существенно зависят от химической структуры матрицы.

В этой работе показано, что сверхкритическая флюидная (СКФ) импрегнация полимеров, содержащих дифенильные или галогеновые группы (ПК, Ф-42, ПВХ), спиросоединениями приводит к конформационным перестройкам в ИСО со стабилизацией мероцианиновых (плоских) форм фотохромов разной полярности. При этом форма, в которой присутствуют ИСО в полимерной матрице, зависит от природы полимера. В частности, в ПК ИСО существовали в исходной форме **A** (СНО, САО, СФО) и в форме **B** (САО, СФО), в ПВХ для всех ИСО фиксировалась форма **A**, и две окрашенные формы – **B** и **B_x**, а в Ф-42 введенные в среде СКCO₂ фотохромы существовали только в **форме B_x**. Максимальное количество ИСО, вводимое в полимер методом СК-импрегнации, определялось размерами молекул ИСО и физическим состоянием ПК, ПВХ и Ф-42. В частности, степень импрегнации полимеров, для которых температура СКФ обработки (90°C) превышала температуру стеклования T_c (Ф-42 и ПВХ), была выше, нежели степень импрегнации для ПК с T_c ~ 150°C. Количество введенных в одних и тех же условиях спироксазинов в ПК возрастало в ряду [САО] ~ [СФО] < [СНО], и в той же последовательности уменьшались размеры молекул ИСО. Показано, что окрашенные формы **B** и **B_x** спироксазинов, существующие в обработанных в СК-CO₂ ПК, Ф-42 и ПВХ, стабильны при обычных условиях и в условиях термо- и фотообработки. Действительно, после прогрева при 90°C или облучения светом широкого спектрального диапазона в течение 60 мин импрегнированного САО ПК, содержание **B**-формы САО в полимере практически не уменьшалось. Возможно, такая стабилизация **B**-формы ИСО в ПК, Ф-42 и ПВХ связана с образованием донорно-акцепторных межмолекулярных комплексов фрагментов **B**-формы ИСО с бис-фенольными звеньями ПК либо с галогеновыми группами макромолекул. Формирование таких устойчивых комплексов становится возможным благодаря набуханию полимера в СКФ, способствующему процессу введения САО в матрицу полимера и изоляции САО в объеме полимера, препятствующей возвращению САО в неплоскую форму **A** после полного удаления растворителя (CO₂).

- [1] Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Западинский Б.И., Котова А.В., Барачевский В.А., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н. Сверхкритические флюиды, 2007, т. 2, № 1, с. 78-85.
- [2] Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева, А.В. Черкасова, В.П. Мельников, А.Я. Ляпунов, П.С. Тимашев, А.В. Котова, Б.И. Западинский, В.Н. Баграташвили. Сверхкритические флюиды. 2010, Т. 5, № 1, с. 73-79.

СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ СПЕКАНИЕ ПОРИСТЫХ ФИЛЬТРОВ С НАНОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ ВСТАВКАМИ

Шишковский И.В.

*Самарский филиал учреждения РАН Физического института им. П.Н. Лебедева,
г. Самара, Россия
shiv@fian.smr.ru*

Начало 21-го века ознаменовалось развитием нового технологического направления по проектированию и синтезу интеллектуальных функциональных микроустройств (англ. термин Micro-Nano Electro-Mechanical Systems (MEMS) devices) — сенсоров, имплантатов, фильтров, мембран, систем доставки лекарств и т.д. [1]. По классификации для MEMS-NEMS как мезоуровню разработки и моделирования можно назвать следующие перспективные направления их использования:

- Фармакология, химико-биологические технологии представляются перспективным рынком для подобных интеллектуальных устройств в качестве пористых фильтров, мембран, каталитических вставок и т.п.
- Медицинский рынок является большим сегментом, где используются биосовместимые MEMS-NEMS в одноразовых сенсорах кровяного давления, имплантатах, устройствах для хирургического наблюдения за ходом операции, системах доставки лекарственных средств, микро-катетеры и устройства для инвазивной диагностики, системы микродиспергации.
- Экологическое направление использует устройства для контроля над загрязнением и/или управления потоками воздуха, воды, системы очистки и т.п.

Известно, что с уменьшением размеров частиц от микро к нано растет удельная площадь поверхности, а следовательно, и химическая активность наночастиц. Поэтому стабильные наночастицы при использовании в MEMS способны сделать революцию в нанокатализе, перспективны в качестве проводящего и магнитного материала, в медицине, водородной энергетике. Стабилизировать наночастицы можно в полимерной матрице. Таким путем можно распределить наночастицы по структуре пор полимера определенным образом, защитить их от нежелательного окисления или сохранить в них наноксидные включения и даже пытаться выстраивать функциональные и градиентные структуры.

УД-3

Послойное селективное лазерное спекание (СЛС) как инструмент для создания функциональных и функционально-градиентных структур с включениями в виде каталитически активных наночастиц представляется крайне перспективным направлением. Фактически так можно реализовать парадигму снизу-вверх (down-top) по синтезу интеллектуальных наноизделий (NEMS devices). Ранее нами уже была показана возможность лазерного спекания функционально-градиентных фильтров из металл-полимерных порошковых композиций микронных размеров [1]. Была обсуждена возможность управления каталитической активностью никельсодержащих соединений за счет лазерного воздействия.

В докладе представлены результаты наших экспериментальных исследований и методология послойного синтеза интеллектуальных трехмерных пористых MEMS изделий путем СЛС металл-полимерных порошковых композиций с нановключениями (никель, медь, алюминий, титан, цирконий, их оксиды). Выявлены оптимальные условия лазерного синтеза в зависимости от параметров лазерного воздействия (мощность, скорость сканирования, коэффициент перекрытия, диаметр пятна, длина волны лазера), состава порошковой композиции, способа ее приготовления и дисперсности нановключений. СЭМ с элементным анализом свидетельствует о стабильности нановключений после жидкофазного лазерного спекания полимера (поликарбонат, полиэтиленкетон). Обсуждаются перспективы использования технологии СЛС для создания функциональных и функционально-градиентных MEMS изделий: фильтрующих элементов с нанокатализаторами, систем доставки лекарств, тканево-клеточных каркасов и т.п.

Работы проводились при поддержке РФФИ (проект 10-08-00208-а).

- [1] Шишковский И.В. Лазерный синтез функциональных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит. 2009. 424 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ С ЦЕЛЬЮ ВОВЛЕЧЕНИЯ НИЗКОСОРТНЫХ ТОПЛИВ В ЭНЕРГЕТИКУ

Востриков А.А., Федяева О.Н.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия

vostrikov@itp.nsc.ru

На основе экспериментальных результатов обоснованы перспективы вовлечения в энергетику любых видов органосодержащих веществ при использовании для конверсии и сжигания сверхкритической воды (СКВ: $T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 22.1 \text{ МПа}$). Актуальность проблемы заключается в истощении высокоэффективных энергоносителей (нефти и газа), наличии огромных запасов бурых углей, природных и синтетических битумов, а также органосодержащих промышленных, бытовых и сельскохозяйственных отходов.

Поскольку органосодержащие вещества природного и синтетического происхождения, как правило, обводнены, а вода является наиболее эффективным и широко используемым теплоносителем и рабочим телом тепло- и электрогенерирующих устройств, то ее использование в качестве активной среды для облагораживания, конверсии и низкотемпературного сжигания низкосортных топлив может стать новым этапом развития экологически чистой энергетики. Например, высокая растворимость в СКВ органических веществ позволяет не только сепарировать органические и минеральные компоненты низкосортных топлив, но и сжигать их непосредственно в воде. Такой способ получения высокоэнтальпийного рабочего тела тепло- и электрогенерирующих устройств не ограничивает их удельную мощность из-за кризиса кипения. Участие воды в окислительно-восстановительных реакциях с углеродным остатком СКВ-конверсии низкосортных топлив обеспечивает гидрирование продуктов конверсии. Минеральный остаток после дожигания углерода в СКВ может использоваться в качестве вяжущего материала в строительстве.

Показано, что низкотемпературная СКВ-конверсия природных и синтетических битумов [1], биоила [2], бурых [3] и каменных [4, 5] углей в замкнутых системах позволяет в автотермическом режиме (за счет сжигания в СКВ части топлива) получать жидкое топливо без образования сажи и вредных окислов. Рассмотрены результаты исследования производства горючих веществ при окислении Zn, Al, Zr, W и др. металлов смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ при суб- и сверхкритических параметрах [6-9], а также производство чистого синтез-газа при окислении металлов водой и последующем

УД-4

восстановлении наноструктурированных оксидов углеродным остатком СКВ-конверсии низкосортных топлив.

Исследования проведены на экспериментальном стенде, оборудованном трубчатыми реакторами проточного и периодического типа, рассчитанными на работу при давлении до 40 МПа и температуре до 760°C, а в режимах взрывного окисления — до 100 МПа и 1000°C [10, 11].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-08-00206) и Интеграционного проекта СО РАН № 106.

- [1] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. // Матер. IV Междунар. конф. «Химия нефти и газа». Томск: Изд-во «SST». 2000. Т. 2. С. 511.
- [2] Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я. // ХТТ. 2008. № 6. С. 70.
- [3] Востриков А.А., Федяева О.Н., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. // СКФ: ТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 70.
- [4] Vostrikov A.A., Psarov S.A., Dubov D.Yu., Fedyaeva O.N., Sokol M.Ya. // Energy & Fuels. 2007. V. 21. P. 2840.
- [5] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. // ФГВ. 2008. Т. 44. № 2. С. 23.
- [6] Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // СКФ: ТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 43.
- [7] Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я. // СКФ: ТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 12.
- [8] Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 17. С. 1.
- [9] Востриков А.А., Шишкин А.В., Федяева О.Н., Сокол М.Я. // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 11. С. 2109.
- [10] Востриков А.А., Псаров С.А. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 18. С. 54.
- [11] Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я., Федяева О.Н. // СКФ: ТП. 2008. Т. 3. № 4. С. 83-94.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦИРКОНИЯ И ВОЛЬФРАМА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ФЛЮИДОМ H_2O/CO_2

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

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия

vostrikov@itp.nsc.ru

Ранее нами исследована кинетика химической переконденсации цинка [1], алюминия [2], циркония [3] и вольфрама [4] и показано, что массивные образцы этих металлов при взаимодействии с суб- и сверхкритической водой полностью переходят в наночастицы ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2 и WO_3 с образованием H_2 . Механизм этого явления объясняется ориентацией полярных молекул H_2O кислородом к металлу в электрическом поле контактной разности электрического потенциала на границе металл / оксид металла.

В настоящей работе представлены результаты исследования синтеза органических веществ: низших углеводородов, спиртов, формальдегида и других горючих веществ при химической переконденсации Zr и W смесью H_2O/CO_2 в трубчатых реакторах проточно-периодического типа. Показано, что размеры и форма синтезируемых наночастиц оксидов металлов определяются скоростями конкурирующих процессов синтеза зародышей новой фазы и их роста. Определены кинетические закономерности и параметры, характеризующие синтез различных веществ, рассмотрены механизмы синтеза.

Практическая направленность данной работы связана, прежде всего, с использованием каталитических свойств наночастиц для конверсии низкосортных топлив с целью получения жидких продуктов. Каталитические свойства наночастиц ZrO_2 и WO_3 исследованы в [5-7], где показана их высокая каталитическая активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-08-00206) и Президиума РАН (грант 1.8).

- [1] Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // СКФ: ТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 43-59.
- [2] Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я. // СКФ: ТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 12-25.
- [3] Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 17. С. 1-8.
- [4] Востриков А.А., Шишкин А.В., Федяева О.Н., Сокол М.Я. // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 11. С. 2109-2111.
- [5] Yan B., Wu J., Cheng Xie C. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 50, Issue 2. P. 155–161.
- [6] Shibuya M., Miyauchi M. // Advan. Mater. 2009. Vol. 21. N 13. P.1373–1376.
- [7] Sadakane M., Sasaki K., Kunioku H. et al. // Chem. Commun. 2008. N 48. P. 6552–6554.

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Авраменко В.А., Добржанский В.Г.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

avramenko@ich.dvo.ru

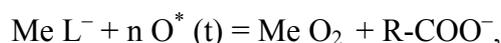
Разрушение комплексов типа Со-ЭДТА, Мп-ЭДТА, Си-ЭДТА, образующихся в различных технологических процессах с использованием комплексонов (деактивация радиационно-загрязненного оборудования (радионуклиды Со-60, Мп-54 и др.), травление электронных плат (Си), промывка технологического оборудования (Fe, Ni и др.)), необходимо для решения экологических проблем, связанных с использованием комплексонов. Одним из вариантов решения проблемы металлоорганических комплексов в экологии является окислительное разрушение таких комплексов, после чего переходные металлы можно удалить обычными методами (осаждение, сорбция). Однако хелатные комплексы переходных металлов характеризуются очень высокой устойчивостью (рК от 10^{15} до 10^{43}). Устойчивость комплексов приводит к тому, что скорость окислительной деградации таких комплексов, в отличие от самих лигандов, очень невысока. Так, например, константа скорости окисления озоном натриевой соли ЭДТА равна $3.2 \cdot 10^5 \text{ (M} \cdot \text{сек)}^{-1}$, комплекса Fe(III)-ЭДТА — $3.3 \cdot 10^2 \text{ (M} \cdot \text{сек)}^{-1}$, а комплекса Со(III)-ЭДТА — $5.4 \cdot 10^{-1} \text{ (M} \cdot \text{сек)}^{-1}$ [1]. Причина этого — образование в процессе окисления полиядерных комплексов, стабилизированных комплексонами и продуктами их разрушения. В то же время, при значительном повышении температуры процесса окисления продуктами окисления являются кристаллические оксиды переходных металлов, и в этих условиях наблюдается очень высокая скорость деструкции металлоорганических комплексов [2]. Главной причиной эффективности высокотемпературных (гидротермальных и сверхкритических) методов очистки от радионуклидов кобальта и других переходных металлов является неустойчивость органических комплексов этих металлов при высоких температурах. Повышение температуры растворов до гидротермальных и сверхкритических условий приводит к смещению химического равновесия в сторону образования оксидов переходных металлов и очень быстрому окислению и термодеструкции органических лигандов [3-5].

Протекающие реакции можно записать следующим образом.

При низкой температуре



а при высокой температуре



где Me L^- — металлоорганический комплекс радионуклида; $\text{R-O-}\{\text{Me-O-Me}\}_x\text{-OR}$ — полиядерный металлоксидный комплекс, стабилизированный окисленными формами лиганда L (R-COO^-), MeO_2 — оксид металла (радионуклида).

Другими словами, при высокотемпературном (гидротермальном и сверхкритическом) окислении комплексов переходных металлов (радионуклидов) не требуется полного разрушения лигандов, образующих комплекс, и вследствие этого процесс разрушения комплексов идет очень быстро и с образованием нерастворимых и нестабилизированных в растворе осадков. В настоящем докладе приведены экспериментальные данные по сравнению окисления ЭДТА и комплексов Со-ЭДТА озоном при различных температурах, перекисью водорода в гидротермальных условиях и водой в сверхкритических условиях. Рассмотрены возможности практического использования гидротермального и сверхкритического окисления для переработки жидких и «условно жидких» радиоактивных отходов.

- [1] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* 2003, vol. 37, p. 1443-1467.
- [2] Авраменко В.А., Войт А.В., Дмитриева Е.Э., Добржанский В.Г., Майоров В.Ю., Сергиенко В.И., Шматко С.И. Гидротермальное окисление комплексов Со-ЭДТА. Докл. Академии наук, 2008, т. 418, № 3, с. 348–351.
- [3] Авраменко В.А., Братская С.Ю., Войт А.В., Добржанский В.Г., Егорин А.М., Задорожный П.А., Майоров В.Ю., Сергиенко В.И. Применение проточного гидротермального способа для переработки концентрированных жидких радиоактивных отходов атомных станций. *Химическая технология*. 2009, № 5, с. 307-314.
- [4] Добржанский В.Г., Голуб А.В., Авраменко В.А., Майоров В.Ю., Сергиенко В.И. Гидротермальная технология переработки кубовых остатков выпарных аппаратов спецводоочистки АЭС. *Вестник ДВО РАН*, 2009, № 2, с. 3-8.
- [5] Хубецов С.Б., Свитцов А.А. Разрушение органических компонентов ЖРО методом сверхкритического водного окисления. Обращение с радиоактивными отходами. Сборник тезисов 6-й Международной научно-технической конференции, М., ВНИИАЭС, 2009, с. 22-23.

**БИОДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ
ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ
УСЛОВИЯХ. ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ**

Гумеров Ф.М.

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия

gum@kstu.ru

Сокращение запасов углеводородного топлива в мире сделало актуальным такое научно-технологическое направление, как биоэнергетика. Например, к 2020 году в США планируется довести объемы производства биодизельного топлива до 50% от общего потребления дизельного топлива, включающего и нефтяное.

Сосредоточившись лишь на проблеме получения биодизельного топлива, отметим, что неудовлетворенность традиционной технологией, связанная прежде всего с высокой себестоимостью продукта, превышающей стоимость нефтяного дизельного топлива на 15-20%, инициировала интенсивные исследования и появление ряда новых подходов к получению продукта с перспективой снижения вышеотмеченной себестоимости.

Один из новых нетрадиционных подходов заключается в осуществлении реакции трансэтерификации в сверхкритических флюидных условиях по спиртовому компоненту. В этом случае отсутствует необходимость в катализаторе, значительно сокращается время осуществляемой реакции (минуты вместо часов), отсутствует потребность в очистке продукта реакции от катализатора и продуктов омыления. В Казанском государственном технологическом университете на протяжении ряда лет проводятся исследования этого процесса. В частности, осуществлены реализации процессов на установках периодического и непрерывного (циркуляционного) типов, исследуется теплофизика термодинамических систем и тепловые эффекты реакции, изучается влияние различных факторов на величину конверсии в рамках осуществляемой реакции и др.

Однако существуют проблемы, которые необходимо решать, и они решаются. В частности, проблема перемешивания реагирующих компонентов. Речь идет о том, что при обычных условиях масло или жиры и спиртовая компонента практически не смешиваемые. Существуют разные подходы к преодолению этого препятствия,

наиболее удачным из проверенных является формирование эмульсии с предпочтительно более высокой дисперсностью (наноэмульсии).

К важным аспектам относится и проблема теплообмена в проточном реакторе (прототипе промышленной установки). В этом случае делается выбор между осевой, поверхностной и объемной схемами подвода теплоты с соответствующими техническими решениями.

В полный рост встает проблема масштабирования, к примеру, пилотной установки, созданной в рамках настоящего исследования. Она подразумевает моделирование процессов, протекающих в реакторе, а это и термодинамика околоскритического состояния, и гидродинамика, и теплообмен, усложненные химической реакцией.

Особо важная проблема заключается в источнике сырья для реакции трансэтерификации, прежде всего речь идет о масло-жировой компоненте. Существуют варианты, но мир постепенно склоняется к тому, что масло микроводорослей это случай без вариантов. Как следствие, ведется поиск водорослей с минимальным временем готовности, с наибольшей масличностью, совершенной технологией выращивания, сушки и выделения масла.

Десятилетний период исследований в направлении использования реакции трансэтерификации, осуществляемой в том числе и при атмосферном давлении, привел к выводу о том, что использование получаемых при этом эфиров жирных кислот непосредственно для заправки двигателей приводит к некоторым негативным последствиям для техники. Обосновывается необходимость в гидрировании исходного масла или эфиров жирных кислот. Существует мировой опыт осуществления и реакции гидрирования, в том числе с использованием сверхкритических флюидных условий.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Матвеева В.Г.¹, Сульман М.Г.¹, Долуда В.Ю.¹, Бронштейн Л.М.², Сульман Э.М.¹

¹*Тверской государственный технический университет, Институт нано- и биотехнологий,
г. Тверь, Россия*

²*Indiana University, Department of Chemistry, USA*

matveeva@science.tver.ru

Уникальные свойства сверхкритических жидкостей делают возможным их применение в различных областях промышленности [1-3]: нефтехимической, пищевой, парфюмерной, фармацевтической и других отраслях народного хозяйства. Сверхкритические флюидные технологии на сегодняшний день, несомненно, являются одним из перспективных направлений развития современной химической науки. Сочетая в себе свойства газа и жидкости, при высоких давлениях сверхкритические флюиды значительно интенсифицируют процессы массо- и теплопереноса, что соответственно приводит к увеличению скорости химических превращений; кроме того, проведение процессов в сверхкритических условиях позволяет изменять направление химических реакций, а также получать новые продукты [4].

Среди каталитических процессов наиболее важными в практическом и теоретическом отношении являются каталитические реакции окисления и восстановления [5]. В настоящее время с этими процессами приходится сталкиваться в производстве душистых веществ, лекарственных препаратов, витаминов, биологически активных соединений, а также процессах глубокого окисления токсичных органических соединений. Селективность и продуктивность большинства окислительных и восстановительных процессов, проводимых с использованием традиционных каталитических технологий, не всегда достаточно высоки, они ограничены термодинамическими условиями проведения реакции и структурными особенностями каталитических систем [6-7].

В работе представлены основные закономерности проведения процессов гидрирования таких соединений, как цитраль, цинамальдегид, 2-бутин-1,4-диол, изофорон, этилпируват, и окисления гидроксibenзилового спирта в сверхкритическом диоксиде углерода, а также окисления токсичных органических соединений в сверхкритической воде [6-10]. Показано, что проведение вышеуказанных

каталитических процессов в сверхкритических условиях позволяет сократить число технологических стадий, значительно увеличить скорость реакций, а также изменить их направленность в зависимости от условий проведения процесса [8-10].

- [1] Gallezot, P. and Richard, D., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1998. 40: p. 81.
- [2] Claus, P., *Top. Catal.*, 1998. 5: p. 51.
- [3] Ash, M. and I. Ash, *Specialty Chemical Source Book, first ed.*, 1997, New York: Synapse Information Resources Inc.
- [4] Coq, B. et al., *J. Mol. Catal.*, 1991. 78: p. 211.
- [5] Richard, D. et al., *Catal. Lett.*, 1989. 3: p. 53.
- [6] Kriaa, K. et al., *2-Butyne-1,4-diol hydrogenation in supercritical CO₂: Effect of hydrogen concentration*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009. 49 (227-232).
- [7] Hitzler, M.G. et al., *Org. Proc. Res. Dev.*, 1998. 2: p. 137.
- [8] Licence, P. et al., *Green Chem.*, 2003. 5: p. 99.
- [9] Sato, T. et al., *Hydrogenation of isophorone with noble metal catalysts in supercritical carbon dioxide*. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2004. 49: p. 181-185.
- [10] Sato, T. et al., *Low temperature hydrogenation of 1- and 2-phenylethanols with noble metal catalysts in supercritical carbon dioxide*. *Journal of Supercritical Fluids*, 2006. 37: p. 87-93.

РЕГЕНЕРАЦИЯ 2% Pd/TiO₂ КАТАЛИЗАТОРА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ CCl₄

Локтева Е.С.¹, Лажко А.Э.¹, Голубина Е.В.¹, Тимофеев В.В.¹, Наумкин А.В.²,
Ягодковская Т.В.¹, Гайдамака С.Н.³, Лунин В.В.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
г. Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
les@kge.msu.ru

Разработка новых методов регенерации катализаторов имеет важное промышленное значение. Наряду с агрегацией и окислением частиц активного компонента, часто причиной дезактивации катализаторов является образование углеродистых отложений на их поверхности. В частности, при проведении парофазного гидродехлорирования CCl₄ при 150°C в присутствии 2%Pd/TiO₂ отмечено образование углеводородов C₂₊, а также постепенное снижение активности катализатора со временем. В работе [1] отмечалось, что существенной причиной дезактивации катализатора 2%Pd/TiO₂ в этих условиях является образование на поверхности катализатора продуктов уплотнения, блокирующих активные центры катализатора. Нагревание катализатора в токе Ar или H₂ при повышенной температуре (~500°C) приводит к частичному восстановлению активности и может способствовать агломерации частиц металла.

В данной работе исследовали кинетику дезактивации исходного и регенерированного 2%Pd/TiO₂ катализатора в реакции ГДХ CCl₄. Методами ДСК-ТГ, ГХ-МС, экстракции органическими растворителями, РФЭС и ПЭМ изучали причины дезактивации катализатора, а также возможности различных способов низкотемпературной (50-150)°C регенерации и их влияние на физико-химические и каталитические свойства 2%Pd/TiO₂. Проведённые исследования подтвердили, что основной причиной дезактивации является образование на поверхности катализатора олигомерной углеводородной пленки, включающей углеводороды с длинной цепью. Регенерацию дезактивированных образцов катализатора проводили следующими методами: (1) экстракция сверхкритическим диоксидом углерода (СК-CO₂) при 50°C [2],

(2) обработка озоном в СК-СО₂ при 50°C [3] и (3) обработка плазмой кислорода в тлеющем разряде при 150°C [4]. Эти способы должны быть эффективными для удаления олигомерных продуктов реакции с поверхности отработанных катализаторов. Методом РФЭС обнаружено, что Pd в исходном и отработанном катализаторе присутствует в окисленных формах (PdO, PdO₂), а на поверхности катализатора в процессе реакции при взаимодействии одного из продуктов ГДХ, HCl, с PdO образуется PdCl₂, что является дополнительной причиной дезактивации.

Образцы дезактивированных катализаторов после проведения регенерации различными способами исследовали методом РФЭС. В образце, регенерированном в СК-СО₂, наблюдается снижение содержания PdO₂ и увеличение PdO при сохранении содержания PdCl₂. После обработки озоном в СК-СО₂ наблюдается значительное снижение содержания PdO и увеличение содержания PdO₂ по сравнению с исходным катализатором и образцом, обработанным в СК-СО₂. Аналогичный результат наблюдается для образца, регенерированного обработкой низкотемпературной плазмой кислорода.

Исследование каталитических свойств регенерированных катализаторов в ГДХ CCl₄ показало, что эффективная регенерация протекает как в результате обработки озоном в СК-СО₂, так и в кислородной плазме тлеющего разряда. Регенерация экстракцией в СК-СО₂, проведенная в статическом режиме, оказалась малоэффективной. На основании данных РФЭС установлено, что оба окислительных метода регенерации приводят к существенному окислению палладия в катализаторах, поэтому необходимой второй стадией регенерации является восстановительная обработка, позволяющая полностью восстановить исходные каталитические свойства 2% Pd/TiO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госконтракт 02.740.11.0026 от 15 июня 2009 г.) и РФФИ (грант 10-03-00372).

- [1] Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V., Turakulova A.O., Simagina V.I., Stoyanova I.V. Appl. Catal. A General. 2003. V. 241 (1-2). P. 123.
- [2] Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 2. С. 5.
- [3] Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Гурьев Ю.В., Леменовский Д.А., Брусова Г.П., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Лунин В.В. Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5. № 3. С. 76.
- [4] Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В., Лунин В.В., Плахотник В.А. Журнал Физической химии. 1991. Т. 71. № 5. С. 775.

**МЕХАНИЗМЫ УЧАСТИЯ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ В
ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
УГЛЕЙ**

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

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия

fedyaeva@itp.nsc.ru

В докладе представлены результаты исследования конверсии органического вещества (ОВ) бурого и активированного углей в суб- и сверхкритической воде (СКВ) при $T = 300-500^{\circ}\text{C}$, $P \leq 30$ МПа. Эксперименты проведены в режимах периодического напуска-сброса давления и при непрерывной прокачке воды через слой частиц угля. Экспериментальный стенд, использованный в данной работе, описан в [1].

Показано, что в режиме напуска-сброса воды уже при $T = 300^{\circ}\text{C}$ происходит гидрогазодинамическая эжекция (ГГДЭ) высокомолекулярных ОВ и газов, что предотвращает агломерацию частиц угля при дальнейшем повышении температуры конверсии. Эффекты растворения и транспортировки ОВ водой дополняются участием молекул воды в химических реакциях, в частности, в реакциях гидролиза, водяного газа и тушения радикальных фрагментов, образующихся при термоллизе макромолекулярной матрицы ОВ углей. Получены температурные зависимости выхода продуктов конверсии и описаны механизмы участия воды в термохимических превращениях ОВ. Выявлена сильная зависимость состава продуктов конверсии ОВ углей от способа реализации процесса. Установлено, что в отличие от бурого угля реакции углерода активированного угля с водой, приводящие к образованию H_2 , протекают уже при $T \approx 400^{\circ}\text{C}$.

Проведено сравнение особенностей конверсии бурого угля в режиме ГГДЭ и при непрерывной подаче водоугольной суспензии (ВУС) в реактор с СКВ (динамическая конверсия – ДК) [2]. С точки зрения практического приложения показано, что режимы ГГДЭ и ДК позволяют эффективно использовать бурый уголь для получения жидких продуктов и облагороженного твердого топлива. Однако, в отличие от ДК, при ГГДЭ исчезает необходимость приготовления ВУС. Дожигание остатка конверсии в обоих режимах можно реализовать непосредственно в воде, чему способствует сохранение пористости частиц угля. Важно, что теплоотвод при таком сжигании происходит

непосредственно в теплоноситель (без промежуточных стенок), что повышает экономическую эффективность и экологическую безопасность процесса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-08-00206) и Интеграционного проекта СО РАН № 106.

- [1] Vostrikov A.A., Psarov S.A., Dubov D.Yu. et al. Energy & Fuels. 21 (2007) 2840.
- [2] Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Dubov D.Y. et al. Energy. doi:10.1016/j.energy.2010.05.004.

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНО- И
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ФЛЮИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И
МЕТАЛЛОПАРОВОГО СИНТЕЗА**

Саид-Галиев Э.Е.¹, Николаев А.Ю.¹, Абрамчук С.С.¹, Хохлов А.Р.¹, Васильков А.Ю.¹,
Подшибихин В.Л.¹, Наумкин А.В.¹, Волков И.О.¹, Штыкова Э.В.², Erkey С.³

¹*Государственное Учреждение Российской академии наук*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

²*Государственное Учреждение Российской академии наук*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва, Россия

³*Department of Chemical and Biological Engineering, Koc University, Istanbul, Turkey*

ernest@ineos.ac.ru

Методами флюидной СК CO₂ технологии и металлопарового синтеза (МПС) получены моно- и биметаллические катализаторы Pt/γ-Al₂O₃, Au/γ-Al₂O₃, Pt/SiO₂, Au/SiO₂, Au-Pt/γ-Al₂O₃, Pt-Au/γ-Al₂O₃. Флюидная технология включает три стадии: растворение прекурсора – металлоорганического комплекса COD Pt(CH₃)₂ в СК CO₂, импрегнация носителя γ-Al₂O₃ прекурсором и восстановление металла на носителе при температуре 180-200°C в атмосфере аргона в течение нескольких часов.

В МПС пары металла и органического основания осаждаются на охлаждаемую жидким азотом поверхность и при размораживании образуют органический комплекс металла в виде золя. Далее носитель пропитывают этим золем, органическую часть разлагают и удаляют при нагреве в глубоком вакууме. Указанные методы удачно дополняют друг друга, ибо первый позволяет, вследствие эффективных транспортных свойств флюида СК CO₂, иммобилизовывать металлические наночастицы малых размеров в самых узких порах носителя и создавать значительные концентрации металлов, а второй метод дает адсорбцию частиц на поверхности носителя. В первом методе при восстановлении металла размер наночастицы жестко диктуется размером поры неорганического носителя, а в МПС он определяется, главным образом, температурой ассоциации частиц в кластеры, эффективность которой возрастает при нагреве. Достоинство первого метода — малый размер частиц и сравнительно узкое

распределение по размеру, второй метод обладает технологическими преимуществами. Структура катализаторов, концентрация и химическое состояние металла были исследованы методами МУРР, РФА и РФЭС. Содержание Pt по данным РФА составило 0,2 – 4.3%, Au ~ 0,1 – 0,2%. Преимущественный размер частиц металлов по данным МУРР лежит в пределах 1 – 10 нм с максимумами распределения по размерам, отвечающими единицам нанометров. Метод РФЭС подтверждает металлическое состояния частиц и не подтверждает образование поверхностного сплава. Однако спектр Au 4f может быть представлен в виде суммы двух состояний, одно из которых отвечает взаимодействию Au-Pt, а другое взаимодействию Au-O-Al. Доля первого состояния составляет 26%. Испытание катализаторов в реакции глубокого окисления СО в СО₂ показало их высокую эффективность. Так, Pt/γ-Al₂O₃ активируется при 200°C. Введение Au приводит к снижению порога активации до 150°C, а в цикле охлаждения при этой температуре конверсия составляет 18%. Проведенные исследования показали хорошие характеристики полученных обоими методами монометаллических катализаторов и синергизм каталитического действия биметаллических катализаторов в реакции глубокого окисления СО в СО₂.

Авторы благодарят Российскую Академию наук (программы Президиума: П-21 и инновационный проект, программы ОХНМ: № 2, 6, 7), РФФИ (гранты 09-03-91227-СТ_а, 08-03-00-389 и 09-03-12144) и Госконтракт ФАО П-924 за финансовую поддержку.

**СВЕРХГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ ТКАНЕЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ФТОРПОЛИМЕРА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Пророкова Н.П.¹, Кумеева Т.Ю.¹, Никитин Л.Н.², Бузник В.М.³

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, г. Иваново, Россия*

²*Институт элементоорганических соединений Российской академии наук
им. А.Н. Несмеянова, г. Москва, Россия*

³*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, г. Москва, Россия*

npp@isc-ras.ru

Гидрофобная отделка предусматривает придание текстильным материалам способности не смачиваться водой, сохраняя при этом воздухо- (паро-) проницаемость. Основным показателем гидрофобности материала является краевой угол смачивания (θ), который должен превышать 90° . В настоящее время предметом внимания исследователей являются сверхгидрофобные — ультра- ($\theta > 120^\circ$) и супергидрофобные ($\theta > 150^\circ$) материалы. Для придания текстильным материалам устойчивой несмачиваемости необходимо создать на внешней поверхности образующих материал нитей новую поверхность с существенно более низкой поверхностной энергией. На практике снижение поверхностной энергии текстильного материала осуществляют за счет нанесения на него из эмульсий или дисперсий специальных препаратов — гидрофобизаторов, наиболее эффективными из которых являются композиции на основе фторсодержащих углеводородов. Однако такой способ придания тканям водоотталкивающих свойств обладает недостатками: покрытие характеризуется малой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям и повышенной способностью к сухому загрязнению. Как альтернатива использованию эмульсий или дисперсий фторированных углеводородов в настоящей работе предлагается нанесение на волокнистые материалы фторсодержащего материала из раствора низкомолекулярной фракции ультрадисперсного политетрафторэтилена (ПТФЭ) в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂).

Ранее нами было показано, что при обработке полиэфирной ткани раствором ультрадисперсного ПТФЭ торговой марки «Форум» [1] в СК-СО₂ на поверхности

волокон формируется фторполимерная пленка [2, 3], представляющая собой низкоэнергетическую поверхность, придающую текстильному материалу повышенную гидрофобность при сохранении высокого уровня воздухо- и паропроницаемости. Целью настоящего этапа работы являлся поиск путей дополнительного повышения степени гидрофобности полиэфирной ткани, подвергнутой обработке раствором препарата «Форум» в СК-СО₂.

Известно, что на уровень гидрофобности существенно влияет шероховатость смачиваемой поверхности [4]. Сформированная на волокнах в результате обработки полиэфирной ткани раствором препарата «Форум» в СК-СО₂ пленка ПТФЭ обладает гладкой поверхностью, однако её средняя толщина составляет лишь ~ 20 нм. Благодаря наноразмерности покрытие повторяет микрорельеф волокон, образующих ткань. Это способствует обеспечению ультрагидрофобности текстильного материала и чрезвычайно низкого водопоглощения, которое недостижимо при использовании промышленных препаратов и существующих методов их нанесения. Установлено, что дальнейшее повышение гидрофобности ткани можно обеспечить за счет предварительной химической модификации ткани, в результате которой поверхность волокон приобретает дополнительную нанощероховатость [5].

Установлено, что на структуру покрытия, формируемого из раствора ПТФЭ в СК-СО₂, оказывает влияние введение в СК-СО₂ соразтворителей — их наличие позволяет регулировать степень микрошероховатости образующейся пленки. Показано, что подбор растворителя может способствовать повышению краевого угла смачивания и снижению водопоглощения гидрофобизируемой ткани.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-03-12152-офи, программы ОХНМ РАН №7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов».

- [1] Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника. Томск: Изд-во НТЛ, 2009. 192 с.
- [2] Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, А.Е. Завадский, Л.Н. Никитин. *Химические волокна*, 2009, № 1, 26-30.
- [3] Н.П. Пророкова, В.М. Бузник, Д.П. Кирюхин, Л.Н. Никитин. *Химическая технология*, 2010, т. 11, № 4, 213 – 224.
- [4] Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. *Успехи химии*, 2008, № 77 (7), с. 619 – 638.
- [5] Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, А.В. Хорев, В.М. Бузник, Л.Н. Никитин. *Химические волокна*, 2010, № 2, 31-35.

ОСОБЕННОСТИ КОНВЕРСИИ БИТУМОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ БЕЗ И С ДОБАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Федяева О.Н.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия

molebin@itp.nsc.ru

Природные и синтетические (остатки вакуумной дистилляции нефти при $T \approx 600^\circ\text{C}$) битумы могут стать важным источником углеводородов. Их вовлечение в энергетику и нефтехимический синтез является актуальной задачей, которая, по-видимому, может быть решена с использованием сверхкритической воды (СКВ) в качестве активной среды в процессах частичного и полного окисления [1-3].

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований СКВ-конверсии битумов природного и синтетического происхождения при различных схемах реализации процесса: в реакторе периодического действия, в реакторах полупериодического действия (прокачка СКВ- и СКВ/ O_2 -флюида через слой битума, впрыск битума в СКВ [4]) и в проточной схеме — при встречной непрерывной подаче битума и СКВ/ O_2 в реактор. Проводилось комплексное исследование состава продуктов конверсии с использованием масс-спектрометрического, хромато-масс-спектрометрического, термогравиметрического, рентгеноструктурного, элементного и других методов анализа.

Эксперименты показали, что лимитирующей стадией конверсии является растворение битумов в СКВ, которое имеет насыщение при массовом отношении $\text{H}_2\text{O} : \text{битум}$ около 1 : 0.4. Растворение сопровождается пиролизом битума, а с повышением температуры — спеканием нерастворившейся части битума, поэтому предпочтительными являются неизотермические схемы конверсии: растворение битума при 450°C с последующим нагревом реактантов до более высокой температуры.

По остатку вещества, негазифицировавшегося при температуре реакции T , определена скорость пиролиза битумов в СКВ. Так, например, для синтетических битумов получено $k(T)$, $[\text{с}^{-1}] = 10^{0.54 \pm 0.03} \cdot \exp(- (50 \pm 3) [\text{кДж/моль}]/RT)$. Низкие значения энергии активации и частотного фактора в сравнении с СКВ-конверсией модельных веществ (эйкозана, нафталина, тиофена) [5, 6] объясняются сложным групповым составом битума. Установлено, что при температуре $600 < T, ^\circ\text{C} < 700$ за время $t < 150$ с до 45% массы исходных битумов может быть конвертировано в ценные ароматические

соединения: БТК-фракцию (бензол, толуол, ксилолы), нафталин и его гомологи. При $T > 700^{\circ}\text{C}$ вода химически участвует в конверсии углеводородных соединений, при этом резко увеличивается выход CO_2 , CO и особенно H_2 .

По составу продуктов были рассчитаны тепловые эффекты конверсии. Показано, что в суммарный тепловой эффект вносят вклад несколько разнонаправленных факторов: при $T < 550^{\circ}\text{C}$ происходит интенсивное эндотермическое разложение парафиновых фракций битумов, при повышении температуры начинается экзотермический синтез ароматических углеводородов, при $T \approx 700^{\circ}\text{C}$ протекает пиролиз ароматических продуктов и экзотермическое окисление CO водой.

Для обеспечения автотермичности процесса выполнены эксперименты по конверсии битумов в СКВ/ O_2 флюиде. Установлено, что окисление углеводородной фракции битума кислородом в СКВ уже при 450°C происходит за время меньше 90 с. При этом часть битума полностью окисляется до CO_2 и H_2O , оставшаяся часть участвует в последующей СКВ-конверсии. Добавление кислорода в СКВ на стадии высокотемпературной конверсии приводит к кратковременному увеличению температуры смеси и, как следствие, ускорению конверсии и незначительному повышению выхода продуктов при малых временах процесса. Качественно состав продуктов не изменяется.

- [1] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Газификация тяжелых нефтяных остатков в сверхкритической воде // В кн.: Химия Нефти и Газа (материалы IV Междунар. конф.). – Томск: “STT”, 2000. – Т. 2. – С. 511-515.
- [2] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. Газификация и взрывное окисление тяжелых нефтяных остатков, растворенных в сверхкритической воде // Труды школы-семинара "Физика нефтяного пласта". – Новосибирск, 2002. – С. 31-39.
- [3] Востриков А.А., Федяева О.Н., Псаров С.А., Дубов Д.Ю. Сверхкритические флюиды в переработке низкосортных топлив // Горение твердого топлива: Сб. докладов VI Всерос. конф., Новосибирск, 8-10 ноября 2006 г. – Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2006. Часть 3. С. 19-28.
- [4] Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я., Федяева О.Н. Особенности взрывного окисления углеводородов в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ при сверхкритических условиях // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3. № 4. С. 83-95.
- [5] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Пиролиз эйкозана в сверхкритической воде, Известия АН (Сер. хим.), № 8, 2001, с. 1406-1408.
- [6] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Окисление нафталина в сверхкритической воде, Известия АН (Сер. хим.), № 8, 2001, с. 1409-1412.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ИЗОПРЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂

Глебов Е.М.¹, Криштопа Л.Г.², Красноперов Л.Н.²

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Технологический университет Нью-Джерси, г. Ньюарк, Нью-Джерси, США

glebov@kinetics.nsc.ru

Сверхкритический CO₂, имеющий низкую критическую температуру (T_c = 304.2 К) и среднее критическое давление (P_c = 73.8 атм), является одним из наиболее исследуемых сверхкритических флюидов. Он рассматривается в качестве заменителя органических растворителей для реакций неполярных или слабополярных соединений.

Основной особенностью химической кинетики в сверхкритических флюидах (СКФ) является то, что наряду с температурой эффективным параметром контроля скорости реакции является давление. Характеристикой, отвечающей за зависимость константы скорости от давления, является объем активации

$$\Delta V^\ddagger = -RT(\partial(\ln k_x)/\partial P)_T \quad (1)$$

где k_x представляет собой константу скорости, измеренную в единицах мольных долей. Для реакций в жидкой фазе типичные значения объемов активации лежат в пределах $\pm (0 - 50)$ см³/моль. Для реакций в СКФ объем активации вблизи критической точки вследствие высокой изотермической сжимаемости может достигать нескольких литров на моль и быть как положительным, так и отрицательным [1].

Реакция циклоприсоединения (Дильса-Альдера) является одной из наиболее исследуемых в сверхкритическом CO₂ [2, 3]. В данной работе изучена кинетика реакции изопрена с малеиновым ангидридом (Схема 1). Реакция проводилась в реакторе высокого давления (Autoclave Engineering), концентрации обоих реагентов измерялись хромато-масс-спектрометрически. Наряду со скоростью реакции измерялась растворимость реагентов в сверхкритическом CO₂; кинетические эксперименты проводились в области существования одной сверхкритической фазы.

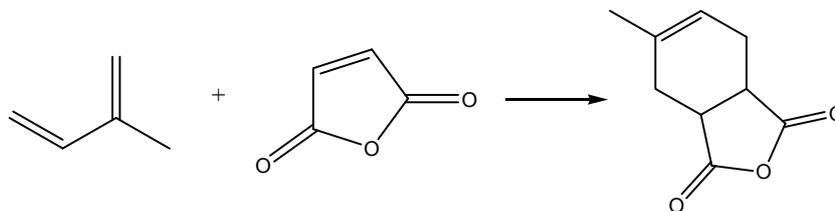


Схема 1. Реакция изопрена с малеиновым ангидридом.

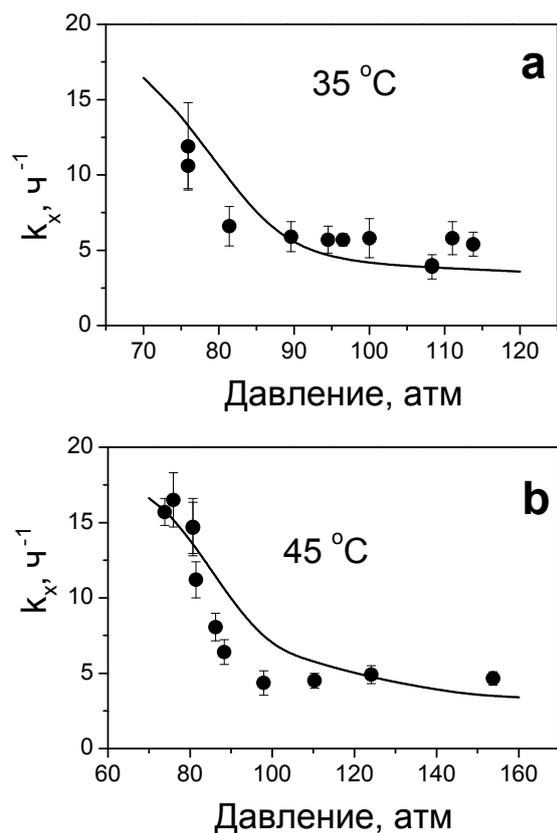


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции изопрена с малеиновым ангидридом в сверхкритическом CO_2 от давления. Экспериментальные данные (точки) и расчет с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона [4] (сплошные линии).

Полученные зависимости константы скорости k_x от давления для температур 35 и 45 °C приведены на Рис. 1. Объем активации ΔV^\ddagger , определенный в области быстрого спада, составил (2650 ± 150) $\text{см}^3/\text{моль}$ при 35 °C и (1730 ± 350) $\text{см}^3/\text{моль}$ при 45 °C. Экспериментальные данные вполне удовлетворительно согласуются с расчетами объемов активации по уравнению Пенга-Робинсона [4]. С использованием вычисленных объемов активации были рассчитаны зависимости константы скорости от давления (сплошные линии на Рис. 1).

Результаты демонстрируют возможность эффективного контроля над скоростью реакции в сверхкритическом флюиде за счет небольших изменений давления.

- [1] P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, E.E. Brock, *AIChE Journal* **1995**, *41*, 1723.
- [2] M.E. Paulaitis, G.C. Alexander, *Pure & Appl. Chem.* **1987**, *59*, 61.
- [3] E.M. Glebov, L.G. Krishtopa, V. Stepanov, L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 9427.
- [4] D.-Yu. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem., Fundam.* **1976**, *15*, 59.

**ПОВЕДЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ФЛЮИДОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И
ДАВЛЕНИЯХ**

Пентелей С.В.¹, Балицкий В.С.², Новикова М.А.², Бондаренко Г.В.², Балицкая Л.В.²,
Бубликова Т.М.²

¹*Университет Нанси, Нанси, Франция,*

²*Институт экспериментальной минералогии РАН,*

г. Черноголовка, Московская обл., Россия

balvlad@iem.ac.ru

Экспериментально изучены поведение и фазовые состояния водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах (T) и давлениях (P). Исследовались флюиды, захваченные в виде включений в кристаллах синтетического кварца, выращенных одновременно с осуществлением взаимодействия гидротермальных растворов с нефтью и ее основными фракциями — бензином, керосином, дизельным топливом и газойлем. Опыты проводились в автоклавах объемом от 30 до 280 мл, изготовленных из жаропрочной стали и Cr-Ni сплава. Исходные водно-углеводородные смеси готовились на основе чистой воды и растворов хлорида, бикарбоната и карбоната натрия различных концентраций. Доля нефти и ее фракций в смесях изменялась от 0,01 до 50 об. %. Опыты проводились в условиях прямого температурного градиента. T на верхнем и нижнем торцах автоклавов составляла (через черточку) 260/300, 330/350, 350/380, 380/400, 420/450 и 490/500°C, а давления, соответственно, примерно – 30, 50, 70, 90, 100 и 150 МПа. Поведение и фазовые состояния флюидов во включениях изучались in-situ с использованием специального термоизмерительного комплекса. Флюидные фазы характеризовались локальными ИК-спектрами (минимальная апертура 5 мкм), а также данными газовой и жидкостной хроматографии. Наблюдения in-situ документировались в видео фильмах.

В результате было выращено более 100 кристаллов кварца с водно-углеводородными включениями с разнообразным соотношением фаз: $L1 > L2 \geq G$, $L2 \geq L1 \geq G$, $L1 \gg G \gg L2 \gg SB$, $L2 \geq L1 > G \gg SB$, $G \gg L1 > L2 \gg SB$, $L2 > L1 \geq G > SB > L3$, $L1 \geq G >$, $> L2 > L3 > L4 > SB$, $L2 \gg G \gg L1$, где $L1$ – водный раствор, G – газ (в основном метан, пары воды и жидких углеводородов), $L2$, $L3$ и $L4$ – жидкие углеводороды, SB – твердые битумы. Многообразие фаз и их соотношений обусловлено гомо- и гетерогенным состоянием маточных флюидов, неравномерным захватом различных фаз из гетерогенных флюидов и необратимым изменением состава флюидов под воздействием высоких T и P . Особое влияние на фазовый состав флюидов оказывает крекинг нефти и ее

фракций. Он начинает проявляться при T 260-300°C, достигая максимума в интервале 350-450°C. При этом во флюиде увеличивается доля легких, ненасыщенных, циклических и ароматических углеводородов, появляются метан и твердые битумы.

Во флюидных включениях в кварце, выращенном при относительно невысоких T (260/300°C) и P (~30 МПа), твердые битумы обнаруживаются крайне редко. Соотношение фаз в них изменяется от $L1 > L2 \geq G$ до $L2 \geq L1 \geq G$. В докритической области такие флюиды в зависимости от плотности водного раствора находятся либо в трехфазном ($L1 + L2 + G$) состоянии, либо двухфазном жидком ($L1 + L2$) или газожидком ($G + L2$) состояниях. В интервале T 260-400°C и P 10-90 МПа, соответственно, растворимость нефти (а точнее, ее легких и средних фракций) во флюидах увеличивается от сотых долей до 8-10 об. %. При $T > 400^\circ\text{C}$ и $P > 90$ МПа включения теряли герметичность вследствие декрепитации и становились непригодными для исследований. Водно-углеводородные включения в кристаллах кварца, выращенных при более высоких T и P , претерпевают изменения от многофазных гетерогенных до однофазных гомогенных. В случае $L1 \gg G \gg L2 > SB$ жидкие углеводороды полностью растворяются при T 250-300°C ($P \sim 30$ МПа) с образованием двухфазного флюида. То же наблюдается в случае $L1 \geq G > L2 > L3 > L4 > SB$, но исчезновению жидких углеводородов здесь предшествует последовательное растворение фаз $L3$ и $L4$ в основной фазе $L2$ при T 84 и 145°C, соответственно. Дальнейшее повышение T приводит к уменьшению объема газовой фазы, и далее к полному ее исчезновению при 370-380°C с образованием гомогенного сверхкритического флюида. Доля растворенных жидких углеводородов в таком флюиде, обогащенном легкими углеводородами за счет крекинга нефти, достигает 20-25 об. %. В случае $G \gg L1 > L2 > SB$ жидкие углеводороды растворяются в газовой фазе при T 335°C. Флюид становится двухфазным с существенно преобладающей долей газа. При T 390-400°C водная фаза исчезает полностью с переходом флюида в гомогенное газовое (сверхкритическое) состояние. В случае $L2 > L1 \approx G \gg L3 > SB$ вначале при T 230-280°C в фазе $L2$ растворяются газ и фаза $L3$. Флюид переходит в двухфазное жидкое состояние. При дальнейшем повышении T наблюдается постепенное растворение водной фазы в жидких углеводородах с возникновением при 350-360°C гомогенного существенно углеводородного флюида.

В целом, результаты экспериментальных исследований показывают, что наблюдаемое многообразие фазовых состояний водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких T и P определяется соотношением во флюидах водного раствора, жидких и газообразных углеводородов. Растворимость нефти во флюидах вблизи критических параметров составляет 8-10 об. %, а продуктов ее крекинга, образованных при T 420-450°C и P 100-150 МПа — 20-25 об. %.

Работа поддержана РФФИ (грант № 09-05-0774).

НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМФИФИЛОВ

Миргород Ю.А., Хотынюк С.С.

Юго-Западный государственный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

sergeifmf@mail.ru

Амфифилы широко применяются в быту и технике. Свойства их растворов оптимальны после процесса мицеллообразования. В соответствии с гипотезой [1] сферические мицеллы амфифилов формирует фазовый переход жидкость – жидкость в ансамбле малых систем воды (LL-переход). Заметное образование мицелл начинается в средней части LL-перехода или критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Малой системой считают особым образом организованные 2D или 3D наноструктуры воды, окружающие углеводородные радикалы амфифилов. Размер малой системы воды и амфифила определяется количеством метиленовых групп n в молекуле амфифила.

Теория гипотезы базируется на термодинамике малых систем и переходе между двумя состояниями [2]. Она предсказывает плавность перехода в зависимости от концентрации (x) амфифила, флуктуации и двойственность экстенсивных термодинамических параметров, что подтверждается экспериментом [1]. В данной работе представлены экспериментальные доказательства механизма, посредством которого система покидает нестабильные состояния и эволюционирует к самоорганизованным надмолекулярным структурам.

LL-переход начинается на бинодали или истинной растворимости амфифила. На бинодали химпотенциалы малых систем воды и малых систем амфифила, состоящего из нескольких n , равны. Здесь же на изотерме поверхностного натяжения $\sigma(x)$ свежих растворов додецилсульфата натрия (ДДС) можно обнаружить поверхностную механическую неустойчивость $(\partial\sigma/\partial x)_{T,P} > 0$.

Кроме того, для N-цетилпиридиний хлорида после бинодали до спинодали при изменении изотермической сжимаемости (β_T) наблюдается $(\partial\beta_T/\partial x)_{T,P} > 0$, т. е. с увеличением внутреннего давления раствор не сжимается, а расширяется. Следовательно, в системе проявляется объемная механическая неустойчивость.

На ККМ достигается минимум коэффициента взаимной диффузии D . Так, для ДДС D уменьшается с $8 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, а затем увеличивается до $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ при 0.2 mol/l . Кроме того, D можно оценить по уравнению

$$D = k_B T B \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x} \right), \quad (1)$$

где B — коэффициент подвижности амфифила (всегда положителен). Выражение в скобках уравнения (1) решает, является коэффициент диффузии положительным, отрицательным или равным нулю. Расчет по экспериментальным данным γ ДДС при ККМ для отношения в скобках дает значение $(-0,93)$. С учетом погрешности эксперимента оно означает, что D очень близок к нулю, то есть ККМ принадлежит спинодали. Поскольку образуются мицеллы, т.е. происходит микрофазовое разделение и наблюдается $(\partial D / \partial x) > 0$, то можно предполагать проявление термодинамической неустойчивости.

Появление самоорганизованных структур амфифилов в воде при LL-переходе увеличивает локальную плотность воды. Эластичность «пленки» малой системы воды сохраняется только в зоне LL-перехода. В конце LL-перехода, когда начинается образование эллиптических или цилиндрических мицелл, «пленка» разрывается, а ее эластичность исчезает. Для подтверждения гипотезы сравним объемы сферических и цилиндрических мицелл ДДС с теоретическими величинами кластеров, полученных в работе [3]. Объем сферической мицеллы $0,45 \text{ nm}^3$, а цилиндрической $1,1 \text{ nm}^3$. Примем, что этот объем имеет сферическую форму. Определим радиус $r = 0,6 \text{ nm}$ кластера ДДС. Величина находится в переходной области функции $\Delta G / 4\pi r^2(r)$ [3], между ее скейлинговым и асимптотическим поведением, что подтверждает гипотезу.

Идентификация бинодали и спинодали в зависимости от n позволила нам построить фазовую диаграмму в виде функции $\lg x(n)$ при 25°C . Оказалось, что у гептилсульфата натрия с $n = 7$ бинодаль и спинодаль совпадают. Это означает, что амфифилы и углеводороды [1] с таким собственным объемом при данной температуре создают в микрообъемах раствора критические условия.

[1] Миргород Ю.А. ПЖТФ. 2010. Т. 36. № 19. С. 37.

[2] Hill D.G. Thermodynamics of small system. N-Y-A: Benjamin. 1963. V. 1. 210 P.

[3] Chandler D. Nature. 2005. V. 437. P. 640.

ИОННО-ЖИДКОСТНЫЕ СОСТАВЫ В КАЧЕСТВЕ СОРАСТВОРИТЕЛЯ СК-CO₂

Самедова Ф.И., Ибрагимова М.Д., Рашидова С.Ю., Мамедов Р.Б.

Институт нефтехимических процессов им. Академика Ю.Г. Мамедалиева

Национальной академии наук Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

azmea_nkpi@box.az; minaver-ibrahimova@rambler.ru

Известно, что при сверхкритической экстракции основной проблемой является выбор растворителя, от которого зависит эффективность процесса [1-4].

В последнее время для повышения эффективности процесса сверхкритической экстракции нефтей и нефтяных фракций с использованием СК-CO₂ применяют сорастворители, которые повышают растворимость углеводородных компонентов сырья в СК-CO₂. В качестве сорастворителя обычно используют различные органические соединения.

Настоящий доклад посвящен применению в качестве сорастворителя ионно-жидкостного состава при сверхкритической экстракции тяжелого нефтяного остатка с целью его деасфальтизации, деметаллизации. В качестве ионно-жидкостного состава использовано экологически безопасное комплексное соединение муравьиной кислоты с морфолином — морфолинформиат, синтезированный при молярном соотношении компонентов.

Проведенным циклом исследований показано, что применение указанного ионно-жидкостного состава способствует улучшению растворяющей способности СК CO₂ компонентов нефтей и нефтяных остатков.

- [1] Пат. № i20050089. Азербайджан. оп. Б.И. 2005, № 3. Ф.И. Самедова, С.Ю. Рашидова, В.М. Алиева.
- [2] Пат. № a20090100. Азербайджан. оп. Б.И. 2010. № 1. Ф.И. Самедова, Ф.Т. Рустамов, А.М. Касумова и др.
- [3] Ф.И. Самедова, А.М. Касумова, С.Ю. Рашидова, В.М. Алиева. Новый способ выделения асфальтенов из нефти и ее тяжелых остатков // Журнал «Нефтехимия». 2007. № 6. с. 432-434.
- [4] Ф.И. Самедова, С.Ю. Рашидова, А.М. Касумова, Н.А. Кулиев. Очистка нефтей и их тяжелых остатков от асфальтенов и металлов сверхкритической экстракцией с использованием диоксида углерода // Журнал «Сверхкритические флюиды: Теория и Практика». Том 3. № 2. 2008. с. 52-57.

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ КОМПОНЕТАМИ РАЗНОЙ ЛЕТУЧЕСТИ

Валяшко В.М.

Учреждение Российской академии наук

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, Россия

valyashko@igic.ras.ru

В однокомпонентных системах существует единственная критическая точка $\gamma = \text{ж}$ при температурах, выше которых никакие изменения давления не могут привести к гетерогенизации гомогенного сверхкритического (СК) флюида, хотя при увеличении плотности его газоподобные свойства непрерывно и постепенно сменяются жидкоподобными. В отличие от других инвариантных точек, возникновение которых связано с появлением новой фазы наряду с существовавшими ранее, инвариантные критические явления возникают в результате того, что свойства сосуществующих фаз становятся идентичными и граница раздела фаз исчезает.

В бинарных системах, кроме критических явлений $\gamma = \text{ж}$, возможно возникновение критических явлений между несмешивающимися жидкостями ($\text{ж}_1 = \text{ж}_2$). Существование критических явлений $\gamma_1 = \gamma_2$, введенное в литературу в работах Кричевского, относится к области сверхкритических равновесий, где строгое определение газовых и жидких фаз отсутствует, поэтому эти равновесия могут быть в равной степени названы $\text{ж}_1 = \text{ж}_2$.

В бинарных системах инвариантными критическими равновесиями являются критические явления, происходящие в присутствии не критических фаз ($\gamma = \text{ж} - \text{тв}$, $\gamma = \text{ж}_1 - \text{ж}_2$, $\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \gamma$, $\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}$). К особым критическим точкам двойных систем относятся критические точки при экстремальных температурах (двойная гомогенная критическая точка при $T\text{-min}$, где критическое равновесие $\gamma = \text{ж}$ сменяется $\text{ж}_1 = \text{ж}_2$ или $\gamma_1 = \gamma_2$ (по терминологии Кричевского)) и давлениях.

В тройных системах разнообразие инвариантных критических равновесий существенно увеличивается:

1) за счет появления трикритической точки, где одновременно исчезают две границы раздела фаз (например, $\gamma = \text{ж}_1 = \text{ж}_2$),

УД-18

2) из-за большего числа некритических фаз, сосуществующих с обычными критическими явлениями (например, $\Gamma = \text{ж} - \text{тв}_1 - \text{тв}_2$, $\Gamma = \text{ж}_1 - \text{ж}_2 - \text{тв}$, $\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \Gamma - \text{тв}$, $\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}_1 - \text{тв}_2$),

3) в связи с существованием двойных конечных критических точек, которые возникают при совпадении параметров одноименных моновариантных критических равновесий (исходящих из разных инвариантных критических точек) при экстремальных p - T - x параметрах (например, $\Gamma = \text{ж} - \text{тв}$ при $x = \text{max}$, $\Gamma = \text{ж}_1 - \text{ж}_2$ при min или max p или T , $\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \Gamma$ при min или max p , T или x , $\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}$ при $x = \text{max}$).

Примеры критических явлений в бинарных и тройных системах будут представлены.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00239 и гранта Президиума РАН № 7П2.

**ASSESSMENT OF THE POTENTIAL MODELS OF ACETONE/CO₂
AND ETHANOL/CO₂ MIXTURES BY COMPUTER SIMULATION
AND THERMODYNAMIC INTEGRATION**

Idrissi A.¹, Vyalov I.^{1,2}, Kiselev M.², Jedlovsky P.³

¹*University of Lille 1, Sciences and Technologies, Lille, France*

²*Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia*

³*Laboratory of Interfaces and Nanosize Systems, Institute of Chemistry,
Eötvös Loránd University, Pázmány P. Stny 1/A, H-1117 Budapest, Hungary
nacer.idrissi@univ-lille1.fr*

High level of interest in technologies involving supercritical fluids (SCFs) first appeared as a result of the environmental benefits associated with the ability of SCFs to replace toxic organics in various respects. Unfortunately many components remain insoluble in neat scCO₂, which limits its practical applications. Therefore, it is of great interest to investigate binary mixtures of carbon dioxide with various co-solvents for the development of new supercritical fluid processing technologies.

Experiments in this field can be well complemented by computer simulation studies, since the simulation approach can provide such an atomistic level insight to the local three dimensional structure of the system, which cannot be obtained by any kind of experiment. On the other hand, successful use of this technique is based on the development of accurate potential models the parameters of which are adjusted to available experimental data. Indeed, any reliable simulation of binary mixtures of scCO₂ has to be based on potential models that are not only able of accounting for the properties of the pure components, but also well reproduce the experimental thermodynamic properties of their mixtures in the entire composition range. Model pairs that satisfy this condition can then be used to study issues such as cluster formation, local density enhancement, orientational correlation between neighboring molecules, self-association, as well as vapor-liquid equilibrium or transport properties in these mixtures. However, to the best of our knowledge, no critical test to validate existing CO₂-acetone and CO₂-ethanol potential model pairs has been done yet.

In this contribution we present computer simulations of binary mixtures of CO₂ with acetone and ethanol above the critical point of CO₂ in the entire composition range from neat CO₂ to neat acetone or ethanol. From the number of existing models of CO₂ we have chosen

that of Zhang and Duan because this model reproduces most accurately the experimental critical point of CO₂ with $T_c = 304.13$ K, $\rho_c = 0.4676$ g/cm³, $p_c = 7.377$ MPa. For acetone and ethanol we have tested models belonging to three different potential families, namely to the Transferable Potentials for Phase Equilibria (TraPPE), Optimized Potential for Liquid Simulations (OPLS), and Anisotropic United Atom 4 (AUA4) force fields. Finally, the simulations involving the TraPPE models of acetone and ethanol have been repeated using the TraPPE model of CO₂ instead of that of Zhang and Duan.

To characterize the mixtures of various different models of acetone and ethanol with those of scCO₂ we calculate the change of various thermodynamic properties accompanying the mixing of the two neat components. Thus, volume, energy, entropy and Helmholtz free energy of mixing of the two components are evaluated in the entire composition range and are compared for the different model pairs and, whenever possible, also with experimental data. However, while the calculation of the energy and volume of mixing of two neat components is a rather straightforward task, that of the free energy (and, consequently, also the entropy) of mixing is far from being a trivial task. The Helmholtz free energy change accompanying the mixing of two miscible neat components is, however, a key thermodynamic quantity, because under constant volume condition spontaneous mixing occurs only if this free energy change is negative. Therefore, reproducing at least the sign of the free energy change of mixing of two neat components in a computer simulation is an obvious pre-requisite of considering the corresponding potential model pair as a reliable representation of the system of interest.

Recently, we proposed a way for calculating the Helmholtz free energy of mixing of two neat phases using thermodynamic integration. This method is based on a thermodynamic cycle in which the mixing of the two neat components is achieved by (a) bringing them to the ideal gas state; (b) mixing them in the ideal gas state; and (c) finally bringing the mixed system back from the ideal gas state to the state of interest. Thus, the free energy change accompanying steps (a) and (c) can be obtained by performing TI calculations on the neat systems and on the mixture, respectively, while step (b) is accompanied by the free energy change of ideal mixing, i.e., $RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$, where R is the gas constant, T is the absolute temperature, and x_A and x_B are the mole fractions of the respective components. This method is used here for the calculation of the Helmholtz free energy (and thus also the entropy) of mixing of scCO₂ with acetone and ethanol.

СЖИМАЕМОСТЬ ЖИДКОСТИ И ПРАВИЛО НЕПЕРЕСЕЧЕНИЯ V-P КРИВЫХ

Киселев В.Д., Коновалов А.И., Кашаева Е.А., Болотов А.В., Сатонин А.П., Шакирова И.И.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета,

г. Казань, Россия

vkiselev.ksu@gmail.com

Мы предложили [1, 2] новый простой и точный метод определения сжимаемости жидкостей в интервале давлений (до 1000 бар) и температур (до 100°C), взвешивая сжатую под давлением жидкость и принимая, что объем сжатия при подъеме давления равен объему ее расширения при сбросе давления. Проверка, проведенная по данным о сжимаемости воды и толуола, показала, что отличие полученных P-V-T кривых от прецизионных данных составляет не более чем 0.5%. Получены все P-V-T параметры, включая изотермические коэффициенты сжимаемости, изобарные коэффициенты расширения, изохорные температурные коэффициенты давления и коэффициенты уравнения Тайта, для 1,4-диоксана, ацетонитрила, толуола, этилацетата, хлорбензола, н-гексана, пропиленкарбоната, диэтилкарбоната, диметилкарбоната и смеси *цис/транс* декалина [3]. Анализ всех доступных литературных и своих данных о сжимаемости жидкостей (272 жидкости) позволил нам обнаружить, что между модулем сжимаемости при атмосферном давлении, $[K_0 = 1/\beta_0 = -V_0 \cdot (\partial P / \partial V)_T]$, и секущим модулем сжимаемости при 1000 бар, $(-1000V_0/\Delta V_{1 \text{ kbar}})$, наблюдается четкая линейная зависимость:

$$1/\beta_0 = (-4559 \pm 22.9) + (0.9865 \pm 0.0010)(1000V_0/\Delta V_{1 \text{ kbar}}); \quad r = 0.9999; \quad n = 272 \quad (1)$$

Если данные для ртути, которые резко отличаются от данных для органических жидкостей, исключить из этой корреляции, то корреляционные параметры практически не изменяются:

$$1/\beta_0 = (-4386 \pm 51.2) + (0.9759 \pm 0.0030)(1000V_0/\Delta V_{1 \text{ kbar}}); \quad r = 0.9993; \quad n = 271 \quad (2)$$

Обнаруженные зависимости (1) и (2) выполняются для очень разных по свойствам жидкостей (циклические, линейные и разветвленные алканы, алкены, спирты, альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры, нитрилы, галоген- и нитропроизводные, ионные жидкости, гликоли, глицерин, вода и даже ртуть) и для широкого температурного интервала [1]. Это соответствует выполнению правила непересечения V-P кривых [1]: «Начальная сжимаемость жидкости определяет ее дальнейшую кривую

УД-20

сжимаемости». С помощью этой зависимости можно легко предсказать коэффициенты (C, B) в уравнении Тайта, располагая значением β_T при обычном давлении, и наоборот. Выполнение этого правила в интервале давлений до ~ 3 кбар обусловлено сжимаемостью межмолекулярных пустот, а не самих молекул. Это дополнительно подтверждается тем фактом, что кривая сжимаемости, например, эфира после предварительного сжатия до давления ($B_i - B_{эф}$) уже совпадает с кривой сжимаемости другой жидкости (i), где B_i — коэффициент уравнения Тайта для этой жидкости [4].

Рассмотрены также возможные причины больших изменений величин парциальных мольных объемов перхлората лития (от 40 до -2 мл/моль) [5, 6] и перхлората магния (от 80 до -2 мл/моль) [7] и их энтальпий растворения в широком ряду растворителей, а также довольно малых изменений этих параметров для ионной жидкости (1-бутил,3-метилимидазолиний тетрафторборат) в этом ряду растворителей.

Работы были поддержаны грантом РФФИ № 08-03-00219.

- [1] V.D. Kiselev, A.V. Bolotov, A.P. Satonin, I.I. Shakirova, H.A. Kashaeva, A.I. Konovalov. Compressibility of liquids. Rule of noncrossing V-P curvatures.// *J. Phys. Chem. B.* 2008, Vol. 112, No. 21, 6674-6682.
- [2] В.Д. Киселев, А.И. Коновалов. Способ определения сжимаемости жидкости и устройство для его осуществления// *Патент РФ.* № 2350924, 27.03. 2009.
- [3] В.Д. Киселев, А.В. Болотов. P - V - T параметры пропиленкарбоната и цис, транс-декагидронафталина в интервале температур 20-50°C и давлений 1-1000 бар.// *Ж. Физ. Химии. А.* 2010, Т. 84, № 4, 593-597.
- [4] V.D. Kiselev. A general relationship for the compressibility of organic solvents.// *Mendeleev Communications*, 2010. V. 20, No 2, 119-121.
- [5] V.D. Kiselev, E.A. Kashaeva, G.G. Iskhakova, L.N. Potapova, A.I. Konovalov. Solvent effect on the heat of solution and partial molar volume of some non-electrolytes and lithium perchlorate.// *J. Phys. Org. Chem.*, 2006, V. 19. No 3, 179-186.
- [6] V.D. Kiselev. Volume of electrostriction of the solvate-separated ions of lithium perchlorate and contact ion pair of the transition state in sulfenyl insertion.// *Mendeleev Communications*, 2008, V. 18, No 1, 59-61.
- [7] V.D. Kiselev, A.V. Bolotov, A.P. Satonin, I.I. Shakirova, A.D. Averyanova, H.A. Kashaeva, A.I. Konovalov. Solvent effect on the heat of solution and partial molar volume of magnesium perchlorate.// *J. Phys. Org. Chem.*, 2010, V. 23 (in press).

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Булавин Л.А., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина

alekhin@univ.kiev.ua

Проблема фазовых переходов второго рода и критических явлений в жидкостях является одной из актуальных и фундаментальных задач физики конденсированного состояния вещества. При приближении к критической точке (КТ) неограниченное возрастание радиуса корреляции R_c в системе [1] вызывает появление в конденсированных системах особых явлений: сверхпроводимости и сверхтекучести; неограниченного возрастания теплоемкости и сжимаемости; значительного уменьшения макродиффузии.

Эти уникальные свойства вещества вблизи КТ – сверхкритического флюида (СКФ) широко используются в новейших технологиях, представленных и обсуждаемых в [2].

Для более результативного использования СКФ в современных технологиях необходимо установить взаимосвязь его структуры и указанных выше уникальных свойств СКФ.

Согласно флуктуационной теории фазовых переходов [1] СКФ по своей структуре является флуктуационно-дисперсной системой – газом флуктуаций параметра порядка размером R_c . Флуктуационная часть термодинамического потенциала такой системы представляется в виде $F_\phi = N_\phi k_B T = C_0 R_c^{-3}$, подобном уравнению энергии идеального газа. Для решения поставленной задачи необходимо найти структурные параметры такой системы: величину радиуса корреляции R_c ; определить число N_ϕ флуктуаций параметра порядка и их собственный объем $v_\phi = 4/3\pi R_c^3$; плотность вещества ρ_ϕ и энергию взаимодействия ϵ_1 в этих малых образованиях v_ϕ .

На основании экспериментальных исследований высотной и температурной зависимости интенсивности рассеянного света [3] в [4, 5] были представлены параметры неоднородного СК флюида $R_c(h, t)$, $N_\phi(h, t)$ в поле гравитации Земли $h = \rho_k g z / \rho_k$, что позволило рассчитать [5] плотность вещества $\rho_\phi \approx 3\rho_k$ в объеме флуктуации параметра порядка $v_\phi = 4/3 \cdot \pi \cdot R_c^3$. Исходя из этого результата в [5] сделан вывод, что при таких значениях плотностей $\rho_\phi \approx 3\rho_k$ внутри флуктуационных

УД-21

образований v_{ϕ} энергия межмолекулярного взаимодействия весьма велика, $\varepsilon_1 \gg k_B T_c$. После определенного времени жизни τ_{ϕ} флуктуация разрушается. При этом молекулы вещества разлетаются с громадными скоростями, собираясь в очередную флуктуацию параметра порядка в другом месте. В связи с таким процессом образования и развала флуктуаций параметра порядка в [5] сделан вывод, что именно значительные скорости движения молекул вещества являются основной причиной проявления уникальных свойств СКФ при его практическом использовании: разнообразные виды СК-экстракции, уникальная способность СК-воды растворять органические соединения, повышение эффективности добычи нефти из нефтяных пластов, очистка электронных плат от загрязнения, получение наночастиц и уничтожение различных видов химического оружия с применением СК-воды и многое другое [2].

В продолжение этих исследований в данной работе, исходя из гипотезы изоморфизма [1], рефрактометрическим методом [6] изучалось влияние ионов на структуру и параметры уравнения кривой сосуществования раствора метанол-гексан вблизи критической температуры расслоения без ионов и с добавлением ионов KCl. Результаты проведенных исследований [6] с использованием Ван-дер-Ваальсовой модели газа флуктуаций параметра порядка [7] показали, что при температурах $T < T_c$ добавление ионов приводит к увеличению R_c и v_{ϕ} , изменению асимметрии уравнения кривой сосуществования вещества, что связано с увеличением сил взаимодействия между заряженными флуктуациями параметра порядка. В области температур $T > T_c$ добавление ионов приводит к уменьшению коэффициента объемного расширения двойного раствора, что также связано с увеличением сил взаимодействия между флуктуациями параметра порядка на расстояниях $r > R_c$.

- [1] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М., Наука, 2-е изд., перераб. 1982, 382 с.
- [2] Журнал “Сверхкритические флюиды. Теория и практика”. Москва, 2010, т. 5, № 1, с. 5-102.
- [3] Alekhin A.D., Journal Molecular Liquids, 2006, 127, p. 62.
- [4] Алехин А.Д., ЖЭТФ, 1977, т. 72, № 5, с. 1880-1884.
- [5] Алехин А.Д. Исследования структуры и свойств сверхкритического флюида. Труды международной конференции “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах”, Махачкала 2010, с. 136-139.
- [6] Абдикаримов Б.Ж., Алехин А.Д., Булавин Л.А., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г., Вестник Киевского университета. Серия: физ.-мат. науки, 2009, № 4, с. 181-185.
- [7] Алехин А.Д., Известия вузов. Физика, 1983, вып. 3, с. 103-105.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ФЛЮИДОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ФОРМИРОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В НЕДРАХ
НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ БАССЕЙНОВ**

Бунин Д.Ю.¹, Бычинский В.А.², Савина Ю.А.¹, Самойленко А.Ю.¹, Степанов А.Н.¹,
Чудненко К.В.²

¹ООО «ЛУКОЙЛ-ВолгоградНИПИморнефть», г. Волгоград, Россия

²Институт Геохимии СО РАН, г. Иркутск, Россия

AStepanov@lukoilmn.ru, val@igc.irk.ru

Многолетние исследования закономерностей формирования углеводородных (УВ) скоплений в различных регионах (А.Н. Степанов и др., 1977-2008 гг.) показывают, что формирование критических явлений в осадочном чехле нефтегазоносных бассейнов (НГБ) происходит преимущественно за счет процессов миграции и разгрузки газовых растворов (фазово-ретроградная конденсация) в пустотном пространстве структурных ловушек, всегда изначально водонасыщенных.

Обобщение и анализ экспериментальных данных, а также результаты проведенных термодинамических расчетов моделирования термического крекинга углеводородов указывают на отсутствие образования значительных масс углеводородных газов в условиях осадочного чехла НГБ.

Математическое исследование уравнения газонасыщенности в пористой среде на основе закона Дарси для потоков нефти и газа позволяет на количественном уровне обосновать влияние процессов, происходящих в пустотном пространстве подземного резервуара, на фазовое состояние формирующихся УВ скоплений.

Анализ результатов геологоразведочных работ, проведенных в условиях сверхглубин 6-11 км в Предкавказье, Прикаспии, впадинах Анадарко и Галф-Коста США, других регионах земного шара, указывает на высокую термическую устойчивость нефти, что подтверждается термодинамическими расчетами для полной системы «нефть – газ – порода – органическое вещество – пластовые воды»; в условиях земной коры и верхней мантии нефть остается метастабильно устойчивой! При этом устойчивость уже УВ скоплений в недрах НГБ (а не просто термическая устойчивость нефти или ее отдельных компонентов, что далеко не равнозначно) рассматривается нами на основе суммы трех основных составляющих: механической (флюидодинамической), термической и химической (диффузионной), что в свою

УД-22

очередь только частично и статистически позволяет объяснить исчезновение (перемещение) крупных запасов УВ скоплений в условиях относительно невысоких температур недр ($\sim 200^\circ\text{C}$) в отсутствие термодинамических запретов на деструкцию нефти при значительно больших температурах ($250\text{-}300^\circ\text{C}$) и высоких давлениях (более 100 МПа).

Как показывают наши экспериментальные данные по исследованию фильтрации жидкостей и газов в пористой среде при геостатических и термобарических условиях недр в значительном диапазоне изменения динамической вязкости ($0,1\text{-}500 \mu\text{Па}\cdot\text{с}$), в условиях высоких температур сверхглубин подвижности пластовых флюидов (функции их фазовых проницаемостей и динамических вязкостей) значительно возрастают, когда автомодельно выполняются критерии подобия π_1 и π_2 (Д.А. Эфрос, 1963), которые характеризуют собой отношение перепадов капиллярного и гидродинамического давлений и соотношение их градиентов при фильтрации пластовых флюидов в пористой среде.

Таким образом, в низах осадочного чехла НГБ в условиях выполнения высокотемпературной автомодельности по критериям π_1 и π_2 создаются наиболее оптимальные условия для эффективного вертикального массопереноса метастабильных газовых растворов, содержащих высокомолекулярные УВ.

Согласно выполненным нами обобщениям данных физико-химических, молекулярных и других исследований (эмпирических корреляций) и термодинамического моделирования, важнейшими процессами, определяющими физико-химический облик нефтей, конденсатов и газов, являются испарительная конденсация, фракционирование и перенос в газовой фазе, что подтверждается фактическими данными распределения нефти и газа по различным НГБ.

На основании проведенных исследований во всем диапазоне глубин залегания НГБ выделена область метастабильной устойчивости УВ скоплений, глубинные зоны разделения (расслоения) флюидов, распространения критических явлений и различных по степени насыщенности газовой и жидкой фазой пластовых флюидов при определенном соотношении пластовых и геостатических давлений и температур.

В работе рассматриваются различные методы термодинамических расчетов критических явлений в природных нефтегазоконденсатных системах.

МОДЕЛИ Т-х-у ДИАГРАММ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАССЛОЕНИЯ

Луцык В.И., Зеленая А.Э.

Бурятский научный центр СО РАН, Отдел физических проблем, г. Улан-Уде, Россия

vluts@pres.bscnet.ru

Учсть различные топологические модификации Т-х-у диаграмм с нижней критической точкой на поверхности расслаивания [1], а также провести их изучение позволяют компьютерные шаблоны фазовых диаграмм [2]. Рассмотрим Т-х-у диаграмму с одной бинарной монотектической системой А-В (с нижней критической точкой k), сформированную тремя нелинейчатыми поверхностями (G : $ACVpp^0$, Q : $ACVmk^0n$ и куполом расслаивания i : $mnkk^0$) и тремя линейчатыми поверхностями (i^r : mk^0n ; i^r_m : mk^0p^0p ; i^r_n : nk^0p^0p) (рис. 1) с температурным рядом: $T_B > T_p = T_{m(n)} > T_{k0} = T_{p0} > T_A > T_C$. В диаграмме присутствуют две однофазные области (жидкость L и газ g), две двухфазные области ($L + g$, $L_1 + L_2$) и трехфазная область ($L_1 + L_2 + g$). Газовая фаза ограничена поверхностью G ; $L + g$ — поверхностями G , Q , i^r , i^r_n ; $L_1 + L_2$ — i , i^r ; $L_1 + L_2 + g$ — тремя линейчатыми поверхностями i^r , i^r_m , i^r_n ; жидкая фаза L — поверхностью Q .

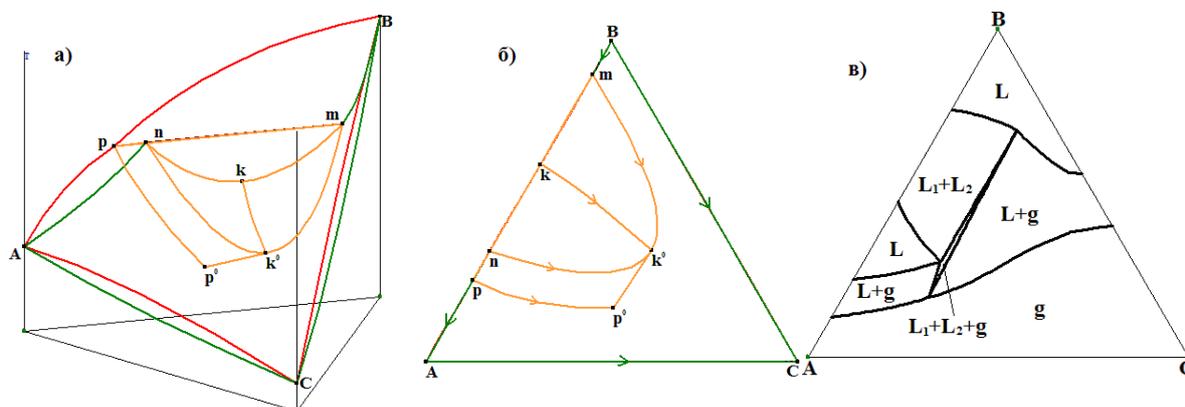


Рис. 1. Пространственная модель (а) и XY проекция (б) Т-х-у диаграммы и ее горизонтальный разрез при $T_{m(n)} > T > T_k$ (в).

При трансформации трехфазной области таким образом, что контур линейчатой поверхности i^r_m становится невыпуклым (рис. 2а), в диаграмме проявляются две поверхности со сменой типа трехфазной реакции, соприкасающиеся по коноде k^0p^0 (рис. 2б). Эффект смены типа трехфазного превращения можно более подробно проследить на диаграммах материального баланса для заданного состава. Состав

УД-23

G_1 (0.212; 0.343; 0.445) (рис. 2в) при пересечении поверхности i_m^r при $T = 393.48^\circ\text{C}$ из двухфазной области $L_1 + g$ попадает в трехфазную $L_1 + L_2 + g$, где сначала происходит уменьшение доли фаз L_1 и g и увеличение L_2 . При $T = 387.54^\circ\text{C}$ прекращается уменьшение доли фазы L_1 и начинается ее рост, т.е. происходит смена равновесия $L_1 + g \rightleftharpoons L_2$ на $g \rightleftharpoons L_1 + L_2$. Второй раз смена типа трехфазной реакции происходит при $T = 366.48^\circ\text{C}$: фаза L_2 начинает уменьшаться, т.е. равновесие $g \rightleftharpoons L_1 + L_2$ меняется на $L_2 + g \rightleftharpoons L_1$. При достижении точки G_1 поверхности i^r при $T = 362.16^\circ\text{C}$ фаза g исчезает, и ниже этой температуры состав попадает в двухфазную область $L_1 + L_2$.

При вырождении критической коноды p^0k^0 в точку k^0 (рис. 3а) наблюдается одна поверхность смены знака приращения масс (рис. 3б-в).

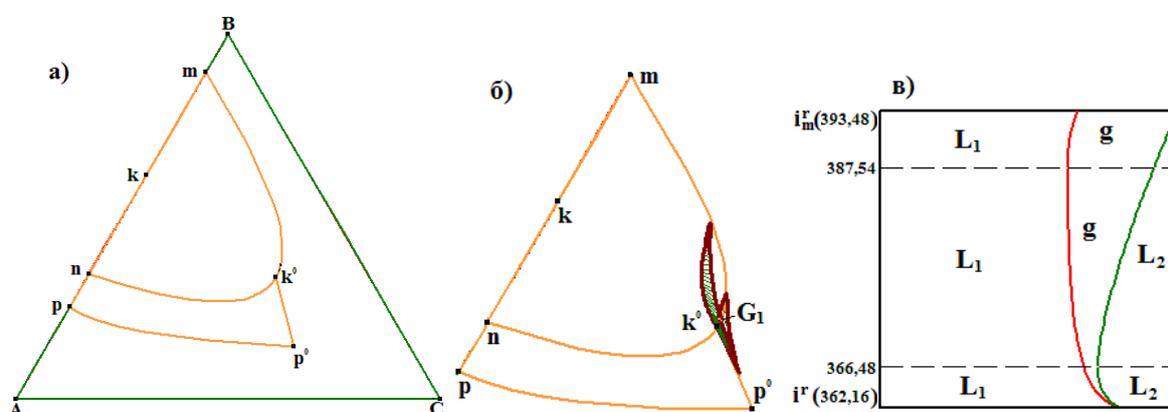


Рис. 2. Т-х-у диаграмма с трансформированным строением области $L_1 + L_2 + g$ (а), область $L_1 + L_2 + g$ с двухфазными поверхностями (б), диаграмма материального баланса (в).

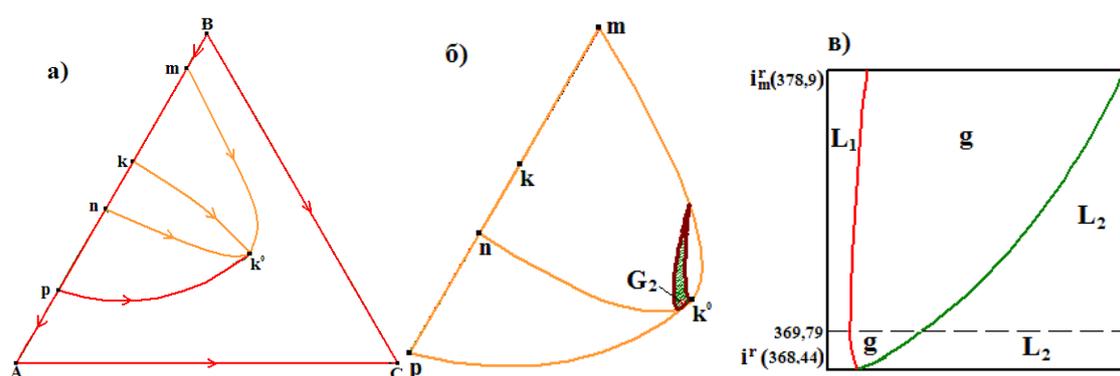


Рис. 3. Т-х-у диаграмма с вырожденной критической конодой (а), область $L_1 + L_2 + g$ с двухфазной поверхностью (б), диаграмма материального баланса для состава G_2 (в).

[1] Халдояниди К.А. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 6. С. 1052-1056.

[2] Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. // Crystallography Reports. 2009. V. 54. P. 1300-1307.

АНАЛИЗ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Седунов Б.И.

Российский Новый Университет (РОСНУ), г. Москва, Россия

Sedunov.b@gmail.com

Цель настоящего сообщения — показать, что потенциальная энергия сверхкритического флюида может быть выражена через его давление P , плотность D и плотность фракции мономеров D_m , введённую ранее для описания свойств реальных газов [1].

Потенциальную энергию $U(T, P)$ моля однокомпонентного вещества в состоянии термодинамического равновесия можно определить как разность между его внутренней энергией $E(T, P)$ и энергией моля разрежённого газа $E(T, 0)$. Такое определение включает в $U(T, P)$ не только сумму потенциальных энергий межчастичных взаимодействий, но и возможное изменение энергии внутримолекулярных движений с давлением.

Для определённой таким образом потенциальной энергии справедливо уравнение, выражающее U через плотность фракции мономеров D_m :

$$U = - P / D - RT^2 / D_m (\partial D_m / \partial T)|_P \quad (1)$$

Уравнение (1) прекрасно подходит для описания потенциальной энергии как реальных газов, так и жидкостей и сверхкритических флюидов. Можно утверждать, что оно описывает и равновесную твёрдую фазу, если удастся вычислить D_m .

На Рис. 1 показано, что потенциальная энергия двуокиси углерода при сверхкритической температуре $T = 310$ К и воды при сверхкритической температуре $T = 660$ К с высокой точностью соответствует уравнению (1). Отклонения реальных значений от модельных невелики и определяются ошибками численного интегрирования D_m по давлению и численного дифференцирования D_m по температуре. Ошибки численного интегрирования по P можно уменьшить, уменьшая шаг ΔP ; ошибки численного дифференцирования по температуре можно уменьшить, уменьшая шаг ΔT .

Высокая точность уравнения (1) в случае перехода паров воды в сверхкритическое состояние при $T = 660$ К говорит о том, что это уравнение учитывает не только ван дер Ваальсовы, но и полярные взаимодействия, и водородные связи.

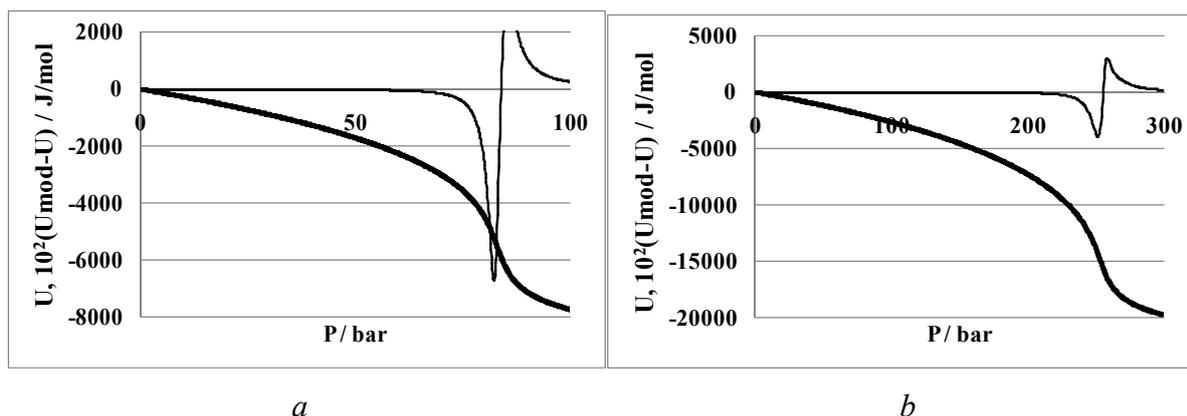


Рис. 1. Изотермы потенциальной энергии на основе исходных данных NIST [2]:
a – двуокиси углерода при $T = 310$ К; *b* – воды при $T = 660$ К:

Толстые линии — потенциальная энергия $U(P)$; тонкие линии — умноженные в 10^2 раз отклонения модельных значений потенциальной энергии по уравнению (1) от реальных при $\Delta P = 0,1$ бар для двуокиси углерода и $\Delta P = 0,5$ бар для воды.

Уравнение (1) годится и для других равновесных однокомпонентных веществ, как в газообразном, так и конденсированном состояниях. Широкий диапазон применений уравнения (1) позволяет добавить его к известным уравнениям термодинамики.

Всплеск ошибки моделирования $U(T, P)$ сигнализирует о мягком структурном переходе между газообразным и сверхкритическим состояниями вещества. Его можно уменьшить путём уменьшения шага ΔP . Положение всплеска на оси P меняется с изменением температуры и позволяет проследить зависимость давления мягкого сверхкритического структурного перехода [3] от температуры. Эта зависимость плавно продолжает кривую насыщения $P_s(T)$. Положение мягкого сверхкритического структурного перехода можно отслеживать и по другим теплофизическим свойствам, таким как теплоёмкость при постоянном давлении C_p или объёме C_v .

- [1] B. Sedunov. Monomer fraction in real gases, *Int. J. of Thermodynamics*, **11** (1), 2008, p. 1-9.
- [2] NIST, *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, 2011, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
- [3] B. Sedunov. Soft Phase Transition in Supercritical Fluids. Program & Abstracts of 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, ICCT-2010, Tsukuba, Japan, 2010, p. 104.

ЛИНИИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК И ОСОБЫЕ КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА-ПЕНТАН

Расулов С.М.

*Институт физики Дагестанского научного центра РАН, г. Махачкала,
республика Дагестан, Россия
suleimanr1@rambler.ru*

В данной работе на основе измерения PVTx данных проведено исследование фазовой диаграммы системы вода-пентан. Эксперимент осуществлен с помощью пьезометра постоянного объема по изохорам в температурной области от 300 до 680 К, давлениях до 60 МПа и интервале плотностей гомогенной фазы 65-750 кг/м³ для 13 значений концентрации воды. Измерения охватывают широкую область параметров состояния, включая области фазовых равновесий жидкость-жидкость, жидкость-пар, критические и сверхкритические области. Согласно классификации ван Кониненбурга и Скотта фазовая диаграмма бинарной системы вода-пентан относится к III типу. Это означает, что критическая линия разрывается. Нижняя ветвь критической линии начинается в критической точке чистого пентана и заканчивается в так называемой верхней конечной критической точке (ВККТ). Ей соответствует самая высокая температура, при которой существуют все три фазы. Над нею исчезает жидкая фаза, богатая пентаном. Фазовое равновесие между водной и углеводородной жидкостями в двухфазной области возможно при температурах ниже температуры ВККТ и при давлениях выше давления трехфазного равновесия при данной температуре. В ВККТ линии фазового равновесия жидкость-жидкость и жидкость-пар соприкасаются, поэтому она является точкой азеотропа. В этой точке имеет место разрыв линии критических точек. Верхняя ветвь критической линии начинается в критической точке чистой воды и, проходя через температурный минимум, уходит в область высоких давлений. Вторая особая точка на фазовой диаграмме соответствует минимуму критической температуры. В этой точке двухфазная область разделяется на две части. Нижняя часть отвечает равновесию жидкость-пар, а верхняя соответствует равновесию газ-газ. Для температур больших, чем данная температура, при повышении давления система водная жидкость-газ переходит в гомогенное состояние и далее вновь происходит разделение гомогенного раствора на две фазы. Такое равновесие двух фаз носит название газ-газ. При более высоких давлениях система опять переходит в гомогенное состояние.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Петренко В.Е.

Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия

vep@isc-ras.ru

Способность образовывать большие молекулярные кластеры, в которых молекулы непрерывно связаны водородными связями, является прерогативой высоко ассоциированных жидкостей. Физико-химические свойства воды могут быстро изменяться с увеличением давления и температуры. Вода, которая при н. у. является полярным растворителем, выше критической точки может стать низко-полярным. Налагая различные термодинамические условия, можно контролировать ее вязкость и полярность для получения желаемых сольватационных свойств. Изменение структуры воды выше критической точки является следствием трансформаций, происходящих в сетке водородных связей. Усредненные параметры водородно-связанных кластеров в различных термодинамических состояниях очень хорошо исследованы классическими методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Но их связь с микродинамикой, детальное представление о формах водородных связей между молекулами, размере и топологии кластеров, о механизмах структурных перестроек возможно получить только с использованием квантовой молекулярной динамики.

В докладе представлены результаты исследования методом Кара-Парринелло суб- и сверхкритической воды в разных областях фазовой диаграммы: в критической точке и вблизи нее, при низких, средних и высоких плотностях в диапазоне температур от 500 до 900 К. Рассчитаны и проанализированы распределения дипольного момента отдельных молекул и водородносвязанных кластеров. На их основе выявлены закономерности изменения размера и степени связанности водородносвязанных структур в суб- и сверхкритической воде вдоль кривой насыщения. Установлено, что вблизи кривой насыщения при плотностях выше 0.5 г/см^3 большинство частиц образуют водородные связи. В среднем диапазоне плотностей водородносвязанные структуры представляют собой цепочки, длина которых увеличивается с ростом плотности. При высоких плотностях происходит дальнейшее упорядочение: изолированные водородносвязанные цепи замыкаются в более устойчивые и энергетически выгодные циклические кластеры.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 500 МПА

Троицкий В.М.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва, Россия

V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru

С помощью системы Микро-PVT [1-3] исследованы барические зависимости объема нормальных парафинов (гомологический ряд от C_6H_{14} до $C_{18}H_{38}$) в интервале давлений 0,1-500 МПа при скоростях сжатия от 0,4 до 12,5 МПа/с и комнатных температурах. Точность измерения температуры составляет $\pm 0,05$ К, максимальная относительная погрешность измерения объема и давления — 0,1 %.

Исследуемые объекты с начальным объемом при атмосферном давлении порядка $0,5 \text{ см}^3$ подвергались сжатию до давления 500 МПа при комнатной температуре. Скорость сжатия поддерживалась автоматически и составляла от 0,4 до 12,5 МПа/с, при этом производилось непрерывное термостатирование образцов.

Прецизионность измерений, большое количество экспериментальных точек (от 800 до 3000) на кривых PVT, высокая степень автоматизации системы Микро-PVT позволили выявить ряд новых физических явлений в процессах кристаллизации и плавления молекулярных кристаллов.

Исследована кинетика процессов кристаллизации и плавления при температурах 297 – 301 К. Обнаружено, что при сжатии парафинов при комнатной температуре давление начала кристаллизации линейно растет с увеличением скорости сжатия образца. На кривых плавления выявлены полиморфные переходы в твердой фазе. Построены экспериментальные зависимости объема от давления нормальных парафинов в области перехода жидкость – твердая фаза как при повышении давления, так и при разгрузке образцов.

Кривые кристаллизации и плавления имеют гистерезис, который увеличивается при росте скорости сжатия – разгрузки.

Увеличение гистерезиса между кривыми кристаллизации и плавления с ростом скорости нагрузки – разгрузки феноменологически может быть объяснено влиянием объемных вязких напряжений, вносящих существенный вклад в неравновесность процесса. Объемные вязкие напряжения замедляют как процесс кристаллизации, так и в еще большей степени процесс плавления, которые даже в условиях постоянной

УД-27

температуры и давления происходят с конечной скоростью. В условиях динамического эксперимента при больших скоростях сжатия и разгрузки происходит «затягивание» наблюдаемых процессов кристаллизации и плавления.

Увеличение скорости сжатия образца приводит к увеличению давления, при котором начинается кристаллизация. Обнаруженная зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией с угловым коэффициентом $2,00 \pm 0,05$ с.

Результаты эксперимента позволяют сделать предположение о существовании для нормальных парафинов наряду с критическими параметрами P_k , V_k , T_k некой критической скорости изменения термодинамических параметров состояния q_k .

Переход жидкость – твердое состояние в парафинах сопровождается значительным тепловым эффектом. Относительно небольшое увеличение температуры с увеличением скорости сжатия в жидкой фазе (составляющее 0,3, 0,4 и 0,5 К для скоростей сжатия 0,4, 1,7, 4,3 МПа/с соответственно) сменяется скачком возрастания температуры при кристаллизации. Скачок температуры в области начала кристаллизации составляет 1,7 К при низких скоростях сжатия и возрастает до 4,5 К при высокой скорости сжатия.

Интересной особенностью, обнаруженной при изучении переходов жидкость – твердое состояние в парафинах, являются характерные циклические петли на барических зависимостях температуры в области начала кристаллизации. Указанные циклы отсутствуют на кривых плавления, но, возможно, могут быть обнаружены при меньших скоростях разгрузки.

- [1] V.N. Belonenko, V.M. Troitsky, Yu.E. Belyaev. *J. Chem. Thermodynamics*, 2000, **32**, 1203-1219.
- [2] Троицкий В.М., Родникова М.Н., Вальковская Т.М., Солонина И.А. *Журнал физической химии*, 2008, т. 82, № 8, 1593-1594.
- [3] Родникова М.Н., Троицкий В.М., Каюмова Д.Б., Солонина И.А., Гунина М.А. *Журнал физической химии*, 2010, т. 84, № 12, 2190.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ
НА РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТАМИНОФЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Опарин Р.Д., Дышин А.А., Киселев М.Г.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,

г. Иваново, Россия

mgk@isc-ras.ru

В последние годы наблюдается заметное увеличение интереса к использованию сверхкритических флюидных технологий в различных отраслях промышленности, в частности, фармацевтической и пищевой. В фармацевтической индустрии применение сверхкритических флюидов, особенно сверхкритического диоксида углерода, является перспективной альтернативой процессам экстракции, осушения и кристаллизации при более эффективном контроле размеров частиц и полиморфизма.

В настоящее время существует ряд экспериментальных методов исследования, позволяющих определять растворимость биологически активных веществ, однако, как правило, их возможности ограничены. Зачастую ограничения связаны со сложностями проведения экспериментальных исследований при высоких параметрах состояния. В представленной работе предпринята попытка использования метода колебательной ИК-спектроскопии для исследования растворимости ацетаминофена в сверхкритическом диоксиде углерода. Данный метод может выступать как экспресс-метод измерения растворимости, причем ограничения по его использованию в условиях высоких давлений и температур связаны лишь с конструктивными особенностями используемой экспериментальной ячейки. Вместе с этим, благодаря высокой чувствительности ИК-спектроскопия позволяет изучать растворимость при концентрациях растворенного вещества, не превышающих 10^{-6} мольных долей.

Целью настоящей работы явилось изучение растворимости ацетаминофена в фазе CO_2 , находящегося в состояниях низкоплотного и высокоплотного сверхкритического флюида. Представленные результаты получены для температур $T = 348\text{-}473$ К при $\Delta T = 25$ К и $P = 75\text{-}400$ бар при $\Delta P = 25$ бар.

В чистом диоксиде углерода во всем диапазоне давлений в интервале волновых чисел $1450\text{-}1600$ cm^{-1} какие-либо спектральные полосы отсутствуют, а в случае бинарной системы ацетаминофен – диоксид углерода в данной спектральной области

УД-28

появляется полоса, интенсивность которой резко возрастает с ростом давления; поэтому в качестве спектральной полосы, присущей исследуемому веществу, может выступать полоса ацетаминофена с максимумом при $\nu = 1507\text{-}1513\text{ см}^{-1}$, относящаяся к симметричным деформационным колебаниям С-Н в бензольном кольце. Данная полоса, относящаяся только к ацетаминофену, и была впоследствии выбрана для расчета его концентрации в фазе сверхкритического диоксида углерода.

В докладе представлены результирующие спектры ацетаминофена, представляющие собой разность спектров бинарной системы ацетаминофен – диоксид углерода и спектров чистого scCO_2 . Во всем интервале давлений и температур форма данной спектральной полосы ацетаминофена в области $\nu = 1507\text{-}1513\text{ см}^{-1}$ остается практически постоянной, изменяется лишь ее интенсивность. Данный факт свидетельствует о том, что конформация данного молекулярного фрагмента ацетаминофена, растворенного в фазе scCO_2 , остается неизменной, а между молекулами не возникает специфических взаимодействий в данном диапазоне термодинамических параметров состояния. Это крайне важно для корректной оценки растворимости ацетаминофена как функции давления и температуры.

При температурах выше температуры плавления ацетаминофена его растворимость в фазе scCO_2 с ростом давления резко возрастает, о чем свидетельствует значительное увеличение интегральной интенсивности полосы. Наряду с этим, положение его максимума при давлениях выше 125 бар имеет тенденцию к смещению в область низких частот. В тоже время дисперсия данного пика уменьшается, что связано с увеличением плотности системы.

Следует также отметить, что рост температуры при постоянном давлении, приводящий к значительному увеличению концентрации ацетаминофена в фазе scCO_2 в целом, влечет за собой значительное смещение положения пика в область низких частот, сопровождающееся заметным увеличением его дисперсии. Температура оказывает значительно большее влияние на растворимость ацетаминофена в scCO_2 , чем давление.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 08-03-00439-а, 08-03-00513-а и 09-03-00040-а.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ НЕИЗВЕСТНОГО СОСТАВА
ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СФЭ И ДРУГИХ
МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ**

Ревельский И.А., Глазков И.Н., Богданов А.В., Чепелянский Д.А., Бурмыкин Д.А.,
Самохин А.С., Ревельский А.И.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
revelsky@environment.chem.msu.ru*

Подавляющее число работ по извлечению органических примесей из различных матриц (вода, полимеры, твердые вещества и др.) посвящено извлечению и анализу заданных соединений. Как правило, при использовании для извлечения СФЭ и ЖЭ анализу подлежит лишь небольшая часть (0.001 – 0.01) экстракта, что существенно снижает пределы обнаружения по концентрации и числу регистрируемых извлеченных соединений.

При решении ряда задач необходимо знание числа примесей (предварительная информация о которых отсутствует), присутствующих в матрице, а затем уже — их природы и содержания. Решение таких задач необходимо при выяснении состава примесей в высокочистых органических веществах (в частности, фармацевтических веществах), биосредах, полимерах и др.

Критерием эффективности метода выделения является число выделенных и зарегистрированных примесей — чем их больше (и чем больше их содержание), тем эффективнее метод. В настоящей работе изучена эффективность выделения среднелетучих органических примесей неизвестного состава из таких матриц, как фармстанции (и фармпрепараты) и волосы с использованием таких методов извлечения, как СФЭ и ЖЭ, и полимеров — с использованием СФЭ, ЖЭ и термодесорбции. Регистрацию и идентификацию примесей проводили с помощью ГХ/МС.

Показано, что наибольшее число примесей в большинстве случаев обнаруживается при использовании СФЭ и анализе всего концентрата примесей методом ГХ/МС. В случае полимера близкое число примесей регистрировали при их выделении методом термодесорбции и анализа десорбата тем же методом.

Показано также, что в общем случае необходимо использовать информацию, полученную для выделенных примесей как методом СФЭ, так и другими методами, так как составы экстрактов частично отличаются по составу выделенных примесей.

УД-30

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ОКСИДА ЭТИЛЕНА
ИЗ ЕГО ВОДНОГО РАСТВОРА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ
УГЛЕРОДА**

Ахметлатыпова Д.Д., Амирханов Д.Г., Гумеров Ф.М.

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия

daminija@mail.ru

Оксид этилена является одним из крупнейших по объёму органических полупродуктов мирового химического производства. Технология его производства включает следующие этапы: 1) прямое окисление этилена в присутствии серебряного катализатора в реакторе; 2) очистка оксида этилена от примесей абсорбцией в абсорбере высокого давления (оксид этилена поглощается водой, а оставшиеся газы возвращаются в реактор); 3) разделение смеси вода – оксид этилена. Последний этап — один из самых энергоёмких процессов химической технологии, его совершенствование является важнейшей задачей для современной химической промышленности.

В настоящее время данный технологический процесс разделения осуществляется путем дистилляции, связанной с большими затратами энергоресурсов, т.к. процесс протекает при высокой температуре. Одним из перспективных подходов к решению этой проблемы является использование сверхкритического экстракционного процесса, предложенного в патентах [1, 2]. Данная проблематика также явилась предметом исследований в работах Гуменова Ф.М. и др., где представлены характеристики фазового равновесия для системы “вода – оксид этилена – диоксид углерода” [3], а также модель сверхкритической экстракции с использованием диоксида углерода и экономический анализ процесса [4]. Недостатком моделирования в работе [4] является использование моделирующей программы ChemCad, которая не учитывает аномальность характера изменения свойств веществ в около- и сверхкритическом состоянии.

Указанный выше недостаток можно устранить, используя программу Nусys. Встроенные в Nусys пакеты расчета свойств обеспечивают надежные результаты для расчетов смесей углеводородных и неуглеводородных сред со сверхкритической компонентой.

В расчетном алгоритме использовано уравнение состояния Пенга-Робинсона:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}$$

А в качестве правила смешения — выражение Маргулиса:

$$a_{ij} = (a_{ii} \cdot a_{jj})^{0,5} (1 - x_i \cdot k_{ij} - x_j \cdot k_{ji})$$

Коэффициенты фазового распределения и бинарного взаимодействия были определены экспериментальным путем и вставлены в программу как пользовательские пакеты свойств в виде аппроксимационных зависимостей. Технология OLE (Object Linking and Embedding — связывание и внедрение объектов) позволяет моделировать в Nysys с использованием подпрограмм, написанных в среде VBA (Visual Basic for Application). Совместное использование моделирующей программы и среды VBA позволяет увеличить точность вычислений.

- [1] 2110678A UK Patent GB. C07D 301/32. Process for Separating Ethylene Oxide from Aqueous Solution. Vijay S. Bhise, Bloomfield, N.J.; Robert Hoch, Ridgewood, N.Y.
- [2] 4,437,938 United States Patent. B01D 3/34; C07D 301/32. Process for Recovering Ethylene Oxide from Aqueous Solution. Vijay S. Bhise, Bloomfield, N.J.; Robert Hoch.
- [3] Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. и др. Разделение водного раствора окиси этилена методом сверхкритической экстракции. Теорет. основы хим. технологии, 2002, т. 36, № 5, с. 503.
- [4] Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.Н., Габитов Ф.Р., Максудов Р.Н., Кузнецов Е.В. Выделение оксида этилена из его водного раствора в процессе сверхкритической экстракции. Теоретические основы химической технологии, 2006, т. 40, № 3, с. 285-301.

К ВОПРОСУ О КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Лифшиц С.Х., Чалая О.Н.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Россия

s.h.lifshits@ipng.ysn.ru

Твердые горючие ископаемые (ТГИ), например, уголь, горючие сланцы, битуминозные песчаники и др., можно рассматривать в качестве нетрадиционных источников углеводородного сырья. Содержание углеводородных фракций в ТГИ невелико, однако разработка дешевых методов извлечения углеводородов позволила бы более полно перерабатывать указанное сырье. Использование методов сверхкритической экстракции позволяет значительно повысить эффективность и избирательность экстракционных процессов. В случае применения в качестве растворителя диоксида углерода процесс экстракции осуществляется при достаточно низких температурах и давлениях, т.к. сверхкритические параметры для CO_2 невелики и составляют: $t_{\text{крит}} 31,3^\circ\text{C}$ и $P_{\text{крит}} 75,2$ атм. В этих условиях процессы крекинга практически отсутствуют. Диоксид углерода является дешевым, доступным, невзрывоопасным и с точки зрения экологии наиболее безопасным растворителем. Вследствие этого были проведены эксперименты по экстракции углеводородов из угля Кангаласского месторождения (пример твердого горючего ископаемого) сверхкритическим диоксидом углерода. Для сравнения состава экстрактов и изучения избирательности процессов параллельно проводилась горячая хлороформенная экстракция.

Полученные экстракты исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии, жидкостно-адсорбционной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Результаты исследований показали, что состав экстрактов существенно меняется в зависимости от метода экстракции (табл. 1). Видно, что в сверхкритическом CO_2 предпочтительно растворяется углеводородная фракция. Об этом же свидетельствует и характер ИК-спектров экстрактов (рис. 1). В хлороформенном экстракте углей интенсивность полос поглощения, характерных для смолистых компонентов, значительно выше, чем в сверхкритическом. Это поглощение в области $3200, 1710-1735 \text{ см}^{-1}$, которое обусловлено наличием в структурно-групповом составе хлороформенных экстрактов гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп. Хлороформенный экстракт также более обогащен ароматическими структурами (более сильное поглощение в

области 1602 см^{-1}). Большая интенсивность полосы поглощения 970 см^{-1} в сверхкритическом экстракте позволяет предположить обогащение этого экстракта нафтеновыми структурами. Об этом также может свидетельствовать наличие «горба» на масс-хроматограмме углеводородной фракции сверхкритического экстракта.

Таблица 1

Состав угольных экстрактов в зависимости от способа экстракции

№ п/п	Способ экстракции	Сырье	Групповой состав, %			
			Углевод.	Бенз. смолы	Сп. бенз. смолы	Асфальтены
1	Хлороформ	уголь	12,4	6,6	57,3	23,6
2	СО ₂ -сверхкрит.	уголь	80,3	4,3	13,9	1,5

Условные обозначения: углевод. – углеводороды, бенз. смолы – бензольные смолы, сп. бенз. смолы – спирто-бензольные смолы.

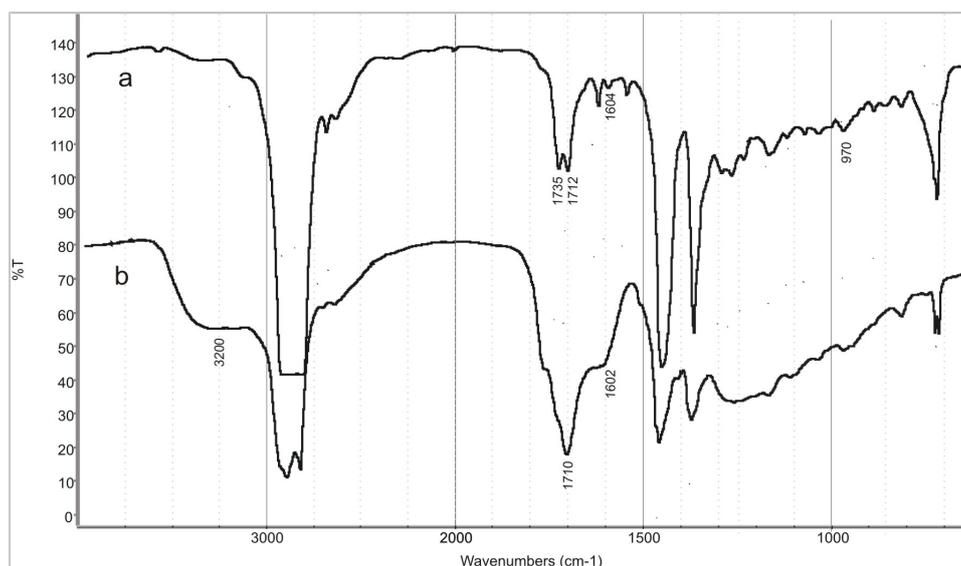


Рис. 1. ИК-спектры сверхкритического (а) и хлороформенного (б) экстрактов.

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что сверхкритический СО₂ обладает высокой избирательной способностью растворять из всего спектра битуминозных веществ углеродсодержащего сырья (уголь) преимущественно углеводороды, а в составе углеводородов — метано-нафтеновую фракцию. Такое избирательное фракционирование метано-нафтеновых углеводородов может найти широкое применение, например, в производстве смазочных материалов (положительное решение по заявке на изобретение). Дешевизна СО₂ и его экологическая безопасность позволяют более внимательно относиться к возможностям комплексной переработки твердых горючих ископаемых с целью попутного извлечения из них ценного углеводородного сырья.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ НЕФТИ И ЕЕ ТЯЖЕЛЫХ ОСТАТКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СК-CO₂ И СОРАСТВОРИТЕЛЯ

Самедова Ф.И., Касумова А.М., Рашидова С.Ю., Алиева В.М.

*Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан
azmea_nkpi@box.az*

Разработка сверхкритических технологий эффективна в экологии для решения проблемы создания безотходных технологий в нефтепереработке. Рассмотрены экологические аспекты промышленного внедрения сверхкритических технологий [1].

Проблемы химических производств, прежде всего генерация значительных количеств органических соединений, могут и должны быть решены за счет совершенствования технологий сепарации и сбора фракций в системах экстракции и фракционирования смесей для количественного улавливания отработанных соразтворителей [1].

При сверхкритической экстракции основной проблемой является выбор растворителя, от которого зависит эффективность процесса.

С этой точки зрения большой интерес представляет диоксид углерода (CO₂), который отличается относительно низкой критической температурой, высокой регенерируемостью, низкой вязкостью, нетоксичен, безвреден для окружающей среды, не воспламеняется, дешёв и доступен.

Энергетические потребности процесса при сверхкритических параметрах CO₂ значительно меньше, чем в процессах обычной экстракции с применением углеводородных растворителей.

Используя уникальные свойства CO₂ в сверхкритическом состоянии, в ИНХП НАНА создан и запатентован препаративный метод определения асфальтенов в нефти и ее тяжелых нефтяных остатках [2]. Этот метод, в отличие от существующих методов, позволяет количество навески испытуемого продукта повысить от 5–10 до 100 г, сократить количество растворителя от 40 до 1–2-кратного, улучшает четкость осаждения асфальтенов и не требует больших затрат времени.

Предложенный метод, как сообщено в печати, с помощью некоторой доработки может быть использован для совершенствования существующего стандарта ГОСТ 11858-85 и применения его не только для количественного определения

асфальтенов в нефти и нефтепродуктах, но и выделения в достаточном количестве для исследования их состава и свойств.

Запатентован [3] процесс подготовки нефти к переработке на установке ЭЛОУ-АВТ НПЗ с целью обезвоживания, обессоливания и очистки нефти от механических примесей.

Создана пилотная установка на ОПЗ ИНХП НАНА производительностью по сырью 3 кг/ч.

Результаты исследований, проведенных в ИНХП НАНА, показали, что в предложенном способе наряду с очисткой нефти от воды, солей и механических примесей происходят деасфальтенизация и демееталлизация [4, 5].

В настоящее время проводятся исследования с целью выдачи регламента для обсуждения вопроса внедрения предложенного альтернативного способа обезвоживания на НПЗ.

Настоящий доклад посвящен результатам сверхкритической экстракции нефти и ее тяжелых остатков от асфальтенов, металлов, воды, солей и т.д. применением СК-СО₂ и соразтворителей (н-гептан, спирт, кетон, ароматические углеводороды). Выявлено, что применение соразтворителей приводит к полному осаждению из нефти и ее тяжелых остатков асфальтенов, металлов и частично парафина, улучшает качества деасфальтенизированных продуктов.

- [1] О.И. Покровский. 12-я Европейская конференция по сверхкритическим флюидам (9-12 мая 2010 г., Грац, Австрия) // Журнал «Сверхкритические флюиды: Теория и Практика». Том 5. № 2. 2010. С. 91-95.
- [2] Пат. № i20050089 Азербайджан, от 01.06.2005. оп. Б.И. 2005, № 3. Ф.И. Самедова, С.Ю. Рашидова, В.М. Алиева.
- [3] Пат. № a20090100 Азербайджан. Б.И. 2010. № 1. Ф.И. Самедова, Ф.Т. Рустамов, А.М. Касумова и др.
- [4] Ф.И. Самедова, А.М. Касумова, С.Ю. Рашидова, В.М. Алиева Новый способ выделения асфальтенов из нефти и ее тяжелых остатков // Журнал «Нефтехимия». 2007. № 6. С. 432-434.
- [5] Ф.И. Самедова, С.Ю. Рашидова, А.М. Касумова, Н.А. Кулиев. Очистка нефтей и их тяжелых остатков от асфальтенов и металлов сверхкритической экстракцией с использованием диоксида углерода // Журнал «Сверхкритические флюиды: Теория и Практика». Том 3. № 2. 2008. С. 52-57.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ VO²⁺ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Трухан С.Н., Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н.

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия

oleg@catalysis.ru

Одним из основных факторов влияния жидкой среды на кинетику реакций являются процессы сольватации молекул и ионов в растворе. Применение воды в суб- и сверхкритических состояниях с точки зрения кинетики реакций в жидкой фазе создает уникальные возможности для проведения экспериментов в условиях, когда химический состав системы постоянен, а среда под влиянием температуры и давления может непрерывно менять свои свойства в широких пределах. Например, диэлектрическая постоянная воды может уменьшаться до величины ~ 6 , характерной для неполярного растворителя. Очевидно, что при этом кардинально меняется растворимость неорганических и органических соединений, степень диссоциации ионных соединений и их гидратация.

Изменения структуры гидратных оболочек ионов влияют на скорости вращательной и трансляционной подвижности молекул растворенного вещества и, в конечном счете, на частоту и динамику бинарных диффузионных столкновений реагентов, т.е. на скорость и механизм химического процесса.

Среди большого количества работ по экспериментальному исследованию свойств сверхкритических флюидов [1] доля работ, посвященных изучению элементарных физико-химических процессов в сверхкритической воде на атомно-молекулярном уровне в режиме *in-situ*, крайне мала. В связи с этим развитие методов исследования, которые позволили бы понять основные закономерности процессов, происходящих в сверхкритической воде в ходе химических реакций, представляется актуальным.

Спектроскопия ЭПР традиционно используется для изучения динамики парамагнитных частиц и их локального окружения в различных средах. Анализ формы линии резонансного поглощения позволяет получить информацию о вращательной динамике парамагнитных частиц, а также о скорости элементарной химической реакции спинового обмена между ними. Применение ЭПР для исследования свойств сверхкритических флюидов пока не имеет широкого распространения и, как правило, ограничивается исследованием стабильных радикалов в сверхкритическом CO₂ [2],

алканах [3, 4], спиртах [4] и других средах, имеющих умеренные критические параметры (до 100 атм и 550 К).

В последнее время был предпринят ряд попыток по использованию метода ЭПР для исследования процессов с участием радикалов в сверхкритической воде. Однако из-за высоких параметров критической точки воды (температура $T = 646.9$ К, давление $p = 22.060$ МПа, плотность $\rho = 322$ кг/м³) успешным оказалось наблюдение радикалов лишь в воде, находящейся в субкритическом состоянии, при температурах ≤ 600 К [5]. В данной работе впервые сообщается о результатах исследования спектров ЭПР ион-радикалов VO^{2+} в воде в суб- и сверхкритическом состоянии при температурах до 700 К при плотности 450 кг/м³.

- [1] J.-D. Grunwaldt, R. Wandeler, and A. Baiker, *Supercritical Fluids in Catalysis: Opportunities of In Situ Spectroscopic Studies and Monitoring Phase Behavior*, *Catalysis Reviews* **45**, 2003, 1–96.
- [2] (a) J.-L. Grazia, T. W. Randolph, J. A. O'Brien, *Rotational Relaxation in Supercritical Carbon Dioxide Revisited: A Study of Solute-Induced Local Density Augmentation*, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1998, 1674–1681; (b) T. Tachikawa, K. Akiyama, C. Yokoyama, S. Tero-Kubota, *Local density effects on the hyperfine splitting constant and line width of TEMPO radical in gaseous and supercritical carbon dioxide*, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 2003, 350–357.
- [3] T. W. Randolph and C. Carlier, *Free-Radical Reactions In Supercritical Ethane: A Probe of Supercritical Fluid Structure*, *J. Phys. Chem.* **96**, 1992, 5146–5151.
- [4] S. N. Batchelor, *Free Radical Motion in Super Critical Fluids Probed by EPR Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1998, 615–619.
- [5] Kazuya Kobiro, Masahiko Matura, Hiroyuki Kojima, and Koichi Nakahara, *The first ESR observation of radical species in subcritical water*, *Tetrahedron*, **65**, 2009, 807–810.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ МАСЕЛ, ПОЛУЧЕННЫХ СО₂-ЭКСТРАКЦИЕЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

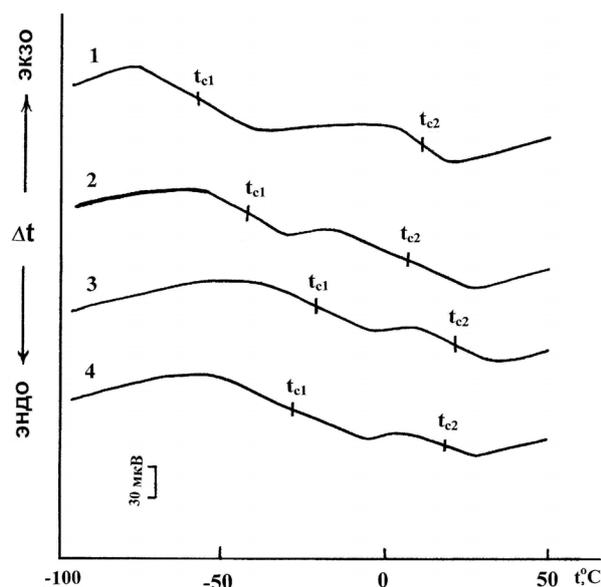
Кокурина Н.Ю.¹, Урьяш В.Ф.¹, Паренаго О.О.², Покровский О.И.², Лепешкин Ф.Д.²

¹Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
oparenago@scf-tp.ru, ltch@ichem.unn.ru

В настоящее время особенно остро стоит проблема получения экологически чистых, натуральных субстанций заданного состава для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности. Наиболее перспективным источником таких субстанций является растительное сырье, для переработки которого требуется экологически приемлемые химические процессы. В качестве экологически чистого, экономичного способа глубокой переработки растительного сырья и получения нативных природных концентратов биологически активных веществ (БАВ) используется экстрагирование растительного сырья углекислым газом в сверхкритическом состоянии. Однако до сих пор отсутствуют надежные данные о физико-химических свойствах полученных БАВ. Поэтому нами изучены физические переходы в области $-190 - 50^{\circ}\text{C}$ масел, выделенных методом СО₂-экстракции из абхазского мандарина (*Citrus Unshiu*) (I), однолетней герани (*Pelargonium graveolens*) (II) и базилика (*Ocimum basilicum*) (III). Для сравнения было изучено масло, выделенное также из однолетней герани (*Pelargonium graveolens*) методом СВЧ-экстракции (IV). Условия СО₂-экстракции: $p = 5.5 \cdot 10^4$ кПа, $t = 40^{\circ}\text{C}$, скорость потока 50 или 75 г/мин. Экстракты были получены в ИНОХ им. Н.С. Курнакова РАН. Физико-химический анализ масел проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) [1]. Эксперимент проводили в атмосфере гелия. Эталонном служил кварц. Скорость нагрева в опытах была 5 град/мин. Отклонение от линейности не превышало 1%. Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой с погрешностью 0,5°C. Термопару калибровали по эталонному платиновому термометру сопротивления и реперным веществам во всей области температуры. Полученные результаты представлены на рисунке и в таблице. Как видно из рис. и табл., у всех изученных образцов масел проявилось два релаксационных перехода эндотермического характера —

сравнительно резкие отклонения базовой линии от нулевого хода в сторону оси температуры (расстеклование). Одно расстеклование находится в области температур $< 0^{\circ}\text{C}$, а второе — в области $> 0^{\circ}\text{C}$. Такой характер термограмм свидетельствует о расслаивании образцов при охлаждении на две фазы различного состава. Сравнение образцов масла герани (II) и (IV), полученных различными методами (рис., кривые II и IV; табл.), показывает, что они имеют различные температуры стеклования, а значит, и



разный состав. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ДТА можно с успехом использовать для качественного анализа масел, полученных CO_2 -экстракцией, и для их стандартизации.

Рис. Термограммы образцов изученных масел:
1 – (I); 2 – (II); 3 – (III); 4 – (IV)

Таблица

Усредненные температуры релаксационных переходов масел,
выделенных из растительного сырья

Образец	(I)	(II)	(III)	(IV)
$t_{c1}, ^{\circ}\text{C}$	-58 ± 2	-43 ± 1	-21 ± 1	-28 ± 1
$t_{c2}, ^{\circ}\text{C}$	11 ± 1	6 ± 0.5	21 ± 1	17 ± 1

[1] Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н., Покровский В.А. Установка для дифференциального термического анализа // Термодинамика органич. соедин.: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. гос. ун-та, 1978. Вып. 7. С. 88-92.

**СИСТЕМА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ
ОПЫТНОЙ УСТАНОВКОЙ СКВО
ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ СВЫШЕ 200 КГ ПРОДУКТА В ЧАС**

Розен А.Е.¹, Зверовщиков А.Е.¹, Прыщак А.В.¹, Воробьев Е.В.¹, Усатый С.Г.¹,
Шехтман М.Б.², Полунин А.Н.

¹ГОУ ВПО Пензенский государственный университет, г. Пенза, Россия

²ООО НПП «Круг», г. Пенза, Россия

metal@pnzgu.ru

Система автоматизированного управления (САУ) предназначена для контроля и управления технологическим процессом переработки и уничтожения отходов, осадков сточных вод, а также ликвидации содержащихся в них высокотоксичных химических веществ и стойких органических загрязнителей, на основе метода сверхкритического водного окисления. Она построена как многоуровневая интегрированная человеко-машинная система, работающая в реальном времени и включающая в себя оперативный технологический и обслуживающий персонал, а также комплекс программно-технических средств.

САУ представляет собой следующую структуру, состоящую из трех иерархических уровней:

- нижний уровень сбора и обработки информации, в который входят датчики измеряемых аналоговых и дискретных сигналов, исполнительные устройства, включающие в себя запорную и регулируемую арматуру;
- средний уровень: микропроцессорный контроллер, в котором реализованы подсистема противоаварийных технологических защит и блокировок и подсистема контроля, дистанционного управления и сигнализации, размещенный в шкафу управления (контроллер осуществляет сбор и обработку информации от датчиков и подсистем автоматического регулирования, а также выдает управляющие сигналы на исполнительные механизмы);
- верхний уровень, состоящий из автоматизированного рабочего места оператора, совмещенного с автоматизированным рабочим местом системного инженера, локальная вычислительная сеть типа “Ethernet”, принтер.

Информационный обмен между контроллером и станцией верхнего уровня осуществляется с помощью локальной вычислительной сети на базе 10/100 Мбит технологии ETHERNET.

Опытная установка представляет собой мобильную модульную конструкцию, в состав которой входит рабочий модуль, энергетический модуль, модуль управления и модуль обеспечения. Структурная схема САУ установки представлена на рисунке.

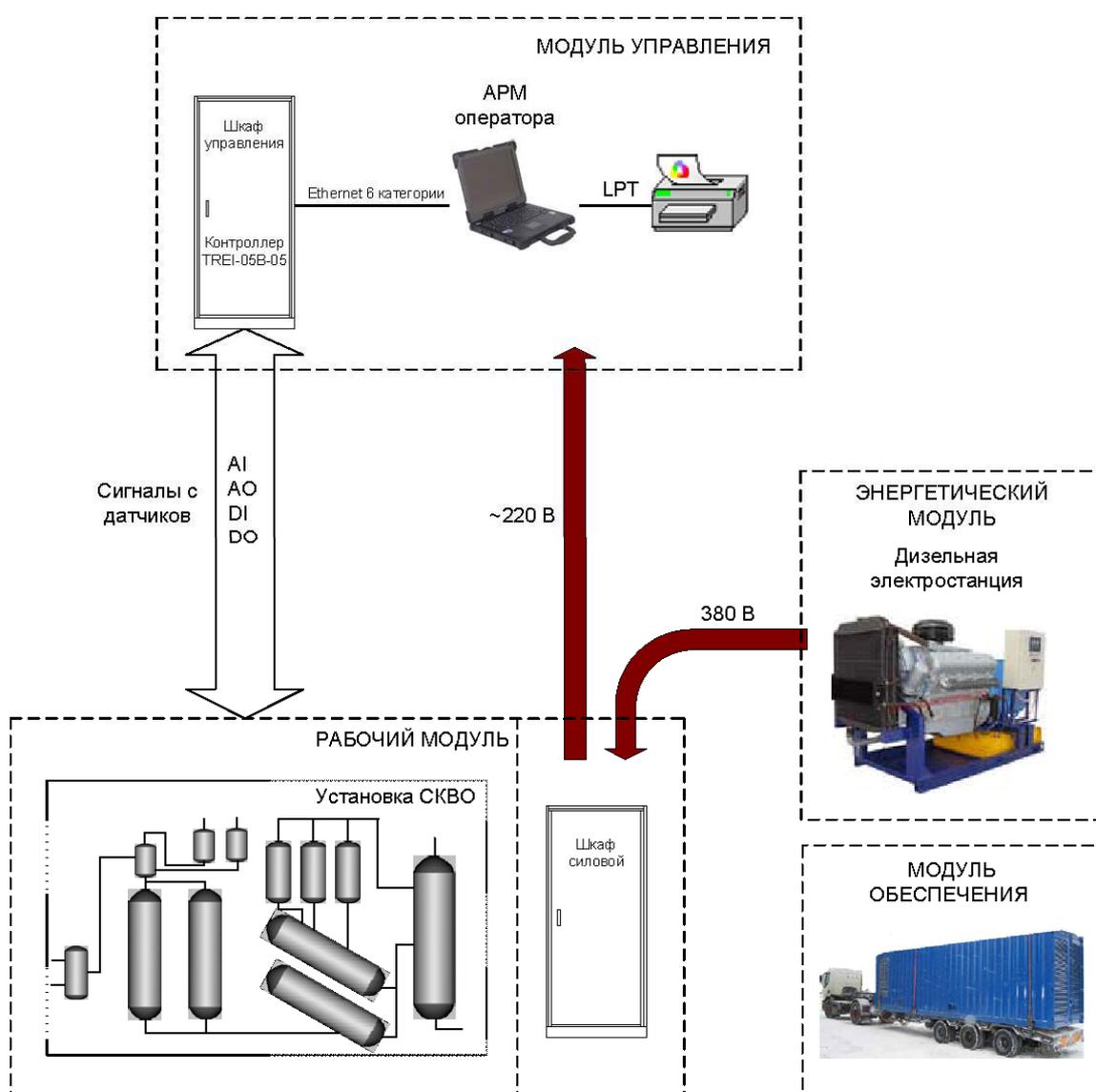
При необходимости, изменения в базе данных выполняются:

- непосредственно в системе реального времени — для изменения атрибутов переменных через таблицу настройки переменной соответствующего типа, а также с помощью соответствующих элементов графического интерфейса системы, позволяющих осуществлять ввод текущих значений переменных и их атрибутов во все разрешенные к изменению в реальном времени поля базы данных;

- при работе с интеллектуальными IBM-совместимыми устройствами связи с объектом (УСО) в режиме удаленного терминала — для изменения атрибутов переменных и их текущих значений через видеокادر «Настройка» для выбранной переменной соответствующего типа;

- с помощью генератора базы данных — для изменения параметров базы данных, которые не могут быть выполнены непосредственно в системе реального времени.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009 – 2013 годы)" по заданию Министерства промышленности и торговли РФ.



Структурная схема САУ

**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОТОКСИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И
КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОПЫТНОЙ УСТАНОВКИ**

Розен А.Е.¹, Рошин А.В.², Зверовщиков В.З.¹, Зверовщиков А.Е.¹,
Воробьев Е.В.¹, Усатый С.Г.¹, Розен А.А.¹

¹ГОУ ВПО Пензенский государственный университет, г. Пенза, Россия

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия

metal@pnzgu.ru

В соответствии с Федеральной целевой программой «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009 – 2013 годы)» планируется уменьшение масштабов потенциальных очагов химического и биологического поражения и суммарных площадей зон защитных мероприятий путем разработки методов и средств ликвидации высокотоксичных химических веществ (ВТХВ) и стойких органических загрязнителей (СОЗ), переработки и уничтожения бытовых и промышленных отходов, осадков сточных вод.

Среди многочисленных методов уничтожения ВТХВ и СОЗ технология сверхкритического водного окисления (СКВО) занимает особое место. Данный метод обеспечивает полное одностадийное окисление любых органических веществ до безвредных продуктов и выделение из раствора неорганических соединений в виде газов или твердых фаз, исключая опасность загрязнения окружающей среды. Универсальность данного метода — возможность уничтожения широкой номенклатуры высокотоксичных веществ.

В настоящее время ведутся работы по созданию опытного образца мобильной установки в блочно-модульном исполнении производительностью до 5 т в сутки, с возможностью дистанционного управления и контроля технологического процесса, организации замкнутого технологического цикла с выводом в атмосферу безвредных веществ. В её состав входят рабочий модуль, энергетический модуль, модуль управления и модуль обеспечения. Режим работы установки — непрерывный, 8760 часов в год.

Рабочий модуль предназначен для химикотермической обработки ВТХВ и СОЗ с целью их преобразования в химически безопасные вещества и соединения. Максимальное рабочее давление до 40 МПа, рабочая температура внутри реактора —

до 700°С. Конструкция модуля включает систему, при которой реакторы фиксированного объёма (до 30 дм³) могут работать параллельно и позволяют менять производительность установки в широких пределах.

Энергетический модуль предназначен для обеспечения электрической энергией рабочего модуля и модуля управления. Источником электрической энергии установки является дизельная электростанция ПСМ АД-100 (U = 380 В, P = 100 кВт). Модуль управления предназначен для контроля и управления процессом водного окисления рабочего модуля, а также энергетического модуля. Модуль обеспечения предназначен для обеспечения работы прочих модулей установки СКВО, а именно: подача воды, топлива и необходимых химических веществ, отвод твердых остатков.

Проектная документация разработана в соответствии с государственными нормами, правилами и стандартами (всего более 30 государственных и отраслевых стандартов, стандартов предприятия, правил безопасности, руководящих документов и др.). Принятые технические решения соответствуют требованиям экологических, санитарно-гигиенических, противопожарных и других норм, действующих на территории Российской Федерации, и обеспечивают безопасную для жизни и здоровья людей эксплуатацию объекта при соблюдении предусмотренных рабочими чертежами мероприятий.

Работа ведётся по заданию Министерства промышленности и торговли РФ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОТОКА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА С ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ

Егоров А.Г.¹, Мазо А.Б.¹, Максудов Р.Н.², Тремасов Е.Н.², Аляев В.А.², Абдуллин И.Ш.²

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г Казань, Россия

²Казанский государственный технологический университет, г Казань, Россия

maxoudov@kstu.ru

Разработка и совершенствование сверхкритических технологий извлечения предполагает создание адекватных математических моделей процесса. Рассматриваются два основных подхода к математическому описанию процесса извлечения из зернистых слоев растительных клеточных структур. Первый из них базируется на понятии разрушенных (*broken*) и неповрежденных (*intact*) внутриклеточных ячеек (*cell*), содержащих извлекаемый компонент [1]. Согласно математической модели (ВІС) часть ячеек, расположенных вблизи поверхности частицы зернистого слоя, разрушаются в процессе измельчения сырья, что обеспечивает высокую скорость начального этапа извлечения. Неповрежденные ячейки, расположенные ближе к центру частицы, обладают значительно большим диффузионным сопротивлением, что приводит к существенному снижению темпа извлечения со временем. Модель ВІС оказывается в состоянии описать изменение темпа экстракции по мере выработки частиц слоя. Однако она не учитывает детально процессы массопереноса внутри частиц пористого слоя, ограничиваясь их феноменологическим описанием. Другим недостатком является большое количество свободных параметров, что требует большого числа независимых экспериментов. Наконец, физические гипотезы, положенные в основу модели ВІС, в ряде случаев вступают в противоречие с независимыми экспериментальными исследованиями.

Иной подход положен в основу моделей сужающегося ядра SC (*shrinking core*) [2]. Согласно модели SC нерастворенный компонент сосредоточен в ядре частицы зернистого слоя. В процессе извлечения происходит диффузия компонента от ядра к поверхности частицы по межклеточным каналам, в результате радиус ядра уменьшается. Таким образом, темп извлечения из частицы в модели SC лимитируется диффузионным сопротивлением межклеточных каналов. Физические предпосылки, лежащие в основе модели SC, представляются более обоснованными, чем феноменология модели ВІС. Кроме того, согласование теоретических и

экспериментальных результатов в SC достигается за счет подбора единственного свободного параметра модели — диффузионного сопротивления межклеточных каналов [3].

Известным недостатком модели SC в ее традиционной формулировке является невозможность описания на ее основе двумодальных кривых выхода извлекаемого компонента. В традиционной модели SC рассматривается монодисперсный зернистый слой, в то время как реальные зернистые слои всегда в той или иной степени полидисперсны. Представляется, что при этом мелкая фракция молотых частиц обеспечит высокий темп извлечения на начальном этапе, а крупные частицы определяют сравнительно более медленную выработку в завершающей стадии процесса. Таким образом, на наш взгляд, для описания ярко выраженного двухстадийного характера процесса необходимо модифицировать модель SC с учетом реальной полидисперсности зернистого слоя. Такая модификация проведена в работе [5]. Последующим шагом в моделировании процесса сверхкритического извлечения являются тестирование и адаптация полученной модели по экспериментальным данным, ее калибровка и масштабирование результатов эксперимента на промышленный аппарат [4].

- [1] H. Sovova. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO₂ — I. Modelling of extraction curve. // Chem. Eng. Sci. 1994, V. 49, p. 409-414.
- [2] M. Goto, B. Roy, T. Hirose. Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction. // J. Supercrit. Fluids. 1996, V. 9, p. 128-133.
- [3] Р.Н. Максудов, А.Г. Егоров, А.Б. Мазо, В.А. Аляев, И.Ш. Абдуллин. Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3, № 2. с. 20-32.
- [4] Р.Н. Максудов, А.Г. Егоров, А.Б. Мазо, В.А. Аляев, И.Ш. Абдуллин. Определение технологических параметров процесса сверхкритической экстракции семян масличных культур. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3. № 3. С. 39-48.
- [5] Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н. Экстракция полидисперсного зернистого слоя молотых семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода. // Теоретические основы химической технологии, 2010, т. 44, № 5, с. 498–506.

**ULTRA PERFORMANCE SUPERCRITICAL FLUID
CHROMATOGRAPHY (UPSFC™), CHANGING THE GAME
FOR NORMAL PHASE CHROMATOGRAPHY**

Boiteux H.¹, Chen R.², Aubin A.³

¹*Waters Corporation, 5 rue Jacques Monod, 78280 Guyancourt France*

²*Waters Corporation, 130 Executive Drive, Suite 2A, Newark DE 19702 Etats-Unis*

³*Waters Corporation, 34 Mapple Street, Milford MA 01757 Etats-Unis*

Helene.Boiteux@tharsfc.com

The origins of chromatography were founded on normal-phase separations. These separations were challenged by the required use of hazardous and flammable solvents, long equilibration times, limited selectivity options, along with detection issues. Reverse-phase chromatography became the method of choice over normal-phase because of the broad range of selectivity, greater versatility of mobile phases, the high quality data and sensitivity obtained with this technique. However, normal-phase chromatography is still required and commands approximately 15% of the \$3.6 billion HPLC separations market. SFC has been demonstrated to answer many complex separation issues typically solved by normal-phase, with inherent high speed and efficiency due to the low viscosity and high diffusivity of the CO₂ based mobile phase. Considered a leading "green" separation technology, Waters SFC systems are used to separate and isolate chiral and achiral chemical compounds using various methods of detection.

With the introduction of the Ultra Performance Supercritical Fluid Chromatography (UPSFC™) system and associated VIRIDIS™ SFC columns, Waters brings SFC to a higher standard of quality and robustness, matching customer's high expectations. UPSFC improves SFC separations with increased efficiency, lower system volume, reduced costs per injection, superior injector linearity and reproducibility and industry leading detection sensitivity.

The UPSFC System provides the opportunity to make use of smaller particle sizes and smaller columns for SFC applications. These applications, both chiral and achiral, can take advantage of the low dispersion of the UPSFC system, which has not been previously available. The greatest realization of these benefits can be observed with SFC columns containing particles that are less than 2 μm in size. For particle sizes greater than 2 μm, commonly used in chiral separations, the reduced system volume and engineered injection accuracy brings about the Ultra Performance.

This presentation will explain the advantages of supercritical fluids over liquids, and present the Waters UltraPerformance SFC™ holistic solution. We will discuss the ease of use, the versatility and the benefits of transitioning from normal-phase liquid chromatography to SFC for both chiral and achiral applications.



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Худошин А.Г.¹, Лунин В.В.¹, Богдан В.И.²

¹*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

²*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия*

khudoshin@kge.msu.ru

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области химической переработки биомассы. Исследования превращений биомассы в суб- и сверхкритической воде (СКВ) могут быть направлены на разработку основ энерго- и ресурсосберегающего экологически чистого процесса переработки возобновляемого растительного сырья, а также отходов сельскохозяйственной, лесотехнической и деревоперерабатывающей промышленности с целью получения полезных продуктов.

Лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ) — основной компонент биомассы, образуют сложную структуру из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Химические превращения ЛЦМ в СКВ связаны с процессами гидролиза, пиролиза и газификации. Продукты деполимеризации и глубокого превращения целлюлозы (олигосахариды, глюкоза, фурфуролы и др.) представляют собой ценные вещества, в том числе продукты питания, медикаменты и др.

Наиболее перспективным методом получения низкомолекулярных продуктов из целлюлозы является гидролиз. То важное обстоятельство, что физико-химические свойства воды вблизи критической точки существенным образом изменяются, в частности, в докритической области она начинает проявлять отчетливые кислотно-основные свойства, может быть использовано для проведения процессов гидролиза целлюлозы без применения традиционных катализаторов — кислот и щелочей. Ввиду устойчивости лигнинов к кислотному гидролизу действие субкритической воды потенциально может быть использовано для разделения ЛЦМ на углеводные и полифенольные компоненты, так как моно- и олигосахара, образующиеся при гидролизе целлюлозы, растворимы в воде, а фенольный полимер лигнин нерастворим.

В работе исследованы превращения модельных соединений целлюлозы — водорастворимой карбоксиметилцеллюлозы, сахарозы, глюкозы и фруктозы в

УДМ-1

субкритической воде при температуре 150-350°C и давлении до 90 атм. Анализ продуктов проводили с помощью методов газовой и жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрологии. Молекулярную массу карбоксиметилцеллюлозы определяли вискозиметрическим методом. Предложена математическая модель для описания процессов гидролиза полимеров в субкритической воде. Установлены основные продукты превращения и термодинамические условия, при которых происходит разложение углеводов.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ИНДОЛА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

Кожевников И.В.^{1,2}, Нуждин А.Л.¹, Бухтиярова Г.А.¹, Мартыанов О.Н.^{1,2}

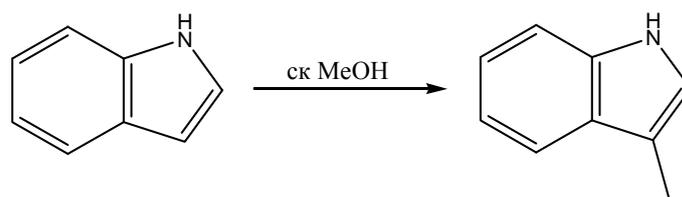
¹Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

kiv@catalysis.ru

Поиск и исследование каталитических путей алкилирования гетероциклических соединений с целью получения полупродуктов имеют не только прикладное значение, обусловленное постоянно растущими потребностями фармацевтической промышленности, но и фундаментальный интерес, связанный с пониманием закономерностей реакций алкилирования. Особое внимание заслуживает процесс региоселективного алкилирования гетероциклических соединений с целью получения замещенных индол-производных. Одним из перспективных путей его осуществления является использование спиртов в качестве алкилирующих агентов в сверхкритических условиях.

В работе исследовали селективное алкилирование индола в 3-е положение (до скатола) сверхкритическим метанолом в присутствии катализаторов на основе SiO₂. Селективность по основному продукту достигала > 90 %, что значительно выше селективности при газофазном алкилировании индола при соответствующей конверсии.



Интересными фактами среди результатов данного исследования являются каталитическая активность в реакции алкилирования стекла Ругех, которое обычно используют для изготовления реакторов в подобных исследованиях, и протекание сопутствующего процесса реакции SiO₂ в катализаторах с растворителем.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Шляхтин А.В., Леменовский Д.А., Вацадзе С.З., Крутько Д.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

shlyahtinav@mail.ru

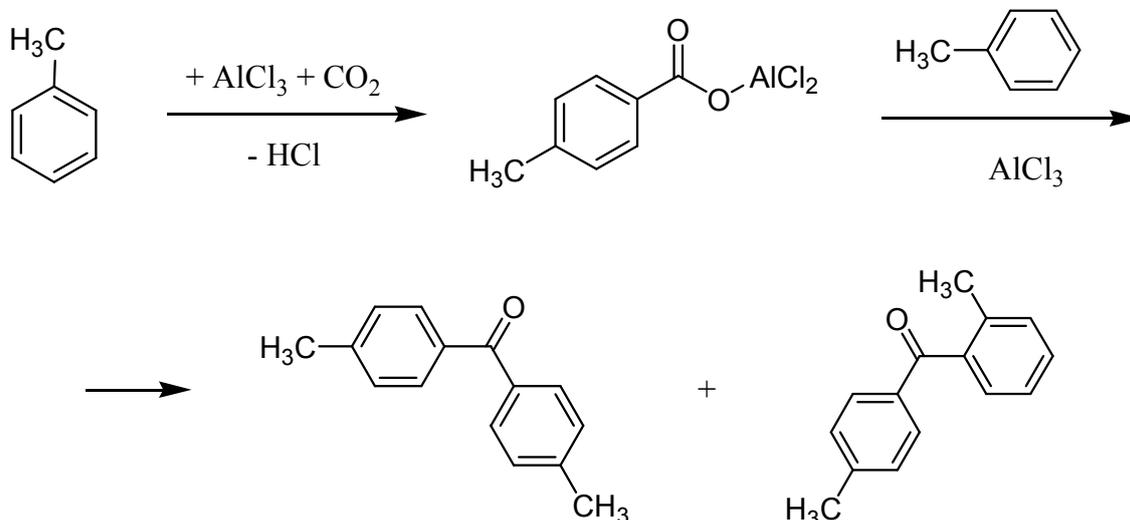
Реакции прямого карбоксилирования ароматических соединений, в которых происходит эффективное связывание CO_2 и образование ароматических карбоновых кислот, давно и вполне обоснованно являются предметом интенсивного изучения. Тем не менее, несмотря на многочисленные попытки, начиная с работ П. Фриделя и Дж. М. Крафтса, до сих пор не удалось найти условия, обеспечивающие удовлетворительные выходы кислот прямым карбоксилированием ароматических углеводородов.

В представленной работе впервые проведено систематическое исследование прямой реакции карбоксилирования простейших ароматических субстратов в присутствии кислот Льюиса в среде сверхкритического диоксида углерода (СК- CO_2). К настоящему времени наиболее близкими по тематике к нашему исследованию являются две работы, посвященные карбоксилированию ароматических углеводородов до карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса с помощью CO_2 : более ранняя публикация G.A. Olah с сотр. [1] и недавняя работа P. Munshi [2], в которой подробно изучено карбоксилирование толуола в двухфазной системе CO_2 /толуол. Главное отличие нашего исследования от [1] и [2] состоит в использовании CO_2 в СК-состоянии, что также включает использование других соотношений и концентраций реагентов.

В качестве исходных ароматических реагентов в реакциях карбоксилирования нами были использованы бензол, толуол, мезитилен, дурол, бромбензол, бифенил, дифениловый эфир, анизол, ферроцен. В качестве кислот Льюиса применялись безводные AlCl_3 , смесь $\text{AlCl}_3 + \text{TiCl}_4$, FeCl_3 , ZnCl_2 , ZrCl_4 .

В качестве модельной была выбрана система $\text{CO}_2 - \text{AlCl}_3 - \text{толуол}$, поскольку толуол — наиболее доступный, активированный метильной группой ароматический углеводород, а AlCl_3 — наиболее часто применяемая кислота Льюиса в реакциях Фриделя-Крафтса. При исследовании этой системы мы варьировали соотношение AlCl_3 /толуол, температуру и время реакции. В исследованных реакциях образуется

толуиловая кислота (во всех случаях *пара*-изомер является доминирующим (~90%)), изомерные 2,4'-диметилбензофенон и 4,4'-диметилбензофенон, а также другие минорные продукты их дальнейшего ацилирования и конденсации, выход которых сильно зависит от условий проведения реакции.



В случае карбоксилирования бензола найдено, что выход бензойной кислоты в этих реакциях очень мал (кислота обнаружена только масс-спектрометрически). Идентифицированными продуктами реакции, по данным хроматомасс-спектрометрии, являются бензофенон, дифенилметан, ацетофенон, 9-Н-флуорен-9-он, трифенилметан и трифенилкарбинол.

Эксперименты по карбоксилированию других производных бензола и ферроцена показали, что реакции протекают с удовлетворительными выходами в случае элетронообогащенных субстратов (Ph₂O, PhOMe, Cp₂Fe). Для остальных субстратов доминируют побочные реакции.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о возможности получения ароматических карбоновых кислот реакцией прямого карбоксилирования с использованием СК-CO₂ как реагента и растворителя. Для детально изученной системы PhMe/AlCl₃/CO₂ найдены оптимальные условия образования *n*-толуиловой кислоты.

Авторы благодарят РФФИ и НОЦ СКФ (<http://www.chem.msu.ru/rus/supercritical-fluids/welcome.html>).

- [1] Olah G. A., Török B., Joschek J.P., Bucsi I., Esteves P.M., Rasul G., Surya Prakash G.K. J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. No. 38. P. 11379.
 [2] Munshi P., Beckman E.J. Ind. Eng. Chem. Res., 2009. Vol. 48, No. 2, P. 1059.

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА
С БИОФЛАВОНОИДАМИ КВЕРЦЕТИНОМ И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ
В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

Лекарь А.В.¹, Борисенко С.Н.², Ветрова Е.В.², Борисенко Н.И.¹, Филонова О.В.²

¹*Эколого-аналитический центр Южного федерального университета,*

г. Ростов-на-Дону, Россия

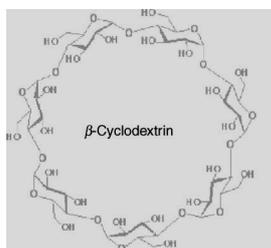
²*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,*

г. Ростов-на-Дону, Россия

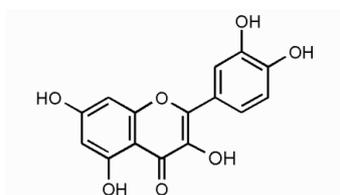
sborisen@ipoc.rsu.ru

Хорошо известной особенностью циклодекстринов является их способность формировать твердые комплексы включения (комплексы «хозяин – гость») в очень широком интервале соединений за счет молекулярных нековалентных взаимодействий. В этих комплексах молекулы гостя удерживаются впадиной молекул циклодекстрина (хозяина). Включение в циклодекстрин оказывает влияние на физико-химические свойства молекул гостя, в том числе увеличивает растворимость высоко нерастворимого гостя. Поэтому циклодекстрины находят применение в пищевой промышленности, фармакологии, косметологии, защите окружающей среды и др. [1].

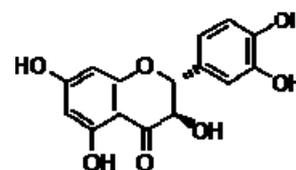
В данной работе выполнен синтез и исследование методами ЯМР- и масс-спектрометрии комплексных соединений, образуемых β -циклодекстрином с биофлавоноидами дигидрокверцетином и кверцетином в среде субкритической воды в стационарных условиях [2].



β -циклодекстрин



Кверцетин



Дигидрокверцетин

Идентификация структуры полученных продуктов реакции проведена с использованием масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем. Результаты исследований показали, что образование комплексов происходит уже по истечении 20 минут, растворимость полученных комплексных соединений в воде возрастает, в

отличие от комплексов, полученных по традиционным методикам. Показано, что эффективность формирования комплексов зависит от времени реакции и увеличивается с ростом температуры воды.

В случае дигидрокверцетина в режиме как отрицательных, так и положительных ионов обнаружены одно-, дву- и трехзарядные комплексы моно-, ди-, три- и тетрамеров β -циклодекстрина с включением от одной до трех молекул дигидрокверцетина. Относительная интенсивность пиков в масс-спектрах не превышала 10%.

В случае кверцетина эффективность формирования комплексов с участием β -циклодекстрина протекала на порядок слабее (интенсивность соответствующих пиков не превышала 0,9%), причем в масс-спектрах зафиксированы лишь однозарядные анионы $[M^{\beta CD} + M^Q - H]^{-1}$ с коэффициентом ассоциации (хозяин : гость) 1:1.

В результате сравнения состава продуктов реакции комплексообразования, полученных с использованием традиционных методик и субкритической воды, показано, что в традиционных условиях с использованием органических растворителей β -циклодекстрин не образует комплексов с кверцетином. Эффективность комплексообразования β -циклодекстрина с дигидрокверцетином в традиционных органических растворителях на два порядка ниже, чем в условиях субкритической воды.

Полученные результаты демонстрируют существенные преимущества использования субкритической воды в создании супрамолекулярных комплексов и открывают перспективы создания водорастворимых препаратов биофлавоноидов (кверцетина и дигидрокверцетина) с применением субкритических технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда CRDF (США) и Министерства Образования и науки РФ по Российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование, программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки РФ (РНП 2.2.2.2/12560, ВР4М04) и гранта президента РФ МК-4425.2011.3.

- [1] E.M. Martin Del Valle. Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*. 2004, v. 39, p. 1033–1046.
- [2] Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. Журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика», 2008, т. 3, № 2, с. 33-36.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ИМПРЕГНАЦИИ**

Тимашев П.С.¹, Попов В.К.¹, Баграташвили В.Н.¹, Рыбалтовский А.О.², Кротова Л.П.¹

¹*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Троицк, Россия*

²*НИИ ядерной физики Московского государственного университета*

им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

timashev.peter@gmail.com

Полупроводниковые квантовые точки (КТ), обладающие высоким квантовым выходом флуоресценции в узком спектральном диапазоне длин волн, находят широкое практическое применение в различных технологиях. Важнейшими шагами на пути создания реально функционирующих систем на основе флуоресцентных КТ являются химическая стабилизация последних и их сборка в определенные пространственные структуры. В качестве одного из перспективных подходов к решению этих проблем могут рассматриваться различные варианты синтеза оптически однородных полимерных нанокомпозигов, в которых квантовые точки формируют наноразмерные слои, волокна или дисперсные включения заданной геометрии либо распределяются равномерно по всему объему полимерной матрицы. При этом сама матрица должна обеспечивать надежную защиту КТ от воздействия окружающей среды, химических реагентов и других факторов, приводящих к деградации КТ, гарантируя при этом высокую временную стабильность их оптических характеристик. В представленной работе предложен новый подход к решению проблемы пространственной и химической стабилизации квантовых точек CdSe и CdSeS в полимерных матрицах за счет их диффузионного внедрения в среде сверхкритического диоксида углерода. В качестве исходных полимерных матриц использовались порошки аморфного политетрафторэтилена, а также трековые мембраны на основе аморфно-кристаллического полиэтилентретфтолата. Полученные композиционные полимерные материалы обладали повышенной стабильностью фотолюминесценции при естественном дневном освещении в условиях воздействия окружающей атмосферы, а также при воздействии на образцы мощного УФ излучения ртутной лампы или лазерного излучения УФ и видимого диапазона длин волн. Разработанный в работе подход применим также и для создания гетерогенных систем, позволяющих эффективно фиксировать разделяемые при фотовозбуждении КТ заряды, что, в свою очередь, может быть использовано при создании высокоэффективных элементов солнечных батарей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и гранта Президента РФ МК-5696.2010.3.

**АНАЛИЗ ИЗОМЕРНОГО ПОВЕДЕНИЯ ОКСИМОВ
ФЕНИЛВТОРБУТИЛКЕТОНА С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ
ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

Покровский О.И.¹, Устинович К.Б.¹, Лепешкин Ф.Д.¹, Паренаго О.О.¹, Медведько А.В.²,
Вацадзе С.З.², Лунин В.В.²

¹*СХПСС, Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, Россия*

²*НОЦ СКФ, Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

opokrovskiy@schag.ru

Сверхкритическая флюидная хроматография — вид элюентной хроматографии, подвижной фазой в которой служит смесь диоксида углерода и соразтворителей в суб- или сверхкритическом состоянии. Данный метод выгодно отличается от ВЭЖХ прежде всего высокой скоростью анализа вследствие меньшей вязкости подвижной фазы и меньших падений давления на хроматографической колонке, более высоким разрешением за счет меньших значений ВЭТТ, экологичностью и дешевизной основного растворителя. Эти преимущества становятся критически важными, например, при решении задач, связанных с разделением смесей изомеров одного и того же вещества, в особенности с расщеплением рацематов. Наибольшее распространение данный метод получил в сфере препаративной хроматографии, но в последнее десятилетие возрастает и роль СФХ как аналитической техники, особенно при проведении большого количества однотипных экспериментов, требующих существенных затрат времени и растворителей.

Оксим фенилвторбутилкетона — один из лигандов, используемых для создания палладиевых катализаторов асимметрического гидролиза. Каталитическая активность данных соединений в числе прочего определяется и пространственным строением лигандов. В связи с этим наличие инструмента разделения изомеров синтетических смесей и контроля оптической чистоты выделенных продуктов необходимо для создания катализаторов с заданными свойствами. Оксим фенилвторбутилкетона обладает как конфигурационной, так и *Z/E* изомерией.

В настоящей работе исследовано хроматографическое поведение всех четырех изомеров оксимов фенилвторбутилкетона. Оптимальным для одновременного разделения *Z/E* изомеров и их энантиомеров оказался полисахаридный сорбент амилозного типа. Протестированные сорбенты на основе тартрамидных полимеров не

УДМ-6

позволяют добиться даже частичного щепления энантиомеров *Z*-оксима ни при каких условиях, при том, что для *E*-формы при использовании чистого CO_2 в качестве растворителя удается достичь практически полного расщепления хиральных изомеров. По-видимому, *Z*-оксим обладает гораздо менее выраженной способностью к π - π взаимодействию, характерному для данного типа сорбентов. На неподвижной фазе на основе целлюлозы реализуются те же механизмы удерживания, что и на амилозной фазе, но она дает значительно меньшую селективность в сравнении с последней.

При разделении *Z/E* изомеров в случае использования спиртов (метанол, изопропанол и пр.) в качестве сорастворителей наблюдается инверсия порядка удерживания при изменении состава подвижной фазы. При малых количествах спирта (1-2% для метанола, 1-5% для изопропанола) первым элюируется *Z*-оксим, затем *E*-изомер. При дальнейшем росте концентрации сорастворителя время удерживания *E*-оксима становится меньше времени удерживания *Z*-формы. Такой порядок впоследствии сохраняется вплоть до тех значений содержания сорастворителя, при которых происходит слияние обоих компонентов смеси (20% для метанола, 25% для изопропанола). При использовании ацетонитрила в аналогичных условиях в интервале содержания от 2 до 40% инверсии порядка выхода не происходит. По-видимому, данный эффект обусловлен разной способностью *Z*- и *E*-форм образовывать водородные связи ввиду различной пространственной конфигурации.

Для описания внутримолекулярных движений в молекулах *Z*- и *E*-оксимов, способных оказывать влияние на разделение в условиях сверхкритической хроматографии, была проведена серия квантовохимических расчетов. Было показано, что вращение вторбутильной группы в обоих диастереомерах не приводит ни к возникновению внутримолекулярных взаимодействий или колебаний дипольного момента системы, ни к обнаружению особо устойчивых конформеров, наличие которых могло бы помочь выявить причины наблюдаемой инверсии порядка элюирования при использовании спиртовых сорастворителей. В то же время при вращении гидроксильной группы вокруг связи N-O в *Z*-оксime наблюдается локальный минимум, отвечающий конформации, в которой гидроксильный водород ориентирован в направлении π -системы фенильного кольца, располагающегося практически перпендикулярно плоскости C=N-O. В *E*-форме OH-группа стерически удалена от фенильного кольца и не может образовывать подобных комплексов. Предположительно наличие стабилизирующего внутримолекулярного взаимодействия кислого протона с ароматической π -системой обуславливает относительно низкую растворимость *Z*-оксима в смесях CO_2 -метанол и CO_2 -изопропанол.

**ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР ИЗ
НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В ФТОРАКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛАХ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ И
ЛАЗЕРНЫХ МЕТОДОВ**

Минаев Н.В.¹, Рыбалтовский А.О.², Тимашев П.С.¹, Фирсов В.В.², Юсупов В.И.¹,
Баграташвили В.Н.¹

¹*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Троицк,
Московская обл., Россия*

²*НИИ ядерной физики Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*
minaevn@gmail.com

Одним из наиболее распространенных способов получения различных структур в приповерхностном слое полимеров из наночастиц металлов является создание амплитудной маски либо пучностей излучения, которые позволяют записывать структуры микронного масштаба. Создание различных планарных устройств (включая сенсорные датчики и элементы оптоэлектроники) на основе подобных материалов является весьма актуальным.

Ранее нами была продемонстрирована возможность лазероиндуцированного (включая УФ и видимые источники света) формирования периодических структур, параллельных поверхности образца, с шагом до 1-2 мкм в приповерхностном слое полимера. Этот доклад посвящен формированию другого типа структур из наночастиц серебра в полимерных материалах, а именно, периодических слоистых структур в приповерхностных слоях полимерной пленки. В основе формирования таких структур лежит эффект самоорганизации наночастиц серебра в поле лазерного излучения, осуществляющего фотолиз молекул прекурсора $Ag(hfac)$, введенных в полимерный материал методом сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации.

Для получения структур производилось фоторазложение лазерным излучением (532 нм) серебросодержащего прекурсора $Ag(hfac)$, внедренного в пленку толщиной 100 мкм из фторакрилового полимера (ФАП) с помощью СКФ импрегнации. Процесс разложения сопровождался образованием нанокластеров серебра (НК Ag) размером 5-10 нм, сгруппированных в виде периодических структур, параллельных поверхности пленки и имеющих необычайно короткий период от 90 до 180 нм.

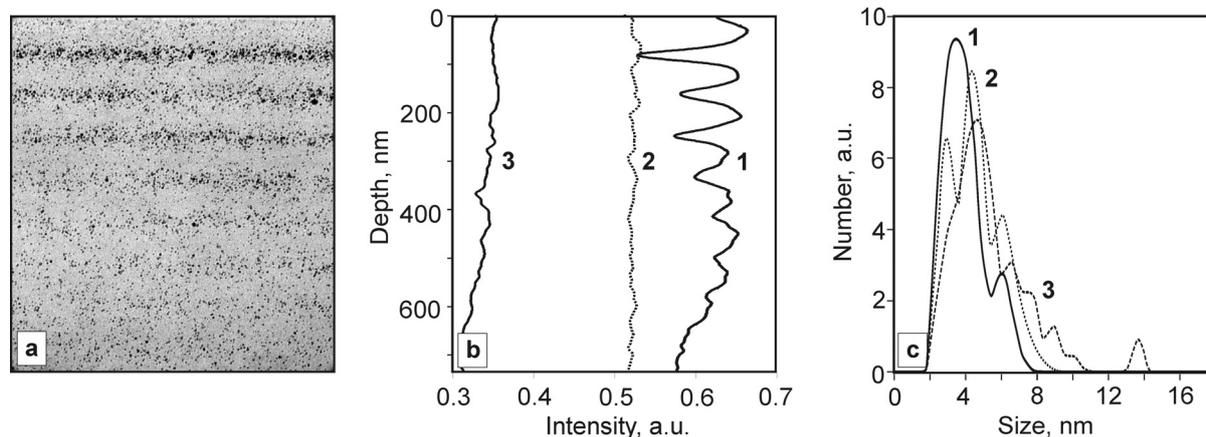


Рис. 1. **a.** ПЭМ изображения ФАП пленок с внедренным Ag(hfac)COD, облученных лазером (532 нм).

b. Цифровой анализ плотности наночастиц серебра, полученных из ПЭМ изображения, для различных способов воздействия на образец: лазер (1), Hg лампа (2), термическая обработка (3).

c. Распределения размеров наночастиц Ag в пленках ФАП с Ag(hfac)COD для различных способов воздействия: лазер (1), Hg лампа (2), термическая обработка (3).

В основе образования подобных структур, по-видимому, лежит эффект интерференции лазерного излучения внутри облучаемой пленки. В этом случае период между плоскостными структурами должен быть близок к периоду пучностей стоячей волны, которая может образовываться в пленке при текущих параметрах (показатель преломления, длина волны падающего облучения). Об этом также свидетельствуют и наши опыты с использованием полимерных пленок разной плотности: в них менялась концентрация прекурсора и НК Ag, что, следовательно, изменяло и показатель преломления, а с ним и период структур. В динамике же процесс пока описать трудно, т.к. в процессе облучения меняется текущая концентрация НК Ag, а за ней — показатель преломления и период интерференционной картины.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НЕИЗВЕСТНЫХ ПРИМЕСЕЙ В РЯДЕ
ФАРМПРЕПАРАТОВ, ОСНОВАННОЕ НА СФЭ И ЖИДКОСТНОЙ
ЭКСТРАКЦИИ И АНАЛИЗЕ ВСЕГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ ГХ/МС**

Чепелянский Д.А., Глазков И.Н., Бурмыкин Д.А., Ревельский А.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

chepelyansky@environment.chem.msu.ru

В настоящее время актуальным вопросом анализа фармацевтических препаратов является сопоставление оригинальных препаратов и дженериков. При сопоставлении составов примесей принимают во внимание примеси, содержание которых не менее 0,05 – 0,1%, и только для этих примесей рекомендуют проведение идентификации. Однако такое сопоставление проводится только по анализам растворов препаратов и субстанций и при использовании только ВЭЖХ и совсем редко — ВЭЖХ/МС. Однако, ввиду возможного отличия технологии производства дженериков от оригинальных препаратов, на общие свойства и безопасность продукции могут оказывать влияние примеси с содержанием ниже 0,01%. Регистрация примесей на таком уровне требует как применения концентрирования и удаления мешающего действия основного компонента, так и использование высокочувствительных методов анализа. Для примесей, обладающих летучестью в условиях ГХ анализа, наиболее информативным методом является хромато-масс-спектрометрия с различными способами ионизации.

Для выделения примесей нами были изучены два подхода:

1. Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) углекислым газом без использования растворителя с переводом всего концентрата (а не малой его части — 0,001-0,01) в аналитический прибор термодесорбцией.
2. Жидкостная экстракция (различными растворителями) с последующим сорбционным концентрированием аналитов из потока сформированной парогазовой смеси и переводом всего их концентрата, свободного от растворителя, в аналитический прибор термодесорбцией.

Эти два подхода объединяет использование экстрагента, не растворяющего (или растворяющего в малой степени) основной компонент и концентрирование примесей.

Применение данных подходов в сочетании с методом газовой хромато-масс-спектрометрии с химической и электронной ионизацией позволило зарегистрировать и частично проидентифицировать значительное число примесей на уровнях ниже 0.01% в ряде препаратов. Необходимо отметить, что данные примеси на данном уровне невозможно зарегистрировать при прямом анализе методом ГХ/МС раствора препарата или субстанции.

**МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА И АЭРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОМОЩЬЮ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Николаев А.Ю.¹, Лазутин А.А.¹, Товбин Ю.К.², Рабинович А.Б.², Корлюков А.А.¹,
Саид-Галиев Э.Е.¹, Никитин Л.Н.¹, Краснов А.П.¹, Куцев С.В.³, Будтова Т.В.⁴,
Хохлов А.Р.¹

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

²*НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва, Россия*

³*Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН,
г. Москва, Россия*

⁴*Ecole des Mines de Paris, France*

nikolaev@polly.phys.msu.ru

Создание и исследование материалов с заданной пористой структурой являются чрезвычайно важной и актуальной областью исследования науки и технологии полимеров. В последнее время большое внимание уделяется получению пористых материалов с использованием газообразных веществ и, в особенности, сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) в качестве активной порообразующей среды. Для дальнейшего развития теории порообразования требуется всестороннее изучение всех факторов, влияющих на морфологию пористой структуры в полимерах после десорбции из них СО₂, что в дальнейшем может использоваться для проверки теории моделирования набухания полимеров в сверхкритических условиях с помощью модели решеточных газов (МРГ). В качестве образцов использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который широко используется для целей медицинской трибологии, и высокопористые аэрогели на основе целлюлозы. Полученные образцы были исследованы с помощью методов адсорбции азота, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, а также получены гравиметрические кривые набухания образцов в СК-СО₂.

Было обнаружено, что для СВМПЭ степень кристалличности в результате обработки в СК-условиях меняется слабо и составляет в обоих случаях 53-57%, что может быть связано с недостаточной сорбцией диоксида углерода, т.к. известно, что для полимеров, в значительной степени подвергающихся модификации СК-СО₂,

обычно степень набухания превышает 10%. В то время как для аэроцеллюлозы наблюдается уменьшение степени кристалличности с 27 до 19%, что связано с аморфизацией кристаллической части под воздействием СК-СО₂. Одновременно СК-СО₂ способен влиять на морфологию пористой структуры обоих образцов. Адсорбционный метод на основе МРГ был применен для описания изотерм адсорбции азота образцами аэроцеллюлозы и полиэтилена до и после воздействия СК-СО₂. Полученное распределение пор по размерам отличается от распределения, полученного методом БЭТ, отсутствием второго пика в районе малых пор ($d < 5$ nm). Существование такого пика на распределении пор по размерам, полученном методом адсорбции азота, объясняется сильным влиянием случайной ошибки измерения, так как наличие пор такого малого размера увеличило бы количество адсорбированного монослоем газа по сравнению с наблюдаемым значением $\theta \sim 0.15-0.2$.

Сочетание экспериментальных (ПЭМ, адсорбция азота) и теоретических методов расчета пористости (метод адсорбции азота и адсорбционный метод на основе МРГ) позволило всесторонне изучить пористую структуру обоих материалов до и после воздействия СК-СО₂ и получить наиболее полную картину относительно применимости и ограничений каждого из методов, что в дальнейшем может способствовать направленному получению различного рода градиентных структур и композитов в полимерах под воздействием сверхкритического диоксида углерода.

Авторы благодарят Российскую Академию наук (программы Президиума П-21 и инновационный проект, программы ОХНМ № 2, 6, 7), РФФИ (гранты 09-03-12144-офи_м, 08-03-00-389 и 09-03-12144) и Госконтракт ФАО П-924 за финансовую поддержку.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ, ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
И ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЕЙ
АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Востриков С.В., Сосин С.Е., Таразанов С.В., Нестеров И.А., Нестерова Т.Н.

Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

sosin88@mail.ru

Многие моноциклические и полициклические алкилароматические углеводороды практически важны. Условия их получения, выделения, переработки, химического и технического использования в настоящее время перекрывают диапазон от 230 К до сверхкритических температур для индивидуальных соединений и их смесей. Продолжительность пребывания веществ в зоне указанных температур — от нескольких десятилетий до долей секунды. Свойства среды, в которой находятся или с которой контактируют вещества, также различны и варьируются от инертной среды до прямого контакта с кислородом или с катализаторами превращений различных типов, специально вносимыми в систему или неизбежно присутствующими в ней.

Нами выполняется комплекс исследований, направленный на решение общих физико-химических вопросов поведения алкилароматических углеводородов и их функциональных производных в указанных условиях.

Цикл исследований, предлагаемых к обсуждению на конференции, включает в себя результаты изучения:

- критических температур алкил-бензолов, -бифенилов, -дифенилоксидов и - фенолов, где алкил — метил, изопропил и *трет*-бутил;
- ограничений и возможностей экспериментального определения критических температур соединений рассматриваемых классов;
- кинетики термических и термоокислительных превращений соединений рассматриваемых классов в субкритических условиях и конкуренцию при этом реакций распада и структурной изомеризации;
- особенности поведения кислот Льюиса в субкритических для соединений рассматриваемых классов условиях;
- ограничений и возможностей реализации технологий получения алкилароматических соединений в субкритических условиях.

Материалы, предлагаемые к обсуждению, включают результаты собственного эксперимента и анализ литературных данных по рассматриваемым вопросам.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Ханнанов А.Ф.¹, Билалов Т.Р.^{1,2}, Гумеров Ф.М.¹, Габитов Ф.Р.¹, Хацринов А.И.²,

Гатина Р.Ф.², Михайлов Ю.М.²

¹Казанский государственный технологический университет, г. Казань,

Республика Татарстан, Россия

²ФКП «ГосНИИХП», г. Казань, Республика Татарстан, Россия

hannanov.airat@ya.ru

В рамках изучения возможности применения сверхкритических флюидов в процессе переработки продуктов нитрации было проведено исследование растворимости нитрата целлюлозы в сверхкритическом диоксиде углерода.

Помимо технологии получения взрывчатых веществ, продукты нитрации широко используются в фармацевтике, производстве химикатов против всякого рода вредителей, сельском хозяйстве, получении пигментов, прекурсоров полиуретана и полиамида и т.д. [1].

Сверхкритические флюиды — это вещества, находящиеся в области термодинамической поверхности с параметрами, превышающими критические ($P > P_{кр}$ и $T > T_{кр}$) [2].

В настоящей работе для исследования растворимости используется статическая экспериментальная установка [3] для исследования фазовых равновесий в системе исследуемое вещество – сверхкритический флюид, так как только при статической схеме (в замкнутом объёме и $m_{CO_2} = 0$ – при нулевом значении расхода) можно определить истинное значение растворимости (Рис. 1).

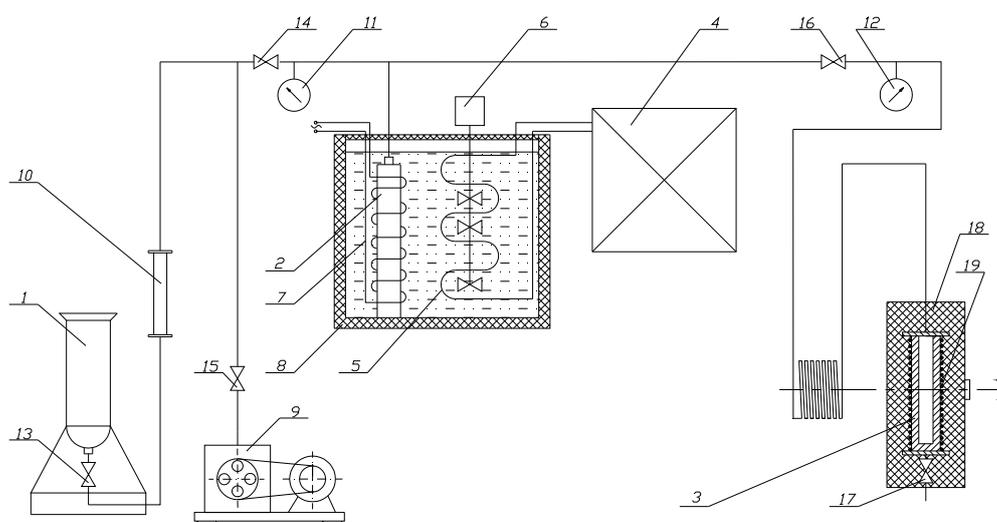


Рис. 1. Схема экспериментальной установки
для исследования растворимости веществ в СК CO₂

УДМ-11

Установка состоит из системы создания и измерения давления, системы измерения и регулирования температуры, экстрактора, узла качания и аналитической части. Методика проведения экспериментов описана в работе [3].

В настоящей работе исследовалась растворимость нитрата целлюлозы как в чистом CO_2 , так и в CO_2 , модифицированном ацетоном (5% масс.) и спиртом (5, 10, 20% масс.).

Увеличение количества ацетона приводит к пластификации вещества в ячейке и, как следствие, снижению растворимости.

Исследование растворимости CO_2 , модифицированного этиловым спиртом, проводилось на изотермах 40°C, 60°C в интервале давлений от 100 до 300 бар. Результаты влияния температуры, давления и концентрации на растворимость представлены в таблице 1 и на рис. 2.

Таблица 1. Растворимость нитрата целлюлозы в сверхкритическом CO_2

P, атм	Растворимость y^* , г/л	t, °C	Концентрация соразтворителя	P, атм	y^* , г/л	t, °C	Концентрация соразтворителя
Чистый газ				Этиловый спирт			
105	0,0086	40	0%	250	0,02088	40	20%
200	0,01002	40	0%	280	0,01910	40	20%
230	0,01482	40	0%				
250	0,01294	40	0%	200	0,01728	60	10%
Ацетон				240	0,01896	60	10%
100	0,01274	40	5%	250	0,02001	60	10%
Этиловый спирт				280	0,02051	60	10%
200	0,01372	40	10%	300	0,0203	60	10%
230	0,01603	40	10%				
250	0,01740	40	10%	200	0,0216	60	20%
280	0,01592	40	10%	240	0,0237	60	20%
				250	0,02501	60	20%
200	0,01646	40	20%	280	0,02564	60	20%
230	0,01924	40	20%	300	0,02537	60	20%

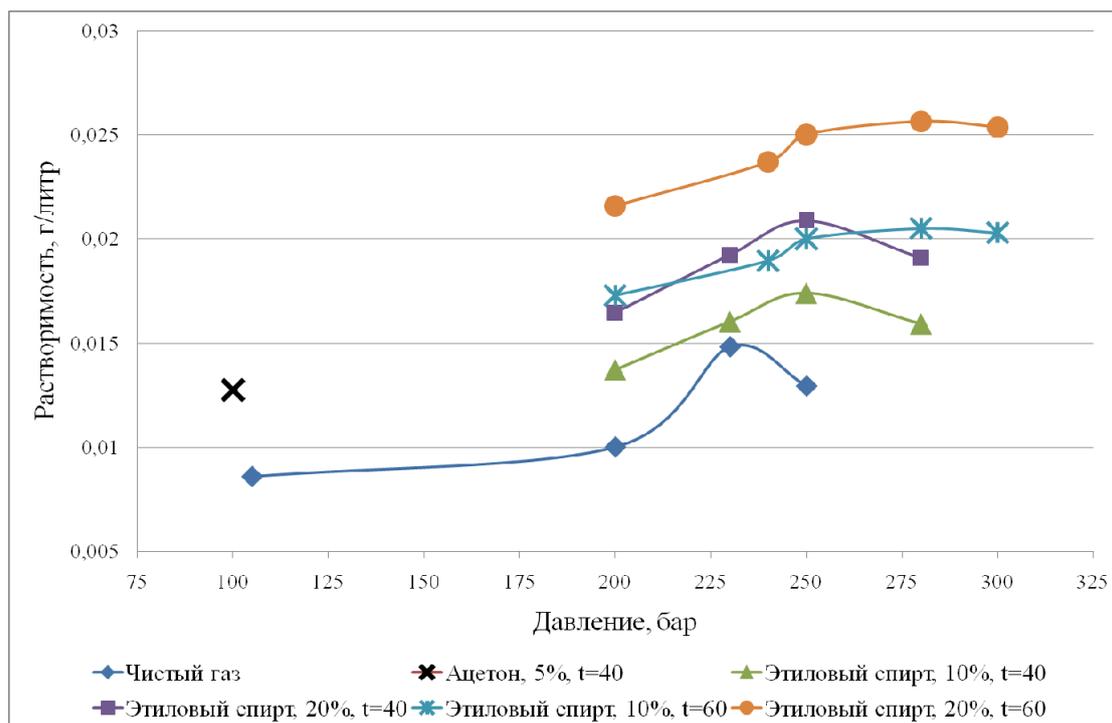


Рис. 2. График зависимости растворимости нитрата целлюлозы от давления CO₂

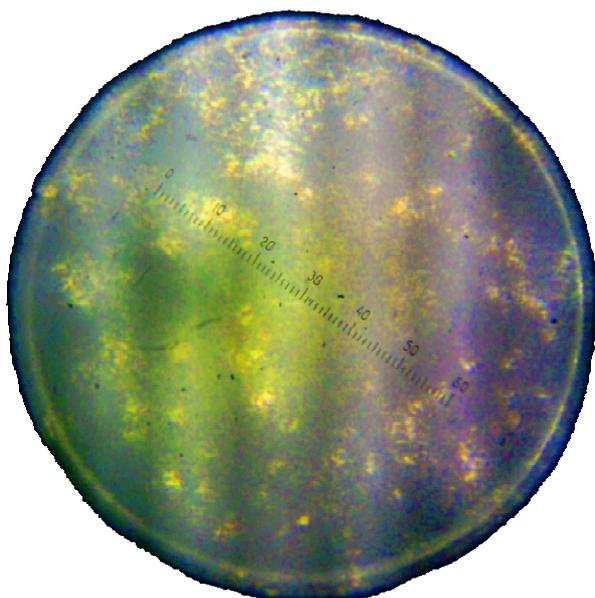


Рис. 3. Фотография пробы на микроскопе

При использовании в качестве соразтворителя ацетона отобранная проба представляла собой пленку толщиной около одного миллиметра. В случае использования этилового спирта отобранная проба была в виде хлопьев (белые пятна на рис. 3).

В целом предлагаемый метод позволяет проводить обработку нитрата целлюлозы с использованием сверхкритического диоксида углерода, а применение полярных соразтворителей интенсифицирует данный процесс.

- [1] Ф.М. Гумеров, В.Г. Никитин, Г.И. Гумерова, А.М. Сабирзянов, Ф.Р. Габитов, Р.Н. Максудов, Р.А. Газизов. Суб- и сверхкритические флюиды в задачах технической химии // «Всероссийская конференция «Современные проблемы технической химии». 2003. – С. 3-23.
- [2] Гумеров, Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. – К.: ФЭН, 2007. – 336 с.
- [3] Газизов Р.А. Растворимость метиловых эфиров жирных кислот в чистом и модифицированном сверхкритическом CO₂ – как термодинамическая основа сепарационного этапа в процессе получения биодизельного топлива.: дисс. на соискание канд. техн. наук / Р.А. Газизов. – Казань, 2007. – 118 с.

**ИК-ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗОБАРИЧЕСКОГО НАГРЕВА
И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНЫХ
СВЯЗЕЙ В БОГАТОЙ ФАЗЕ ВОДЫ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ
ВОДА-с_kСО₂-MeCl (Me = Li, Na, K)**

Дышин А.А., Опарин Р.Д., Киселев М.Г.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,

г. Иваново, Россия

mgk@isc-ras.ru

Водно-электролитные системы в силу их распространенности в природе и все возрастающего применения в различных отраслях науки и техники являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Имеющиеся на сегодняшний день данные по физико-химическим свойствам водных растворов электролитов в широких интервалах параметров состояния относятся преимущественно к разбавленным растворам и растворам средних концентраций. В то же время для практических целей часто используются концентрированные и насыщенные растворы. В таких системах определяющими процессами являются ионная гидратация и ионная ассоциация, которые существенным образом зависят как от концентрации растворенного вещества и химической природы ионов, так и от внешних параметров состояния (p , T). Установлено, что при изменении давления и температуры физико-химические свойства флюидных и водно-электролитных систем могут существенно изменяться как количественно, так и качественно. Большую научную и практическую значимость приобрели растворы электролитов, поглощенные порами мезопористых каталитических материалов, а в последние десятилетия особую актуальность приобрели исследования гидротермальных и флюидных систем.

Цель настоящей работы заключалась в изучении особенностей формирования локальной структуры подсистемы воды в ее богатой фазе, в частности, распределения водородных связей, в тройных смесях вода – с_kСО₂ – электролит в условиях изобарического нагрева. В представленной серии исследований были получены результаты для смесей вода – с_kСО₂ – электролит в температурном интервале $T = 313\text{--}633$ К, $\Delta T = 20$ К при давлении $P = 250$ бар. В качестве электролитов выступали соли LiCl, NaCl, KCl различных концентраций в пересчете на воду, от разбавленного до насыщенного.

Вследствие особенностей проведения эксперимента, исследование структурных изменений в исследованных системах от температуры и концентрации электролита проводилось на основании анализа спектральной полосы в области валентных OD-колебаний молекул HDO. В основе данного анализа лежит процедура разложения экспериментальной спектральной кривой на составляющие профили. В работе было показано, что полученная в результате исследований картина распределения водородных связей для молекул HDO может быть отнесена ко всей системе в целом.

На основании анализа полученных данных установлено, что с ростом концентрации соли ослабляется разрушающее действие температуры на локальную структуру подсистемы воды, и происходит перераспределение долей водородно-связанных n -меров. Увеличение концентрации соли приводит к уменьшению количества молекул объемной воды и увеличению числа молекул воды, гидратированных ионами. В результате происходит увеличение локальной плотности молекул растворителя в подсистеме воды и образование n -меров высшего порядка. Показано, что на общую картину распределения водородных связей в подсистеме воды влияют как вклады O...H между молекулами воды, так и вклады Cl...H в ближнем окружении анионов. Поскольку взаимодействия ион – вода более сильные, чем взаимодействия между молекулами объемной воды, то насыщение системы электролитом препятствует переходу молекул воды в богатую фазу CO₂. При этом значительно уменьшается растворимость диоксида углерода в богатой фазе воды — наблюдается так называемый эффект высаливания. Влияние размера катиона на растворимость диоксида углерода и изменение локальной структуры подсистемы воды обсуждается в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-97507-р-центр-а, 08-03-00439-а, 08-03-00513-а, и 09-03-00040-а).

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ ЦЕЛЛОБИОЗЫ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂ И ЕГО СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СМЕСЯХ
С АЦЕТОНОМ И ЭТАНОЛОМ**

Вялов И.И.^{1,2}, Идрисси А.¹, Екимова М.С.², Киселёв М.Г.²

¹Университет Лилля – 1, науки и технологий, Лилль, Франция

²Институт химии растворов Российской академии наук, г. Иваново, Россия

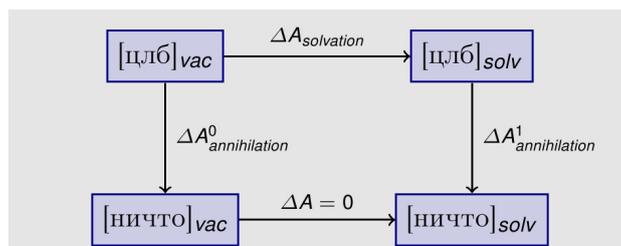
ivan.vyalov@etudiant.univ-lille1.fr

Начиная с появления интереса химической промышленности к сверхкритическому состоянию вещества, возник вопрос о поиске альтернативы опасным растворителям в целлюлозной промышленности. Сразу же стало очевидно, что наиболее широко распространённый СК-флюид — CO₂ не растворяет целлюлозу. Проблему недостаточной растворимости, однако, можно попытаться решить при помощи добавок соразтворителей, что довольно часто ведёт к положительным результатам [1]. Так, для ацетата целлюлозы было установлено [2], что он растворяется в двойных смесях СК CO₂ с ацетоном и этанолом (30% соразтворителя по массе).

В настоящей работе при помощи метода молекулярной динамики [3] мы моделируем сольватацию целлобиозы, мономера кристаллической целлюлозы, в СК CO₂ и вышеупомянутых смесях с целью оценить возможность растворения в них кристаллической целлюлозы. Наиболее привычным инструментом в молекулярном моделировании является расчёт парных корреляционных функций, из которых можно судить о преимущественной сольватации вещества и структуре раствора. Чтобы оценить термодинамику сольватации вещества, нужно использовать более изощрённые методы, поскольку свободная энергия является не средней по ансамблю величиной, а пропорциональна статистической сумме, что делает невозможным её прямой расчёт в молекулярном моделировании. Один из возможных подходов к проблеме — теория возмущения свободной энергии — основан на давно известной формуле Цванцига [4], где разность свободных энергий двух систем вычисляется как среднее по ансамблю:

$$\Delta A = -\frac{1}{\beta} \left\langle e^{-\beta \Delta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \right\rangle$$

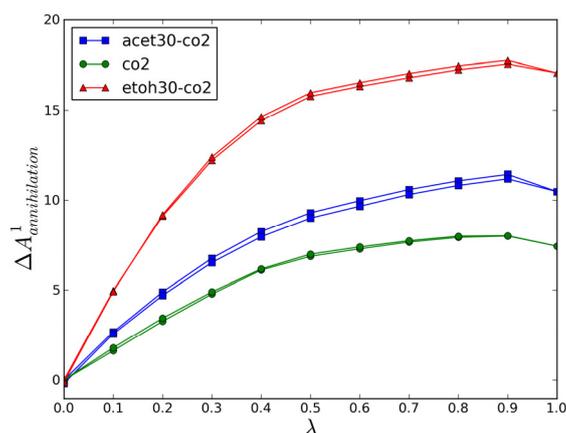
Свободная энергия сольватации целлобиозы получается из следующего т/д цикла:



Откуда имеем:

$$\Delta A_{solvation} = -\Delta A^1_{annihilation}$$

На рис. 2 приведены диаграммы прямого и обратного хода вычислений по теории возмущений свободной энергии. Небольшая величина гистерезиса свидетельствует о малой статистической ошибке расчётов и хорошем обходе фазового пространства. Наибольшая свободная энергия сольватации наблюдается для сверхкритической системы CO₂ – этанол, что в дальнейшем будет использовано для моделирования процессов растворения различных полиморфов целлюлозы в СК смесях.



Заключительным этапом исследования является изучение влияния СК растворителей на конформационную подвижность целлобиозы, поскольку именно конформационная подвижность мономеров может способствовать растворению кристаллической целлюлозы. С этой целью рассматриваются сечения поверхности свободной энергии по двугранным углам ϕ и ψ , полученные методом настраиваемой направляющей силы (ABF: Adaptive Biasing Force) [5] как в вакууме, так и в СК смесях.

- [1] Eduardo Prez, Albertina Cabaas, Juan A. R. Renuncio, Yolanda Snchez-Vicente, Concepcin Pando; *Journal of Chemical & Engineering Data* 2008 **53** (11), 2649-2653.
- [2] *Journal of Supercritical Fluids* 1998, **13**, 135–147.
- [3] Phillips et al., *J. Comp. Chem.* **26**:1781-1802 (2005).
- [4] Zwanzig, R. W., High-temperature equation of state by a perturbation method. I. Nonpolar gases, *J. Chem. Phys.* 1954, **22**, 1420–1426.
- [5] Darve, E.; Rodriguez-G´mez, D.; Pohorille, A., Adaptive biasing force method for scalar and for vector free energy calculations, *J. Chem. Phys.* 2008, **128**, 144120.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА НАНОДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА SAS

Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М.

Казанский государственный технологический университет, г. Казань,

Республика Татарстан, Россия

Kvener@yandex.ru

Проведено исследование термодинамических основ процесса диспергирования поликарбоната с использованием метода SAS. В частности, установленное нами отсутствие растворимости поликарбоната в сверхкритическом диоксиде углерода явилось основанием для выбора метода антирастворителя в задаче диспергирования поликарбоната. Также установленные нами относительно высокие значения растворимости поликарбоната в дихлорметане (рис. 1) позволяют сделать прогноз на высокую производительность и энергоэффективность процесса.

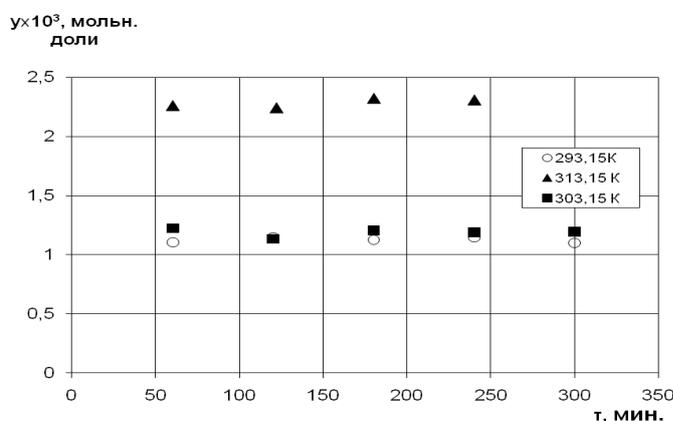


Рис. 1. Зависимость значений растворимости поликарбоната в дихлорметане, получаемых при атмосферном давлении, от длительности этапа перемешивания в рамках процедуры измерения.

Установлены количественные характеристики предпочтительной для осуществления процесса диспергирования по методу SAS области сверхкритического флюидного состояния для бинарной системы «дихлорметан – диоксид углерода» (рис. 2).

Для соответствующих значений режимных параметров осуществления процесса определены значения концентрации сверхкритического CO₂ в тройной системе, обеспечивающие полное выделение диспергируемого материала (рис. 3,4).

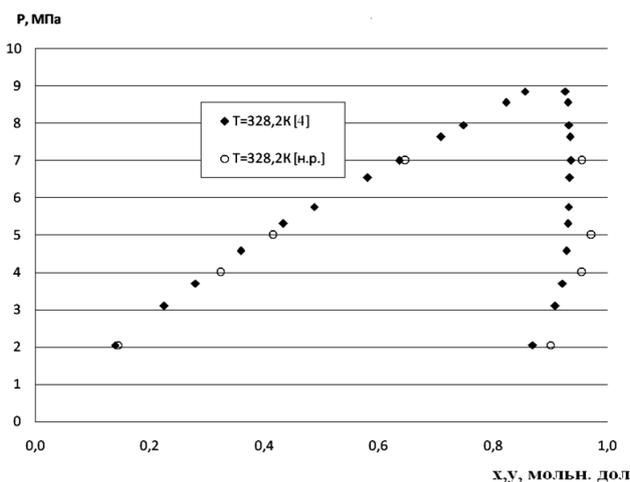


Рис. 2. Фазовое равновесие для системы «дихлорметан – CO_2 » на изотерме $T = 328.2 \text{ K}$ по результатам, представленным в [1] и полученным в настоящей работе с использованием ячейки фазового равновесия, где x и y — характеристики состава, соответственно, жидкой и паровой фаз.

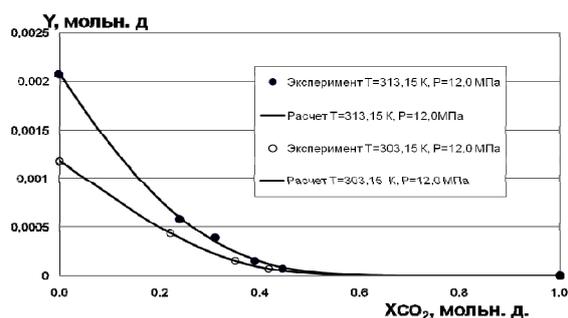


Рис. 3. Растворимость поликарбоната в смеси «дихлорметан – сверхкритический диоксид углерода» при $P = 12 \text{ МПа}$.

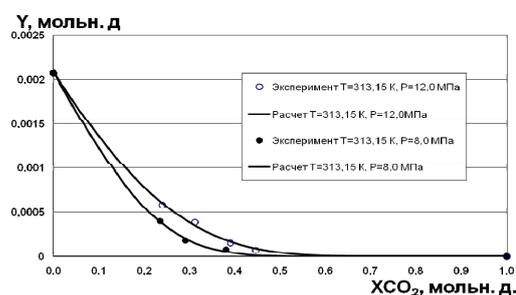


Рис. 4. Растворимость поликарбоната в смеси «дихлорметан – сверхкритический диоксид углерода» при $T = 313 \text{ K}$.

Осуществлено диспергирование поликарбоната. Установлен характер влияния режимных параметров осуществления процесса, а также геометрических характеристик соплового устройства на морфологию и размеры получаемых частиц (рис. 5).

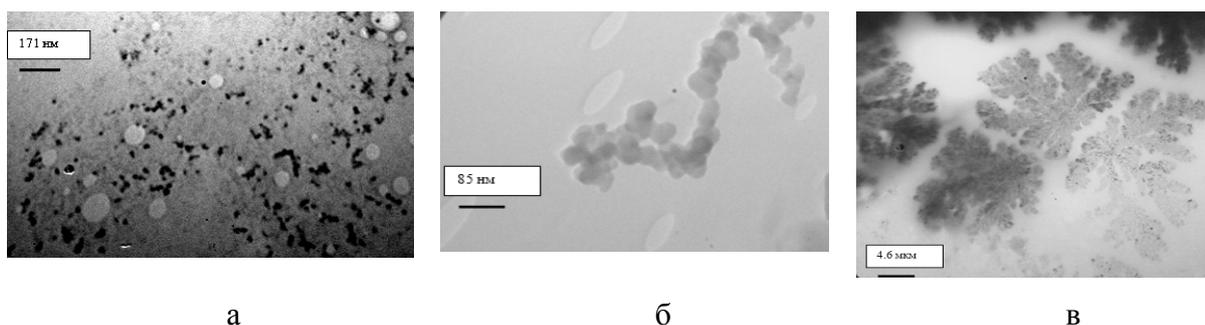


Рис. 5. Морфологические модификации частиц поликарбоната, полученные в результате диспергирования по методу SAS.

В частности, с увеличением температуры размер как отдельных частиц, так и частиц цепочной структуры увеличивается. С увеличением давления при прочих равных условиях размер частиц уменьшается. С уменьшением диаметра сопла размеры как отдельных частиц, так и частиц цепочной структуры уменьшаются.

[1] Tsinvintzelis I. Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane / Tsinvintzelis I., Missopolinou D., Kallogiannis K., Panayiotou // J. Fluid Phase Equilibria. 2004. V. 224. P. 89-96.

СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ ГЕЛЯ

Балахонов С.В.¹, Чурагулов Б.Р.²

¹Факультет наук о материалах, Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Химический факультет, Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

balakhonov@inorg.chem.msu.ru

В последнее время целым направлением научных исследований стал поиск новых материалов для создания литий-ионных аккумуляторов. Одни из наиболее часто изучаемых материалов в этой области — оксиды ванадия с различной морфологией, в том числе аэрогели. Данный класс соединений характеризуется большой площадью поверхности, высокой пористостью, однако обладает низкой электропроводностью. Для повышения проводимости материала обычно добавляют высокопроводящую фазу (как правило, углеродную сажу). Однако в случае аэрогеля использование сажи нежелательно, поскольку агломераты углерода закупоривают поры аэрогеля, в результате чего эффективная площадь поверхности активного материала катода резко снижается. Элегантным решением данной проблемы стало добавление углеродных нанотрубок, которые не только обладают высокой электропроводностью, но и создают армирующий каркас.

В данной работе предлагается в качестве добавки использовать вискеры на основе оксидов ванадия, которые, во-первых, образуют

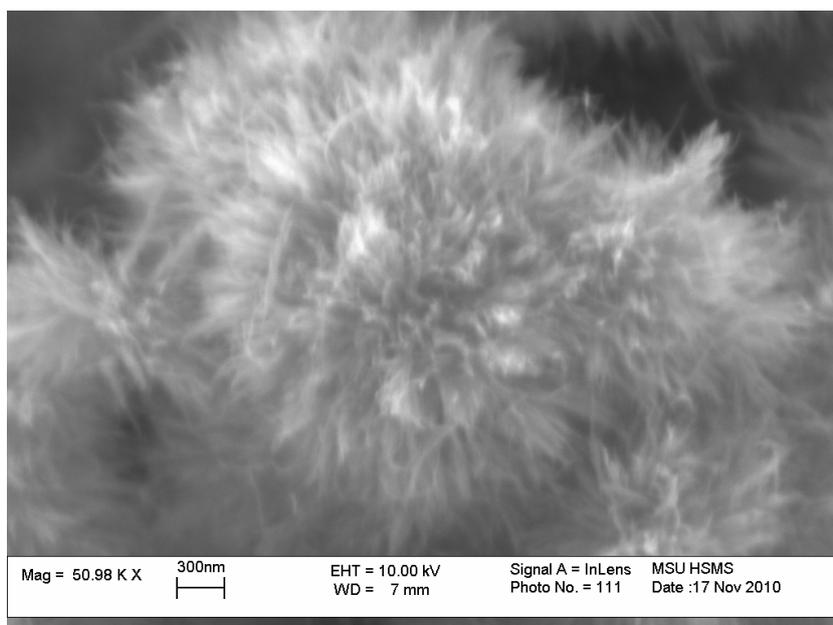


Рис. 1. Типичная РЭМ микрофотография аэрогеля на основе оксида ванадия.

электропроводящий армирующий каркас, а во-вторых, так же, как и матрица, выполняют функцию катода.

Цель настоящей работы — синтез аэрогелей на основе оксидов ванадия, создание композитов «вискеры/аэрогель» на основе оксидов ванадия и исследование физико-химических свойств полученных материалов.

В качестве прекурсора для синтеза образцов применяли влажный гель / ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Вискеры синтезировали гидротермальным методом; аэрогели — методом сверхкритической сушки. В качестве первичных и вторичных растворителей использовали ацетон, изопропиловый спирт, н-гептан, н-гексан, этанол, а также комбинации этих растворителей. Замена растворителя осуществлялась как «дискретным» методом, так и «непрерывным».

При создании композита производили смешивание вискером и влажного геля сразу после формирования последнего, после чего проводили сверхкритическую сушку.

Полученные в настоящей работе вискеры представляли собой новую фазу (РФА). На основании РСМА, РФЭС, ТГА был установлен состав вискером $Va_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Исследование электрохимических свойств выявило достаточно высокую и стабильную разрядную емкость (~ 145 мАч/г), а также высокую электропроводность ($\sim 9 \cdot 10^{-3}$ См/см).

Синтезированные аэрогели (Рис. 1) с точки зрения морфологии обладали объемной чешуйчатой структурой с достаточно развитой поверхностью (до ~ 50 м²/г) (БЭТ). Электрохимические исследования выявили конкурентоспособную разрядную емкость аэрогелей (~ 300 мАч/г), однако электропроводность материала была не столь велика ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ См/см), что и предопределило необходимость введения вискером в качестве электропроводящей добавки.

Композиты «вискеры/аэрогель» обладали морфологией, схожей с соответствующими аэрогелями. Электрохимические испытания выявили низкую разрядную емкость материала (10-20 мАч/г), однако было замечено, что окислительный отжиг приводит к повышению данной величины до ~ 80 мАч/г. В настоящее время стоит задача повышения значений разрядной емкости исследуемых материалов.

Таким образом, можно заключить, что композит «вискеры/аэрогель» на основе оксидов ванадия потенциально может применяться в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00463а) и Гранта поддержки ведущих научных школ (НШ-6143.2010.3).

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССАХ ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ

Радаев А.В., Насыров Э.Р., Батыров Т.Н., Батраков Н.Р., Мухамадиев А.А.,
Сабирзянов А.Н.

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия

radaev_neftianik@mail.ru; mukhamadiev@kstu.ru; sabirz@kstu.ru

Исследования с использованием модельной изовязкозной углеводородсодержащей жидкости — масла промышленного вязкостью 18,2 мПа·с были проведены в интервале давлений от 7 до 12 МПа, температур 313-353 К, проницаемости модели пласта 0,18-0,038 Дарси на экспериментальной установке (рис. 1):

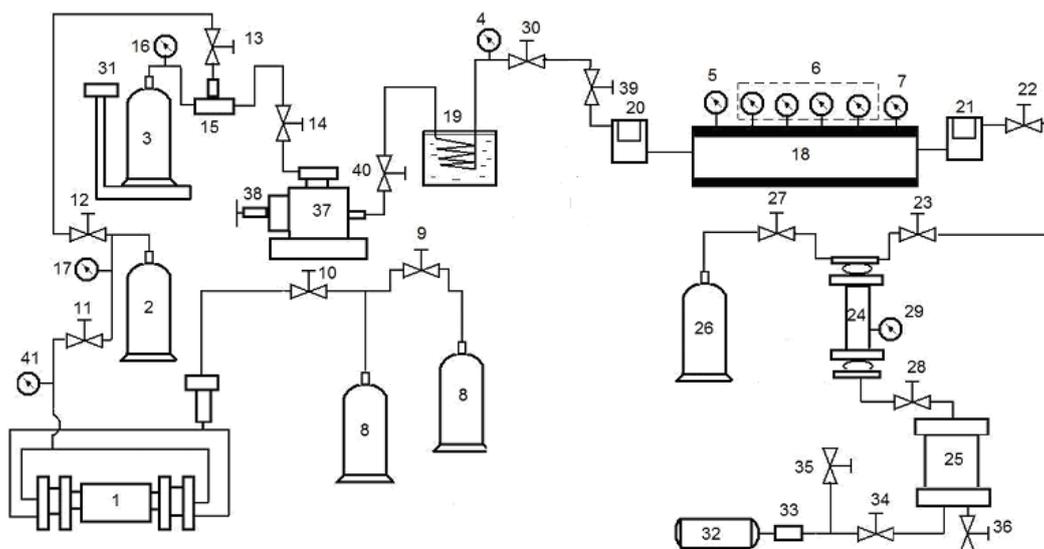


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 – компрессор мембранный; 2 – баллон промежуточный; 3 – баллон ресиверный; 4, 5, 7, 16, 17, 29, 41 – манометры образцовые; 6 – блок манометров; 8 – баллоны накопительные; 9-14, 22, 23, 27, 28, 30, 39, 40 – вентили высокого давления; 15 – тройник; 18 – кернодержатель; 19 – термостат; 20, 21 – гильза; 24 – сепаратор; 25 – сборник нефти; 26 – баллон приемный; 31 – весы электронные; 32 – насос вакуумный; 33 – сосуд разделительный; 34 – вентиль напускной; 35 – вентиль вакуумный; 36 – вентиль сливной; 37 – регулятор давления; 38 – регулировочное устройство.

Результаты опытов по изотермам приведены на рис. 1а-в, по изобарам — на рис. 2а-в.

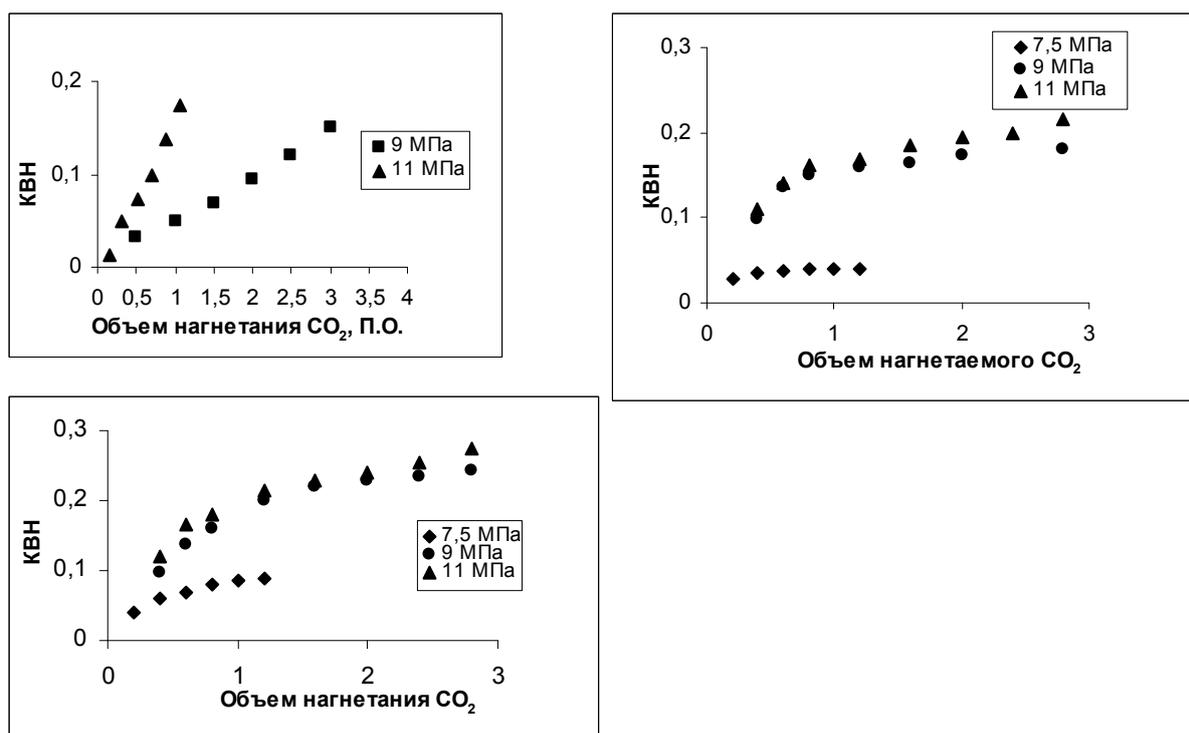


Рис. 1. Зависимость КВН вязкостью 18,2 мПа·с от объема нагнетания сверхкритического CO₂ в интервале температур 313-353 К.

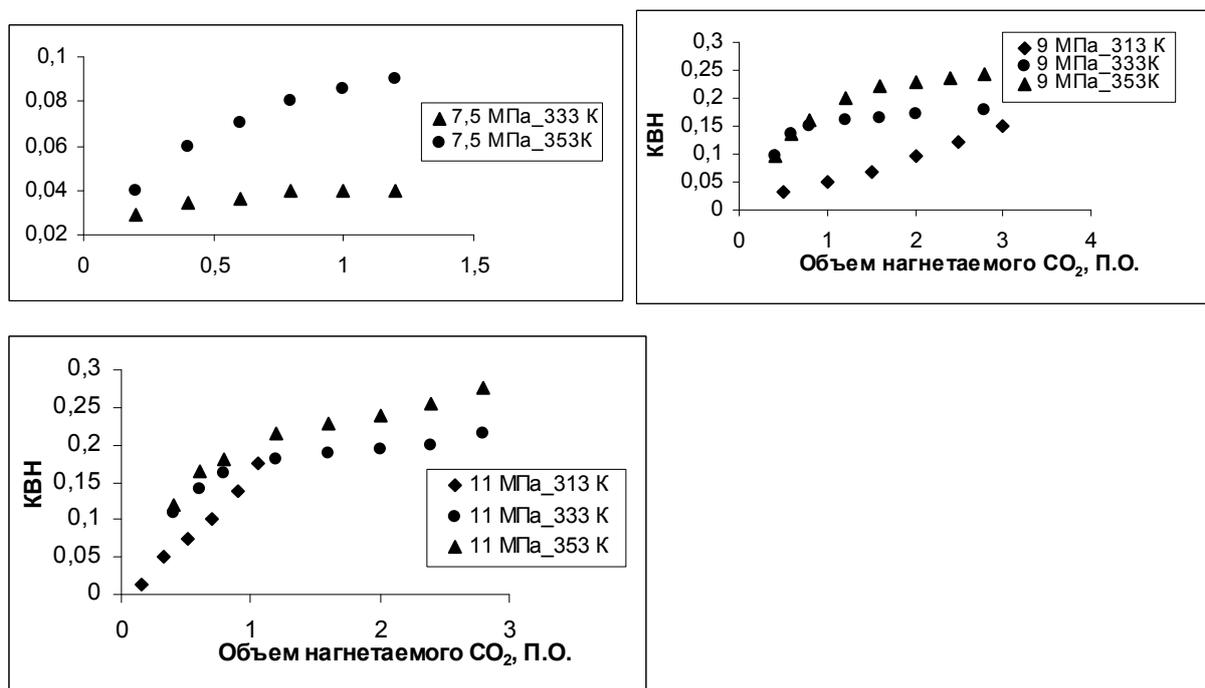


Рис. 2. Зависимость КВН вязкостью 18,2 мПа·с от объема нагнетания сверхкритического CO₂ в интервале давлений 7,5-12 МПа. Результаты опытов были обработаны в виде зависимости:

$$\eta = A_0 \cdot \text{Re}^{-m_1} \cdot \text{Sl}^{-m_2} \cdot \text{We}^{m_3} \cdot \pi^{m_4}$$

СИНТЕЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Боголицын К.Г.

Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск, Россия

ivahnov-tema@yandex.ru

Среди производных целлюлозы всё большее значение приобретает ацетилцеллюлоза. Ацетилцеллюлозу в промышленности получают путём обработки активированной (действием уксусной кислотой) целлюлозы ацетилирующими смесями, состоящими из ацетилирующего агента, катализатора и растворителя или антирастворителя. Независимо от технологии на первой стадии процесса получают триацетат целлюлозы (содержание связанной уксусной кислоты около 62,5%). Вторичный ацетат получают путём частичного омыления триацетата до содержания связанной уксусной кислоты на уровне 54 – 56%.

Технологически различают ацетилирование целлюлозы в гомогенных либо гетерогенных условиях. При проведении гомогенного ацетилирования используются такие растворители, как уксусная кислота либо метиленхлорид, в которых нерастворима целлюлоза, но хорошо растворимы триацетаты. Гетерогенное ацетилирование проводят в среде нерастворителя целлюлозы и триацетата — бензола. При ацетилировании гетерогенным способом на 1 тонну целлюлозы расходуется 6,5 т уксусного ангидрида, 21,0 т уксусной кислоты, 54,5 т бензола и 2,0 кг катализатора — хлорной кислоты [1].

Устранение токсичных растворителей и снижение расхода ацетилирующего реагента являются актуальными проблемами данного производства. Также весьма перспективным является прямое получение вторичного ацетата целлюлозы.

Применение общего подхода к описанию структуры лигноуглеводной матрицы и её компонентов позволяет рассматривать применение СКФ технологий как перспективный метод переработки растительного сырья [2].

В работе использована отбеленная сульфатная целлюлоза, сульфитная целлюлоза для химической переработки, а также отбеленная целлюлоза, полученная способом низкотемпературной окислительной делигнификации в среде сверхкритического диоксида углерода [3]. Целью данной работы явилось изучение возможности

получения вторичного ацетата целлюлозы в среде сверхкритического углекислого газа в отсутствие катализаторов при пониженном расходе уксусного ангидрида.

Навеску целлюлозы массой 1 г а.с.ц. помещали в автоклав объёмом 10 мл (гидромодуль 10) и вводили 3 мл уксусного ангидрида. Заполняли автоклав CO_2 при давлении 74 атм. Прогрев автоклава осуществляли в течение 10 минут при 100°C , после чего давление поднимали до 200 атм. Автоклав термостатировали при 100°C в течение 120 минут.

После сброса давления массу вымывали на воронку Бюхнера и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды.

Полученную от пяти обработок массу усредняли и промывали ацетоном на воронке со стеклянным фильтром до прекращения растворения образца. Остаток на фильтре промывали метилхлоридом и после просушивания взвешивали для определения доли неацетилованной целлюлозы.

Применение сверхкритического углекислого газа дало возможность получить равномерно ацетилованную целлюлозу из всех использованных образцов. Содержание связанной уксусной кислоты в препаратах составляло 53 – 55,5% при выходе 210 – 225%, что соответствует выходу диацетата целлюлозы, получаемому по классическому способу.

Таким образом, использование СК CO_2 в качестве среды позволяет проводить процесс ацетилирования целлюлозы в отсутствие кислотного катализатора, традиционных разбавителей и растворителей при пониженном расходе ацетилирующего агента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-03-12310-ОФИ_М

- [1] Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская // СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
- [2] Физическая химия лигнина / Под ред. К.Г. Боголицына и В.В. Лунина // Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т., 2009. 489 с.
- [3] Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Окислительная делигнификация древесины в среде сверхкритического углекислого газа // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т. 3. № 4. С. 45-51.

ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Кустов А.Л., Коклин А.Е., Богдан В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии

им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия

kyst@list.ru, vibogdan@gmail.com

Одним из новых направлений в современном катализе является проведение каталитических реакций в сверхкритических условиях. Осуществление процессов в сверхкритических флюидах даёт значительные преимущества по сравнению с традиционными методами осуществления процессов в жидкой или газовой фазе. Плотность, растворяющая способность и транспортные свойства среды значительно меняются при переходе от газовой или жидкой фазы к сверхкритическому состоянию. Физико-химические параметры сверхкритических флюидов имеют промежуточные значения между свойствами жидкости и газа. Сверхкритические флюиды имеют высокую по сравнению с газами плотность, растворяющую способность, теплопроводность и характеризуются высокой по сравнению с жидкостью скоростью диффузии растворённых веществ. Таким образом, сверхкритические флюиды сочетают преимущества жидкостей (высокая концентрация вещества в единице объема, хороший теплоперенос) и газов (хороший массоперенос, высокая взаимная смешиваемость реагентов), что весьма благотворно влияет на протекание гетерогенно-каталитических реакций [1-10].

Основным способом получения фенола является кумольный метод, на долю которого приходится 95% всего мирового производства фенола. Для кумольного синтеза особенно остро стоит вопрос об утилизации образующегося ацетона, который не имеет эквивалентного рынка сбыта. Разнообразные фенолы нашли широкое применение в производстве смол, пластификаторов, ПАВ, полимерных соединений, ядохимикатов, полупродуктов для синтеза физиологически активных веществ, медикаментов.

Процесс прямого окисления бензола и его производных закисью азота в соответствующие фенолы является единственной альтернативой существующему кумольному способу получения фенола. В присутствии высококремнистых цеолитов типа ZSM-5 газофазное окисление бензола с 4–8 кратным избытком закиси азота при

температурах 380-420°C протекает с селективностью по фенолу выше 90%. Однако существенным недостатком газофазного окисления бензола в жестких реакционных условиях является быстрая дезактивация высококремниевого цеолита в результате протекания побочных реакций смоло- и коксообразования. Поэтому особое значение приобретает установление эффективных способов, позволяющих улучшить стабильность работы цеолитов. Прямое окисление бензола в фенол в сверхкритических условиях могло бы решить ряд возникающих проблем.

В настоящей работе проведено исследование реакции прямого окисления бензола и его производных закисью азота в соответствующие фенолы в сверхкритических условиях на цеолитном катализаторе типа HZSM-5. Установлены основные кинетические закономерности реакции и факторы, влияющие на дезактивацию данного цеолитного катализатора.

Выявлена взаимосвязь между давлением, плотностью среды в области реакции и дезактивацией катализатора. Связь плотности и давления была установлена с помощью оптического волнового денситометра. Измерена плотность среды непосредственно во время каталитической реакции, до и после прохождения через слой катализатора. Выявлено влияние сверхкритических условий на активность и стабильность работы катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-07, гранта Минобрнауки РФ, ГК №14.740.11.0379.

- [1] M.C. Clark, B. Subramaniam, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, 2369.
- [2] A. Baiker, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 453.
- [3] J.A. Darr, M. Poliakoff, *Chem. Rev.* 1999, 99, 495.
- [4] В.И. Богдан, *Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, 2004, т. XLVIII, № 6, с. 84.
- [5] Богдан В.И., Казанский В.Б., *Катализ в промышленности*, 2005, № 3, с. 43.
- [6] Богдан В.И., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 2005, т. 46, № 6, с. 881-885.
- [7] Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б., *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*, 2006, т. 1, № 2, с. 5-12.
- [8] Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 2007, т. 48, № 6, с. 841-845.
- [9] Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б., *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*, 2007, т. 2, № 4, с. 60-69.
- [10] Богдан В.И., Хелковская-Сергеева Е.Г., Васина Т.В., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 2008, т. 49, № 1, с. 122-128.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ НА Н-ФОРМАХ УЛЬТРАСТАБИЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ Y В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Коклин А.Е., Чан В.М.Х., Авакян Т.А., Богдан В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии

им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия

akok@yandex.ru

В последние годы имеет место устойчивая тенденция роста потребности в высокооктановых неароматических компонентах бензинов. В этой связи проявляется значительный интерес к алкилированию изобутана бутенами. Преимущества использования продуктов алкилирования (основу которых составляют триметилпентаны) связаны с их высоким значением октанового числа, отсутствием ароматических углеводородов и серосодержащих соединений. Для проведения реакции алкилирования изобутана перспективно применение твердокислотных катализаторов [1]. В тоже время практическому использованию подобных катализаторов препятствует их быстрая дезактивация. Решение этой проблемы возможно при реализации процесса алкилирования в сверхкритических условиях [2, 3]. Сверхкритические флюиды способны растворять и удалять продукты уплотнения с поверхности катализаторов, что сказывается на увеличении времени их работы [4].

Целью данной работы является изучение реакции алкилирования изобутана бутенами в сверхкритических условиях и сравнение активности катализаторов в сверхкритических и традиционных (газо- и жидкофазных) условиях. В качестве катализаторов использовали Н-формы ультрастабильных цеолитов типа Y (H-USY) с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 5.5, 10.5 и 32.7. Эксперименты проводили в реакторе проточного типа в диапазоне температур 90–150°C и давлений 20–120 атм при объемной скорости подачи смеси C_4 -углеводородов по жидкости 3 или 6 ч⁻¹. Мольное отношение изобутан/ C_4 -олефины (изобутен, *транс*-бутен-2, *цис*-бутен-2, бутен-1) составляло 14.3.

На основании экспериментальных данных показаны преимущества проведения реакции алкилирования изобутана бутенами на катализаторах H-USY в сверхкритических условиях по сравнению с традиционными — увеличение конверсии бутенов и повышение стабильности работы катализатора.

Выявлена зависимость активности ультрастабильных цеолитов Y от их общей кислотности. Уменьшение отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, т.е. повышение Бренстедовской кислотности H-USY, приводит к увеличению продолжительности полного превращения бутенов. При проведении реакции алкилирования в сверхкритических условиях селективность по C_8 -углеводородам составляет 30–40% и не зависит от кислотности цеолита. Наряду с алкилированием протекают параллельные процессы олигомеризации/крекинга, приводящие к образованию побочных продуктов C_5 - C_7 и C_{9+} . Доля изооктанов в продуктах C_8 достигает 100% в начале реакции и уменьшается по мере дезактивации катализатора.

С применением термогравиметрического анализа показано образование на поверхности отработанного катализатора H-USY углеродных отложений, соответствующих олигомерным и циклическим структурам. Сделано предположение, что циклизация полидиеновых соединений с формированием высокоустойчивых циклопентадиенильных и ароматических структур на поверхности катализатора является основной причиной его дезактивации при алкилировании изобутана в сверхкритических условиях.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Минобрнауке (ГК № 14.740.11.0379), компании Chevron Energy Technology Company за материальную поддержку исследования и предоставленные образцы катализаторов, программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 и Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 07-03-00299-а).

- [1] *L.F. Albright* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – Vol. 48. – P. 1409.
- [2] *L. Fan, I. Nakamura, S. Ishida, K. Fujimoto* // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – Vol. 36. – P. 1458.
- [3] *A.L.M. Salinas, D. Kong, Y.B. Tâarit, N. Essayem* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – Vol. 43. – P. 6355.
- [4] *A. Baiker* // Chem. Rev. – 1999. – Vol. 99. – P. 453.

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

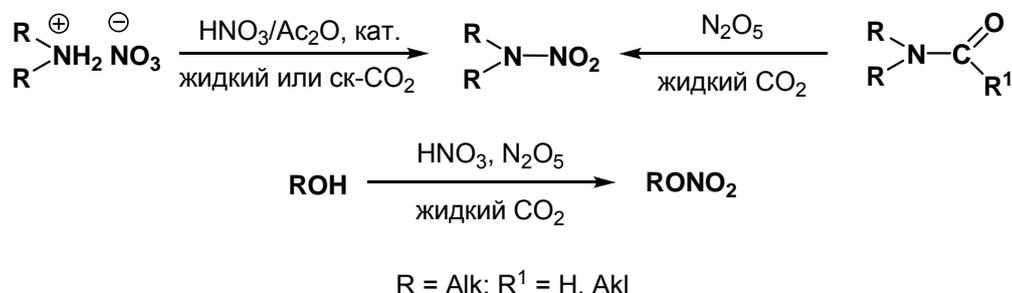
Кучуров И.В., Фоменков И.В., Злотин С.Г.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии

им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия

kuchurov@mail.ru

Предложены эффективные методы синтеза нитросоединений, включающие взаимодействие спиртов, аминов и их производных с нитрующими агентами, такими как азотная кислота, ацетилнитрат, оксид азота (V) и нитроолеум, в среде жидкого и сверхкритического диоксида.



Выходы нитросоединений в предложенных условиях сопоставимы с полученными известными методами. Однако в некоторых случаях, например, при нитровании аминов системой $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ повышается селективность реакций, а нитрование *N*-аминаминов оксидом азота (V) можно реализовать в одной реакторной системе без выделения неустойчивого на воздухе оксида азота (V). Кроме того, использование в качестве растворителя негорючего и термически стабильного диоксида углерода позволяет значительно уменьшить их пожаро- и взрывоопасность и улучшить экологические характеристики процессов нитрования.



Baikal Supercritical 2011

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция I. СД-I-1÷ СД-I-37

Секция II. СД-II-1÷ СД-II-31

НОВЫЕ МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

Азарова Л.А, Ворошилов И.Л., Панасюк Г.П.

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

Panasyuk @igic.Ras.ru

Утилизация опилок, представляющая важную техническую проблему, возможна как в направлении получения топлива для использования традиционными методами, так и на получение различных полезных продуктов: сахаридов, скипидара и др. Одним из перспективных направлений перевода опилок в стандартное топливо является получение из них карбонизата — хрупкого порошка с высоким содержанием углерода. Такой карбонизат может быть подвергнут дроблению с последующим образованием устойчивых водно-угольных суспензий. Процесс может быть реализован путем автоклавной обработки в суперкритическом водном флюиде. Перспективным направлением может являться также адсорбция гидроксидов волокнистой структурой древесины с последующим формированием структуры оксида в процессе термической обработки образовавшегося композита.

Исследованы процессы, происходящие при обработке опилок в суперкритическом водном флюиде. Обработка приводит к карбонизации опилок с образованием хрупкого продукта с содержанием углерода 60 – 80% в зависимости от параметров процесса. Выход карбонизата порядка 50% от веса опилок. Материал легко подвергается дроблению в обычных мельницах до размера частиц 5-15 микрон. Такой карбонизат позволяет получать устойчивую водно-угольную суспензию, которая может широко использоваться в промышленных котельных. Метод позволит заменить на карбонизат широко применяющиеся сейчас виды топлива, такие как природный газ и уголь. Себестоимость материала ниже, чем у применяемых сегодня видов топлива.

Изучены процессы образования волокнистых структур оксида алюминия, полученных при термической обработке хвойных опилок, предварительно обработанных в растворе оксихлорида алюминия. При прогреве 600-800°C образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с волокнистой структурой древесных опилок. Полученный материал может найти применение как наполнитель широкого назначения.

КОМПОЗИТЫ ПОЛИЛАКТИДА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

Антонов Е.Н.¹, Попова А.В.¹, Трофимов В.В.¹, Федотов А.Ю.², Фомин А.С.²

¹*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Троицк, Россия*

²*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия*

biophysicist@inbox.ru

Современные требования тканевой инженерии ставят задачи по созданию материалов, содержащих минеральные и органические компоненты в различных фазах. Формирование однородных композитов из порошковых материалов с наноразмерными частицами является сложной технической процедурой. В данной работе композиты наноразмерных фосфатов кальция и полимера полилактида были сформированы в условиях сверхкритического CO₂. Были проведены исследования механических свойств композитов в зависимости от соотношения исходных компонентов.

Исследования проводились с биорезорбируемым полимером, полилактидом (PDL-04, Purac, Голландия), и с минерал-полимерными композитами на его основе. В композитах в качестве минеральной составляющей использовался наноразмерный гидроксипатит (ГАП), синтезированный в ИМЕТ РАН. Формирование композитов происходило с использованием сверхкритической двуокиси углерода (ск-CO₂). Порошок ГАП, перемешанный с порошком полилактида (средний размер частиц 200 мкм), помещался в кассету и загружался в камеру высокого давления. Камера заполнялась углекислым газом, и система выдерживалась при давлении 10 МПа и температуре 40°C в течение 30 минут. В результате получался монолит, состоящий из полимера с равномерно распределенными внутри него частицами ГАП. Были изготовлены композиты с различным содержанием ГАП: 0, 10, 20 и 40 весовых %. Зависимости напряжений от деформаций при изгибе для полученных образцов измерялись на приборе INSTRON-5581H.

После обработки смеси порошков минералов и полимера в ск-CO₂ были получены пористые композитные структуры, состоящие из полимера с распределенными внутри него частицами ГАП. При смешивании исходных порошков ГАП распределяется в виде трехмерной сети между частицами полилактида, размер которых превышает его размер на три порядка.

Результаты по исследованию прочности композитов полимера с наногидроксиапатитом приведены на рисунке 1. Тангенс угла наклона представленных кривых характеризует жесткость материала и отражает способность конструкции сопротивляться деформации. Прочность материала характеризуется наступлением разрушения, которое соответствует верхней точке линейной части кривых. Видно, что жесткость образцов возрастает с увеличением доли ГАП в композите. Для определения возможности использования изготовленных материалов в качестве заместителей костной ткани был проведен анализ механических характеристик кости. Согласно литературным данным, значения модуля упругости губчатой костной ткани варьируются от 26 до 600 МПа. Диаграмма напряжений композитов различного состава и область, в которой лежат их значения для костной ткани, представлены на рисунке 2.

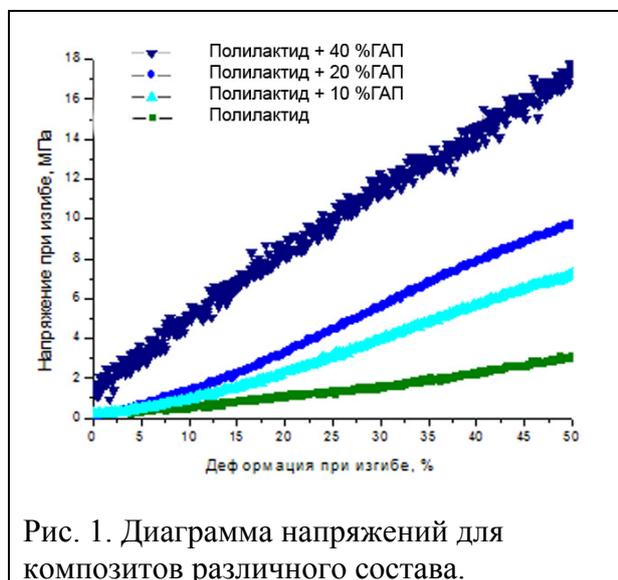


Рис. 1. Диаграмма напряжений для композитов различного состава.

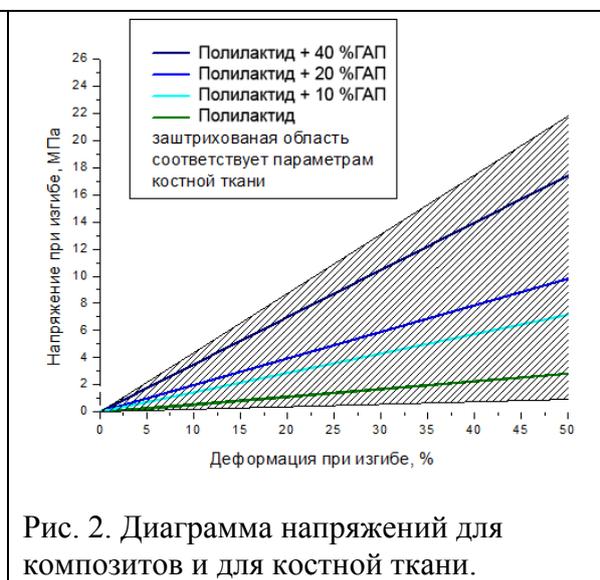


Рис. 2. Диаграмма напряжений для композитов и для костной ткани.

Результаты проведенных измерений показывают, что при формировании в ск-СО₂ композитов полилактида и ГАП их модули упругости попадают в диапазон значений модулей упругости костной ткани; подбирая различное соотношение минеральной и полимерной составляющей, можно задавать необходимую механическую прочность композита.

Авторы благодарят В.Н. Баграташвили и В.К. Попова за поддержку работы и полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (09-02-01259, 11-02-00800).

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ПЛАСТОВЫХ ВОД

Асадов С.М.

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана,

г. Баку, Азербайджан

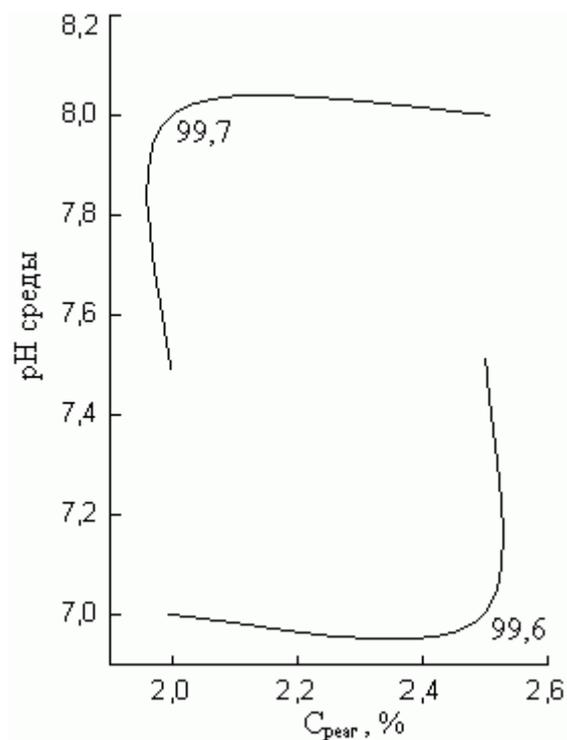
salim7777@gmail.com

В данной работе приведены результаты изучения влияния различных параметров, в частности, рН и температуры среды, количества осаждающего реагента в среде на степень очистки пластовых вод от некоторых загрязняющих веществ (катионы тяжелых металлов (КТМ), нефтепродукты, фенолы и др.). В качестве выходных параметров математической модели были взяты: y – степень осаждения КТМ; X_1 – рН среды; X_2 – количество гелеобразующего вещества в среде, %. Степень осаждения определяли разностью между 100% совместной концентрации КТМ в исходной системе и процентным отношением количества компонентов в очищенной воде. Полученные нами уравнения, описывающие процессы осаждения КТМ из растворов нефти и из пластовых вод, соответственно, приведены ниже:

$$\hat{y} = 94,663 + 0,106 X_1 \quad (1)$$

$$\hat{y} = 99,564 + 0,147 X_1 - 0,281 X_2 - 0,062 X_{22} \quad (2)$$

Как видно, уравнения (1) и (2), соответственно, содержат два и четыре значимых коэффициента. Для проверки адекватности полученных уравнений исследуемому процессу очистки нефти и пластовых вод от КТМ рассчитали значения параметра оптимизации во всех точках матрицы планирования. Затем определили разность расчетных и опытных его значений. Установлено, что для уравнения (2) $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$, т.е. полученное уравнение адекватно экспериментальным данным. Для графической интерпретации модели процесса осаждения КТМ построили зависимость рН среды от количества осаждающего реагента ($C_{\text{реаг}}$, %) с учетом рассчитанных значений \hat{y} (степень осаждения КТМ, %) по уравнению (2). Построенная зависимость степени осаждения катионов тяжелых металлов от рН среды и количества осаждающего реагента ($C_{\text{реаг}}$, %) (рисунок) позволяет определить оптимальные параметры степени осаждения КТМ в зависимости одновременно от рН среды и от количества реагента. Цифры у кривых есть степень осаждения КТМ, % при температуре 295 К.



Получены уравнения, описывающие процессы очистки нефти и пластовых вод от загрязняющих веществ. Показано, что степень осаждения катионов тяжелых металлов существенно зависит от pH среды и количества осаждающего реагента в среде. Определены оптимальные условия процесса очистки пластовых вод от вредных веществ. Существенными факторами, влияющими на степень осаждения, являются pH среды и количество реагента.

Разработан также расчетный способ, который позволяет моделировать показатели процесса очистки водных растворов с учетом растворимостей осадков малорастворимых солей и гидроксидов металлов и влияния pH раствора. Способ позволяет устанавливать оптимальный интервал значений pH раствора, в котором наблюдается наименьшая растворимость осадка, и существенно облегчает получение искомых данных с достаточной точностью. Применение разработанного способа расчета позволит повысить надежность и эффективность оптимизации технологических показателей процессов очистки сточных вод.

**ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ В ЖИДКОМ И
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Беломоина Н.М.¹, Булычева Е.Г.¹, Никитин Л.Н.¹, Yang Shi-Yong², Lin Fan², Liu Jingang²

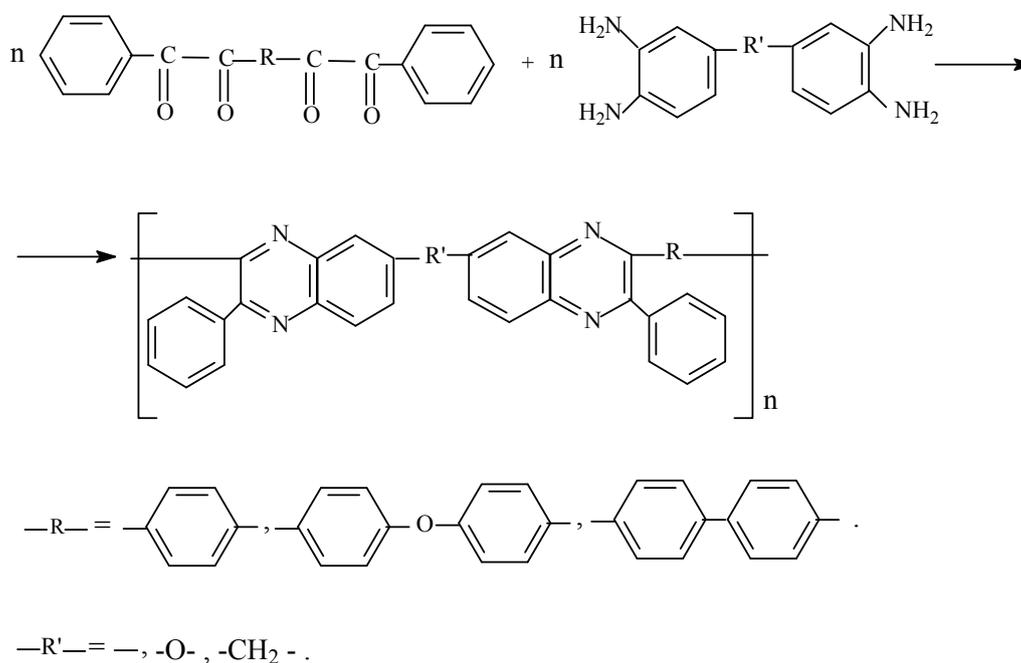
¹Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

²Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, P. R. China

lnik@ineos.ac.ru

В ряду полигетероариленов, интенсивно исследуемых в последние годы [1, 2], особое место занимают полифенилхиноксалины (ПФХ) [3, 4]. Эти полимеры характеризуются рядом особых свойств, в частности, высокими термо-, тепло- и хемостойкостью, хорошей растворимостью в широком наборе органических растворителей в зациклизованном виде. Все это определяет возможность их использования для создания различных материалов [3, 5].

В работе синтез ПФХ проводили в хлороформе или среде CO₂ с добавкой доноров протона по реакции:



Для расширения возможных областей практического применения с целью придания им функциональных свойств (каталитические, проводящие и др.) ПФХ были дополнительно модифицированы в жидком и сверхкритическом диоксиде углерода. Исследованы физико-химические характеристики полученных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-91166-ГФЕН_а).

- [1] Cassidy P. E. Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker, 1980.
- [2] Polyimides and Other High Temperature Polymers. Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by Mittal K. L. Utrecht-Boston: VSP, V. 3. 2005.
- [3] Кронгауз Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
- [4] Bruma M. // Handbook of Thermoplastics / Ed. By Olabisi O. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 771.
- [5] Renaud R., Le Roy R. L. // Int. J. Hyd. Energy. 1982.V. 7. № 2. P. 155.

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ
СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ИЗ КОРНЯ АРАЛИИ**

Борисенко С.Н.¹, Лекарь А.В.², Филонова О.В.¹, Ветрова Е.В.¹, Борисенко Н.И.²,
Сушкова С.Н.³

¹*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

²*Эколого-аналитический центр Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

³*НИИ биологии Южного федерального университета, 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия
sborisen@ipoc.rsu.ru*

Одними из наиболее доступных и распространенных представителей биологически активных веществ являются гликозиды корней аралии маньчжурской *Aralia mandshurica* Rupr. et Maxim. – аралозиды А, В и С, представляющие собой гликозиды олеаноловой кислоты и обуславливающие фармакологический эффект препаратов аралии. Экстракция корня аралии маньчжурской проводилась субкритической водой в проточном режиме [1]. По окончании процесса водный экстракт подвергался пробоподготовке для определения содержания аралозидов и ОК при помощи ВЭЖХ/МС.

Присутствие аралозидов и олеаноловой кислоты в экстрактах было подтверждено масс-спектрометрически. Анализ MS-спектра положительных ионов, хроматограммы экстракта из корня солодки, полученного в динамических условиях, методом HPLC-ESI/MS показал наличие псевдомолекулярных ионов: 1) с $m/z = 927,4446$ Да, которое соответствует массе протонированного иона $[M+H]^+$ аралозида А, 2) с $m/z = 1059,4683$ Да, которое соответствует массе протонированного иона $[M+H]^+$ аралозида В, 3) с $m/z = 1089,4743$ Да, которое соответствует массе протонированного иона $[M+H]^+$ аралозида С, 4) с $m/z = 1119,4836$ Да, которое соответствует массе протонированного иона $[M+H]^+$ аралозида с молекулярной массой 1118, отвечающей брутто-формуле $C_{54}H_{86}O_{24}$ и отличающейся от аралозида С добавлением CH_2O -фрагмента. Также в спектре была обнаружена олеаноловая кислота в виде протонированного иона $[M+H]^+$ с $m/z = 457,3462$ Да и соответствующего ей двухзарядного протонированного иона с $m/z = 913,6777$ Да $[2M+H]^+$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда CRDF (США) и Министерства Образования и науки РФ по Российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование, программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки РФ (РНП 2.2.2.2/12560, ВР4М04) и гранта президента РФ МК-4425.2011.3.

- [1] Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В, Борисенко Р.Н, Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. Извлечение биофлавоноида кверцетина из растительного сырья в среде субкритической воды. Журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика», т. 3, № 2, 2008, с. 33-36.

**ФОРМИРОВАНИЕ БИОАКТИВНОГО КОМПОЗИТА
ИЗ СМЕСИ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА И ПОЛИЛАКТИДА
В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА**

Бочкова С.А., Антонов Е.Н., Попова А.В.

Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Москва, Россия

Svetlana_a_b@inbox.ru

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам, применяемым в биомедицине, является отсутствие цитотоксичности. Поэтому использование методов формирования биосовместимых минерал-полимерных композитов с применением растворителей ограничено ввиду остаточной токсичности. В литьевой технологии при воздействии на полимер высокой температуры и механических напряжений может происходить его частичная деструкция и изменение биохимических свойств. В отличие от существующих методов формирования минерал-полимерных композитов, при синтезе материала в сверхкритическом CO_2 (СК CO_2) токсичные компоненты отсутствуют, и полимер не подвергается воздействию высокой температуры.

Нами разрабатывался метод формирования композиционных материалов, состоящих из наноразмерных частиц биокерамики и биосовместимых полимеров, с использованием сверхкритической двуокиси углерода, с целью их применения в процессе поверхностно селективного лазерного спекания (ПСЛС) биосовместимых структур.

Исходными материалами для формирования композитов являлись порошки полилактида (PDL-04, Purac, Голландия) и наноразмерного гидроксиапатита (нано-ГАП) Ostim® 35 (Biomaterials GmbH, Германия). Размер частиц полимера находился в диапазоне 100 – 200 мкм. Средний размер частиц нано-ГАП составлял около 200 нм.

Порошок нано-ГАП перемешивался с порошком полилактида в количестве 20 весовых процентов, смесь помещалась в кассету, загружалась в камеру высокого давления, которая заполнялась CO_2 . При достижении температуры 40°C давление доводилось до 10 МПа. Затем вся система выдерживалась при этих условиях в течение 30 минут. После контролируемого сброса давления получался монолит, состоящий из полимера с равномерно распределенными внутри него частицами нано-ГАП. Структура

и состав композитов исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии и микроскопии комбинационного рассеяния.

Метод ПСЛС, послойного спекания порошковых материалов для формирования трехмерных структур, является одним из наиболее перспективных для формирования индивидуальных костных имплантатов по компьютерным моделям [1]. Смесь порошков полимера и нано-ГАП не может непосредственно использоваться в ПСЛС, поскольку наличие слоев нано-ГАП препятствует спеканию частиц полимера и формированию связанных структур. Решением данной проблемы явилось использование в ПСЛС композитов полимеров с нано-ГАП, изготовленных в СК CO₂. Сформированные в СК CO₂ композиты размалывались, и из полученных порошков методом ПСЛС были изготовлены треки (нити). Прочность нитей, сформированных из композита полилактида с нано-ГАП, сравнивалась с прочностью нитей, изготовленных из механической смеси порошков полилактида и микро-ГАП, средний размер частиц которого составлял ~ 50 мкм (Полистом, Москва). Проводились измерения предела прочности структур на изгиб. Определялось значение предельной нагрузки, при которой наступало разрушение образца.

Результаты измерений предела прочности на изгиб композиционных структур, включающих микро и наноразмерный ГАП, спеченных при различных мощностях лазерного излучения, показали, что при добавлении в полимер микро-ГАП прочность образцов существенно снижается. При создании минерал-полимерного композита, полилактида с нано-ГАП, с помощью СК CO₂ механические свойства спекаемых структур не ухудшаются по сравнению со структурами из чистых полимеров.

Формирование с помощью СК CO₂ композитов полилактида и нано-ГАП дает возможность применять их в методе ПСЛС, расширяя тем самым набор биоактивных материалов для восстановления костных тканей. Композит получается однородным, не содержит очагов разрушения и способен выдерживать те же нагрузки, что и чистый полимер, может быть использован в тканевой инженерии.

Авторы благодарят В.Н. Баграташвили и В.К. Попова за поддержку работы и полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (10-08-01133, 09-02-01259).

[1] Antonov E. N., Bagratashvili V. N., Howdle S. M., Kononov A. N., Popov V. K., Panchenko V. Ya. *Laser Physics*. 2006. 16. P. 774

**ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ЦИКЛОТРИВЕРАТРИЛЕНА
И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ
И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

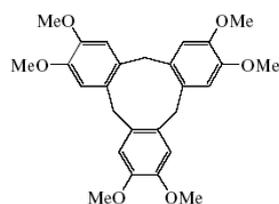
Ветрова Е.В.¹, Борисенко С.Н.¹, Лекарь А.В.², Филонова О.В.¹, Борисенко Н.И.²,
Сушкова С.Н.³

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия

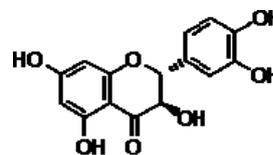
²Эколого-аналитический центр Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия

³НИИ биологии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
sborisen@ipoc.rsu.ru

Для синтеза модельных комплексов с биофлавоноидами (дигидрокверцетином – ДГК) в данном исследовании использован циклотривератрилен (СТВ), молекула которого, как известно [1], имеет весьма гибкую структуру, обуславливающую способность СТВ связывать анионы и нейтральные молекулы как в растворе, так и в твердом состоянии. Предпочтительная конформация центрального девятичленного кольца СТВ (производное циклононатриена) — это конформация «корона», которая вынуждает все три арильных цикла располагаться в одном направлении. Для СТВ характерно «самовключение» молекул, которое делает, казалось бы, привлекательную блюдцеобразную форму полости неприемлемой для включения гостя, и большинство соединений включений СТВ содержат частицы гостей только в каналах между стопками молекул СТВ.¹



СТВ



Дигидрокверцетин

В настоящей работе синтез комплексов СТВ с дигидрокверцетином проведен в условиях субкритической воды [2]. Для идентификации продуктов реакции использованы методы ЯМР и масс спектрометрии с ионизацией электроспреем.

В результате исследований в масс-спектрах положительных ионов, помимо пиков, принадлежащих автоассоциатам СТВ, идентифицированы однозарядные

протонированные, а также аддукты с Na^+ и K^+ , моно-, ди-, три- и тетрамеры СТV, содержащие по одной молекуле дигидрокверцетина. Показано, что с ростом температуры субкритической воды (в интервале 120-230°C) увеличивалась интенсивность пиков в масс-спектрах, а следовательно, и содержание комплексов СТV-дигидрокверцетин. Причем с ростом температуры увеличивалась вероятность включения дегидрокверцетина в три- и тетрамеры СТV. При температуре 150°C и выше регистрировались комплексы СТV -ДГК с включением молекулы воды.

В отличие от комплексов с β -циклодекстрином, включение дигидрокверцетина цикловератриленом не привело к существенному изменению растворимости полученных комплексов с дигидрокверцетином, что, по-видимому, обусловлено различными механизмами формирования соответствующих комплексов.

Полученные результаты открывают перспективы создания комплексов СТV с биофлавоноидами с использованием субкритических технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда CRDF (США) и Министерства Образования и науки РФ по Российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование», программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки РФ (РНП 2.2.2.2/12560, ВР4М04) и гранта президента РФ МК-4425.2011.3.

- [1] Д.В. Сид, Д.Л. Этвуд. Супрамолекулярная химия. Москва, ИКЦ «Академкнига», 2007, 480 с.
- [2] S.N. Borisenko, M.I. Rudnev, A.V. Bicharov, O.V. Ryabtsova, N.I. Borisenko, E.V. Vetrova, V.I. Minkin, A.V. Lekar'. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2009, v. 3, No. 7, p. 100-103.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ЭТАНОЛОМ В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ

Габитов Р.Р., Бикташев Ш.А., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р.

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия

Radif1954@mail.ru

Представлены результаты исследований по конверсии растительных масел в биодизельное топливо в среде сверхкритического этанола в непрерывном режиме на пилотной установке, ранее описанной в работе [1], с предварительной обработкой смеси ультразвуком. Для сравнения представлен график, ранее полученный в работе [1], зависимости конверсии от температуры $K = f(t)$ без предварительной ультразвуковой обработки смеси (см. рис. 1).

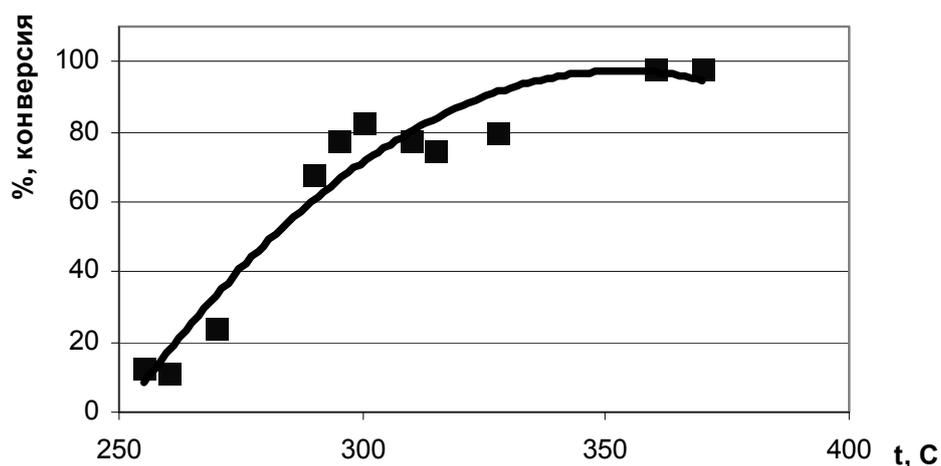


Рис. 1. Зависимость конверсии пальмового масла в биодизельное топливо от температуры реакции при объёмной концентрации масла в исходной смеси $C = 0,8$ в непрерывном процессе без обработки ультразвуком.

По результатам проведенных исследований по конверсии рапсового масла в биодизельное топливо с использованием ультразвука (22 кГц, 2 кВт) построены графики (рис. 2). На основании полученных результатов сделаны следующие выводы: ультразвуковая обработка смеси растительного масла с этанолом позволяет получить устойчивую эмульсию, значительно ускорить процесс переэтерификации и провести его при более низких температурах и более высоких значениях объёмной концентрации масла в исходной смеси. Так, можно получить 98% конверсию при объёмной

концентрации масла в исходной смеси $C = 0,91$ уже при температуре около 280°C , в то время как без обработки ультразвуком это достигается в районе 350°C .

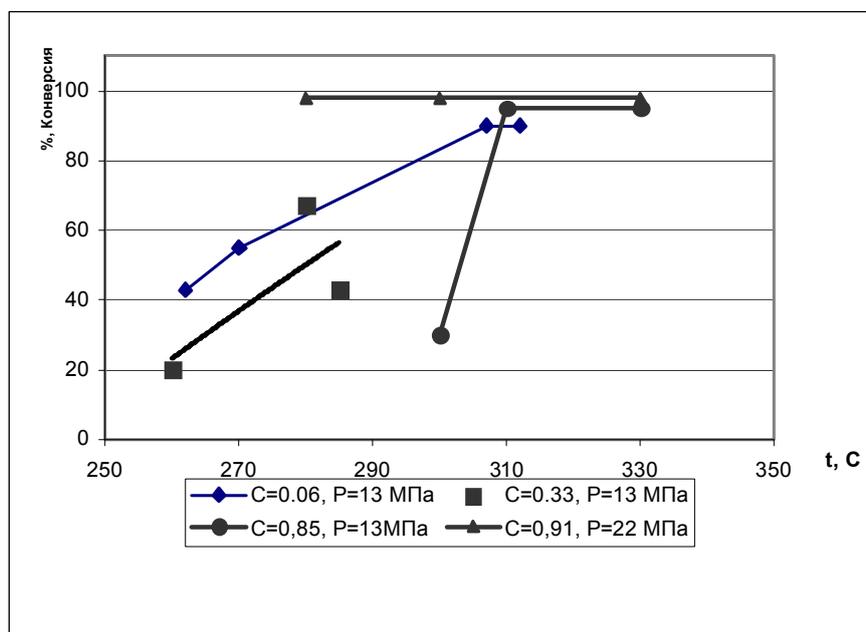


Рис. 2. Зависимость конверсии рапсового масла в биодизельное топливо от температуры реакции при различных значениях C (объемной концентрации масла в исходной смеси) и давления с предварительной обработкой смеси ультразвуком.

Эти результаты согласуются с данными, полученными ранее в работах [2, 3]. Кроме того, видна зависимость между давлением, температурой процесса и конверсией: с возрастанием давления от 13 до 22 МПа температура реакции, при которой происходит максимальная конверсия, при дополнительной обработке ультразвуком снижается с 310 до 280°C .

- [1] Ш.А. Бикташев, Р.А. Усманов, Р.Р. Габитов, Р.А. Газизов, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Р.С. Яруллин, И.А. Якушев. Трансэтерификация растительных масел в сверхкритических флюидных средах.
- [2] Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maed Y. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrason Sonochem.* 2005, 12, 367-72.
- [3] Kusdiana D., Saka S. *Bioresour. Technol.* 2004, 91, 289-295.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ СРЕДЫ В ЗАДАЧАХ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА

Галимова А.Т.¹, Сагдеев К.А.², Каюмов Р.А.², Сагдеев А.А.¹, Гумеров Ф.М.²

¹Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ГОУ ВПО КГТУ,

г. Нижнекамск, Россия

²ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»,

г. Казань, Россия

tukhvatova-albinka@mail.ru

На современном этапе развития химическая промышленность не может обойтись без отходов, и проблема их утилизации актуальна для любого химического производства. Основным направлением утилизации инертных и малоопасных промышленных отходов продолжает оставаться их захоронение на полигонах.

Для токсичных отходов, не нашедших применения в производстве, существует множество методов перевода их в безопасное состояние с последующим захоронением. Основными направлениями удаления токсичных промышленных отходов являются их термическое обезвреживание или физико-химическая нейтрализация.

Ацетофенон и метилфенилкарбинол (МФК) являются компонентами, содержащимися в высокотоксичном отходе процесса эпоксицирования пропилен. Утилизация данного отхода — важная задача, поскольку в настоящее время данный вид отхода подвергается термическому обезвреживанию, при этом происходит загрязнение окружающей среды и невозвратимые потери ценного сырья.

С целью решения данной задачи предлагается технология, основанная на использовании сверхкритического флюидного экстракционного (СКФЭ) процесса. В качестве растворителя предлагается диоксид углерода. Он неогнеопасен, нетоксичен, относительно недорогой и доступный [1].

В рамках проведения работы по разработке процесса утилизации отхода сконструирована экспериментальная установка для экстракции сверхкритическим диоксидом углерода, на которой реализован динамический метод измерения растворимости веществ в сверхкритическом растворителе [2].

Результаты исследования растворимости ацетофенона и метилфенилкарбинола в зависимости от давления на изотермах 318, 323 и 328 К приведены на рис. 1, 2.

Описание результатов измерений растворимости проводилось с помощью уравнения Пенга-Робинсона с помощью трех подгоночных параметров [3].

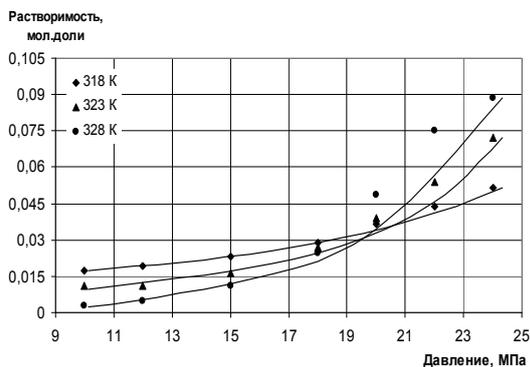


Рис. 1. Растворимость метилфенилкарбинола (линии — расчет)

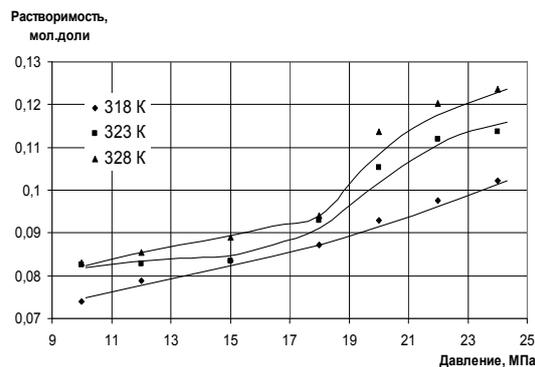


Рис. 2. Растворимость ацетофенона (линии — расчет)

Предлагаемые авторами настоящей работы технологии, основанные на использовании СКФЭ процесса для утилизации отхода процесса каталитического эпоксицирования пропилена и извлечения из отходов углеводородов, защищены патентами [3, 4].

Исследования выполнены в рамках гранта программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (гос. контракт № 5856p/8278).

- [1] Ф.М. Гумеров. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. Казань, ФЭН, 2000. 328 с.
- [2] Пат. 99340 RU, МПК В01D. Установка для исследования растворимости веществ с использованием сверхкритических флюидов / А.А. Сагдеев, Р.А. Каюмов, А.Т. Галимова (Тухватова), Ф.М. Гумеров; заявитель и патентообладатель ООО «Металлокрит». № 2010109098/05; заявл. 11.03.10; опубл. 20.11.10.
- [3] Пат. 2367609 RU, МПК В01J23/92. Способ извлечения молибдена из продуктов каталитического эпоксицирования олефинов органическими гидропероксидами / А.А. Сагдеев, Р.А. Каюмов, А.А. Петухов, Ф.М. Гумеров; заявитель и патентообладатель ООО «Суперкритические технологии». № 2007141338/15; заявл. 29.10.07; опубл. 20.09.09.
- [4] Пат. 2353152 RU, МПК В01J38/68. Способ утилизации отхода процесса каталитического эпоксицирования олефинов / А.А. Сагдеев, Р.А. Каюмов, А.А. Петухов, Ф.М. Гумеров; заявитель и патентообладатель ООО «Металлокрит». № 2008112895/04; заявл. 25.03.08; опубл. 27.06.10

**НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: ВЛИЯНИЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА
НА ПРОЦЕСС ИМПРЕГНАЦИИ ФТОРПОЛИМЕРОВ β -ДИКЕТОНАТАМИ Eu
И ИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

Герасимова В.И.¹, Заворотный Ю.С.¹, Антошков А.А.¹, Минаев Н.В.², Леменовский Д.А.³

¹Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына

МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Троицк,

Московская обл., Россия

³Химический факультет, Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

uncleura@raven.phys.msu.ru

Актуальность процессов модификации оптических свойств фторсодержащих акриловых полимеров (ФАП) связана прежде всего с перспективами их использования для создания элементов планарной оптоэлектроники. Одним из эффективных подходов к управляемой модификации оптических свойств полимеров является метод сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации молекулярными соединениями β -дикетонатами Eu^{3+} [1, 2]. Важным свойством этих соединений является высокий квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) в видимом диапазоне длин волн за счет механизма передачи энергии возбуждения с π^* -уровней лигандной составляющей на соответствующие близкорасположенные f-уровни Eu^{3+} .

В качестве легирующих примесей были выбраны $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ($\text{fod} = 6,6,7,7,8,8,8$ -гептафтор-2,2-2,2-диметил-3,5-октандион), $\text{Eu}(\text{tta})_3$ ($\text{tta} = 1$ -теноил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дион), $\text{Eu}(\text{bta})_3$ ($\text{bta} = 4,4,4$ -трифтор-1-фенил-1,3-бутандион), а также $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$, $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ и $\text{Eu}(\text{bta})_3\text{phen}$ ($\text{phen} = 1,10$ -фенантролин). ФАП представляли собой пленки толщиной 112 мкм на основе композита из 25% моно- ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}(\text{CF}_2)_8\text{H}$) и 75% бифункционала ($[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2]_2(\text{CF}_2)_4$). Концентрация фотоинициатора (ФИ) Иргакур 651 (2,2-диметокси-1,2-дифенилэтан-1-он) составляла 0,6%.

Интерес к добавлению 1,10-фенантролина в составе β -дикетонатов Eu^{3+} связан с его гидрофобными свойствами, необходимыми в нашем случае для подавления тушащего действия ОН-групп, изначальное присутствие которых связано с координационной ненасыщенностью ионов Eu^{3+} . В работе осуществлен цикл исследований по влиянию

1,10-фенантролина на растворимость поликристаллических порошков (ПКП) $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$, $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ и $\text{Eu}(\text{bta})_3\text{phen}$ в СКФ. Установлено, что комплекс $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ не растворяется в СКФ даже при повышенных температурах (до 80°C), тогда как для $\text{Eu}(\text{tta})_3$ уже при температуре импрегнации 50°C достигаются концентрации внутри ФАП порядка 10^{19} см^{-3} . Для $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$ и $\text{Eu}(\text{bta})_3\text{phen}$ были подобраны условия импрегнации (80°C , 60 мгм и 30 мгм ПКП, соответственно), при которых его концентрация в ФАП достигала порядка 10^{18} см^{-3} .

Далее было исследовано влияние молекул 1,10-фенантролина на фотолюминесцентные свойства ПКП β -дикетонатов Eu^{3+} и легированных ими ФАП, а именно на квантовый выход и время распада ФЛ (максимум излучения на 613 нм, переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ионов Eu^{3+}), на эффективность температурного тушения ФЛ в диапазоне $20\text{-}100^\circ\text{C}$ (см. рис. 1) и т.д.

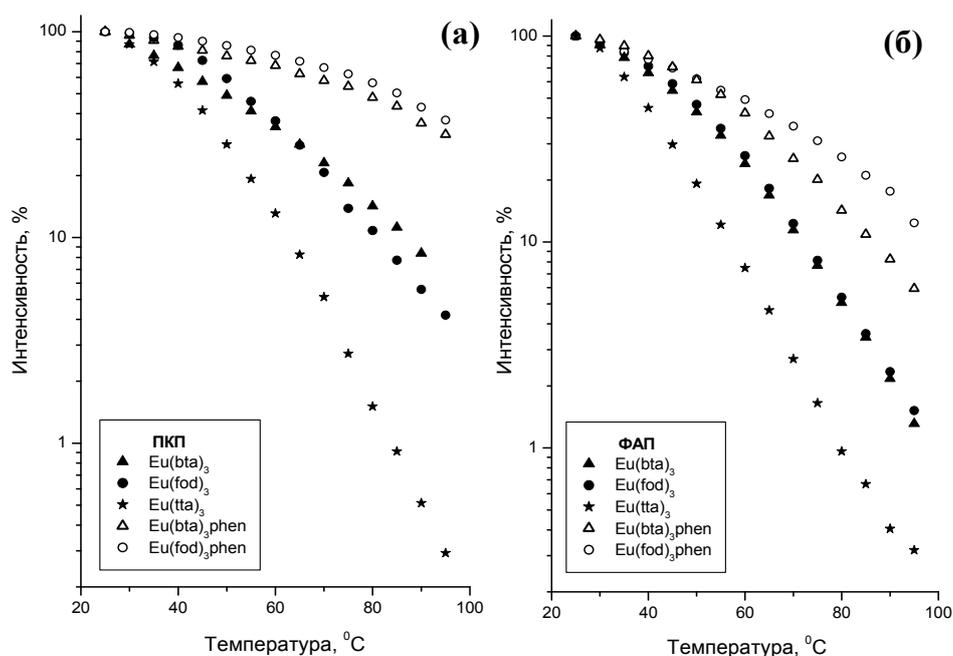


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} в ПКП (а) и ФАП (б), легированных β -дикетонатами Eu^{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 09-02-00548-а).

- [1] V.I. Gerasimova, Yu.S. Zavorotny, A.O. Rybaltovskii, A.Yu. Chebrova, N.L. Semenova, D.A. Lemenovskii, Yu.L. Slovohtov. J. Lum., 2009, v. 129, p. 1115.
- [2] В.И. Герасимова, Ю.С. Заворотный, А.О. Рыбалтовский, А.А. Антошков, В.И. Соколов, Е.В. Троицкая, В.Н. Баграташвили. СКФ: ТП, 2010, т. 5, № 2, с. 56.

**СОЗДАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
БИЯДЕРНЫЙ КАРБОКСИЛАТ $(Bath-phen)_2SmTb(OOCCMe_3)_6$**

Герасимова В.И.¹, Заворотный Ю.С.¹, Рыбалтовский А.О.¹, Альхов А.А.², Фомина И.Г.³,
Доброхотова Ж.В.³, Новоторцев В.М.³, Еременко И.Л.³

¹*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

²*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

³*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
vis@srd.sinp.msu.ru*

Самарий является одним из наиболее известных редкоземельных металлов, ионы (РЗИ) которого достаточно легко переходят из одного зарядового состояния в другое. Это свойство может быть применено на практике для создания элементов 3D памяти. Актуальность создания полимерных материалов, легированных координационными соединениями РЗИ с органическими лигандами, связана с появлением у них новых контролируемых физико-химических свойств, которые могут найти свое применение в оптоэлектронике, биомедицинском материаловедении и сенсорике. В качестве исследуемых матриц были отобраны аморфные полимеры с пустотами порядка 1-5 нм (полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и полидиметилсилоксан (ПДМС)). Вышеперечисленные матрицы имеют широкий диапазон прозрачности в ближнем УФ и видимом диапазоне длин волн. В качестве легирующей примеси был выбран новый биядерный карбоксилат $(Bath-phen)_2SmTb(OOCCMe_3)_6$ (БК) с хелатными молекулами гетероциклического диимина 4,7-дифенил-1,10-фенантролина (*Bath-phen*). Структура БК установлена методом рентгеноструктурного анализа, исследованы термическая стабильность и термический распад в твердой фазе методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа с масс-спектральным анализом газовой фазы, установлен фазовый состав конечных продуктов разложения методом рентгенофазового анализа, изучены магнитные свойства БК в диапазоне температур 2-300 К.

Импregnация образцов осуществлялась двумя способами: путем их пропитки в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) и с помощью сверхкритической флюидной (СКФ) технологии, где в качестве растворителя использовался СК CO₂ (280 атм и 50°C).

Причем ПЭНП изначально был представлен в виде порошка со средним размером частиц 10-20 мкм, из которого после импрегнации приготавливались пленки методом прямого прессования ($T = 135 \pm 5^\circ\text{C}$, давление 100 кг/см^2 , время 3 мин).

Цель работы заключалась в создании полимерных матриц, содержащих молекулы БК, а также в исследовании фотоиндуцированных процессов внутри самого БК. На рис. 1 изображены спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) пленки из ПЭНП, легированной молекулами БК. Видно, что под воздействием N_2 лазера ($\lambda_{\text{изл}} = 337 \text{ нм}$, средняя мощность 3.6 мВт) уменьшается интенсивность полос поглощения, которые принадлежат органическим лигандным составляющим *Bath-phen* исходного БК. Также наблюдается перераспределение интенсивностей полос ФЛ f-f переходов РЗИ.

Таким образом, осуществлен цикл исследований по вхождению БК в матрицы в зависимости от типа растворителя. Сравнительный анализ эффективности передачи энергии от органической составляющей комплекса (L) на РЗИ, а также между ионами Sm^{3+} и Tb^{3+} в зависимости от типов матрицы и растворителя показал, что основной механизм возбуждения ФЛ ионов Sm^{3+} осуществляется по схеме $\text{L} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$. Изучены фотоиндуцированные процессы в поликристаллическом БК и легированных матрицах под воздействием облучения N_2 лазера.

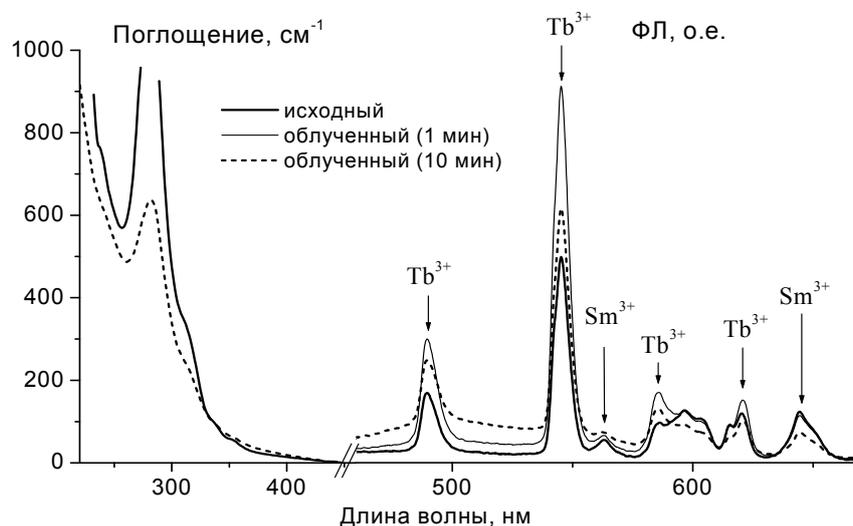


Рис. 1. Спектры поглощения и ФЛ в ПЭНП, легированном $(\text{Bath-phen})_2\text{SmTb}(\text{OOCC}(\text{CH}_3)_3)_6$ до и после облучения N_2 лазером.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-02-00548-а, 10-03-00515-а и 11-03-00556-а) и целевых программ фундаментальных исследований Президиума и ОХНМ РАН.

СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННОГО ИТРИЙ АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА В СУПЕРКРИТИЧЕСКОМ ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

mardan@kge.msu.ru

В докладе представлены результаты исследования свойств мелкокристаллического легированного иттрий алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), синтезированного в сверхкритическом водном флюиде (СКВФ). Легирование производилось в процессе синтеза граната в СКВФ. Твердофазная смесь реагентов обрабатывалась в автоклаве водным флюидом при $P_{H_2O} = 26$ МПа и $T = 400^\circ\text{C}$. Синтезированы и изучены порошки граната, легированного хромом, и редкоземельными элементами: церием, европием, неодимом [1-3].

Легированные различными элементами гранаты $Y_3Al_5O_{12} : Me$ находят широкое применение при изготовлении активных элементов лазеров, оптических умножителей частот, газоаналитических сенсоров, светоизлучающих диодов и электронно-лучевых трубок. Основным рынком сбыта источников лазерного излучения сейчас являются информационные и телекоммуникационные технологии. Легирование $Y_3Al_5O_{12}$ различными элементами позволяет получать интенсивные люминофоры с заданной длиной волны излучения. Eu-центр двухвалентный дает синее свечение, трехвалентный — красное, Ce — зелено-желтое, Cr — красное и Nd — инфракрасное излучение. Лазер на основе граната, легированного неодимом, является наиболее широко используемым твердотельным лазером. Он нашел применение не только в медицине, но также в обработке материалов и в измерительной технике. Твердофазный синтез легированного граната ($Y_3Al_5O_{12} : Me$) в среде сверхкритического водного флюида позволяет получать чистые мелкокристаллические кристаллы с явно выраженным габитусом и однородным распределением активатора по объему. Размер кристаллов может регулироваться условиями синтеза в интервале от единиц до десятков микрон. В качестве примера на рисунках 1, 2 и 3, 4 представлены СЭМ фото и спектр красной люминесценции $Y_3Al_5O_{12} : 3$ масс % Eu, синтезированного в СКВФ и после прогрева этого образца в вакууме при 1400°C (оранжевая люминесценция). На рис. 5 и 6 представлен

синтезированный в СКВФ образец $Y_3Al_5O_{12} : 0,24$ масс % Се и спектр его зелено-желтой люминесценции.

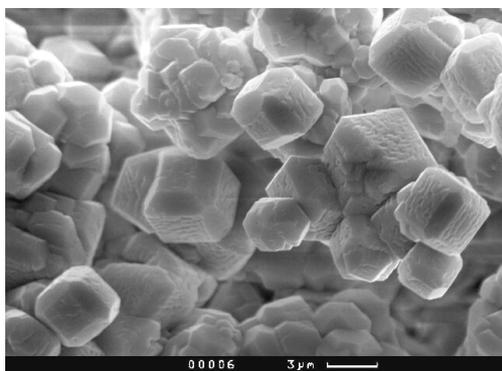


Рис. 1. Синтезированный мелкокристаллический гранат, легированный европием ($Y_3Al_5O_{12} : 3$ масс % Eu).

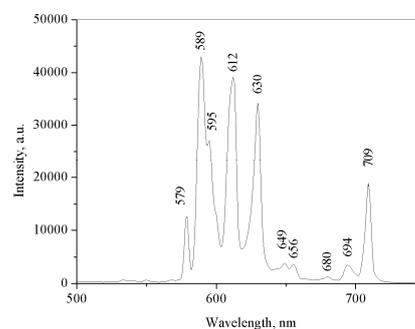


Рис. 2. Спектр люминесценции синтезированного ($Y_3Al_5O_{12} : 3$ масс % Eu).

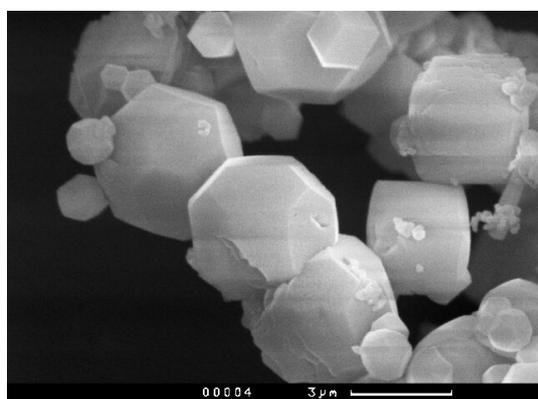


Рис. 3. Синтезированный в СКВФ гранат, легированный европием ($Y_3Al_5O_{12} : 3$ масс % Eu), прогретый в вакууме при $1400^\circ C$.

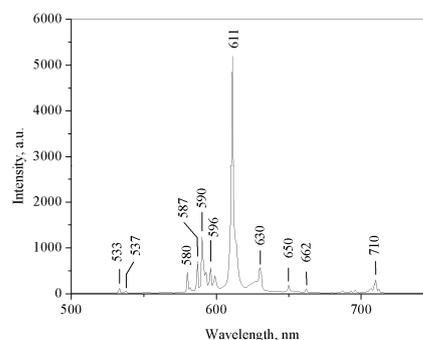


Рис. 4. Спектр люминесценции ($Y_3Al_5O_{12} : 3$ масс % Eu) после прогрева при $1400^\circ C$.

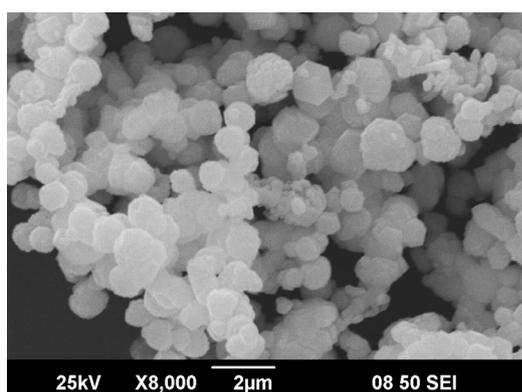


Рис. 5. Синтезированный $Y_3Al_5O_{12} : 0,24$ масс % Се.

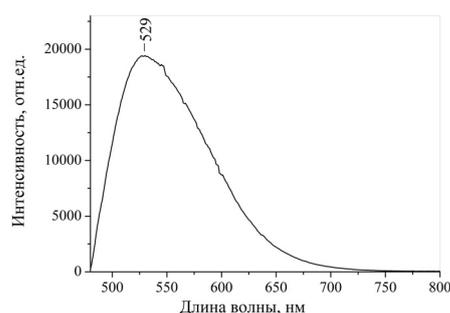


Рис. 6. Спектр люминесценции $Y_3Al_5O_{12} : 0,24$ масс % Се.

- [1] Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Янечко П.А., Муравьёва Г.П. Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. С. 89;
- [2] Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. High Pressure Research. 2001. Vol. 20. P. 87;
- [3] Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Маряшкин А.В., Муравьёва Г.П. Сверхкритические флюиды: Теория и практика, 2010. Т. 5. № 4, С. 90.

СОСТАВ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Володченко И.И.

Донецкий национальный университет экономики и торговли

имени Михаила Туган-Барановского, г. Донецк, Украина

dmitruk@kaf.donduet.edu.ua

Цель работы заключалась в изучении качественного и количественного состава экстрактов растительного сырья, полученных в среде субкритической воды, и оценке их антирадикальной активности.

В качестве объектов исследования были использованы листья и цветки боярышника, цветки липы и цветки бессмертника. Выбор растительного сырья обусловлен высоким содержанием в данных растениях фенольных соединений, которые являются эффективными ингибиторами процессов окисления.

Экстракцию в субкритических условиях проводили следующим образом: навеску растительного сырья помещали в реактор из нержавеющей стали, куда добавляли бидистиллированную воду в соотношении сырье : бидистиллят = 1 : 10. Реактор герметично закрывали и выдерживали при температуре 120°C в течение 10 минут. После охлаждения реактора до комнатной температуры его содержимое переносили на стеклянный фильтр и последовательно обрабатывали водой, этанолом, этилацетатом и гексаном. Антирадикальную активность водной и этанольной фракций полученных экстрактов оценивали, исследуя их реакцию со стабильным радикалом дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ) спектрофотометрическим методом.

Результаты группового химического анализа растительных экстрактов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Экстракт	Сухой остаток*, %	Кол-во фенольных соединений в пересчете на таннин*, %	Кол-во флавоноидов в пересчете на рутин*, %
Боярышник	33,00	1,59	0,49
Липа	27,11	0,81	0,32
Бессмертник	27,78	–	1,35

* в пересчете на воздушно-сухое сырье

Фенольные соединения были обнаружены в водной и этанольной фракциях всех исследуемых экстрактов, однако природа их различна. Спектральные исследования обеих фракций экстрактов в УФ-области показали присутствие в них соединений, содержащих бензольные кольца (полоса II, $\lambda_{\text{макс}}$ 250-280 нм), однако полоса I в области 320-380 нм, характерная для различных групп флавоноидов, обнаруживается только в спиртовой фракции. Батохромный сдвиг этой полосы в реакции экстрактов с хлоридом алюминия на 50-70 нм указывает на присутствие в системе соединений с орто- и пери-оксикарбонильными группами, к которым относятся флавонолы и флавоны. В УФ-спектре этилацетатных фракций экстрактов обнаруживаются полосы поглощения с максимумами при 400-500 нм, что указывает на присутствие в них соединений с сопряженными двойными связями, в УФ-спектрах этилацетатной и гексановой фракций также имеется полоса с максимумом при 670 нм, что может свидетельствовать о присутствии каротиноидов и хлорофилла.

Основным отличием ИК-спектров этанольных фракций экстрактов является наличие в них интенсивных полос поглощения с максимумами при 2955, 2925 и 2853 см, соответствующих валентным колебаниям CH_3 - и CH_2 -групп, а также наличие полос поглощения с максимумами при 1710 и 1665 см, относящихся к валентным колебаниям карбонильной группы. Кроме того, обнаруживаются полосы поглощения с максимумами при 1170 и 1075 см, характеризующие валентные колебания С-О-связи в спиртовых и эфирных группировках.

Кинетические параметры реакции взаимодействия водной и этанольной фракций растительных экстрактов с ДФПГ при температуре 293 К представлены в таблице 2, где $\tau_{1/2}$ – период полупревращения ДФПГ, К – константа скорости реакции.

Таблица 2

Экстракт	Водная фракция		Этанольная фракция	
	$\tau_{1/2}$, сек	К, сек ⁻¹	$\tau_{1/2}$, сек	К, сек ⁻¹
боярышник	10,0	0,09	31,0	0,03
липа	3,0	0,14	3,0	0,14
бессмертник	–	–	25,0	0,05

Кинетика реакции взаимодействия исследуемых фракций с ДФПГ подчиняется уравнению псевдопервого порядка по ДФПГ, за исключением водной фракции экстракта бессмертника. Активность соединений, входящих в состав водной фракции экстракта боярышника, в 3 раза выше активности соединений, входящих в состав его спиртовой фракции. Реакционная способность соединений, входящих в состав водной и этанольной фракции экстракта липы, практически одинакова.

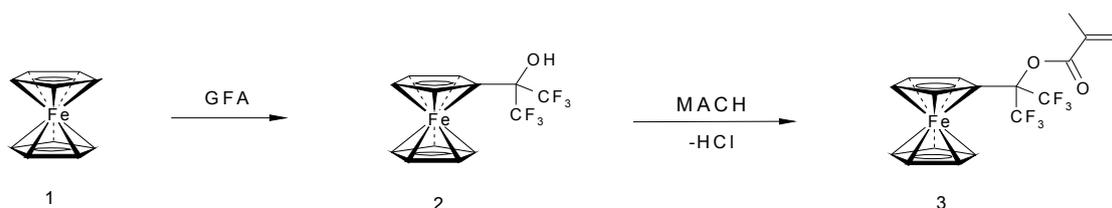
**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА,
АЛЬФА-БИС-(ТРИФТОРМЕТИЛ)ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Дяченко В.И., Никитин Л.Н., Мельник О.А., Игумнов С.М., Хохлов А.Р.

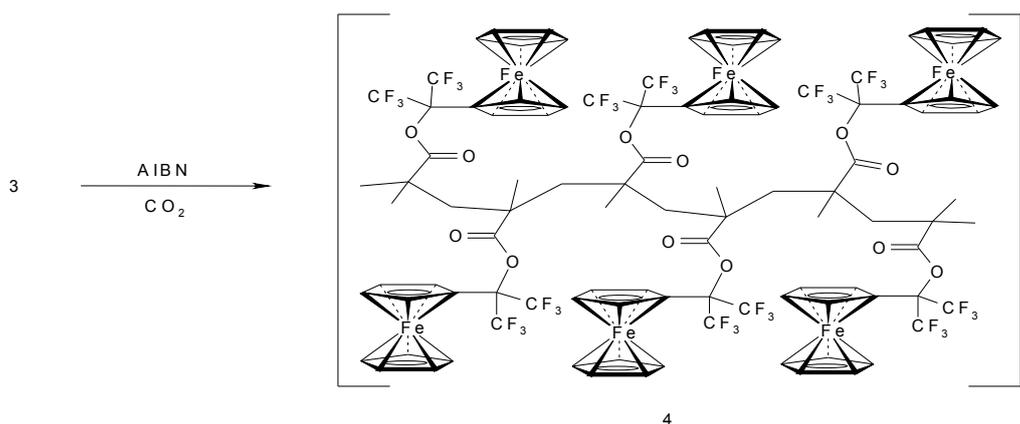
*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*

lnik@ineos.ac.ru

Взаимодействием ферроцена (1) и гексафторацетона (GFA) был получен альфа, альфа-бис(трифторметил)ферроценметанол (2) [1, 2]. Действием на него метакрилоилхлорида (MACH) нами синтезирован новый элементоорганический мономер (3).



Показано, что при действии на него ази-изобутиронитрила (AIBN) в сверхкритическом диоксиде углерода при температуре 60-65°C он способен полимеризоваться с образованием полимера строения (4).



Показано, что акрилат **3** образует с другими акрилатами сополимеры различного состава в зависимости от химического строения и соотношения компонентов. Предполагается, что при сополимеризации мономер **3** выступает в качестве

антиоксиданта, встроенного в полимерную цепь. Исследованы физико-химические свойства синтезированных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-01107).

- [1] M.I. Bruce, F.G. Stone, B.I. Thomson, *J. Organometall. Chem.*, 1974, 77, 1, 77;
- [2] В.И. Дяченко, А.Ф. Коломиец, А.В. Фокин, Тезисы доклада на V Всесоюзную конференцию по металлоорганической химии, Рига, 1991.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ МЕТОДАМИ СКФ ТЕХНОЛОГИЙ

Егоров А.М., Игнатенко О.В.

Химический факультет Московского государственного университета

имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

lex.m.egorov@gmail.com

Создание инновационных технологических платформ для получения новых форм отечественных лекарственных препаратов является важнейшей задачей Стратегии развития фармацевтической промышленности Российской Федерации на период до 2020 года. Одной из таких передовых платформ в мире является сверхкритическая флюидная технология, которая дает возможность получить микронизированную форму различных фармацевтических субстанций, что существенно увеличивает их биодоступность, а с другой стороны, получить эти субстанции инкапсулированными в биodeградируемые полимерные матрицы, что позволяет разработать готовые лекарственные формы препаратов с заданными фармакокинетическими свойствами, в том числе пролонгированного действия. Отсутствие в процессе микронизации и инкапсуляции органических растворителей качественно улучшает фармакопейные параметры лекарственных препаратов, уменьшая их токсичность и побочное действие. Используя в качестве носителя инертные газы (CO₂, N и др.), СКФ технологии позволяют сократить многие стадии в процессе изготовления лекарственных форм, в том числе удаление органических растворителей, лиофилизацию, грануляцию, и обеспечить экологическую безопасность процесса.

Сверхкритические флюидные технологии находят широкое применение в химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, биологической, электронной, пищевой и других отраслях промышленности.

Высокий уровень психических заболеваний в Российской Федерации требует разработки высокоэффективных лекарственных препаратов. Психотропный препарат рисперидон является одним из наиболее эффективных антипсихотических препаратов, который сокращает число обострений заболеваний, приводящих к госпитализации, уменьшает частоту и выраженность нежелательных лекарственных реакций и дает возможность реадaptации больных в обществе. Создание производства отечественного препарата пролонгированного действия парантерального и перорального введения позволит расширить его применение в здравоохранении, осуществить импортозамещение и сократить расходы, связанные с госпитализацией.

КРЕЙЗИНГ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Ефимов А.В.¹, Трофимчук Е.С.¹, Никонорова Н.И.¹, Никитин Л.Н.², Волынский А.Л.¹,
Хохлов А.Р.², Бакеев Н.Ф.¹

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

²*ИНЭОС имени А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*
efimov@genebee.msu.ru

Пористые материалы на основе полиолефинов являются востребованными в качестве изоляционных, мембранных, медицинских материалов. Однако формирование пор нанометрического уровня в подобных полимерах представляет собой непростую задачу. Обычно в подобных случаях используют метод вспенивания или ориентационную вытяжку (метод крейзинга) с применением жидких органических веществ. В последнее время в процессе получения пористых полимерных систем появилась возможность заменить токсичные, пожаро- и взрывоопасные соединения на экологически безопасный сверхкритический диоксид углерода (СК-СО₂). Однако вспенивание полиолефинов в СК-СО₂ является нетривиальным процессом, поскольку требует очень четкого контроля за условиями (давлением, температурой, скоростью декомпрессии) [1].

В настоящей работе исследовали одноосную деформацию пленок частично кристаллических полиолефинов (изотактического полипропилена, ПП и полиэтилена высокой плотности, ПЭВП) в среде сверхкритического СО₂. Растяжение образцов осуществляли в вытяжном устройстве высокого давления оригинальной конструкции при температуре 35-75°C и давлении газа 5-30 МПа.

Было обнаружено, что деформация ПП и ПЭВП в сверхкритическом СО₂ происходит однородно, без образования шейки и сопровождается интенсивным порообразованием [2]. Максимальное значение пористости составило для ПП 40 об.%, для ПЭВП 35 об.%. Подобные пористые пленки являются проницаемыми для низкомолекулярных жидкостей. Средний эффективный диаметр пор, рассчитанный из значений потока этанола через пленки по уравнению Пуазейля, составил 4-10 нм.

Установлено, что формирование открыто-пористой структуры нанометрового уровня связано с образованием системы крейзов, локализованных преимущественно в

СД-1-16

межламелярных областях частично кристаллических полимеров. Подобные крейзы обладают высоко-дисперсной структурой и высокой удельной поверхностью. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния диаметр фибрилл, соединяющих стенки крейзов, образующихся в образцах ПП и ПЭВП, составляет 8-12 нм, поперечный размер пор 4-6 нм, а удельная поверхность фибрилл достигает величины 100-150 м²/г.

Показано, что максимальная эффективность CO₂ как крейзующего агента для ПП наблюдается в сверхкритической области давлений (10-30 МПа) и температуре 35°C, т.е. в той области, где плотность газа характеризуется высокими значениями (более 700 кг/м³), приближающимися к плотности низкомолекулярных жидкостей.

На основании полученных данных предложена схема формирования микропористой структуры в процессе одноосного деформирования пленок полиолефинов в присутствии сверхкритического диоксида углерода [3]. В работе рассмотрен механизм действия газообразных сред при высоких давлениях на процессы образования и развития крейзов в частично кристаллических полимерах.

Представленные данные позволяют полагать, что получение пористых полимеров и нанокомпозитов в присутствии сверхкритического CO₂ является перспективным направлением в материаловедении, поскольку свойства среды можно менять плавно, изменяя температуру и давление, а сам процесс представляется экологически чистым [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 09-03-91227, 10-03-00827 и 10-03-90030), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН "Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов", Президиума РАН (программа П27), гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4371.2010.3) и Госконтракта № 02.740.11.0143.

- [1] X.-L. Jiang, Liu T., Zh.-M. Xu, L. Zhao, G.-H. Hu, W.-K. Yuan // J. of Supercritical Fluids. 2009. V. 48. P. 167-175.
- [2] [Е.С. Трофимчук, А.В. Ефимов, Л.Н. Никитин, Н.И. Никонорова, А.А. Долгова, Л.М. Ярышева, О.В. Аржакова, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев, А.Р. Хохлов // ДАН. Химия. 2009. Т. 428. № 4. С. 480-483.
- [3] Е.С. Трофимчук, А.В. Ефимов, Н.И. Никонорова, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев, Л.Н. Никитин, А.Р. Хохлов, Л.А. Озерина // Высокомолек. соед. 2011. Т. 53. В печати.
- [4] А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев, Л.М. Ярышева, Н.И. Никонорова, О.В. Аржакова, Е.С. Трофимчук, А.А. Долгова, Е.В. Семенова, Л.Н. Никитин, А.Р. Хохлов, А.М. Лопатин, А.В. Ефимов, А.В. Оленин. Патент РФ №2382057, 2008.

**КВАЗИУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В CO₂:
К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРНОМ МАСШТАБЕ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ
ЗОНДИРУЕМОЙ СРЕДЫ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ**

Зимняков Д.А.¹, Свиридов А.П.², Коновалов А.Н.², Баграташвили В.Н.², Чекмасов С.П.¹

¹*Саратовский государственный технический университет, г. Саратов, Россия*

²*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,*

г. Троицк Московской обл., Россия

zimnykov@mail.ru

Анализ особенностей рассеяния лазерного излучения веществами вблизи точки фазового перехода «жидкость – газ» является традиционным подходом к исследованию закономерностей, определяющих поведение структурных характеристик среды на мезоскопическом уровне в зависимости от критического параметра $\tau = |T/T_c - 1|$ (T — текущая температура среды, T_c — критическая температура). Данный подход основан на нахождении взаимосвязи определяемых в экспериментах оптических параметров зондируемой среды (транспортной длины, длины рассеяния, параметра анизотропии рассеяния) с ее структурными характеристиками (в частности, радиусом корреляции флуктуаций плотности ξ) при различных значениях τ . Полученные в ряде работ теоретические и экспериментальные результаты для случая «квазистатического» подхода к критической точке соответствуют медленному убыванию длины рассеяния и асимптотическому стремлению параметра анизотропии рассеяния к 1 при $\tau \rightarrow 0$, что обусловлено возрастанием ξ [1-3]. Следует отметить, что в случае существенно нестационарного перехода через критическую точку, обусловленного конечными значениями скоростей нагрева и охлаждения среды, характер квазиупругого рассеяния лазерного излучения может существенно отличаться. Исследование особенностей критической опалесценции для существенно нестационарных условий представляет определенный интерес с точки зрения дальнейшего развития оптических методов диагностики сверхкритических систем.

Нами исследованы особенности статического и динамического рассеяния света в двуокиси углерода в процессе перехода из жидкой фазы в газообразную и обратно вблизи критической точки при скоростях охлаждения порядка $4 \cdot 10^{-4}$ град/с. Анализировались угловые распределения и значения первого спектрального момента флуктуаций интенсивности рассеянного вперед излучения He-Ne лазера ($\lambda = 633$ нм) в

СД-I-17

зависимости от критического параметра τ ; затем по полученным экспериментальным данным с использованием модели однократного рассеяния лазерного излучения неупорядоченными нестационарными ансамблями «оптически мягких» квазисферических рассеивающих центров рассчитывались эффективные значения структурных параметров зондируемой среды (в частности, ξ). На рис. 1 приведены восстановленные подобным образом зависимости безразмерного параметра $k\xi$ (k — волновое число зондирующего излучения) от измеряемого в эксперименте безразмерного параметра, характеризующего степень неоднородности углового распределения рассеянного излучения.

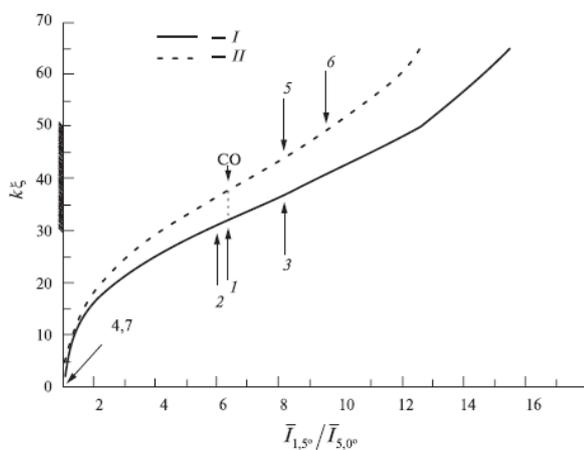


Рис. 1. Дифракционный параметр рассеивающих центров $k\xi$ в зависимости от степени неоднородности углового распределения рассеянного излучения вблизи критической точки. I — система пузырьков в жидкой фазе; II — система капель в газовой фазе. Цифры соответствуют различным значениям критического параметра, CO — максимум критической опалесценции. Выделенная на оси ординат область — интервал возможных значений $k\xi$ вблизи критической точки.

Полученные результаты позволяют сделать предположение, что в рассмотренных условиях нестационарного перехода через критическую точку в зондируемой среде возникает «метастабильный» ансамбль рассеивающих центров, в котором характерный размер рассеивателей несущественно меняется при изменении критического параметра в интервале от 0 до $5 \cdot 10^{-5}$. Разработанный подход может быть применен не только для исследования простых сверхкритических сред в условиях быстрого нагрева или охлаждения, но также и для анализа гетерогенных систем, содержащих СКФ.

- [1] Д.Ю. Иванов. Критическое поведение неидеализированных систем. М: Физматлит, 2003.
- [2] К. Kawasaki. Ann. Phys. V. 61. New York, 1970. P. 1.
- [3] К. Kawasaki, S.M. Lo. Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 48.

ИНДУЦИРОВАННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ КОРУНДА В СКВФ

Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н.

Химический факультет Московского государственного университета

им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Ivakin@kge.msu.ru

Исследовано влияние добавки от 1 до 40% кристаллического порошка α - Al_2O_3 различной дисперсности и дефектности на зародышеобразование α - Al_2O_3 при обработке $\text{Al}(\text{OH})_3$, гидраргиллита, в среде сверхкритического водного флюида при 400°C и 26 МПа. В этих условиях предшественником α - Al_2O_3 , корунда, является оксигидроксид алюминия в форме бемита, γ - AlOOH , с размером частиц 0,5-2 мкм. Взаимодействие водного флюида с гидраргиллитом и затем с бемитом приводит к появлению повышенной подвижности структуры и протеканию превращения по твёрдофазному механизму [1] с лимитирующей стадией зародышеобразования. При этом образующиеся зародыши корунда имеют неупорядоченную структуру и индуцируют образование новых зародышей в кристаллах бемита ближайшего окружения (цепной механизм). Установлено, что введение в реакционную среду готовых частиц α - Al_2O_3 ускоряет зародышеобразование и приводит к уменьшению размера формирующихся кристаллов корунда. Мелкокристаллический корунд, синтезированный из гидраргиллита при 400°C за 29 часов без добавки, имеет размер кристаллов $43 \pm 15,4$ мкм (рис. 1а). При добавке 5-10% порошка корунда, предварительно измельченного в планетарной мельнице до среднего размера частиц $0,63 \pm 0,49$ мкм (рис. 1б), превращение гидраргиллита в мелкокристаллический корунд завершается при 400°C за 1 час с размером образующихся кристаллов $2,2 \pm 1,3$ мкм (рис. 1б). При размере частиц добавки более 5-10 мкм продукт превращения состоит из двух фракций кристаллов с различным размером зёрен (рис. 2). Первая фракция — с меньшим размером частиц — соответствует вновь образовавшимся кристаллам корунда, вторая фракция соответствует кристаллам корунда, образовавшимся из частиц добавки при наслаивании на них новых порций вещества. Благодаря поверхностному растеканию под действием СКВФ частицы добавки изменяют форму, их размер увеличивается в 1,4–2,3 раза. При различном размере и количестве частиц добавки число вновь образующихся кристаллов на одну частицу добавки изменялось от 1 до 35.

СД-1-18

Размер вновь образующихся кристаллов корунда, характеризующий скорость зародышеобразования, зависит от размера частиц добавки и их дефектности (рис. 3). Значительно меньший размер кристаллов корунда, формирующихся при механоактивированной добавке, свидетельствует о более эффективном влиянии на зародышеобразование корунда частиц с более дефектной структурой. Повышенную дефектность таких частиц добавки можно зафиксировать благодаря увеличенной интенсивности их фотолюминесценции. Уменьшение дефектности частиц за счёт отжига приводит к увеличению размера образующихся кристаллов корунда. Оценка радиуса действия активированных частиц добавки даёт величину около 2 мкм.

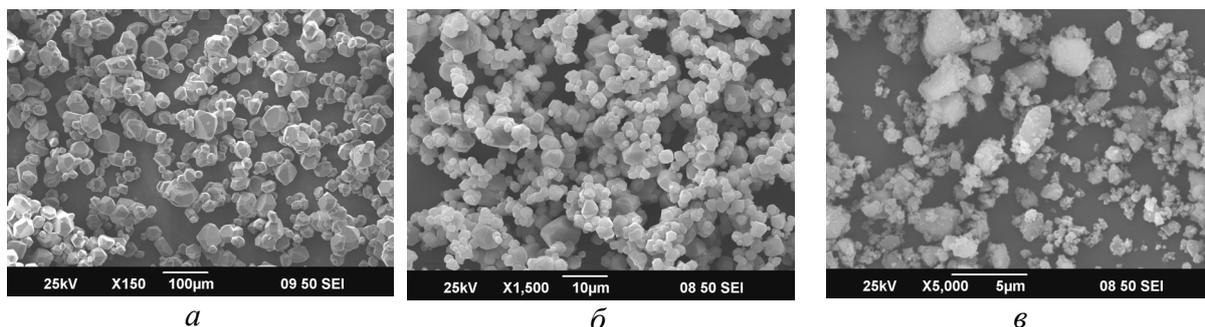


Рис. 1. Микрофотографии мелкокристаллического корунда, полученного при 400°C и давлении СКВФ 26 МПа: *а* — без использования добавки, *б* — с использованием добавки механически активированных частиц, показанных на микрофото *в*. Размер масштабной линейки на микрофото *а* — 100 мкм, *б* — 10 мкм, *в* — 5 мкм.

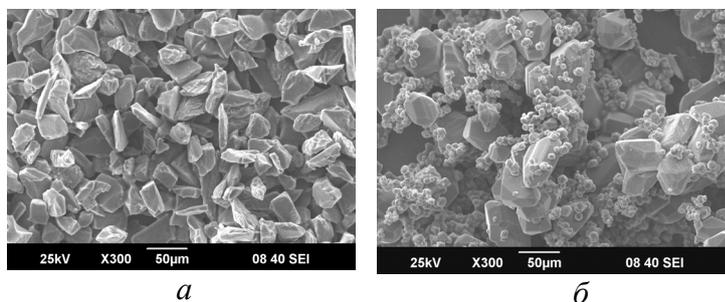


Рис. 2. Микрофото абразивного порошка белого электрокорунда М40 (*а*) и кристаллов корунда, полученных за 4 часа при 400°C из гидраргиллита с добавкой 10% М40. Размер масштабной линейки — *а* — механоактивированная добавка, 50 мкм.

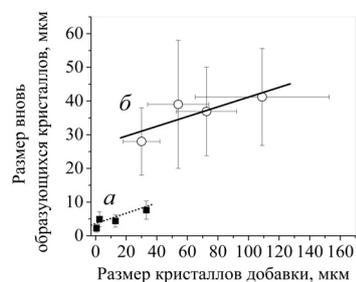


Рис. 3. Зависимость размеров вновь образующихся кристаллов корунда от размера кристаллов добавки: *а* — механоактивированная добавка, *б* — добавка неактивированных кристаллов корунда. Количество добавки — 10 мас.%;

Благодаря появлению твёрдофазной подвижности в среде СКВФ эффект ускорения превращения в присутствии добавки проявляется при 400°C, тогда как аналогичное ускорение твёрдофазного превращения переходных оксидов алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на воздухе наблюдается при температурах выше 1000°C.

[1] Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьева Г.П., Крейсберг В.А. Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2008. Т. 3. № 4. С. 11.

ОСАЖДЕНИЕ КРАФТ-ЛИГНИНА СУЛЬФАТНЫХ ЩЕЛОКОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Ивахнов А.Д.¹, Бровко О.С.², Скребец Т.Э.¹

¹Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск, Россия

²Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск, Россия

Ivahnov-tema@yandex.ru

Направленная модификация сульфатного лигнина с целью получения новых перспективных продуктов на его основе предполагает не только количественное выделение лигнина из отработанных щелоков, но и сохранение высокой реакционной способности выделенного препарата. Традиционное подкисление серной кислотой вызывает потерю значительной фракции кислоторастворимого лигнина. Нами предпринята попытка осаждения сульфатного лигнина с использованием сверхкритического диоксида углерода как сильного подкисляющего агента и одновременно антирастворителя лигнина.

Для выделения сульфатного лигнина в работе использован полуупаренный чёрный щёлок производства целлюлозы ОАО «Архангельский ЦБК», полученный при варке хвойных пород древесины.

Показана высокая осаждающая способность сверхкритического диоксида углерода по отношению к лигнину. Критическое давление, приводящее к полному осаждению лигнина, составляет 250 атм. Препараты осаждённого лигнина характеризуются высоким содержанием карбонильных, карбоксильных и фенольных гидроксильных функциональных групп, что свидетельствует о сохранении лигнином высокой реакционной способности.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕЛЕНИЯ β -КАРОТИНА ИЗ МОРКОВИ ШАНТАНЭ

Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Амосова А.С.

Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск, Россия

ivahnov-tema@yandex.ru

Каротиноиды представляют группу, состоящую более чем из 600 жирорастворимых пигментов. Эти пигменты обуславливают яркие желтые, оранжевые, красные цвета плодов, корней, цветов, рыб, беспозвоночных животных, птиц, морских водорослей и т.д. Некоторые каротиноиды также присутствуют в зеленых овощах, где их окраска замаскирована хлорофиллом. Каротиноиды обычно разделяют на два класса: каротины, которые являются С-40 полиненасыщенными углеводородами, и ксантофиллы, кислородсодержащие производные каротинов. Растворы каротинов окрашены из-за высокого уровня сопряжения двойных углерод-углеродных связей, которое также приводит к их высокой реакционной способности. Наиболее важным представителем класса каротиноидов является β -каротин. β -каротин имеет важное значение в регуляции физиологических процессов, являясь провитамином А. Использование в животноводстве пищевых добавок, содержащих β -каротин, позволяет получать продукты высокого качества. Кроме того β -каротин используется в качестве пищевого красителя, а также в косметологической промышленности.

В настоящее время в промышленности каротин получают путём органического синтеза, микробиологическим синтезом и с помощью экстракции природного сырья. Недостаточно высокие технико-экономические показатели производства каротина методами органического синтеза способствовали развитию производств, основанных на экстракционном выделении каротина из различных объектов. Основными источниками каротина, используемыми в экстракционных производствах, являются морковь (*Daucus carota*) (до 80-120 мг/кг) и тыква (*Cucurbita maxima Duch*) (до 120-240 мг/кг).

Подбор новых растворителей для экстракционного производства каротина является актуальной задачей. Применяемые в настоящее время растворители (гексан, бензол, ди- и трихлорэтан) являются либо огнеопасными, либо неблагоприятными с экологической точки зрения. Относительно высокие температуры экстракции (65-70°C) вызывают

частичное разложение термолабильного каротина, что снижает качество готовой продукции.

Сверхкритическая флюидная экстракция традиционно применяется в пищевой и фармацевтической областях. Общепризнанными преимуществами сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) в качестве перспективного экстрагента. В литературе имеются упоминания о возможности применения СК-СО₂ в качестве экстрагента при выделении каротина из моркови. Однако применяемые авторами температуры (50–70°C) не способствуют получению высококачественного продукта.

Нами исследована возможность выделения β-каротина экстракцией моркови Шантанэ (содержание β-каротина 45 мг/кг) сверхкритическим диоксидом углерода с варьированием температуры (25–40°C) и давления (150–350 атм) при гидромодуле 20. Экстракционное воздействие в течение 4 часов.

Степень извлечения β-каротина составляла 25–95%. Повышение давления вызывает относительно больший рост степени извлечения по сравнению с влиянием увеличения температуры экстракции.

В результате проведённых исследований показана возможность экстракционного извлечения β-каротина из моркови Шантанэ сверхкритическим диоксидом углерода в мягких условиях (давление 150–350 атм, температура до 40°C).

ОТБЕЛКА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Каплицин П.А.

Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск, Россия

ivahnov-tema@yandex.ru

Предприятия химико-лесного комплекса занимают лидирующее положение по негативному воздействию на окружающую среду, что обусловлено как применяемыми для варки и отбелики целлюлозы реагентами, содержащими серу и хлор, так и продуктами их реакций с компонентами древесины. Наиболее токсичными из них являются сероводород, меркаптаны, диметилсульфид, а также хлорорганические соединения. Таким образом, разработка новых экологически чистых технологий варки и отбелики целлюлозы является актуальной проблемой на сегодняшний день.

В настоящее время в целлюлозно-бумажной промышленности для получения беленой целлюлозы широко применяют отбелку пероксидом водорода, как одну из основных ступеней в многоступенчатых технологических схемах отбелики. Однако целлюлоза, полученная сульфатным способом, довольно трудно поддается отбелке H_2O_2 . В связи с этим требуется применение более сложных схем, а также повышенный расход отбеливающих реагентов.

Изучение делигнификации древесины пероксидом водорода в среде сверхкритического CO_2 показало, что сверхкритический диоксид углерода является активной средой реакций, способствующей осуществлению общего кислотного катализа. Кроме того, он обладает импрегнационным воздействием на древесное вещество, способствуя его пропитке окислительным реагентом. Таким образом, целесообразно оценить возможность проведения стадии отбелики целлюлозы пероксидом водорода в среде сверхкритического CO_2 .

Целью данной работы было выявить влияние некоторых технологических параметров на закономерности отбелики пероксидом водорода еловой сульфатной целлюлозы в среде сверхкритического пероксида водорода.

Объектом исследования являлась небелёная сульфатная целлюлоза, выработанная на Сыктывкарском ЛПК и дополнительно промытая водой в лабораторных условиях. Целлюлоза характеризуется числом Каппа 34,06, содержание α -целлюлозы 86,48%; белизна 28 ед., сухость образца – $(93,89 \pm 0,01)\%$.

Эксперименты по обработке целлюлозы были выполнены на сверхкритическом флюидном экстракторе СФЭ 400 производства Института аналитического приборостроения РАН (С.-Петербург, Россия).

В процессах обработок варьируемыми параметрами были концентрация массы и расход пероксида водорода при постоянных значениях давления (200 атм) и температуры (100°C).

Выход белёной целлюлозы составлял 99 – 94%, при снижении числа Каппа до 18% (рис. 1). Увеличение концентрации массы способствует более глубокой делигнификации, как и при применении традиционной отбелки пероксидом водорода в водной среде. Однако наблюдается значительное снижение содержания α -целлюлозы при увеличении концентрации массы, особенно при высоком расходе пероксида водорода, задаваемом на отбелку (рис. 2).

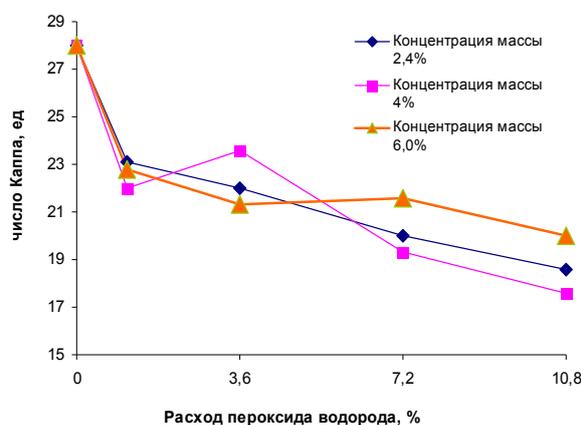


Рис. 1. Зависимость числа Каппа от расхода пероксида водорода

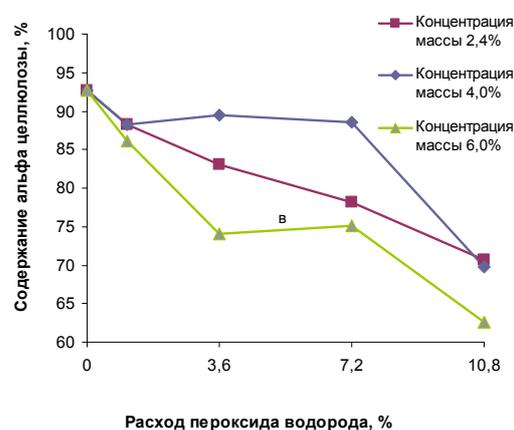


Рис. 2. Зависимость содержания альфа-целлюлозы от расхода пероксида водорода

Увеличение белизны полуфабриката составило до 42%, однако конечная белизна 40 ед. не позволяет говорить о получении высокобелёной целлюлозы. Повышение данного показателя возможно путем применения многоступенчатой схемы отбелки с использованием делигнификации в среде сверхкритического диоксида углерода как одной из её стадий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-03-12310-ОФИ_М

АЛКОГОЛИЗ ОЛИГОМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛА

Илушка И.В.¹, Муляшов С.А.², Бексаев С.Г.², Сеницин С.А.²

¹*Краснодарский филиал ФГУ «Российский сельскохозяйственный центр»
по биологической защите растений, г. Краснодар, Россия*

²*Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева,
г. Москва, Россия
lab-tos@mail.ru*

Неуклонно сокращающееся количество природных ресурсов стимулирует поиски новых возобновляемых источников сырья для химической промышленности. Наблюдаемый в последние 20 лет прогресс в развитии биотехнологий дает надежду на появление многотоннажных процессов синтеза простых органических соединений из возобновляемого растительного сырья. Эти продукты, такие как этанол и другие спирты, гидроксикислоты, дикарбоновые кислоты и т.д. могли бы служить исходными веществами для предприятий основного органического синтеза.

На основе молочной кислоты, полученной микробиологическим способом, может быть синтезирован целый ряд соединений, и среди них — алкиллактаты.

Существует два основных направления их синтеза: алкоголиз олигомолочной кислоты и этерификация лактатов аммония.

Этерификация лактатов аммония низшими спиртами — длительный равновесный процесс, который осложняется необходимостью улавливания аммиака или удаления аминов, выделяющихся в ходе реакции. Алкоголиз олигомолочной кислоты — каталитический процесс, протекающий без образования побочных продуктов. В ходе реакции происходит ступенчатое снижение молекулярной массы полимера с образованием метиловых эфиров олигомеров молочной кислоты. Снижение длины полимерной цепи происходит вплоть до образования мономерного алкиллактата и смеси высших олигомер гомологов, которые также могут быть превращены в целевой продукт. Основной проблемой процесса алкоголиза является необходимость поддержания высокого значения соотношения спирт/олигомер с целью увеличения конверсии, что приводит к снижению скорости реакции. Увеличение концентрации катализатора и температуры, с другой стороны, может приводить к образованию продуктов меж- и внутримолекулярной дегидратации.

Решением проблемы интенсификации реакции алкоголиза олигомолочной кислоты является использование сверхкритических условий. Сверхкритический метанол при температурах выше 512,6 К и давлении выше 8,09 МПа обладает плотностью, сопоставимой с плотностью жидкости, и высокой кинетической энергией молекул. Благодаря этому достигается высокая скорость реакции алкоголиза и большая степень конверсии.

Исследование синтеза метиллактатов проводили в аппарате смешения при температурах выше 523 К и давлениях выше 8,09 МПа. Объем реактора — 1 л.

Протекание алкоголиза контролировалось с использованием методов высокоэффективной эксклюзионной и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии и газовой хроматографии с масс-детектированием. В ходе синтеза наблюдалось постепенное снижение молекулярной массы олигомера и изменение ширины распределения. Для рассматриваемой реакции определены порядок реакции и энергия активации. Построенная кинетическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Высокий выход целевого продукта в оптимальных условиях делает экономически целесообразным строительство пилотной установки мощностью до 300 тонн в год по метиллактату.

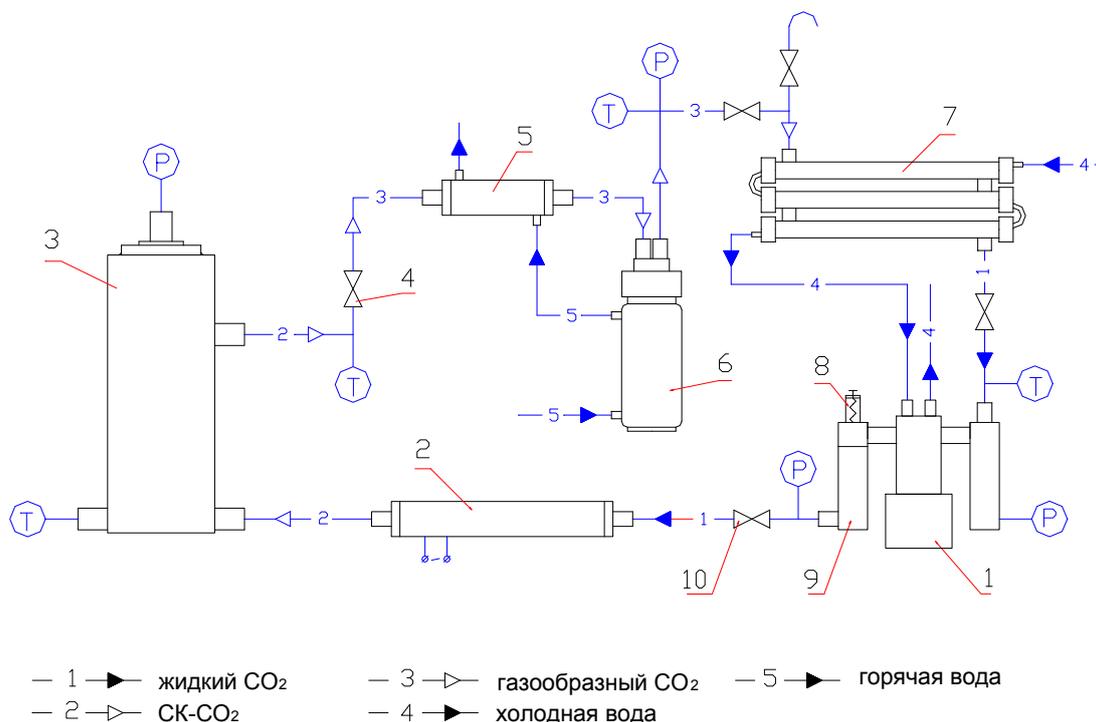
КРАСНОДАРСКАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА СУБ-И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Касьянов Г.И., Коробицын В.С., Шиндяпкин А.А.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Россия

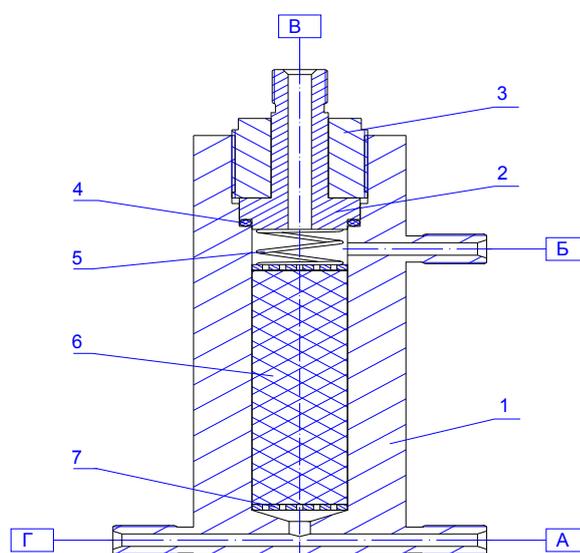
g_kasjanov@mail.ru

Ученые Краснодарской научно-педагогической школы, совместно со специалистами ряда оборонных предприятий, начали заниматься сверхкритической (СК) CO₂-экстракцией с 1994 года. Сначала совместно с ЦНИИ «Буревестник» (Толстокулаков Н.А., Нижний Новгород), затем с НПО «Молния» (Фейгин Д.И., Москва) и НИИ «Мир-Продмаш» (Карамзин В.А., Москва). В Институте пищевой и перерабатывающей промышленности КубГТУ смонтирована установка (рис. 1), которая состоит из следующих основных элементов: экстрактора высокого давления с контейнером для размещения навески сырья, системы подачи экстрагента, системы сбора продукта, системы конденсации, системы КИП, регулирующей и запорной арматуры.



1 – плунжерный насос высокого давления; 2 – испаритель; 3 – экстрактор; 4 – дроссельный вентиль; 5 – подогреватель; 6 – сепаратор; 7 – блок конденсаторов; 8 – регулирующий клапан; 9 – буферная емкость; 10 – запорно-регулирующий вентиль.
Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для проведения экстракции сверхкритическим CO₂.

Экстрактор высокого давления 3 представляет собой толстостенный сосуд с внутренним диаметром 45 мм, изготовленный из нержавеющей стали 12Х18Н10Т (рис. 2).



1 – корпус экстрактора; 2 – крышка; 3 – гайка; 4 – уплотнительное О-образное кольцо; 5 – пружина; 6 – контейнер с навеской сырья; 7 – газораспределительная решетка. А – ввод газа; Б – вывод газа; В – штуцер для присоединения манометра; Г – штуцер для резистора сопротивления.

Рисунок 2. Экстрактор высокого давления.

Герметизация осуществляется муфтовым соединением при помощи резинового О-образного кольца. Для предотвращения выноса из экстрактора частиц экстрагируемого материала навеска помещается в контейнер из фильтродиагонали с размером ячейки 20 мкм. Для обеспечения требуемых температурных условий экстрактор оснащен теплоизоляцией из листового ППЭ. Управляющий сигнал в систему терморегулирования поступает от термометров сопротивления типа ТСМ, установленных непосредственно на входе и выходе рабочей камеры экстрактора.

Дроссельный вентиль 4 настраивается по показаниям манометра, установленного на выходе экстракта из рабочей камеры экстрактора. Система подачи экстрагента состоит из плунжерного насоса 1, буферной емкости 9, испарителя 2, регулирующего клапана 8 и запорной арматуры. Температура в системе измеряется и регулируется логометрами типа ЛР. Давление в системе измеряется образцовыми манометрами типа ОБМ.

[1] Касьянов Г.И. CO₂-экстракты: производство и применение. Краснодар: Экоинвест, 2010. 176 с.

ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Кожевников И.В.^{1,2}, Нуждин А.Л.¹, Мартьянов О.Н.^{1,2}

¹Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

kiv@catalysis.ru

В последнее время значительно вырос интерес к поиску новых способов глубокой переработки тяжелых остатков нефтей, каменных углей, природных битумов, асфальтитов, асфальтов и торфов с целью получения газообразных или жидких топлив и других полезных продуктов. Тяжелые остатки нефтей и другие перечисленные природные ископаемые содержат большое количество высокомолекулярных соединений, среди которых значительную долю составляют асфальтены. Таким образом, разработка новых способов переработки асфальтенов представляется важной задачей. Все чаще при поиске новых путей переработки высокомолекулярного углеводородного (УВ) сырья делаются попытки применять воду в сверхкритическом состоянии (СК) [1-2].

В данной работе проведено исследование превращений асфальтенов нефти в сверхкритической воде. В результате обработки асфальтенов СК водой образовались газообразные продукты, около 4,3%, а также нерастворимый остаток, ~48,6%. Остальные продукты разделяли на фракции при последовательном растворении в гексане (30,0%), бензоле (10,6%), хлороформе (5,7%). Свойства полученных продуктов исследованы методами ИК-спектроскопии и ¹H ЯМР-спектроскопии. Методом имитированной дистилляции показано, что фракционный состав гексан-растворимой части продуктов близок фракционному составу смеси дизельной фракции и вакуумного газойля соответствующей нефти в отношении 1:1.

Полученные продукты реакции позволили сделать выводы об особенностях строения асфальтенов и происходящих процессах в СКВ.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН 2009-2011 гг. № 118.

[1] T. Sato, T. Adschiri, K. Arai, G.L. Rempel, F.T.T. Ng, Fuel 82 (10) (2003) 1231–1239.

[2] L. Han, R. Zhang, J. Bi, Fuel Processing Technology 90 (2) (2009) 292–300.

МИКРОНИЗАЦИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ РИСПЕРИДОНА МЕТОДАМИ RESS И SAS

Кротова Л.И., Баграташвили В.Н., Миронов А.В., Попов В.К., Тимашев П.С.

Отделение перспективных лазерных технологий Учреждения Российской академии наук

Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Троицк

Московской области, Россия

krollar@yandex.ru

Современные технологии, используемые в фармацевтической промышленности для получения гидрофобных лекарственных субстанций в микронизованном (измельченном) состоянии, позволяют повысить биодоступность действующих веществ в плазме крови или в области ткани/органа мишени за счет повышения их растворимости в водной среде. Однако традиционные методы измельчения лекарственных средств имеют ряд существенных недостатков. Механическое или термическое воздействие на фармсубстанцию (механические помол, дробление или высушивание при распылении) часто приводит к снижению ее биоактивности, а также появлению следов токсичных примесей. При этом не всегда удается обеспечить необходимую морфологию частиц и получить требуемое распределение частиц по размерам.

Одной из актуальных проблем терапии психических заболеваний является создание психотропных лекарственных средств, обладающих повышенной биодоступностью. Так, например, высокоэффективный лекарственный психотропный препарат РИСПЕРИДОН, оказывающий антипсихотическое, седативное, противорвотное и гипотермическое действие и применяющийся для лечения психозов, шизофрении, а также в терапии некоторых форм биполярного расстройства и психотической депрессии, практически нерастворим в водной среде. Синтез новых высокоэффективных лекарственных форм, полученных с использованием методов сверхкритических флюидных технологий (СКФТ), основанных на процессах микронизации активных веществ, позволяет добиться необходимых условий кристаллизации, при которых можно получить микрочастицы лекарственного препарата с заданным распределением по размерам, определенной кристаллической структурой и свойствами поверхности.

СД-1-25

В представленной работе проведено исследование процесса микронизации фармацевтической субстанции рисперидон, с исходными размерами 200-300 мкм, методами RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solution) и SAS (Supercritical AntiSolvent) с использованием хлороформа в качестве соразтворителя. Было показано, что в процессе RESS при параметрах процесса ($T = 40^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ МПа) размер полученных частиц варьируется в пределах 0,15 – 30 мкм, а для метода SAS (концентрация рисперидона 50 г/л, $P = 10$ МПа) — от 5 до 50 мкм. Методом ВЭЖХ было показано, что химический состав микронизованного порошка идентичен исходному рисперидону в обоих случаях. В случае RESS в конечном порошке присутствуют незначительные следовые количества хлороформа, концентрация которых удовлетворяет пределам, допустимым Государственной Фармакопеей. В то же время использование метода SAS позволяет получать микронизованный рисперидон практически без остаточных следов хлороформа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минпромторга Российской Федерации.

- [1] M.J. Cocero, A. Martin, F. Mattea, S. Varona, J. Supercritical Fluids, 47 (2009) 546–555.
- [2] I. Pasquali, R. Bettini, International Journal of Pharmaceutics, 364 (2008) 176–187.
- [3] З. К. Буррапа, S. Ohara, T. Adschiri, Advanced Drug Delivery Reviews, 60 (2008) 299– 327.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ФАРМПРЕПАРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД

Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.М., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М.

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия

irinatotkstu@mail.ru

В настоящей работе создана экспериментальная установка для реализации процесса RESS, а также для реализации RESOLV процесса (рис. 1) [1-2].

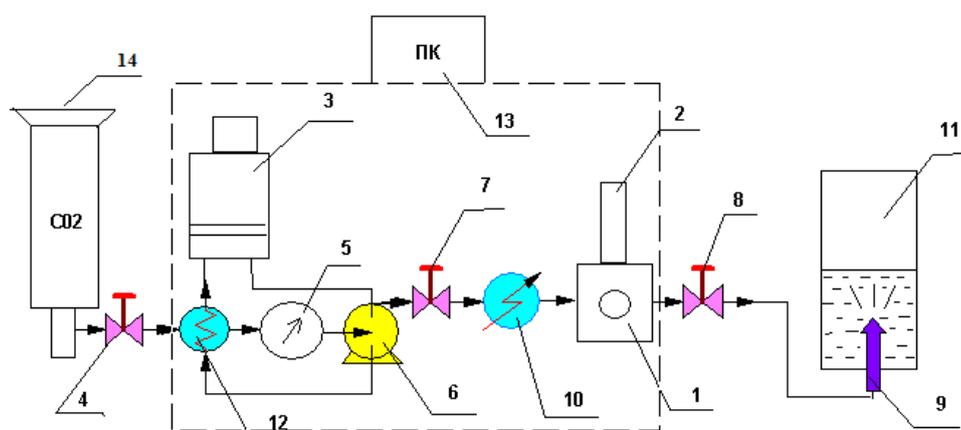


Рис. 1 Экспериментальная установка Thar RESS-100. 1 – насытитель; 2 – мешалка; 3 – термостат; 4,7,8 – вентиль; 5 – расходомер; 6 – насос высокого давления; 9 – устройство расширения; 10 – теплообменник на нагрев (электронагреватель); 11 – камера расширения; 12 – теплообменник охлаждения; 13 – персональный компьютер (ПК), 14 – баллон CO₂.

На установке RESS были проведены серии экспериментов по получению частиц полимеров, таких как полиизобутилен и полиэтиленгликоль различной молекулярной массы. Полиэтиленгликоль используется в фармацевтической промышленности для капсулирования, что позволяет фармацевтическим субстанциям лучше усваиваться организмом. В рамках изучения возможностей данной технологии для диспергирования фармпрепаратов были проведены эксперименты со следующими субстанциями: ацетилсалициловая кислота, метилпарабен, ибупрофен, доксазозин мезилата. В опытах изменялся один из параметров (P, T, L/D), а остальные оставались постоянными, что позволило определить влияние конкретного параметра на размер и дисперсность частиц.

Опыты с метилпарабеном и ибупрофеном были проведены в широком интервале температур и давлений (температура насытителя от 40 до 90°C, температура сопла от

СД-1-26

60 до 110°C, давление 15-35 МПа) с соплами различной геометрии, с отношением длины сопла к диаметру отверстия сопла (L/D) 200/150, 300/80, 300/50, 800/80 мкм. Получены частицы метилпарабена размером от 30 нм до 3 мкм. Результаты диспергирования метилпарабена показали, что с увеличением температуры сопла, насытителя, а также при увеличении давления в системе размеры получаемых частиц уменьшаются. Результаты диспергирования ибупрофена показали, что при высоких параметрах процесса (в том числе с увеличением давления в системе) получаются крупные размеры частиц, так как из-за низкой температуры плавления препарат начинает плавиться.

Эксперименты по получению частиц доксазозина мезилата проводились в водную среду (процесс RESOLV). Средний размер полученных частиц находится в пределах от 20 до 360 нм. Результаты показали, что не прослеживается чёткой зависимости изменения размеров частиц доксазозин мезилата с изменением параметров процесса, все размеры находятся в пределах 360 нм.

- [1] Кузнецова И.В. Диспергирование фармацевтических, полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных сред / И.В. Кузнецова, И.М. Гильмутдинов, В.Ф. Хайрутдинов, А.А. Мухамадиев, Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов// Вестник КГТУ. – 2010. – № 2. – С. 321-328.
- [2] Кузнецова И.В. Диспергирование доксазин мезилата до наноразмеров методом RESS/ И.В. Кузнецова, И.М. Гильмутдинов, А.А. Мухамадиев, Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов// Вестник КГТУ. – 2010. – № 6. – С. 280-284.

**ПРИДАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫМ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ
СВЕРХГИДРОФОБНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Кумеева Т.Ю.¹, Пророкова Н.П.¹, Морыганов А.П.¹, Никитин Л.Н.²

¹*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
г. Иваново, Россия*

²*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*

tyk@isc-ras.ru

Перспективным направлением создания принципиально новых технологий придания водоотталкивающих свойств различным материалам, в том числе и синтетическим текстильным, является нанесение на них пленки фторполимера из растворов низкомолекулярного политетрафторэтилена (ПТФЭ) в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂) [1]. СК-СО₂ обеспечивает высокую растворимость гидрофобных веществ и смачиваемость поверхности гидрофобных полимерных материалов, способствует набуханию полиэфирных нитей. В результате обработки поверхностная энергия полиэтилентерефталатной пленки снижается с (50 ± 5) до (29 ± 5) мДж/м².

С целью расширения спектра действия гидрофобного растворителя на полимерные материалы в процессе нанесения покрытия для модификации его свойств были использованы соразтворители — алифатические спирты.

Методом атомной силовой микроскопии показано изменение характера тонкопленочного покрытия, образующегося на поверхности волокнообразующего полимера при разной длине углеводородной цепи в молекулах соразтворителей. Адсорбируясь на поверхности полиэфирной подложки, соразтворители препятствуют формированию упорядоченной пленки фторполимера. Установлено, что указанная тенденция проявляется сильнее с увеличением числа СН₂-групп в линейных частях молекул спиртов: чем длиннее линейная гидрофобная часть молекулы спирта, тем больше размеры появляющихся на покрытии выпуклостей, и тем значительно снижение гидрофобности этого покрытия.

Получены зависимости изменения гидрофобных свойств объектов текстильной химии от концентрации в СК-СО₂ соразтворителя. Увеличение количества

СД-1-27

соразворителя с 5 до 10% приводит к возрастанию размеров поверхностных образований. По-видимому, при высоком содержании соразворителя краевые углы смачивания становятся выше за счет роста микрошероховатости покрытия.

Данные по изменению гидрофобности ткани с использованием соразворителей-спиртов свидетельствуют о возможности повышения этого показателя при оптимальном сочетании факторов, его обуславливающих (низкая поверхностная энергия, шероховатость покрытия и структурированность самого гидрофобизируемого объекта).

Таблица. Характеристики гидрофобности полиэфирной ткани (краевой угол смачивания и водопоглощение), обработанной «Форумом» из раствора в СК-СО₂ (20 МПа, 90°С) с добавками соразворителей

Соразворитель	Θ, град.		W, %	
	5%	10%	5%	10%
Без соразворителя	137 ± 3		3,7	
Метанол	119 ± 3	140 ± 3	16,6 ± 3	3,6
Этанол	121 ± 3	139 ± 3	15,7 ± 3	5,1
Бутанол	118 ± 3	139 ± 3	14,4 ± 3	7,2
Изобутанол	119 ± 3	132 ± 3	15,8 ± 3	8,2

- [1] Галлямов М.О., Бузник В.М., Цветников А.К., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Schaumburg K. // Химическая физика. 2004. Т. 23, № 6. С. 76-80.

**ПРИМЕНЕНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ
ДИИЗОХИНОЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ ИЗ КОРНЕЙ БАРБАРИСА**

Лекарь А.В.¹, Борисенко С.Н.², Филонова О.В.², Борисенко Н.И.¹, Ветрова Е.В.²

¹*Эколого-аналитический центр Южного федерального университета,*

г. Ростов-на-Дону, Россия

²*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,*

г. Ростов-на-Дону, Россия

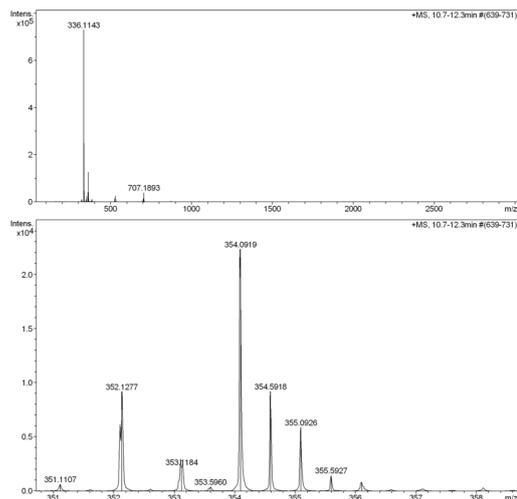
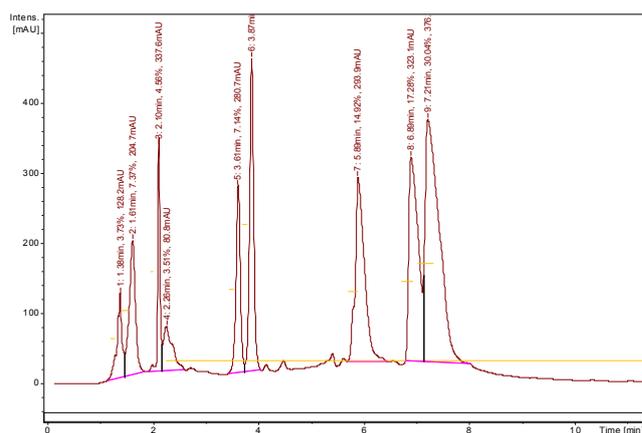
sborisen@ipoc.rsu.ru

Алкалоид берберин содержится в корнях и листьях барбариса (*Berberis vulgaris* L.), сем. барбарисовых (*Berberidaceae*), и в ряде других растений, принадлежащих к различным семействам (лютиковых, лунносемянниковых, рутовых). Берберин по химическому строению относится к производным изохинолина, является четвертичным аммониевым основанием.

Интерес к берберину обусловлен различными фармакологическими свойствами: понижает АД и замедляет сердечную деятельность, вызывает сокращение матки, усиливает отделение желчи, обладает химиотерапевтической активностью; применялся ранее для лечения лейшманиоза и малярии [1].

Альтернативой классическому выделению берберина с применением токсичных органических растворителей, активированного угля, минеральных кислот и оснований [2] является использование субкритической воды. Ранее нами были получены экстракты из растительного сырья с помощью субкритической воды [3].

Экстракция корней барбариса субкритической водой в динамическом режиме заключалась в прохождении через образец воды при повышенной температуре и давлении. Качественное и количественное определение берберина проводили методами ВЭЖХ-УФ (HPLC-DAD “Agilent-1200”). Идентификация берберина выполнена методами ВЭЖХ-МС (HPLC-MS “Bruker Daltonic MicrOTOF-Q”) с ионизацией электроспреем. Хроматограмма и масс-спектр извлечения из корней барбариса субкритической водой в динамическом режиме представлены на рисунке.



Масс-спектрометрическое исследование подтвердило присутствие берберина во всех извлечениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда CRDF (США) и Министерства Образования и науки РФ по Российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование», программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки РФ (РНП 2.2.2.2/12560, ВР4М04) и гранта президента РФ МК-4425.2011.3.

- [1] www.russianchemistry.ru
- [2] Eng Shi Ong, Shea Mei Len. Pressurized hot water extraction of berberin, baicalein, and glycyrrhizin in medicinal plants. – *Analytica Chimica Acta* 482 (2003) 81-89.
- [3] Борисенко С.Н., Бичеров А.В., Павлюк О.В., Харабаев Н.Н., Борисенко Н.И., Ветрова Е.В., Минкин В.И., Борисенко Р.Н., Лекарь А.В. Разработка метода получения дес-глауцина в среде субкритической воды. *Журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика»*. – 2009. – Т. 4. – № 3. – С. 3-6.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Никитин Л.Н.¹, Bruma M.², Sava I.², Chisca S.², Лопатин А.М.¹, Ронова И.А.¹, Хохлов А.Р.¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

²"Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Romania

lnik@ineos.ac.ru

С помощью технологии, использующей сверхкритический диоксид углерода, были созданы композитные материалы на основе различных полигетероариленов (полиамиды, полиимиды и др.) и проводящих полимеров (полипиррол, полианилин). Диоксид углерода в сверхкритическом состоянии был применен для растворения пиррол-2-карбоксимой кислоты, пиррола или анилина и последующей импрегнации их в полигетероарилен с дальнейшей *in situ* полимеризацией и получением композитов. В качестве окислителей использовали трихлорид железа или персульфат аммония. Полигетероарилены были выбраны в качестве матриц при получении композитов, так как они обладают высокой термо-, хемо- и радиационной стойкостью, хорошими механическими и диэлектрическими свойствами. Композиты с проводящими полимерами имеют потенциал для применения в различных технологических устройствах (электрохромные элементы, солнечные батареи, газоселективные мембраны и др.).

Были исследованы некоторые физико-химические и спектральные характеристики полученных композитных материалов. Изучено изменение проводимости композитов в зависимости от содержания проводящего полимера, которое контролировалось введением окислителя в полигетероарилен. Показано, что создание композитных материалов с помощью данной технологии — удобный и перспективный путь. Изучалось также изменение гидрофобных характеристик композита в зависимости от содержания проводящего полимера, в частности, полипиррола.

Сверхкритические технологии, как проиллюстрировано в работе, из-за удобства и экологической безвредности будут занимать все более достойные места при создании различных материалов и композитов на их основе.

СД-1-29

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 10-03-00827, 10-03-90030-Бел_а и 11-03-01107), Российской академии наук (грант в рамках комплексной программы ОХНМ РАН "Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов"), а также Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», раздел «Наноматериалы».

**НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
«АЭРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ», ПОЛУЧАЕМЫЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Никитин Л.Н.¹, Васильков А.Ю.^{1,2}, Будтова Т.В.³, Николаев А.Ю.¹, Хохлов А.Р.¹

¹*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*

²*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

³*Ecole des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR
CNRS/Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, France*

lnik@ineos.ac.ru

Синтезированы новые гибридные наноматериалы на основе высокопористой «аэроцеллюлозы», получаемой в сверхкритическом диоксиде углерода, содержащие, наряду с пористым полисахаридом, армирующие органические или неорганические системы. «Аэроцеллюлоза» в данных материалах является пористой системой, предназначенной для модифицирования и стабилизации в ней различных функциональных добавок (лекарственные препараты, металлические наночастицы, проводящие полимеры и др.).

Наноматериалы получены при введении гелеобразных целлюлозосодержащих композиций в армирующие системы с последующей обработкой сверхкритической средой, что ведет к образованию высокоразвитой пористой структуры. Получены нанопористые композиты, которые были модифицированы лекарственными препаратами (противовоспалительные, антибактериальные и др.), а также наночастицами металлов (Au, Ag, Cu), полученными с использованием металлопарового синтеза (МПС).

Получение данных композиционных материалов проведено по оригинальной методике, которая предусматривает формирование наноструктурированных материалов с помощью сверхкритической среды и МПС.

С помощью современных методов исследования (ИК-, УФ-спектроскопия, РФЭС, ПЭМ, СЭМ и др.) проведено исследование свойств новых композиционных материалов, природы межмолекулярных взаимодействий металлических наноразмерных систем и подложек различной природы. Выполненные исследования

СД-1-30

позволяют получить новые функциональные гибридные наноматериалы для различных приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 10-03-00827, 10-03-90030-Бел_а и 11-03-00306), Российской академии наук (грант в рамках комплексной программы ОХНМ РАН "Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов"), а также Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», раздел «Наноматериалы».

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРЕФТАЛАТА АЛЮМИНИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ПУТЕМ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКИ

Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л., Хаддаж М.Х., Лучков И.В.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,

г. Москва, Россия

mishal@fromru.com

Разработан способ синтеза терефталата алюминия путем автоклавной обработки суспензии терефталевой кислоты в растворе хлорида алюминия при температуре 150–390°C и давлении 20–200 атм. Изучен режим взаимодействия ТФК с раствором хлорида алюминия в автоклавах с различными вкладышами. Определены условия, позволяющие достигать максимального выхода терефталата алюминия, проведено его исследование химическими и физико-химическими методами.

Исследованы структурные превращения синтезированного терефталата алюминия при термической обработке. Показано, что конечным продуктом термического разложения терефталата алюминия при прогреве на воздухе до температуры 950°C является оксид алюминия (γ -Al₂O₃).

Показана существенная зависимость удельной поверхности оксида алюминия, полученного при термической обработке терефталата алюминия, от времени его термической обработки.

Проведенные исследования показали, что гидротермальный метод позволяет получить из исходных компонентов — терефталевой кислоты и хлорида алюминия как терефталат алюминия, так и оксид алюминия разной модификации. Полученные вещества идентифицированы химическими и физико-химическими методами. Определены оптимальные условия синтеза и термической обработки для получения оксида алюминия с заданной удельной поверхностью.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л., Шабалин Д.Г., Савостьянов А.П.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
Panasyuk@igic.ras.ru

Соединения терефталевой кислоты с металлами II-IV групп были получены взаимодействием солей металлов (нитратов, хлоридов) с раствором терефталата аммония. Терефталат алюминия может быть получен в гидротермальных условиях.

Размер частиц полученных терефталатов зависит от условий получения. Терефталат алюминия, получаемый в автоклаве, имеет размер кристаллов около 100 мкм. Размер кристаллов терефталата кальция, полученных из водных растворов, порядка 100 мкм, у терефталатов Cu и Zr — 100-500 нм. Разложение терефталатов Cu, Al, Zr при 200-800 °С приводит к образованию оксидов с размерами частиц 200-300 нм. В случае Zr образуется моноклинная модификация ZrO_2 , допирование оксидом иттрия приводит к образованию кубической модификации. В случае Al образуются переходные модификации оксида алюминия, которые при дальнейшем прогреве при 1000-1200 °С переходят в α -глинозем с размером частиц 0,5-0,8 мкм. Из полученных оксидов методами шликерного литья и прессования была получена и исследована керамика, имеющая высокие прочностные характеристики.

При взаимодействии солей алюминия (нитрата, хлорида) с раствором терефталата аммония была получена слоистая супрамолекулярная структура нового типа: терефталевая кислота – гидроксид алюминия. Образование структуры происходит в диапазоне pH от 6 до 8. Новое вещество имеет слоистую структуру с периодом решетки 10,6 Å. В направлении вдоль слоев происходит частичное упорядочение, зависящее от условий получения. Микроструктурно полученное вещество состоит из обособленных частиц с размером около 50 нм. Изучена эволюция материала при термической обработке, показано, что полученная структура очень лабильна и претерпевает несколько фазовых переходов.

Прогрев при температуре 600 °С приводит к образованию нанокристаллического оксида алюминия с размером частиц порядка 50 нм. На основании данных порошковой дифракции, химического анализа, ИК-спектроскопии, а также ДСК предложена структурная модель нового вещества.

Полученные результаты указывают на перспективность использования соединений терефталевой кислоты для получения новых материалов различного назначения, в частности, высококачественной керамики.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОКРИСТАЛЛОВ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ
ИЗ СВЕРКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ**

Перлович Г.Л.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов

Российской академии наук, г. Иваново, Россия

glp@isc-ras.ru

Многие лекарственные соединения плохо растворимы в водных средах, что существенно снижает их терапевтическую эффективность и приводит к различным побочным эффектам. Поэтому основной задачей доведения возможных кандидатов до предпродажных стадий является создание растворимых форм. В связи с этим огромное внимание уделяется разработке новых теоретических и экспериментальных подходов с целью получения растворимых кристаллических лекарственных форм на основе как вновь разрабатываемых, так и уже существующих препаратов.

Одним из направлений создания биодоступных лекарственных соединений является разработка сокристаллов медицинского назначения. Сокристаллы представляют собой супрамолекулярные системы, где одним из компонентов является плохо растворимый активный фармацевтический ингредиент (лекарственная молекула), тогда как в качестве второго компонента выступает молекула хорошо растворимого соединения, которая полностью усваивается организмом и участвует в ферментативных процессах. Сокристаллы демонстрируют хорошие фармакологические характеристики, а способы их приготовления дают возможность коррекции стехиометрического состава. Современные технологии, основанные на сверхкритических флюидах, открывают широкие перспективы для дизайна и производства новых инновационных препаратов. В докладе обсуждается использование сверхкритического CO₂ в качестве нетоксичного растворителя для инициализации процессов зародышеобразования и роста двухкомпонентных смесей для получения сокристаллов с заданной стехиометрией. Кроме этого, одной из завершающих ступеней технологической цепочки может служить стадия получения нано-размерных порошков с применением быстрой декомпрессии растворов до нормальных условий состояния.

**ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
МИКРОЯЧЕИСТЫХ СВЕРХМАЛОПЛОТНЫХ ПЕНОСЛОЕВ
НА ОСНОВЕ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Пименов В.Г., Шевелева Е.Е., Сахаров А.М.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,

г. Москва, Россия

sheveleva@ioc.ac.ru

Сверхмалоплотные микроячеистые полимерные аэрогели (плотность 1 – 10 мг/см³) широко применяются в современных лазерных исследованиях [1]. В основном это слои пены толщиной 50-1000 мкм в мишенях различных конструкций. Наиболее востребованы мишени, в которых пенослой является самонесущим, например, тонкая мембрана, вправленная в металлическую шайбу. При наружном размере такой шайбы до 8 мм диаметр пористой мембраны может достигать до 2,5 мм.

В наших исследованиях для получения мембран нами модифицирован описанный ранее [2] метод заливки: металлические шайбы укладываются на стеклянную пластинку в поддоне и заливаются полимерным раствором. После этого на шайбы сверху укладывается вторая стеклянная пластинка и затем в растворе инициируется гелеобразование. После его завершения верхняя пластинка сдвигается, шайбы с гелем внутри промываются и затем подвергаются стандартной сверхкритической сушке с использованием сухой углекислоты. Для получения сверхмалоплотных аэрогелей приходится уменьшать концентрации, что неизбежно приводит к ухудшению механических свойств геля. Существует критическое значение концентрации исходного полимерного раствора, ниже которого сформированный гель не может выдержать сдвига покровного стекла и разрушается.

В ходе данной работы благодаря методу сверхкритической сушки удалось усовершенствовать способ изготовления низкоплотных мембран и получить бездефектные изделия сложной геометрической формы.

Нами разработана методика, позволяющая обойтись без процедуры сдвига и провести сверхкритическую сушку, не разнимая стекол. Чтобы сушка была успешной, в шайбе сделали прорезь, через которую осуществлялся обмен растворителя и сверхкритического флюида. Именно благодаря особым физическим свойствам жидкой углекислоты удается обеспечить ее проникновение в узкие зазоры формы и полностью

вытеснить другой растворитель. При этом гарантируется не только высокое качество сушки, но и самоотслаивание [3] материала от стекол.

В ходе эксперимента удалось осуществить сушку гелей с плотностью до 1.3 мг/см^3 и толщиной слоя 150 мкм через прорезь шириной 1 мм (длина прорези 2,5 мм). Общая длина пенослоя в шайбе составляла 5 мм. Специально подобранный термический режим гелеобразования способствовал самоотслаиванию.

При таком способе получения готового изделия пришлось уделить внимание характеру и качеству поверхности предметного и покровного стекол, поскольку адгезия полученного аэрогеля к ним должна быть минимальна. Опытным путем было установлено, что обработка стекол фторсодержащим аппретом Фторсам-39 [4] (разработка ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского) обеспечивает требуемую гидроолеофобность поверхности.

- [1] Borisenko, N.G., Khalenkov, A.M., Kmetik, V., Limpouch, I., Mercul'ev, Yu.A., Pimenov, V.G. (2007b). Plastic aerogels targets and optical transparency of undercritical microheterogeneous plasma. *Fusion Science and Technology*. **51**, 655-664.
- [2] E.E. Sheveleva, V.G. Pimenov, A.M. Sakharov. *International Conference. 3rd Moscow Workshop on Targets and Applications. 15 - 19 October, 2007, Moscow, Russia. Book Of Abstracts*. 2007, 62.
- [3] А.Д. Зимон. Адгезия пленок и покрытий. М., Химия, 1977, с. 352.
- [4] Yarosh, A.A., Krukovskiy, S.P. Patent Russia № 2149151 4.12.1998.

ДИОКСИД УГЛЕРОДА КАК СОМОНОМЕР В СИНТЕЗЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

Саид-Галиев Э.Е.¹, Белевцев Я.Е.¹, Хохлов А.Р.¹, Нысенко З.Н.², Ильин В.В.²,
Сахаров А.М.²

¹*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*

²*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия*

ernest@ineos.ac.ru

Полиалкиленкарбонаты (ПАК) — экологически чистые полимеры, выделяющие при сгорании только CO₂ и воду. Пиролиз полиалкиленкарбонатов приводит к образованию циклических алкиленкарбонатов (АК) — ценных растворителей для органического синтеза. Наиболее известный из полиалкиленкарбонатов — полипропиленкарбонат (ППК) предложен как связующее для керамики, абразивов, твердых ракетных топлив, в качестве адгезивов, покрытий, оболочек для лекарственных веществ и др.

Получают ППК координационно-ионной сополимеризацией CO₂ и окиси пропилена (ПО) на гетерогенных катализаторах — солях Zn и дикарбоновых кислот или с гомогенными катализаторами селенового типа. ППК хорошо совмещается со многими полимерами, обладает биосовместимостью и избирательной биodeградируемостью. Для улучшения его биodeградируемости в человеческом организме (*in vivo*) в нашей работе его сополимеризовали с ангидридами дикарбоновых кислот (малеиновым, сукциновым и др.) и L-лактидом.

В докладе рассматриваются различные аспекты реакции синтеза, связанные с особенностями фазового состоянием системы, влияние сверхкритического состояния на процессы сополимеризации, особенности поведения полимеров в окрестности критической точки (КТ), конформационные переходы, набухание, факторы, влияющие на выбор оптимальных условий реакции, роль температуры, давления и мольного соотношения реагентов, сравнивается кинетика газофазного и сверхкритического синтеза. Обсуждается изменение давления в системе в процессе реакции и возможность его использования для контроля степени конверсии сомономеров.

Показано, что оптимальными условиями синтеза являются: эквимольное соотношение сомономеров и температурный интервал 60 – 80°C. При эквимольном соотношении сомономеров ППК характеризуется высокой степенью альтернантности, высокой ММ и узким ММ-распределением. Отклонение от указанного соотношения приводит к ухудшению этих показателей. При $T < 60^\circ\text{C}$ скорость реакции сильно замедляется, а при более высокой температуре резко уменьшается выход полимера из-за роста содержания попутного продукта — циклического пропиленкарбоната.

Введение ангидридных фрагментов в ППК повышает его температуру стеклования. Синтезированные полиалкиленкарбонаты нерастворимы в СКСО_2 , однако обладают высокой CO_2 -фильностью, что проявляется в рекордной для стеклообразных полимеров равновесной степени набухания (до 32 вес. %). Реакция структурирования сополимеров с малеиновым ангидридом более эффективно протекает в СК среде с выходом гелевой фракции 85%, в то время как в CH_2Cl_2 — только 55%. Продуктами сополимеризации CO_2 , ПО и циклогексеноксида (ЦГО) являются сополимеры блочной структуры: $(\text{CO}_2 - \text{альт} - \text{ПО}) - \text{блок} - (\text{CO}_2 - \text{альт} - \text{ЦГО})$ с более высокими T_g , чем у ППК. Введение L-лактида в цепь ППК резко повышает его адгезию к металлам, стеклу и другим материалам.

Авторы благодарят Российскую Академию наук (программы Президиума РАН: П-21, № 7 и инновационный проект, программы ОХНМ: № 2, 6, 7), РФФИ (грант 08-03-00-389, 09-03-12144, 10-03-00827 и 10-03-90030-Бел_а) и Госконтракт ФАО П-924 за финансовую поддержку.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК В СКФ-CO₂ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗИНА

Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Ипатова Е.А.

ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет,

г. Уфа, Россия

petroleum9@bk.ru

Основным недостатком гетерогенных катализаторов алкилирования изобутана олефинами является их быстрая дезактивация, вызванная отложением продуктов уплотнения. Традиционный способ регенерации — методом высокотемпературного окисления для цеолитсодержащих катализаторов алкилирования представляет интерес только в случае организации проведения процесса в режиме кратковременной «реакции-регенерации» — по аналогии с каталитическим крекингом. Для стационарного режима проведения процесса алкилирования в случае многочасового процесса как реакции, так и регенерации данный метод неприемлем в силу того, что длительное воздействие высоких температур изменяет морфологию цеолитной основы катализатора и сокращает общий срок службы катализатора.

В связи с этим определенную перспективу имеют альтернативные способы регенерации, основанные на экстракции продуктов уплотнения. Ранее авторами были изучены по отдельности два способа экстрактивной регенерации СКФ-CO₂ и хлорсодержащими растворителями [1] цеолитсодержащего катализатора, также подтверждение эффективности регенерации гетерогенных катализаторов СКФ-CO₂ получено в [2, 3].

В представленной работе приведены результаты исследования введения хлорсодержащих углеводородов (тетрахлорметан, дихлорэтан) в СКФ-CO₂ на эффективность регенерации цеолитсодержащего катализатора алкилирования (поликатион-декационированный цеолит Y в ультрастабильной форме, сформованный с цирконосиликатным связующим).

Установлено, что условия регенерации (температура и давление флюида) при введении в него хлорсодержащего углеводорода можно понизить, удерживая параметры регенерации чуть выше критических значений для CO₂. Более того, был установлен факт самоалкилирования изобутана, выраженный в увеличении выхода алкилата до 2,09 г/г бутена на начальном этапе проведения процесса, вызванный,

скорее всего конденсацией растворенного хлорсодержащего углеводорода из сверхкритического флюида на поверхность катализатора и последующим уносом — прекращением сверхстехиометрического выхода алкилата.

Таким образом, введение добавок (тетрахлорметан, дихлорэтан) в сверхкритический диоксид углерода при проведении регенерации приводит к улучшению эксплуатационных свойств цеолитсодержащего катализатора алкилирования.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № П923).

- [1] Шириязданов Р.Р., Ахметов С.А., Рахимов М.Н. Экстрактивная регенерация растворителями твердокислотного катализатора алкилирования изобутана бутенами // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2009, Том 11, № 5, с. 370-372.
- [2] Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. Регенерация дезактивированных палладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетиленов сверхкритическим CO_2 // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, 2006, Том 1, № 2, с. 5-12.
- [3] Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Гурьев Ю.В., Леменовский Д.А., Брусова Г.П., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Лунин В.В. Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ γ - Al_2O_3 высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, 2010, Том 5, № 3, с. 76-91.

ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ВЫХОД УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗОСТРОЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Ипатова Е.А.

ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет,

г. Уфа, Россия

petroleum9@bk.ru

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) — перспективный процесс, позволяющий получать моторное топливо из любого углеродсодержащего сырья (природного и попутного нефтяного газа, угля и биомассы) через промежуточную стадию генерации синтез-газа. Продукты, получаемые в процессе СФТ, различаются в зависимости от типа используемого катализатора: так, на катализаторах, содержащих железо, образуются преимущественно олефиновые углеводороды и кислородсодержащие соединения. На кобальтсодержащих катализаторах образуются смеси с преобладанием *n*-парафинов. В связи с этим необходимо включение в процесс стадии гидрооблагораживания (гидрокрекинг-гидроизомеризация) [1].

СФТ протекает с выделением большого количества тепла, поэтому обеспечение эффективного отвода тепла очень важно для предотвращения локальных перегревов поверхности катализатора. Газофазное протекание процесса обеспечивает более высокие скорости реакции и снижение диффузионных ограничений, но недостаточный отвод тепла приводит к чрезмерному метанированию, а также к образованию высокомолекулярных продуктов (восков), которые конденсируются в порах катализатора [2]. Жидкая фаза процесса обеспечивает интенсивный отвод тепла и снижает вероятность образования высокомолекулярных восков, но при этом реакция имеет ограничения по массопереносу для транспортировки газообразных реагентов к активным центрам катализатора.

Так, с целью изучения возможности интенсификации СФТ авторами предлагается проведение процесса СФТ в сверхкритических условиях, при которых улучшаются тепло- и массоперенос, а также эффективность растворения высокомолекулярных продуктов.

Особый интерес представляет возможность прямого получения изоалканов из синтез-газа, что возможно при использовании бифункциональных катализаторов. В этой связи был исследован СФТ в сверхкритических условиях на бифункциональных

катализаторах на основе кислотно-активированного монтмориллонита и цеолита Y с нанесенным нанопорошком кобальта методом механоактивации.

Синтез-газ состоит из водорода и оксида углерода, критические параметры (температура и давление) которых: $-239,9^{\circ}\text{C}$ и -139°C , 1,3 МПа и 3,5 МПа для H_2 и CO , соответственно. Процесс проводили при фиксированной температуре 220°C в интервале давлений 1,5 – 9,0 МПа, соотношение $\text{H}_2/\text{CO} \sim 2,1$.

Результаты исследований показали, что можно выделить три характерные области:

- первая, в интервале давлений 1,5-3,0 МПа — максимальный выход составляет порядка 70 г/нм^3 , а селективность по изоалканам C_{5+} устанавливается около 75%;
- вторая, в интервале давлений 3,0–4,5 МПа — характеризуется выходом изоалканов 98 г/нм^3 и селективностью порядка 90%, соответственно;
- третья область, в интервале 4,5 МПа и выше — характеризуется увеличением выхода жидких углеводородов с преобладанием неразветвленных алканов, а при 9,0 МПа выход изоалканов C_{5+} менее 10 г/нм^3 .

Можно предположить, что увеличение выхода жидких углеводородов происходит благодаря снижению диффузионных ограничений, увеличению доступности пор катализатора и экстракции углеводородных продуктов (прекурсоров кокса) с повышением давления, а снижение селективности по изоалканам происходит в результате более быстрой десорбции углеводородов с поверхности и подавления вторичных реакции изомеризации на кислотных центрах.

- [1] Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. М.: ЦентрЛитНефтеГаз. - 2008. – 450 с.
- [2] Yokota K., Fujimoto K. Supercritical phase Fischer–Tropsch synthesis reaction // Fuel. – 1989. - № 68. – p. 255–256.

ТЕРМОКИНЕТИКА ГАЗОГИДРАТНЫХ СИСТЕМ

Асадов М.М., Алиева С.А.

Институт химических проблем АН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

mirasadov@gmail.com

Проблема изучения газовых гидратов – относительно новое направление в мировой энергетике; прогнозные запасы метана в газогидратах в 40 раз превышают мировые запасы природного газа. Большинство природных газов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , N_2 , H_2S , изобутан, и т.п.) образуют гидраты, которые существуют при определённых термобарических условиях. Преобладающими природными газовыми гидратами являются гидраты метана и диоксида углерода.

Не достаточно разработана технология ликвидации газогидратных отложений и пробок. Газовые гидраты относятся к кристаллическим веществам, в которых молекулы газа размещены в полостях решетки между узлами ассоциированных молекул воды. Потеря доходов, а также затраты, связанные с ликвидацией закупорки в эксплуатационной системе, могут быть значительными. Поэтому вопросы предотвращения гидратообразования и удаления гидратных пробок являются важными при проектировании разработки месторождений. В докладе будут рассмотрены особенности процессов образования и роста газогидратных кристаллов с учетом их структуры и термокинетических факторов.

Процесс образования гидратов разделим на две последовательно протекающие стадии: 1) образование гидрата газа в присутствии воды или льда; 2) рост гидрата в водном растворе. Скорость образования зародышей кристаллизации газогидрата определяется некоторыми факторами, в частности, внешним давлением и степенью переохлаждения ΔT . С ростом давления скорость образования зародышей кристаллизации возрастает, а с повышением ΔT она резко увеличивается, но, достигнув максимального значения при заданном давлении, снижается. В этом случае объемно-диффузионный рост резко уменьшается и начинается формирование кристаллов на других зародышах. Скорость диффузионного роста гидрата определяется интенсивностью диффузии молекул воды и гидратообразователя к поверхности развития кристаллогидрата в газовой среде, где летучесть газа выше летучести паров воды над гидратом.

Переход из одного состояния в другое возможен, если новое состояние в новых условиях является более устойчивым и обладает меньшим запасом энергии. С изменением внешних условий свободная энергия системы изменяется по различному закону для жидкого и кристаллического состояний. Для начала кристаллизации необходимо, чтобы процесс был энергетически выгоден системе и сопровождался уменьшением изменения свободной энергии (ΔG). Это возможно, например, при охлаждении жидкости ниже температуры, при которой начинается кристаллизация. Охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации соответствует переохлаждению: $\Delta T = T_{теор} - T_{кр}$.

Переход из жидкого состояния в кристаллическое требует затраты энергии на образование поверхности раздела жидкость – кристалл. Кристаллизация осуществляется, когда выигрыш от перехода в твердое состояние больше потери энергии на образование поверхности раздела.

Предположим, что центры кристаллизации образуются в исходной фазе независимо друг от друга в случайных местах и сначала кристаллы имеют правильную форму; по мере столкновения и срастания с другими кристаллами форма нарушается. Тогда рост будет продолжаться в направлениях, где есть свободный доступ питающей среды. Процесс кристаллизации вначале ускоряется, пока столкновение кристаллов не начинает препятствовать их росту. Объем жидкой фазы, в которой образуются кристаллы, уменьшается, и со временем скорость кристаллизации замедляется. Таким образом, процесс кристаллизации состоит из образования центров кристаллизации и роста кристаллов из этих центров. Зависимости числа центров кристаллизации и скорости роста кристаллов от степени переохлаждения имеют аналогичный вид.

На изменение температуры образования гидратов влияют различные факторы, в частности, давление, состав гидратообразователя, чистота воды, турбулентность системы. Изменение равновесной температуры гидратообразования также зависит и от скорости охлаждения системы гидратообразователь – вода. В системе вода – газ при изменении термодинамических параметров в широких пределах образование нескольких гидратов является типичным. Небольшие изменения условий (давление, температура) могут приводить к изменению картины фазовых равновесий, что связано с образованием новых газогидратных структур.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТОПАЗА И КВАРЦА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Балицкий В.С., Бондаренко Г.В., Шаповалов Ю.Б., Балицкая Л.В.

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, Россия

bond@iem.ac.ru

Впервые выращены монокристаллы топаза при температурах 450-750°C и давлениях от 20 до 150 МПа в растворах, приготовленных на основе тяжелой воды и ее смесей с обычной водой. Дейтерий вводился в структуру кристаллов топаза для идентификации полос поглощения в его ИК-спектрах и уточнения форм и механизмов захвата примеси водного флюида. Кристаллы выращивались в гидротермальных условиях при температурах 500-730°C и давлениях 20-150 МПа, согласно ранее разработанной методике в автоклавах, изготовленных из нержавеющей стали и Cr-Ni-сплава ЭИ 437Б. Дейтерий вводился в раствор в виде тяжелой воды, доля которой изменялась от 1 до 50 мас. %. В опытах использовались автоклавы объемом 30, 50, 100 и 280 мл. Затравки в виде монокристаллических пластинок различной кристаллографической ориентации шириной 4-8 мм и толщиной $2 \pm 0,5$ мм подвешивались в нижней (более горячей) зоне автоклава, а шихта (обломки топаза и кварцевые стержни ZY- и ZX-ориентаций) размещалась в верхней (менее горячей) зоне. В качестве исходных использовались кислые и слабощелочные фторидные растворы. Продолжительность опытов составляла 10-60 дней.

Показано, что рост топаза осуществляется только в присутствии кварца. Причем

под влиянием прямого температурного градиента нижняя часть кварцевых стержней растворялась, а верхняя обрастала новообразованным кварцем с многочисленными флюидными включениями. Эти включения использовались для подтверждения спектрами комбинационного рассеяния присутствия тяжелой воды в растворах.

Опыты с добавлением в растворы тяжелой воды оказались удачными и позволили проследить с помощью ИК-спектроскопии ее влияние на характер замещения водорода дейтерием в гидроксильных и HF-комплексах, входящих в состав топаза и кварца. В ИК-спектрах кристаллов топаза, выращенных в растворах, приготовленных на основе смесей обычной и тяжелой воды,

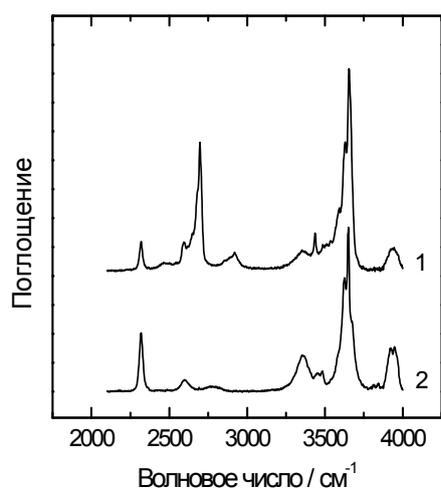


Рис. 1. ИК-спектр поглощения синтетического топаза, выращенного в кислых водно-фторидных растворах. 1 – с долей D₂O 0.5, 2 – в отсутствие тяжелой воды.

появляются полосы вблизи 2650, 2685, 2698 и 2920 см^{-1} , обусловленные вхождением в топаз OD-групп и DF-комплексов (рис. 1). Интенсивность полос поглощения, связанных с участием в частицах дейтерия, возрастает по мере увеличения в растворах доли тяжелой воды. Присутствие обычной воды в растворах в таких опытах обнаруживалось по спектрам комбинационного рассеяния жидкой фазы флюидных включений в кварце и топазе, а также в их ИК-спектрах.

Таким образом, установлено, что водород в составе гидроксила и фторидных комплексов в топазе и структурных дефектах в кварце замещается дейтерием. Это доказывается появлением новых полос поглощения в ИК-спектрах топаза и кварца. Интенсивность этих полос прямо связана с долей тяжелой воды в кристаллообразующих растворах. Присутствие тяжелой воды в растворах доказывается спектрами комбинационного рассеяния во флюидных включениях в кварце, росшем одновременно с топазом.

**ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СВЕРКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ**

Батин С.Э., Каталевич А.М., Гуриков П.А., Меньшутина Н.В., Смирнова И.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

г. Москва, Россия

the.batin@gmail.com

Во многих областях химии и химической технологии в настоящее время проводятся интенсивные исследования по применению сверхкритических флюидов (СКФ) как растворителей в различных процессах. Одной из наиболее широких областей применения флюидов является экстракция, так как она имеет ряд значительных преимуществ перед экстракцией органическими растворителями. Сейчас СКФ находят применение в пищевой, химико-фармацевтической и других отраслях промышленности, в технологиях получения новых материалов.

В связи с этим представляет интерес разработка единой информационной системы, позволяющей хранить, обрабатывать и проводить анализ данных в области химии и технологии СКФ. Такая система включает в себя:

1. Базу данных, содержащую сведения о молекулярной структуре веществ и их физико-химических свойствах (в частности, растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода) при различных давлениях и температурах;
2. Модуль прогнозирования физико-химических свойств, использующий методологии QSAR и QSPR, теорию молекулярного подобия, а также методы интеллектуального анализа данных (ИАД), позволяющий строить модели с высокой предсказательной силой для разнородной выборки химических соединений;
3. Модуль автоматического расчёта дескрипторов химических соединений, применяемых в методологиях QSAR и QSPR, а также в теории молекулярного подобия. Вычисление дескрипторов будет происходить на основе информации о молекулярном строении исследуемого вещества, содержащейся в базе данных;
4. Модуль импорта/экспорта химических соединений, позволяющий обмениваться данными о структуре и свойствах химических соединений между различными сторонними программными продуктами. Для реализации экспорта/импорта

модуль должен поддерживать наиболее распространённые среди молекулярных редакторов форматы представления молекулярной структуры веществ (CML, MDL, Chemdraw CDX, ChemDraw XML, MRV и др.), а также идентификаторы химических веществ (SMILES, SMARTS, InChI, CAS).

На данный момент в Microsoft SQL Server 2005 создана база данных, содержащая сведения о растворимости различных веществ в сверхкритическом диоксиде углерода при различных условиях (более 700 экспериментальных точек). Программно реализована информационная система для сбора и анализа результатов экспериментального определения растворимости на языке программирования C# в среде Microsoft Visual Studio 9.

**РАСТВОРИМОСТЬ ФТОРПАРАФИНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Вопилов Ю.Е.¹, Никитин Л.Н.², Хохлов А.Р.^{1,2}, Бузник В.М.³

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

²*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова, РАН, г. Москва, Россия*

³*Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова, РАН, г. Москва, Россия*

vopilov@polly.phys.msu.ru

Фторпарафины интересны как материалы, улучшающие трибологические свойства обработанных ими предметов, в частности, они применяются в качестве лыжных смазок. В данной работе набором физических методов проведено изучение морфологического, топологического и молекулярного строения широкого ряда фторпарафинов, полученных фторированием в газообразной фазе углеводородных парафинов. Также изучена зависимость растворимости фторпарафинов в сверхкритическом диоксиде углерода при давлениях от 10 до 70 МПа и температурах от 318 – 383 К. Экспериментальные данные интерпретировались на основе полуэмпирических моделей растворимости, предложенных Бартлом (Bartle), Чрастилем (Chrastil) и Мендесом-Сантьяго-Тейя (Mendez-Santjago-Teja). Величина растворимости изменялась в зависимости от давления и температуры в автоклаве, и ее значения для фторпарафинов оставались значительно выше, чем для других низкомолекулярных форм политетрафторэтилена. Набором физических методов, таких как ИК-спектроскопия, рентгенофазовый термогравиметрический анализ, изучены механизмы воздействия СК-СО₂ на структуру и свойства фторпарафинов. Полученные экспериментальные данные и их интерпретация могут быть использованы для оптимизации технологических процессов при формировании сверхгидрофобных и защитных покрытий из фторпарафинов с помощью СК-СО₂, а также создании композиционных материалов на базе фторпарафинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 10-03-00827, 10-03-90030-Бел_а и 11-03-00306), Российской академии наук (грант в рамках комплексной программы ОХНМ РАН "Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов"), а также Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», раздел «Наноматериалы».

РАСТВОРИМОСТЬ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Низамов А.М.

Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ГОУ ВПО КГТУ,

г. Нижнекамск, Россия

rustick_g@rambler.ru

В рамках исследования сверхкритического флюидного экстракционного процесса для регенерации катализатора гидрирования «никель на кизельгуре» была измерена растворимость одного из компонентов кокса — N,N-диметилформаида в сверхкритическом диоксиде углерода. Данный катализатор используется на предприятиях химической промышленности при очистке изопрена от ацетиленовых соединений путем гидрирования [1], и в процессе работы под воздействием высоких температур N,N-диметилформамид подвергается наиболее интенсивному и быстрому окислению по сравнению с остальными продуктами реакции, покрывая поверхность катализатора продуктами окисления.

Для успешной реализации метода сверхкритической флюидной регенерации необходимо знать растворимость чистых компонентов кокса в сверхкритическом флюидном растворителе. В качестве сверхкритического флюидного растворителя использовался диоксид углерода. Данный газ обладает целым комплексом преимуществ. Его достаточно легко перевести в сверхкритическое состояние ($T_{кр} = 304,25 \text{ К}$, $P_{кр} = 7,28 \text{ МПа}$), кроме того, он не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен.

Исследование растворимости N,N-диметилформаида в сверхкритическом диоксиде углерода проводилось на экспериментальной установке, реализующей динамический метод измерения.

Полученные экспериментальные данные по растворимости N,N-диметилформаида были математически описаны в рамках модели, представленной в работе [2].

Результаты исследования растворимости N,N-диметилформаида в сверхкритическом диоксиде углерода, а также его описание с использованием уравнения Пенга-Робинсона представлены на рис. 1.

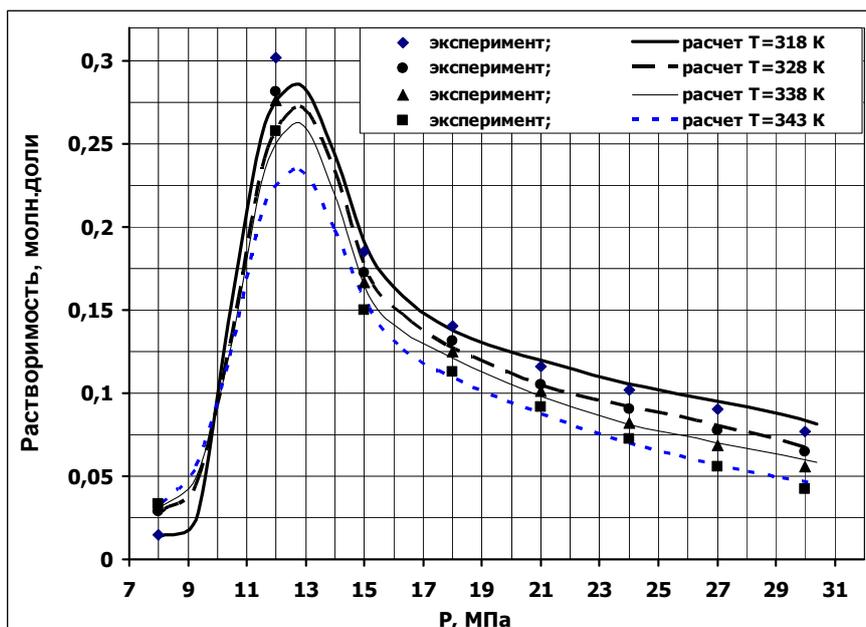


Рис. 1. Растворимость N,N-диметилформаида в сверхкритическом диоксиде углерода по результатам экспериментального исследования и описания.

Растворимость N,N-диметилформаида максимальна при температуре 318 К, ввиду того, что плотность сверхкритического диоксида углерода при постоянном давлении понижается с повышением температуры, и соответственно понижается растворимость, так как она непосредственно зависит от плотности. Среднее расхождение расчетных и экспериментальных точек составило 3,6%.

- [1] Технологический регламент цеха 1507 ОАО «НКНХ».
- [2] Тухватова А.Т. Описание растворимости стирола с использованием уравнения Пенга-Робинсона / А.Т. Тухватова, Н.Н. Саримов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 3. Ч. I. С. 16-23.

МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ CO₂ – СОРАСТВОРИТЕЛЬ

Голубев В.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,

г. Иваново, Россия

vag@isc-ras.ru

Проектирование процессов экстракции органических веществ из сверхкритических растворителей должно опираться на данные по растворимости. Однако число выполненных к настоящему времени экспериментальных исследований по растворимости органических неэлектролитов в сверхкритических смесях весьма ограничено. Теоретические модели в данной области также пока разработаны явно недостаточно; для корреляции данных по растворимости неэлектролитов в смешанных сверхкритических растворителях используются в основном различные модификации модели Гильдебрандта или эмпирические формулы, включающие несколько подгоночных параметров.

В настоящей работе предложена модель для расчета растворимости неэлектролитов в сверхкритических системах диоксид углерода – соразтворитель. Выражение для логарифма коэффициента активности растворенного вещества S в данной модели представляет собой сумму трех вкладов: химического $(\ln \gamma_S)_{chem}$, комбинаторного $(\ln \gamma_S)_{comb}$ и остаточного $(\ln \gamma_S)_{res}$,

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

Химический и комбинаторный вклады рассчитываются на основе теории ассоциативных равновесий, как это описано нами ранее в [1]. Для вычисления остаточного вклада использовался дырочный вариант решеточной модели Гуггенгейма. Параметрами теории являются константы равновесия реакции ассоциации, геометрические характеристики молекул компонентов и бинарные параметры взаимодействия.

Геометрические параметры определены с использованием таблиц Бонди. Константы ассоциации могут быть найдены по результатам спектроскопических исследований. В настоящей работе параметры ассоциации для системы CO₂ – метанол были определены на основе данных сверхкритической ЯМР-спектроскопии [2].

СД-II-6

Предложенная модель была апробирована на примере систем органический неэлектролит – диоксид углерода – метанол, для которых в литературе имеются данные по растворимости при различных температурах в широком диапазоне давлений. Проведенные расчеты показали удовлетворительное согласие с экспериментом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №09-03-00040а).

- [1] [1] Никифоров М.Ю., Тотчасов Е. Д., АльперГ.А. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 3. С. 519.
- [2] [2] Maiwald et al. // J. Supercrit. Fluids. 2007. Online NMR Spectroscopy, CO₂-MeOH – 10.05.2007.

ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ КАРА–ПАРРИНЕЛЛО

Гурина Д.Л.¹, Антипова М.Л.², Петренко В.Е.²

¹*Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия*

gdl@isc-ras.ru

При изучении сверхкритического состояния воды исследователей прежде всего интересуют вопросы, связанные с характером ближних межчастичных взаимодействий и особенностями пространственной ориентации и микродинамики молекул. Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования, представления о структуре воды в сверхкритической области до сих пор остаются неполными. Более того, данные по функциям радиального распределения, полученные из разных экспериментов, не только не согласуются между собой, но порой и противоречат друг другу.

В связи с этим нами было проведено независимое моделирование методом неэмпирической молекулярной динамики Кара-Парринелло структурных свойств сверхкритической воды в широком диапазоне параметров состояния: вдоль изотермы 673 К, изобар 100, 80 и 40 МПа. Моделирование проводили для 32 молекул воды, находящихся в кубической ячейке с периодическими граничными условиями, в течении 10 пс. Для описания электрон-ионных взаимодействий применялся ультрамягкий псевдопотенциал Вандербильта с локальным обменно-корреляционным функционалом BLYP. Энергия обрыва плоских волн составляла 25 Ry. Выбор значения фиктивной электронной массы был обусловлен постоянством электронной кинетической энергии, типом молекулы, температурой ионов, временем моделирования и составил 400 а.е.

В докладе подробно обсуждаются изменение функций радиального распределения с ростом температуры. Например, на рисунке представлены функции радиального распределения кислород-кислород в диапазоне температур (от 373 до 773К) при 100 МПа. Как видно, с ростом температуры первый пик на функции радиального распределения уменьшается и становится шире. Второй пик, указывающий на наличие тетраэдрической сетки водородных связей, исчезает вовсе. Но при температуре 673 К на расстоянии 3,5 Å появляется плечико. Это может свидетельствовать о возрастании порядка в системе.

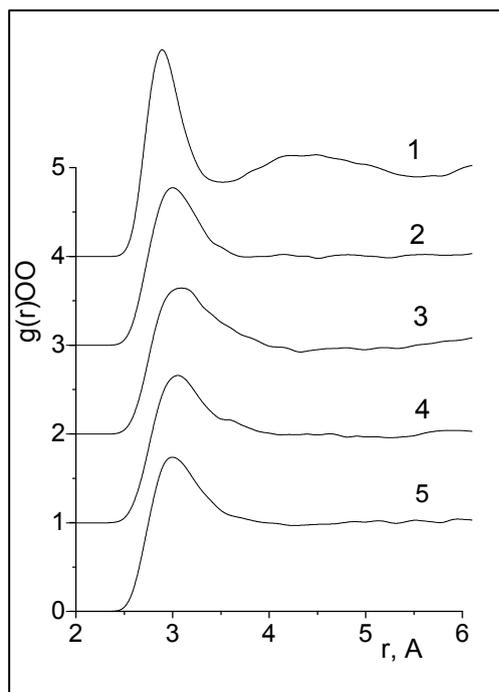


Рис. Функции радиального распределения О-О при 100 МПа:
 1 – 373 К, 2 – 573 К, 3 – 623 К,
 4 – 673 К, 5 – 773 К.

Установлено, что положения пиков функций радиального распределения, их соотношения по высоте практически одинаковы и соответствуют экспериментальным, но в количественных оценках высот пиков наблюдаются такие же противоречия, как и между данными различных экспериментальных исследований.

Следовательно, при всех преимуществах метода Кара-Парринелло в описании структуры ближнего порядка, дальнедействующие корреляции в ансамбле из 32 частиц не могут быть учтены. Этот метод, безусловно, дает качественно корректные функции радиального распределения, но недоучет влияния дальних взаимодействий приводит к общей количественно недооценке структурированности по сравнению с экспериментом и классической молекулярной динамикой.

**ФУНКЦИИ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ.
МЕТОД КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Гурина Д.Л.¹, Медведев А.А.², Антипова М.Л.³, Петренко В.Е.³

¹*Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново, Россия*

²*Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия*

³*Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия*

gdl@isc-ras.ru

Несмотря на достаточное количество экспериментальных и теоретических исследований, вопрос о степени водородного связывания в сверхкритической воде все еще остается дискуссионным. В настоящее время считается общепризнанным лишь тот факт, что при высоких параметрах состояния тетраэдрическая конфигурация перестает быть основным элементом структуры. Это проявляется в поведении функций радиального распределения, полученных в эксперименте по нейтронной и рентгеновской дифракции при расстоянии $\sim 4.5 \text{ \AA}$. Вопрос о полном или частичном отсутствии водородного связывания в сверхкритической воде до конца не выяснен. Проблема состоит не только в неопределенности самих функций радиального распределения и извлечении из них точной информации о степени водородного связывания, но и в трудности непосредственного экспериментального измерения водородных связей при экстремальных условиях. Поэтому молекулярно-динамическое моделирование часто рассматривается как единственное средство детального изучения водородного связывания в сверхкритической воде на молекулярном уровне.

С помощью хорошо разработанных методов компьютерного моделирования с тем или иным модельным потенциалом и, естественно, с разной степенью точности можно воспроизвести широкий спектр экспериментально измеряемых свойств воды: от термодинамических до структурных и микродинамических. 90% таких расчетов проведено с помощью парных потенциалов взаимодействия. Особенности структуры воды при моделировании классическими методами молекулярной динамики и Монте-Карло всегда зависят от потенциальной функции парного взаимодействия: каждый потенциал по-своему реализует сетку водородных связей, динамику ее изменения.

В докладе мы детально анализируем способность разных типов потенциалов парного взаимодействия (жестких, гибких, поляризуемых, параметризованных по

СД-II-8

свойствам, адаптированных для сверхкритических условий) воспроизводить экспериментальные функции радиального распределения воды в суб- и сверхкритическом состоянии.

Для проведения анализа был выбран ряд моделей на основе четырехцентровой TIP4P: с включением гибкости, поляризуемости, а также модель, учитывающая вклад неэлектростатических взаимодействий кислород-водород в образование водородной связи. Полученные результаты дали возможность не только проследить влияние температуры и плотности на структурные характеристики, но и оценить предсказательные способности каждой модели по отношению к локальной структуре сверхкритической воды.

СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Данилюк А.Ф.¹, Барняков А.Ю.², Барняков М.Ю.², Бобровников В.С.², Бузыкаев А.Р.²,
Кириллов В.Л.¹, Кононов С.А.², Кравченко Е.А.², Онучин А.П.²

¹*Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

²*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

danilyuk@catalysis.ru

Аэрогель диоксида кремния — это наноматериал, который известен благодаря своим уникальным физическим параметрам. Особенности свойств обуславливаются его внутренней структурой, которую можно представить как трёхмерное хаотичное переплетение волокон кремнезема диаметром 4-6 нм, характерный размер образованных таким образом пор составляет 30-50 нм.

Принцип производства такого материала состоит в следующем: на первом этапе в растворе в ходе реакции кремниевого производного образуется ажурная структура цепочек кремнезема — синтезируется гель, поры геля заполнены растворителем (спиртом); на втором этапе требуется удалить растворитель из геля, высушить, при этом не разрушив структуру цепочек. При обычной сушке по мере высыхания на границе раздела фаз жидкий растворитель – пары растворителя начинают действовать капиллярные силы, которые ломают созданную ажурную структуру цепочек. При этом гель сильно сжимается, уменьшается объем пор, блоки геля растрескиваются — образуется ксерогель. Чтобы этого избежать, для получения аэрогеля растворитель удаляют из геля с помощью сверхкритической сушки. Идея данного метода состоит в том, что растворитель переводят из жидкого состояния в газообразное, не переходя при этом через границу разделения фаз.

Процесс сверхкритической сушки происходит в автоклаве при высоких давлениях и температуре. В качестве растворителей нами использовались метиловый и изо-пропиловый спирты, а также диоксид углерода. Использование изо-пропилового спирта позволило значительно улучшить прозрачность блоков аэрогеля в оптическом диапазоне. Разработанная методика позволяет синтезировать блоки аэрогелей с одними из лучших оптических характеристик в мире. Длина рассеяния света в аэрогеле превышает 4 см (на длине волны 400 нм), длина поглощения света превышает 100 см (на длине волны 400 нм). Это открыло путь к использованию блоков аэрогеля в черенковских детекторах ряда крупных современных установок для экспериментов в области физики высоких энергий, в том числе: детектор КЕДР (ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия) — 2000 литров аэрогеля; детекторы экспериментов LHCb, Digac (Большой адронный коллайдер, ЦЕРН, Женева, Швейцария); детектор эксперимента AMS02 (Международная космическая станция) и другие.

**ДИФФУЗИЯ ГЕЛИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

Ивлев Д.В., Киселев М.Г.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,

г. Иваново, Россия

dvi@isc-ras.ru

Несмотря на важность благородных газов в низкотемпературной геохимии известно всего несколько работ по измерению коэффициентов диффузии в жидкой воде. Механизм диффузии в растворах электролитов при высоких параметрах состояния неизвестен до настоящего времени. Для понимания таких явлений весьма эффективным является метод молекулярной динамики (МД). В этой работе, на основе результатов метода молекулярной динамики и эмпирических уравнений проведено исследование механизма диффузии гелия в водных растворах хлорида натрия при высоких давлениях.

Моделирование проводилось по стандартной МД процедуре с помощью программного пакета charmm в NVT ансамбле. Были применены периодические граничные условия и сферическое обрезание области действия потенциалов взаимодействия на расстоянии, равном половине длины элементарной ячейки. Объем элементарной кубической ячейки рассчитывался в соответствии с экспериментальными данными плотности воды при температуре 298 К и давлении 100 бар.

Было показано, что полуэмпирические уравнения диффузии удовлетворительно аппроксимируют зависимость коэффициента самодиффузии гелия от концентрации электролита, за исключением области около 1 М, где на кривой, полученной из МД моделирования, наблюдается перегиб. Эта особенность связывается в работе с изменением механизма диффузии. Различие наблюдаемых механизмов обсуждается в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 10-08-00564-а.

РАСТВОРИМОСТЬ 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СК CO₂

Каюмов Р.А.², Галимова А.Т.¹, Сагдеев А.А.¹, Гумеров Ф.М.²

¹Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) КГТУ,
г. Нижнекамск, Россия

²ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»,
г. Казань, Россия
krustam@bk.ru

Предметом настоящего исследования является пропиленгликоль — один из компонентов отхода процесса эпоксидирования олефинов. Данный отход представляет собой раствор солей и нерасслоившихся углеводов в виде непрозрачной эмульсии бурого цвета, с резким запахом ароматических углеводов, рН = 11. Основными компонентами отхода являются этилбензол, ацетофенон (АЦФ), фенол, метилфенилкарбинол (МФК), пропиленгликоль (ПГ); также в данном отходе содержится молибден, преимущественно в виде молибдата натрия (Na₂MoO₄). Утилизация данного отхода является важной задачей, поскольку содержащиеся в нем компоненты представляют большую ценность как сырье для химических производств. Для реализации технологии утилизации отхода с использованием сверхкритического CO₂ (СК CO₂) необходимы достоверные сведения о растворимости компонентов отхода.

Исследование растворимости ПГ в СК CO₂ проводилось динамическим методом [1]. В ходе экспериментов использовали пропиленгликоль марки «чистый для анализа» с содержанием основного вещества не менее 98%, диоксид углерода высшего сорта.

Как отмечено в работе [2], наличие модификатора основного экстрагента часто позволяет увеличивать возможности сверхкритического флюидного экстракционного процесса. В связи с этим проведены исследования растворимости ПГ с использованием соразтворителей (толуол, ацетон). Предварительно установлена зависимость растворимости ПГ в СК CO₂ от содержания модифицирующей добавки (рис. 1) с целью определения их оптимальной концентрации.

На рис. 2 приведены графики зависимости растворимости ПГ в чистом и модифицированном СК CO₂ в диапазоне давлений от 10 до 30 МПа.

СД-II-11

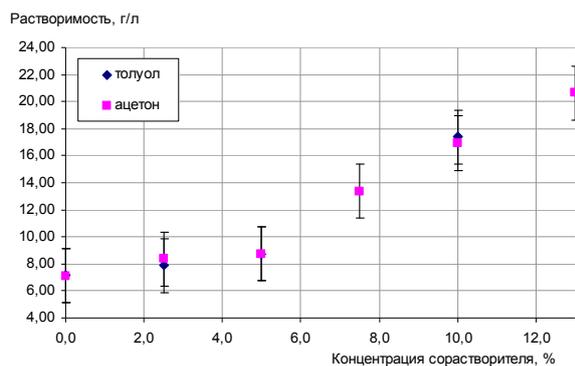


Рис. 1 Зависимость растворимости ПГ в СК CO₂ от концентрации соразворителя. $T = 318 \text{ K}$, $P = 15 \text{ МПа}$

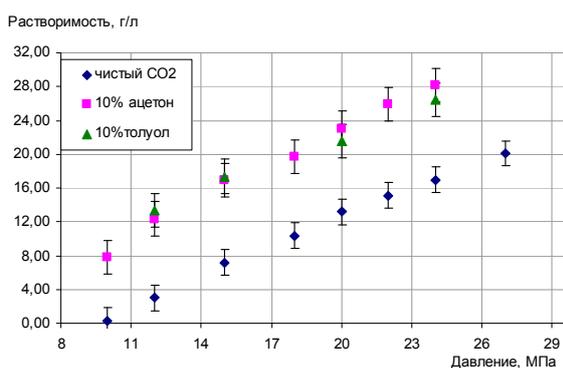


Рис. 2 Зависимость растворимости ПГ в СК CO₂ от давления при $T = 318 \text{ K}$

Проведенные исследования показали возможность значительного увеличения растворимости ПГ в СК CO₂ за счет модифицирования последнего полярными добавками.

Работы проведены при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (гос. контракт № 5856).

- [1] Газизов Р.А. Практикум по основам сверхкритических флюидных технологий / Газизов Р.А., Амирханов Д.Г., Гумеров Ф.М. и др. – Казань: ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие", 2010. – 452 с.
- [2] Гумеров Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова – Казань: ФЭн, 2007. – 336 с.

ВЫДЕЛЕНИЕ МАСЛА КОСТОЧЕК ГРАНАТА С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Кулиев И.В.¹, Лепёшкин Ф.Д.², Покровский О.И.², Устинович К.Б.², Паренаго О.О.²

¹ОАО «Гранте», г. Баку, Азербайджан

²СХПСС, ИОНХ РАН, г. Москва, Россия

Inad_co@mail.ru

Масло косточек граната — ценный природный продукт, давно применяемый в медицине и косметологии. Оно состоит из триглицеридов жирных кислот, основной из которых является гранатовая кислота — сопряжённая полиненасыщенная жирная кислота, обладающая высокой биологической активностью. Высокое содержание данного вещества обуславливает регенерирующее и противоопухолевое действие масла гранатовых косточек, которое используется как лекарственное средство против рака кишечника, а также для профилактики рака кожи и молочной железы, ухода за кожей и т.д. Кроме того, в состав масла, извлекаемого из семян граната, входят эфирные компоненты, фенольные вещества и пр.

На настоящий момент основной способ получения этого масла — холодное прессование высушенных косточек граната. Традиционным недостатком данного метода является его низкая эффективность, не позволяющая достичь полного извлечения продукта из матрицы сырья. В случае такого сравнительно труднодоступного и дорогостоящего объекта этот недостаток становится весьма существенным. Однако заменить холодный пресс жидкостной экстракцией невозможно, так как неизбежные остаточные следы растворителя в масле не позволят ему пройти требуемую сертификацию для применения в лечебных целях. Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) может служить хорошей альтернативой традиционным способам добычи жирного масла в такой ситуации.

В настоящей работе был проведён анализ влияния параметров экстракционного процесса на степень извлечения масла из гранатовых косточек. Наибольшее влияние на полноту экстракции оказывают давление сверхкритического CO₂ и температура процесса, что хорошо согласуется как с общей теорией СФЭ, так и с имеющимися литературными сведениями о сверхкритической экстракции семян растений вида *Punica*. Точка кроссовера лежит в области 300-350 бар, что также совпадает с данными других исследователей. В ходе работы исследовано влияние процесса пробоподготовки и суммарного количества экстрагента на массовый выход экстракции, а также установлен жирнокислотный состав получаемого продукта.

СД-II-13

**ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА УРАНА ОТ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ПОСЛЕ
РАСТВОРЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО ОБЛУЧЁННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА
В СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ
ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА, СОДЕРЖАЩИМ ТРИБУТИЛФОСФАТ**

Куляко Ю.М., Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Мясоедов Б.Ф.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),

г. Москва, Россия

samsonov@geokhi.ru

Ориентирование развития атомной энергетики страны на замкнутый ядерный топливный цикл требует создания новых, экологически безопасных и экономически целесообразных малоотходных технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Извлечение и очистка U и Pu от продуктов деления (ПД) являются ключевыми химическими процессами переработки ОЯТ. В настоящее время для этих целей в промышленных масштабах используют ПУРЕКС-процесс, в котором топливо растворяют в концентрированной азотной кислоте, взятой с избытком, с последующим экстракционным извлечением из сильноокислого раствора U и Pu в растворы трибутилфосфата в органических растворителях и реэкстракционными стадиями. В результате на тонну переработанного топлива образуется 7-12 тонн кислых водных и органических растворов — отходов, которые требуют дальнейшей переработки или захоронения, что является основным недостатком данного процесса.

Ранее [1, 2] нами было показано, что методом сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) с использованием жидкого и сверхкритического диоксида углерода (Ж- и СК- CO_2), содержащего аддукт трибутилфосфата с азотной кислотой, можно эффективно экстрагировать актиниды из их оксидов. Новый, разработанный нами способ растворения оксидного ядерного топлива в водных слабокислых растворах $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [3] позволяет сразу выделить U и Pu осаждением их фторидов, карбонатов, оксалатов или пероксидов [4, 5].

Целью данной работы была демонстрация возможности объединения двух методов: растворения модельного отработавшего ядерного топлива (МОЯТ) в растворах $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с аффинажным отделением U от большей части ПД с помощью СК- CO_2 , содержащего ТБФ, и последующей доочисткой урана от ПД пероксидным методом. Схема установки для СФЭ и методика проведения экспериментов подробно описаны в работах [1, 2]. Образцы, соответствовавшие ОЯТ реактора ВВЭР-1000 с обогащением

5,5% ^{235}U при выгорании 80 МВт·сут/кг U [6], вносили в экстракционную ячейку, содержащую раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Далее через ячейку пропускали поток Ж- или СК- CO_2 , насыщенный ТБФ, и транспортировали его через рестриктор в приёмную ёмкость, содержащую кислый водный раствор пероксида водорода. Было показано, что в растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ достигается количественный переход урана из топлива совместно с Cs, Sr, Ba, Y, Ln и Ce, при этом Mo, Tc и Ru остаются в нерастворимом осадке, представляющем собой основную соль дигидроксонитрата железа(III) $\{\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{An})\}$, которая не содержит примеси урана. В этом же осадке остаются Nd, Zr и Pd в приблизительно 50% количестве от их содержания в образцах исходного МОЯТ. Оставшиеся количества Nd, Zr и Pd находятся, так же как и Cs, Sr, Ba, Y, La, в нитратном растворе вместе с ураном и частично извлекаются вместе с ним в фазу ТБФ, растворенного в CO_2 . При декомпрессии СК- CO_2 в объёме улавливающего раствора происходит реэкстракция урана из фазы ТБФ с образованием осадка пероксида урана. Эта стадия приводит к концентрированию целевого продукта и его дополнительной очистке от следов захваченных ПД. Достигнутые факторы очистки урана составляют для Cs > 1000, Sr > 450, Ba > 1000, Y > 150, La ~ 200, Ce > 600, Nd > 1000, Zr > 300, Mo > 1400, Tc > 200, Ru > 250, Pd > 400, Fe (не обнаружено).

Полученные результаты показывают, что методом СФЭ можно легко извлекать уран из слабокислых растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с последующим реэкстракционным осаждением его в виде пероксида и полным отделением от ПД. Предложенный способ переработки ОЯТ отличается от Пурекс-процесса, поскольку позволяет отказаться от применения концентрированных растворов азотной кислоты, уменьшить объёмы растворов отходов и, тем самым, снизить их воздействие на окружающую среду.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., (ГК № П300 от 24.07.2009 г.) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-13551-ОФИ-ц).

- [1] Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М. и др. // *Радиохимия*, 2007, т. 49, № 3, С. 216-220.
- [2] Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д. и др. // *СКФТиП*, 2007, Т. 2, № 3, С. 25-39.
- [3] Ю.М. Куляко, Т.И. Трофимов, Д.А. Маликова и др. // *Радиохимия*, 2010, Т. 52, № 4, С. 291–296
- [4] В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. *Технология урана*. М: Госатомиздат, 1961. С. 237.
- [5] Милюкова М.С., Гусев Н.И., Сентюрин И.Г. и др. // *Аналитическая химия плутония*. М: Наука, 1965. С. 288-290.
- [6] Kevrolev V.V. *Rekol-Continuous Energy Monte-Carlo Code for Neutron Transport*. Preprint IAE-562115, 1993; В.В. Кевролев и др. *Отчет РНЦ*, 2000 г.

**ПРОГНОЗИРУЕМЫЙ РЕСУРС РАБОТЫ РЕАКТОРОВ СКВО,
ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ МНОГОСЛОЙНОГО МАТЕРИАЛА**

Лось И.С., Пак Ч.Г., Перельгин Ю.П., Усатый С.Г., Денисов И.В., Розен А.А.

ГОУ ВПО Пензенский государственный университет, г. Пенза, Россия

silverelk@yandex.ru

Надёжная эксплуатация оборудования СКВО в течение длительного срока службы требует комплексной оценки показателей надёжности, которые включают критерии отказов и предельных состояний. Технология СКВО предполагает одновременное воздействие на элементы оборудования механических нагрузок, повышенной температуры, коррозионно-эрозионного разрушения. В настоящее время для производства реакторов СКВО применяют жаропрочные коррозионно-стойкие сплавы на никельмолибденовой и никельхромомолибденовой основе. Однако в присутствии сильных окислителей коррозионная стойкость этих сплавов значительно снижается, особенно в отношении локальной коррозии, одним из наиболее опасных видов которой является питтинговая коррозия. Она развивается в виде мелких глубоких поражений, когда при малых потерях массы и площади коррозии происходит сквозная перфорация металла. Опасность питтинговой коррозии состоит еще и в том, что в ряде случаев ее обнаружение затруднительно или невозможно до момента выхода на наружную поверхность, что может приводить к разгерметизации оборудования и созданию аварийных ситуаций.

Оценка долговечности технологического оборудования химической промышленности включает определение среднего ресурса, среднего срока службы, гамма-процентного ресурса и гамма-процентного срока службы. Для оборудования, подвергающегося питтинговой коррозии, расчет производят по величине предельно допустимой глубины коррозии и средней скорости коррозии. Эти показатели могут быть определены экспериментально путем выполнения измерений в течение определенного времени и с применением математических моделей, описывающих распространение питтинга. Практика показывает, что в некоторых случаях достижение предельного состояния происходит за более короткий срок по сравнению с расчетными показателями.

В целях увеличения долговечности оборудования СКВО и повышения его экологической безопасности взамен металлов предлагаются многослойные

материалы (с числом слоев не менее трех), в которых чередуются слои с различными значениями электрохимических потенциалов. Протектор располагается между слоями защищаемого металла. Состав слоев выбирается в зависимости от наличия или отсутствия в агрессивной среде анионов окислителей. В обоих случаях наружный слой, контактирующий со средой, должен иметь высокую коррозионную стойкость и способность к пассивации. В нем в процессе эксплуатации образуются питтинги. Для сред, содержащих анионы окислители, в том числе и в технологиях СКВО, протекторный слой должен иметь более высокий стационарный электрохимический потенциал и более низкое водородное перенапряжение по сравнению с наружным слоем. В случае сквозного поражения наружного слоя протектор становится катодом. Наружный слой при этом переходит в пассивное состояние за счет образования оксидных или других малорастворимых соединений. С течением времени в нем образуется линза, при достижении ею критического размера может начаться процесс общей коррозии протектора и развитие питтинга в последующем третьем слое.

Таким образом, в предлагаемых многослойных материалах средняя скорость распространения питтинга значительно уменьшается за счет образования полости внутри материала, в то время как внешний (третий) слой оборудования в течение длительного времени не подвергается коррозионному разрушению. Предварительные расчеты показывают, что показатели долговечности оборудования могут быть увеличены в 5–7 раз по сравнению с показателями для монометаллов.

В настоящее время образцы многослойных коррозионностойких материалов, полученных по технологии сварки взрывом, испытаны в модельных коррозионных средах. Установлено, что критический размер линзы в поперечнике составляет несколько сантиметров, что подтверждает правильность указанного технического решения. Изменение характера коррозионного разрушения в многослойном материале позволяет не только повысить прогнозируемые показатели долговечности, но и обеспечить возможность надежного контроля, выявляющего участки поражения металла питтинговой коррозией до ее выхода на внешнюю поверхность.

Авторами предлагаемая разработка названа «протекторная питтинг-защита», получена международная заявка WO 2010/036139 A1.

Работа выполняется в рамках Федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности РФ (2009-2013 гг.)».

**СТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ
BaCl₂-NaCl-H₂O ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ**

Макаев С.В., Урусова М.А., Иванова Н.С., Валяшко В.М.

ИОНХ РАН, г. Москва, Россия

makaev@gmail.com

Тройная система NaCl-BaCl₂-H₂O образована двумя двойными водно-солевыми системами разного типа. Система NaCl-H₂O принадлежит к 1-ому типу, ее фазовая диаграмма характеризуется непрерывным увеличением растворимости соли при нагревании вплоть до температуры плавления, критические явления наблюдаются лишь в ненасыщенных растворах, несмесимость жидких фаз отсутствует. Система BaCl₂-H₂O — двойная система 2-го типа. Она отличается отрицательным температурным коэффициентом растворимости (т.к.р.) вблизи критической температуры воды, существованием критических явлений в насыщенных растворах (конечные критические точки p и Q) и областью гомогенных сверхкритических (СК) флюидов при температурах между точками p и Q . Кроме того, эта система характеризуется наличием явлений расслаивания жидких фаз.

В трехкомпонентной системе NaCl-BaCl₂-H₂O, как и во всех системах, принадлежащей к классу 1-2-1, при добавлении соли 1-го типа (NaCl) растворимость соли 2-го типа (BaCl₂) возрастает, а критические явления в насыщенных растворах исчезают. В наших экспериментах основное внимание было обращено на изучение процессов, сопровождающих превращение гомогенного СК флюида в гетерогенные газово-жидкие и жидкофазные равновесия. Исследования при температурах 380-530°C осуществлялись в автоклаве системы Равича методом p - V кривых, изломы на которых соответствуют параметрам изменения фазового состояния системы. Было показано, что добавление NaCl приводит к гетерогенизации гомогенного СК флюида, который распространяется в область трехкомпонентных составов из двойной подсистемы 2-го типа (BaCl₂-H₂O). Исследования изотермических сечений при температурах 380–450°C показали, что гетерогенизация гомогенного сверхкритического флюида начинается с моновариантного критического равновесия ($\Gamma = \text{ж} - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$) тройной системы, исходящего из конечной критической точки p ($\Gamma = \text{ж} - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$) в подсистеме BaCl₂-H₂O. Вторая моновариантная критическая кривая тройной системы, соответствующая равновесию $\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$, исходит из второй конечной критической точки Q

подсистемы $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($T_Q = 485^\circ\text{C}$) и направлена в сторону высоких температур. При 500°C (выше T_Q) гетерогенные равновесия $\text{ж}_1 - \text{ж}_2$ и $\text{г} - \text{ж}$, распространяющиеся из пограничных двойных подсистем $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, соответственно, завершаются в области трехкомпонентных составов критическими явлениями в насыщенных растворах ($\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$) и ($\text{г} = \text{ж} - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$), между которыми сохраняется двухфазная флюидная область ($\text{фл} - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$). При 530°C это равновесие ($\text{фл} - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$) уже отсутствует и двухфазные равновесия $\text{ж}_1 - \text{ж}_2$ и $\text{г} - \text{ж}$, исходящие из двойных подсистем, непрерывно переходят одно в другое. Следовательно, критические кривые ($\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$) и ($\text{г} = \text{ж} - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$) завершаются при более низких температурах. Анализ полученных экспериментальных данных по фазовым равновесиям в изученной нами системе, а также результаты исследования аналогичной системы класса 1-2-1 ($\text{KCl-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) позволяют предложить два возможных варианта завершения моновариантных критических кривых ($\text{г} = \text{ж} - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$) и ($\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}_{\text{BaCl}_2}$), исходящих из точек p и Q двойной подсистемы 2-го типа. Первый вариант — плавный переход одной критической кривой в другую ($\text{г} = \text{ж} - \text{тв} \Leftrightarrow \text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}$) через двойную гомогенную критическую точку (ДНР) при T_{max} , второй вариант — возникновение стабильной области расслаивания ($\text{г} - \text{ж}_1 - \text{ж}_2 - \text{тв}$), ограниченной тройными неинвариантными критическими точками ($\text{г} = \text{ж}_1 - \text{ж}_2 - \text{тв}$) и ($\text{г} - \text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}$), в которых и завершаются моновариантные критические кривые ($\text{г} = \text{ж} - \text{тв}$) и ($\text{ж}_1 = \text{ж}_2 - \text{тв}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 09-03-00239 и 09-03-12162офи-м, а также и гранта РАН № 18ПЗ.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДИНАМИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТОРОПШИ
ПЯТНИСТОЙ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ**

Платонов И.А.¹, Никитченко Н.В.¹, Смирнов П.В.¹, Куркин В.А.², Онучак Л.А.³,
Арутюнов Ю.И.³

¹Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика
С.П. Королева (Национальный исследовательский университет), г. Самара, Россия

²Самарский государственный медицинский университет, г. Самара, Россия

³Самарский государственный университет, г. Самара, Россия

pia@ssau.ru

Приоритетным направлением развития современной химии и технологии является разработка и внедрение экологически безопасных методов и процессов. При производстве лекарственных препаратов актуальным является переход от токсичных и загрязняющих среду экстрагентов, таких как метанол, хлороформ и пр., к менее опасным. Одной из перспективных технологий извлечения биологически активных соединений (БАС) из лекарственного сырья является применение динамической экстракции субкритической водой.

Целью настоящей работы являлось изучение процесса динамической экстракции субкритической водой для селективного извлечения флаволигнанов из плодов расторопши пятнистой. Объектами исследования были выбраны гепатопротекторные БАС: таксифолин, силикрестин, силидианин и силибин.

Процесс экстракции проводили на экспериментальной установке при температурах от 100 до 250°C и давлении 12,5 МПа, отбирая фракции по 5 см³ с последующим их анализом методом ОФ-ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием при длине волны $\lambda = 289$ нм.

Установлено, что максимальное извлечение термически лабильных компонентов, таких как таксифолин и силикрестин, достигается при температурах от 100 до 150°C, а силидианина и силибина при 200 – 250°C. Поэтому для повышения селективности и эффективности извлечения БАС из плодов расторопши пятнистой динамическую экстракцию целесообразно проводить с программированием температуры.

Работа выполнена в рамках проекта № 02.740.11.0650 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

ПРИМЕНЕНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

Платонов И.А.¹, Никитченко Н.В.¹, Смирнов П.В.¹, Новикова Е.А.¹, Онучак Л.А.²,
Арутюнов Ю.И.²

¹*Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика
С.П. Королева (Национальный исследовательский университет), г. Самара, Россия*

²*Самарский государственный университет, г. Самара, Россия*

pia@ssau.ru

Разработка и применение рациональных способов десорбции органических примесей с полимерных сорбентов являются неотъемлемой частью оптимизации сорбционных способов очистки промышленных сточных вод и извлечения ценных компонентов из технологических растворов, а также обеспечения аналитического контроля данных объектов.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности использования субкритической воды для десорбции капролактама и продуктов его полимеризации со сверхсшитых полистирольных сорбентов после их извлечения из модельных и технологических растворов производства капролактама.

Процесс десорбции проводили на экспериментальной установке в динамическом режиме с использованием субкритической воды ($T = 100-170^{\circ}\text{C}$, $P = 5 \text{ МПа}$). Сравнительная оценка эффективности десорбции проведена при использовании в качестве элюента смеси изопропанол : вода в объемном соотношении 1 : 1. Количественное определение капролактама в экстрактах проводили методом ОФ-ВЭЖХ.

Установлено, что при использовании субкритической воды эффективность десорбции сопоставима с водно-спиртовой смесью. Преимуществом использования субкритической воды для десорбции органических примесей со сверхсшитых полистирольных сорбентов является отсутствие необходимости удаления органического растворителя из сорбента при подготовке его к следующему циклу сорбции, а также отсутствие загрязнения экстракта дополнительными органическими примесями для последующего анализа методом бихроматной окисляемости.

Работа выполнена в рамках проекта № 02.740.11.0650 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНОГО РАСТВОРА АММИАКА
В КРИТИЧЕСКОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЯХ**

Полихрониди Н.Г., Батырова Р.Г., Степанов Г.В.

Институт физики, Даг. НЦ РАН, г. Махачкала, республика Дагестан, Россия

rabiyatbatyrova@rambler.ru

Актуальность исследований свойств сверхкритического флюида связана, в частности, с широким в последние десятилетия применением различных экстракционных технологий. Эффективная реализация процессов сверхкритических экстракций требует достаточно надежных знаний термодинамических свойств сверхкритического флюида вблизи особых точек пограничной кривой жидкость – пар.

В обсуждаемой работе рассматриваются результаты экспериментального и расчетного определения ряда термодинамических свойств (P , V , T , C_v , C_p , C_s , $(\partial P/\partial T)_v$) бинарного раствора ($0,2603\text{NH}_3 + 0,7397\text{H}_2\text{O}$) в непосредственной окрестности пограничной кривой, включая сверхкритическую область. Измерения проведены на высокотемпературном, высокого давления, адиабатном калориметре-пьезометре постоянного объема по 33 изохорам ($\rho = 120 \div 457$) кг/м^3 в интервале температур ($585 \div 632$) К и давлений до 22 МПа. Температура (T_s) и давление (P_s) фазового перехода определялись методом квазистатических термо-барограмм по каждой изохоре (ρ_s). Погрешность определения экспериментальных величин температуры, давления, плотности и изохорной теплоемкости составляли соответственно: 15 мК, 0,2%, 0,15% и (2÷3)%.

Подробно исследована кривая кипения в интервале 15 К от 585 К до критической температуры ($T = 599,67$ К) и кривая точек росы от критической температуры до крикондентермы ($T = 602,97$ К) и далее в интервале 17 К от крикондентермы до 586 К.

Показано, что в точке крикондентермы, как и в критической точке, наблюдается существенная аномалия изохорной теплоемкости, характерная для фазовых переходов 2 рода и критических явлений. Аналогичное поведение получено для изобарной теплоемкости (C_p) и теплоемкости по линии насыщения C_s .

Установлено, что пограничная кривая (ρ_s - T_s) бинарного раствора в критической точке имеет перегиб. Производная $(\partial P/\partial T)_v$ в критической точке имеет минимум, а в точке крикондентермы $(\partial P/\partial T)_v$ — максимум.

Выполненные исследования показали, что при применении сверхкритических флюидов необходимо учитывать особенности термодинамических свойств не только в области критического состояния, но и в окрестности крикондентермы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант 10-08-00599а).

**РАСТВОРИМОСТЬ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂ КОМПОНЕНТА ОТХОДА
ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА И ОКИСИ
ПРОПИЛЕНА**

Сагдеев К.А.², Каюмов Р.А.², Галимова А.Т.¹, Сагдеев А.А.¹, Гумеров Ф.М.²

¹*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет», г. Нижнекамск, Россия*

²*ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»,
г. Казань, Россия*

sagdeev_aa@mail.ru

Для решения задачи извлечения из промышленных отходов углеводородов, являющихся сырьем для нефтехимического производства, предлагается технология, основанная на использовании сверхкритического флюидного экстракционного (СКФЭ) процесса. Реализация предлагаемой технологии возможна лишь при удовлетворительной растворимости компонентов отхода; по этой причине изучение их растворимости в сверхкритическом CO₂ является первоочередной задачей на пути реализации технологии утилизации отхода. В данной работе была исследована растворимость одного из основных компонентов отхода процесса совместного получения стирола и окиси пропилена гидропероксидным методом, реализованного на ОАО «Нижнекамскнефтехим», — пропиленгликоля, концентрация которого в отходе может достигать 12%.

В качестве растворителя применялась углекислота высшего сорта. Использованный в ходе экспериментов пропиленгликоль соответствовал марке ч.д.а. (чистый для анализа) с содержанием основного вещества не менее 98%.

В рамках проведения работ по исследованию растворимости веществ с использованием сверхкритических флюидов была сконструирована экспериментальная установка [1].

Определение растворимости проводилось динамическим методом. Учитывая особенности использования этого метода, для измерения растворимости были проведены эксперименты по исследованию зависимости концентрации пропиленгликоля от расхода растворителя и уровня заполнения ячейки. Данный этап исследования являлся неотъемлемой частью измерения растворимости, поскольку использование динамического метода подразумевает неравновесную концентрацию

СД-II-19

сверхкритического раствора и задачей данного этапа являлось определение оптимальных параметров проведения эксперимента с целью получения концентрации, максимально приближенной к равновесной.

На рис. 1 представлены зависимости концентрации пропиленгликоля от объема заполнения ячейки, где условно обозначены: I – зона неравновесной концентрации (недостаточная растворимость), II – зона максимально приближенной к равновесной концентрации (оптимальная растворимость), III – зона капельного уноса.

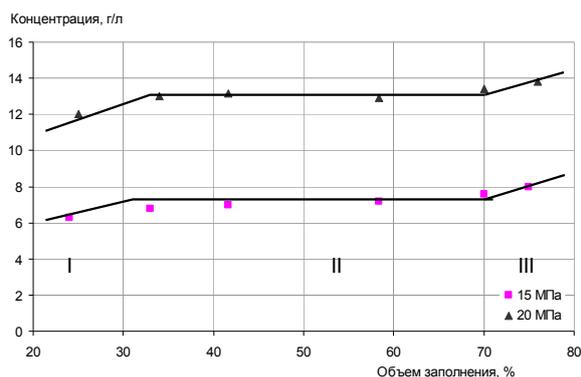


Рис. 1. Зависимость концентрации пропиленгликоля от объема заполнения ячейки при $T = 318\text{ K}$

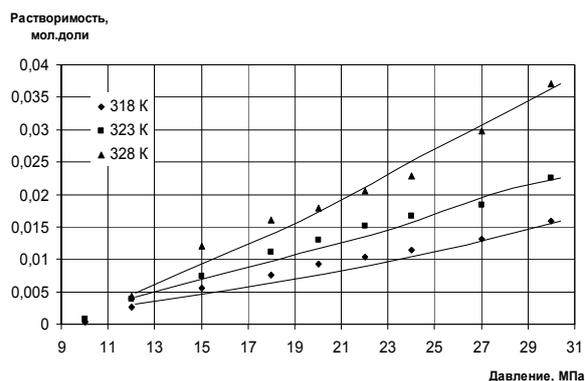


Рис. 2. Растворимость пропиленгликоля (линии – расчет)

Результаты экспериментальных исследований и расчетов растворимости пропиленгликоля в диапазоне давлений 12÷30 МПа для трех изотерм представлены на рис. 2. Экспериментальные данные по растворимости пропиленгликоля в СК CO_2 получены при заполнении ячейки на уровне 50-60% и объемном расходе растворителя 1,5÷1,8 мл/мин.

Описание результатов растворимости пропиленгликоля, полученных экспериментальным путем, производилось с помощью уравнения Пенга-Робинсона с использованием трех подгоночных параметров [2].

Исследования выполнены при поддержке фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (гос. контракт № 5856p/8278).

- [3] Пат. 99340 RU, МПК В01D. Установка для исследования растворимости веществ с использованием сверхкритических флюидов / А.А. Сагдеев, Р.А. Каюмов, А.Т. Галимова (Тухватова), Ф.М. Гумеров; заявитель и патентообладатель ООО «Металлокрит». – № 2010109098/05; заявл. 11.03.10; опубл. 20.11.10.
- [4] Галимова (Тухватова) А.Т. Уравнение Пенга-Робинсона при описании растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода. / А.Т. Галимова (Тухватова), А.А. Сагдеев, Н.Н. Саримов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 3. Ч. 1. – С. 30 – 38.

**ЭКСТРАКЦИЯ ^{223}Ra ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ И ЕГО ОТДЕЛЕНИЕ
ОТ ^{227}Ac В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА,
СОДЕРЖАЩЕГО ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ**

Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Гусева Л.И., Мясоедов Б.Ф.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),

г. Москва, Россия

samsonov@geokhi.ru

Известно, что использование короткоживущих α -радионуклидов для диагностики и терапии онкологических заболеваний является весьма распространенным методом. Короткий пробег и высокий линейный перенос энергии (ЛПЭ) α -частиц позволяет использовать α -радионуклиды для локального облучения злокачественных опухолей, не затрагивая в значительной степени здоровые ткани. Благодаря высокому ЛПЭ эффективная доза α -излучения оказывается в 300-400 раз выше, чем для β -излучателей. Короткоживущие α -радионуклиды ^{211}Pb , ^{211}Bi и ^{223}Ra могут быть получены путем многократного отделения их от природных долгоживущих материнских радионуклидов по принципу работы изотопных генераторов. Данные изотопы получают по основной цепочке ядерного распада семейства актиния.

В работах [1, 2] было показано, что Sr, аналогично Ra, может быть селективно проэкстрагирован сверхкритическим диоксидом углерода (СК- CO_2), содержащим дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и анионы пентадекафтор- n -октановой кислоты $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ (ПФОК) из водных растворов HNO_3 .

Целью настоящей работы была демонстрация возможности применения СК- CO_2 , содержащего органические лиганды, для многократного получения и выделения короткоживущих α -радионуклидов ^{223}Ra и $^{211}\text{Pb}/^{211}\text{Bi}$ путем их отделения от природного долгоживущего материнского радионуклида ^{227}Ac по принципу работы изотопного генератора, разработанного Гусевой Л.И. и др. [3]. Выбор экстракционной системы для выделения Ra был сделан на основании результатов, полученных в работах [1, 2]. Преимуществами применения СК- CO_2 могут явиться уменьшение объемов жидких отходов, образующихся при используемой методике получения генераторов, простота получения конечной формы изотопа и возможность получения высокочистых изотопов в одну – две стадии.

СД-II-20

Экстракцию ^{223}Ra СК- CO_2 , содержащим ДЦГ18К6 и ПФОК, проводили с использованием стандартной установки по сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ), подробно описанной в [4]. Необходимые количества ДЦГ18К6 и ПФОК вводили в лигандную ячейку (ЛЯ), молярное отношение $\text{Ra}^{2+} : \text{ДЦГ18К6} : \text{ПФОК} = 1 : 10 : 10$ было выбрано по результатам работы [2]. В экстракционную ячейку (ЭЯ) вносили раствор долгоживущего изотопа ^{227}Ac ($T_{1/2}=21,8$ г.) в 1М HNO_3 , первоначально отделенного от следовых количеств ^{231}Pa на ионообменной колонке (катионит Dowex 50x8 и анионит Dowex 1x8 зернением 200-400 меш.) раствором 0,05 М HF. Ячейки помещали в термостат и нагревали экстракционную систему до требуемой температуры. Затем в ЛЯ подавали СК- CO_2 , и после 30 мин. насыщения по ДЦГ18К6 и ПФОК подавали его в ЭЯ и проводили экстракцию Ra, чередуя циклы статической и динамической СФЭ. Эффективность экстракции рассчитывали по разности между концентрациями иона металла в водной фазе до и после СФЭ, которые определяли на γ -спектрометре с полупроводниковым детектором из особо чистого германия (модель GC1020, Canberra). Обработку полученных γ -спектров и расчет абсолютной активности проводили с помощью спектрометрической системы Genie-2000.

В качестве улавливающего раствора использовали 0,02 М водный раствор $\text{NH}_4\text{ЭДТА}$, в котором одновременно с улавливанием экстракта происходила реэкстракция Ra. После вентиляции экстракционной системы улавливающий раствор также анализировали на содержание радионуклидов.

Полученные результаты показали, что данный метод пригоден для практически количественного выделения ^{223}Ra и его эффективного отделения от ^{227}Ac . Степень извлечения ^{223}Ra при этом составляет $\sim 95\%$. Коэффициент очистки ^{223}Ra от ^{227}Ac может быть оценен как $>10^4$. Использование в качестве улавливающего раствора водного раствора $\text{NH}_4\text{ЭДТА}$ позволяет эффективно реэкстрагировать ^{223}Ra из органической фазы и применять его для непосредственного биомедицинского исследования.

[1] Wai C.M., Kulyako Yu., Yak H.-K. et. al. // Chem.Comm. 1999. No. 24. P. 2533-2534.

[2] Beklemishev M.K., Sadik Elshani, Wai C.M. // Anal. Chem. 1994. 66 (20). P. 3521-3524.

[3] Гусева Л.Я., Догадкин Н.Н. // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 3. С. 269-273.

[4] Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д. и др. // СКФТиП, 2007, т. 2, № 3, С. 25-39.

ЭНТРОПИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Седунов Б.И.

*Российский Новый Университет (РОСНОУ), г. Москва, Россия**Sedunov.b@gmail.com*

Для описания равновесных теплофизических свойств однокомпонентных сверхкритических флюидов полезна молярная плотность фракции мономеров D_m , введённая ранее для описания свойств реальных газов [1]. Цель настоящего сообщения — показать, что энтропия сверхкритического флюида может быть выражена через его энтальпию и молярную плотность фракции мономеров D_m .

Используя экспериментальные теплофизические данные индивидуальных (однокомпонентных) веществ из базы данных [2] Национального Института Стандартов и Технологий США, NIST, вычисляем D_m путём численного интегрирования дифференциального уравнения $(\partial D_m / \partial D_p)|_T = D_m / D$, где D — молярная плотность вещества, а $D_p = P/RT$ — молярная плотность идеального газа, соответствующая давлению P . Интегрирование начинается от значения давления P_1 , при котором свойства вещества близки к свойствам идеального газа, что позволяет использовать начальное условие в виде: $D_{m1} = 2D_{p1} - D_1$ [1]. На Рис. 1а показаны значения D_m в сравнении с D и D_p для двуокиси углерода при сверхкритической $T = 310$ К. Видно, что при переходе CO_2 из газообразного в сверхкритическое состояние рост D_m с давлением несколько замедляется.

Как показано в [1], введение плотности фракции мономеров позволило распространить уравнение Сакура-Тетроде [3-4], выведенное первоначально для энтропии идеального монократного газа, на реальные молекулярные газы. Обобщённое уравнение Сакура-Тетроде имеет вид:

$$S - S_i = (H - H_i)/T - R \ln (D_m V_q) \quad (1)$$

Здесь S и H — энтропия и энтальпия однокомпонентного реального молекулярного газа, S_i и H_i — энтропия и энтальпия внутренних движений молекул в разреженном газе, V_q — квантовый объём вещества при температуре T .

Уравнение (1) прекрасно подходит и для описания энтропии сверхкритических флюидов. На Рис. 1b показано, что энтропия CO_2 при сверхкритической температуре $T = 310$ К с высокой точностью соответствует уравнению (1). Отклонения реальных

СД-II-21

значений энтропии от модельных значений невелики и определяются ошибками численного интегрирования, которые можно уменьшить, уменьшая шаг ΔP .

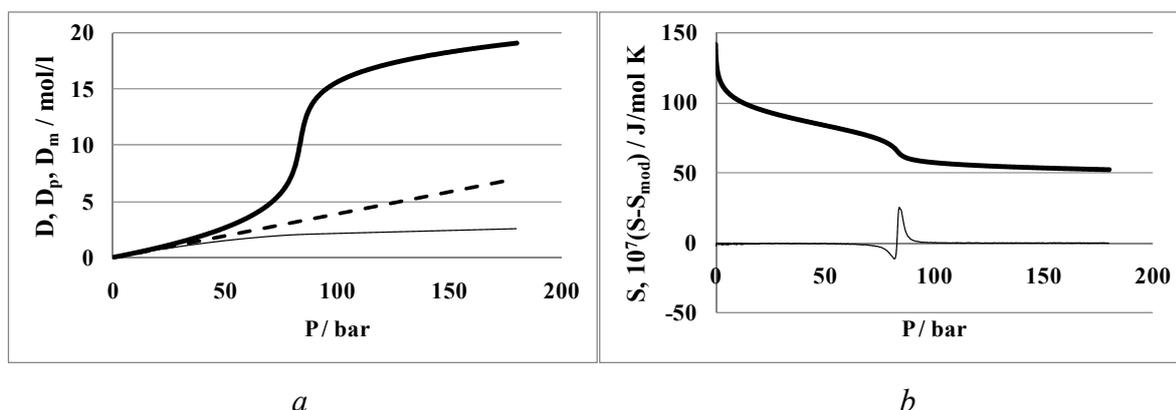


Рис. 1. Изотермы ряда теплофизических свойств двуокиси углерода при $T = 310$ К на основе исходных данных NIST [2]:

a – толстая линия – плотность D ; штриховая линия – идеальная плотность $D_p = P/RT$; тонкая линия – плотность фракции мономеров D_m ;
 b – толстая линия – энтропия S ; тонкая линия – умноженные в 10^7 раз отклонения реальных значений энтропии от модельных $(S - S_{\text{mod}})$ при $\Delta P = 0,4$ бар.

Интересно отметить, что неизбежная зависимость энтальпии внутримолекулярных движений от давления в сверхкритических флюидах никак не входит в уравнение (1), в котором H_i представляет энтальпию внутренних движений молекул в разреженном газе. Указанные изменения энтальпии внутримолекулярных движений учтены в H .

Обобщение уравнения Сакура-Тетроде на сверхкритические флюиды имеет большое значение как для изучения термодинамики, так и для практики. Входящая в обобщённое уравнение плотность фракции мономеров D_m родственна понятию летучести (фугитивности), введённому Дж.Н. Льюисом в 1908 году [5]. Но, по мнению автора, плотность фракции мономеров имеет более понятный смысл, чем летучесть.

- [1] В. Sedunov, Monomer fraction in real gases, *Int. J. of Thermodynamics*, **11** (1), 2008, p. 1-9.
- [2] NIST, 2011, *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
- [3] Sackur, O. *Ann. der Physik*, **40**, 1913, p. 67.
- [4] Tetrode, H. *Ann. der Physik*, **38**, 1912, p. 434.
- [5] Lewis, G.N. The osmotic pressure of concentrated solutions and the laws of the perfect solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **30** (5), 1908, p. 668–683.

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ СИСТЕМ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ГАЗЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Сошин С.А., Еремеев В.С.

ООО «НПО-СВ-Хроматография», г. Нижний Тагил, Россия

svchromnt@gmail.com

На базе платформы могут быть реализованы пилотные и небольшие промышленные системы, такие как экстракционные установки, противоточные колонны, системы микронизации, препаративные хроматографы. При желании могут быть разработаны интерфейсы для существующих систем.

Основные направления, по которым проводилась разработка, это создание автономной и мобильной системы, применение энергосберегающих технологий, использование в конструкции российских, а также недорогих и доступных импортных комплектующих, что значительно упрощает техническое обслуживание платформы.

Основу платформы составляет силовая установка на базе многотопливного двигателя внутреннего сгорания. В качестве основного топлива используется природный газ при стационарном использовании и сжиженный газ при мобильном использовании. Также двигатель способен работать и на пиролизном газе при незначительной потере мощности. Двигатель приводит в движение компрессоры системы охлаждения, насос гидростанции, циркуляционный насос башни охлаждения (градирни). Охлаждающая жидкость двигателя является теплоносителем для обогрева элементов системы (экстрактора, циклонов, нагревателя жидкого газа). Силовая установка, система охлаждения, гидростанция составляют «ядро платформы», на базе которого можно создать практически любое решение для построения той или иной системы. Применение гидропривода позволяет упростить икратно снизить габариты узлов тракта SC, таких как насосы высокого давления, регуляторы противодавления, запорная арматура, по отношению к традиционным схемам, использующим электропривод.

Также следует указать на феноменальную «живучесть» гидропривода, что немаловажно при мобильном исполнении, когда требуется исключительная надежность для работы в жестких условиях. Помимо этого, от гидросистемы может быть задействовано практически любое стандартное оборудование (генератор, компрессор) непосредственно в полевых условиях.

СД-II-22

Тракт SC состоит из входного фильтра-осушителя, гидроприводного компрессора с «сухим ходом», ресивера-конденсатора, гидроприводного насоса высокого давления и нагревателя жидкого газа. Конструкция гидросистемы позволяет одновременно использовать до трех мембранных насосов высокого давления с пропорциональным управлением, что дает возможность создания программируемого градиента (до двух соразтворителей). Гидроприводной компрессор используется для повышения давления в случае, когда оно ниже давления конденсации. В экстракционных установках гидроприводной компрессор используется как вакуум-компрессор для вакуумирования экстрактора, что позволяет максимально снизить потери SC и попадание воздуха в систему при перезагрузке сырья.

Основные характеристики платформы сильно зависят от используемого газа (CO₂ или пропан), поэтому в данном случае указываем предельные значения по углекислоте. Производительность при минимальном входном давлении 5 бар и максимальном выходном давлении 450 бар составляет 150 кг в час, максимальная температура углекислоты на выходе 80°C.

Платформа выгодно отличается эксплуатационными характеристиками от стационарных систем. Габаритные размеры: 2160 x 1500 x 800 мм, снаряженная масса 1500 кг, башня охлаждения 600 x 800 x 2200 мм, сухая масса 50 кг. Для работы платформы кроме топлива и воды (без механических примесей это единственное условие) ничего не требуется. Время «развертывания» на местности с выходом на рабочий режим не более двух часов.

За счет применения запатентованной технологической схемы энергетический КПД платформы в самом оптимальном режиме работы может достигать 75%, что делает эксплуатацию в 4 раза дешевле по отношению к электроэнергии в случае работы платформы на природном газе.

Кластерная архитектура позволяет кратно увеличивать производительность при параллельной работе нескольких платформ и их программной синхронизации.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ КАК СРЕДЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЧВЫ

Сушкова С.Н.¹, Иванова А.С.¹, Борисенко Н.И.², Манджиева С.С.²

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Эколого-аналитический центр ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

sushkova-svetlana@rambler.ru, boni@ipoc.rsu.ru.

Охрана окружающей среды от загрязнения стала насущной задачей общества. Особую группу загрязняющих элементов составляют тяжелые металлы (ТМ), обладающие самыми высокими показателями техногенности и токсичности. В настоящее время в качестве экстрагирующих веществ часто используются загрязняющие окружающую среду соединения. В связи с этим актуален поиск новых недорогостоящих и экологически чистых методик.

Субкритическая вода (температура менее 350°C, давление менее 221 бар) в последнее время привлекает пристальное внимание как универсальная среда для осуществления химических реакций. Характерной особенностью таких реакций является то, что субкритическая вода выполняет функции нетоксичного растворителя с хорошо варьируемыми физико-химическими свойствами (за счет изменения температуры и давления). В настоящее время методика экстракции субкритической водой применяется для извлечения из различных объектов окружающей среды (почвы, донных отложений, растительного материала) поллютантов (ТМ, 3,4-бенз(а)пирена) и биологически активных веществ [1, 2]. Данная методика является дешевой и экологически чистой, так как в качестве экстрагирующих веществ не используются загрязняющие окружающую среду соединения.

Цель работы — апробировать новую методику извлечения тяжелых металлов из почвы субкритической водой.

Задачи. Провести сравнительный анализ разных способов извлечения ТМ субкритической водой:

1. экстракция чистой и подкисленной субкритической водой;
2. при общей и специальной подготовке почвы к анализу.

Объекты и методы. Экстракция субкритической (перегретой) водой ТМ — методика, основанная на взаимодействии воды при температуре между 100 и 374°C и давлении, достаточном для поддержания воды в жидком состоянии (критическая точка воды: 221 бар и 374°C), с образцом почвы (1 г) с последующим определением ТМ в экстракте на атомно-абсорбционном спектрофотометре [3]. В качестве экстрагента использовалась: в одном варианте — перегретая вода, в другом — перегретая вода,

СД-II-23

подкисленная 4% HNO_3 [1]. Также менялись условия подготовки почвы к экстракции: при просеивании через сито диаметром 1 мм (общая подготовка) и через сито 0,25 мм (специальная подготовка).

Объектом исследования являются загрязненные и незагрязненные образцы чернозема обыкновенного карбонатного среднемощного малогумусного тяжелосуглинистого на лёссовидных суглинках района Новочеркасской ГРЭС.

Методика исследования. Опыт был проведен при использовании чистой и модифицированной 4% HNO_3 субкритической воды. Соотношение почва : вода, соответственно, равно 1 : 7. Навеску почвы массой 1 г помещали в реактор, заливали 7 миллилитрами воды. Винт реактора плотно закручивался для предотвращения потери экстракта.

Эксперимент проводился в стационарном реакторе, который представляет собой цилиндр из нержавеющей стали с диаметром поперечного сечения 30 мм, закручивающийся с каждой стороны винтами. Реактор помещался в сушильный шкаф при температуре 200°C. Продолжительность опыта составляла один час. По истечению времени экстракции реактор охлаждался. Содержимое реактора переносилось на простой складчатый фильтр путем декантации. Дальнейшие анализы по определению содержания тяжелых металлов велись с фильтратом. Определение содержания и количества тяжелых металлов проводилось методом атомно-адсорбционной спектrophотометрии.

Результаты и обсуждение. В результате исследований установлено, что при использовании чистой субкритической воды извлечено в среднем около 10% Zn, 7,5% Cu, 6% Pb от содержания обменных форм ТМ в почве (при общей подготовке почвы к анализу) (табл. 1). При экстрагировании ТМ из почвенной суспензии водой, модифицированной 4% HNO_3 , — около 20% Zn, 12% Cu, 3% Pb содержания обменных форм ТМ в почве (табл. 3). При этом на 30-60% возрастает количество извлеченных ТМ по сравнению с использованием чистой перегретой воды (табл. 1).

Таблица 1. Результаты экстракции ТМ чистой и подкисленной перегретой водой, мг/кг (общая подготовка почвы, размер частиц 1 мм)

Субкритическая вода	почва	Cu	Zn	Pb
чистая	15,0 СЗ	0,480	1,570	0,240
	1,6 СЗ	0,820	8,200	0,260
подкисленная	15,0 СЗ	0,070	1,910	0,170
	1,6 СЗ	0,140	1,160	0,060

Чем выше общее содержание металлов в почве, тем больше извлекается их из почвы данным реагентом. По способности к извлечению подкисленной перегретой водой ТМ располагаются в следующий возрастающий ряд: Pb < Cu < Zn.

Результаты, полученные при использовании почвенного материала специальной подготовки (размер частиц менее 0,25 мм) оказались улучшенными. При использовании чистой субкритической воды извлечено в среднем около 2% Zn, 7% Cu, 1% Pb от содержания обменных форм ТМ в почве (при общей подготовке почвы к анализу) (табл. 1). При экстрагировании ТМ из почвенной суспензии водой, модифицированной 4% HNO₃, — около 50% Zn (что на 40% превышает показатели, полученные при экстрагировании из почвенного материала общей подготовки), 50% Cu, 15% Pb содержания обменных форм ТМ в почве (табл. 3). При этом на 30-60% возрастает количество извлеченных ТМ по сравнению с использованием чистой перегретой воды (табл. 2).

Необходимо отметить, что при экстракции подкисленной субкритической водой на наиболее отдаленном участке почв отмечается 96% выход от содержания обменных форм свинца, а при экстракции чистой субкритической водой — 0%.

Таблица 2. Результаты экстракции ТМ чистой и подкисленной перегретой водой мг/кг (специальная подготовка почвы, размер частиц 0,25 мм)

Субкритическая вода	почва	Cu	Zn	Pb
чистая	15,0 СЗ	0,013	0,001	0
	1,6 СЗ	0,5	0,009	0,012
подкисленная	15,0 СЗ	0,64	1,5	0,96
	1,6 СЗ	2,2	10,25	1,04

Таблица 3. Содержание обменных форм тяжелых металлов в 0-20 см слое почв, мг/кг

Направление и расстояние от ГРЭС, км	Zn	Pb	Cu
1,6 СЗ	15,6	6,6	4,5
15,0 СЗ	2,0	1,0	1,0
НСР _{0,95}	0,5	0,3	0,3
ПДК	23	6,0	3,0

Примечание: жирным шрифтом выделено превышение над ПДК

Математическая обработка показала достоверность различий в результатах экстрагирования. Среднее квадратичное отклонение в результатах исследования не превышает $\Delta = \pm 0,1$, что также указывает на достоверность полученных данных.

Таким образом, результаты по содержанию ТМ в почвах, полученные на основе экстракции субкритической водой, объективно отражали уровень загрязнения почв. Лучше всего субкритической водой из почв извлекается свинец (96%) и цинк (54%) при специальной подготовке почвенного материала к анализу. При экстрагировании ТМ из

СД-II-23

почвенной суспензии водой, модифицированной 4% HNO₃, степень извлечения ТМ из почвы возрастает в среднем на 30-60%. Степень извлечения ТМ из субкритической водной вытяжки зависит от подготовки почвы к анализу. При специальной подготовке почвы (размер почвенных частиц менее 0,25 мм) количество извлеченных ТМ возрастает до 50%. Апробированная методика экстракции ТМ субкритической водой требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Министерства образования и науки Российской Федерации № 2.1.1/3819, РНП 2.2.2.2/12560; международного фонда CRDF (США) ВР3С04, ВР4М04, гранта президента МК-4425.2011.3.

- [1] А.В. Ярощук, Е.В. Максименко, Н.И. Борисенко. Разработка методики извлечения бенз(а)пирена из почв. // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. 2003, № 9, 44 - 47.
- [2] А.В. Ярощук, Р.Н. Борисенко, Е.В. Максименко, Н.И. Борисенко. Эффективность степени извлечения бенз(а)пирена методом омыления и посредством субкритической воды. // Научная мысль Кавказа. Северо-Кавказский научный центр высшей школы. Приложение. 2003, № 12, 127 - 129.
- [3] Priego-Lopez E., Luque de Castro M.D. Demetalisation of soils by continuous acidified subcritical water extraction // Talanta. 2002, № 58, 4408 - 4425.
- [4] Heltai S.A., Fisher J.W., Martin A.A. Supercritical Water Oxidation of Solid Particulates // English Chemistry Research. 1996, № 26, 2278 – 2296.

**ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И КРИТИЧЕСКИЕ
ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ K_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O ПРИ 380-400°C**

Урусова М.А., Валяшко В.М.

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова, г. Москва, Россия

valyashko@igic.ras.ru

В трехкомпонентной системе K_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O обе пограничные бинарные системы, K_2SO_4 - H_2O и Li_2SO_4 - H_2O , относятся ко 2-му типу и характеризуются наличием двух критических точек в насыщенных растворах, p ($\gamma = \text{ж-тв}$) и Q ($\text{ж}_1 = \text{ж}_2\text{-тв}$). Параметры первой из них близки к критическим параметрам чистой воды, параметры второй отличаются более высокими значениями температуры, давления и концентрации раствора. В температурном интервале между T_p и T_Q находится область сверхкритических (СК) равновесий с гомогенным флюидом, разделение которого на две фазы (γ -ж или ж_1 - ж_2) невозможно ни при каких давлениях. Двойная соль $KLiSO_4$, образующаяся в рассматриваемой тройной системе, также дает с водой систему 2-го типа. Поэтому K_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O может быть представлена как две однотипные тройные системы, K_2SO_4 - $KLiSO_4$ - H_2O и Li_2SO_4 - $KLiSO_4$ - H_2O , каждая из которых исследована отдельно.

Особенностью обеих трехкомпонентных систем является наличие в них областей несмесимости жидких фаз при температурах выше 350°C (γ - ж_1 - ж_2 и γ - ж_1 - ж_2 -тв), возникновение которых объясняется выходом метастабильных областей расслаивания пограничных двойных систем в стабильное состояние при введении третьего компонента. Эти трех- и четырехфазные равновесия переходят в двух- и трехфазные при 375-380°C в результате критических явлений $\gamma = \text{ж}_1$ - ж_2 и $\gamma = \text{ж}_1$ - ж_2 -тв).

При температурах между T_p и T_Q СК флюидные равновесия, присутствующие в бинарных подсистемах, распространяются в область тройных составов до появления трехфазных равновесий ж_1 - ж_2 -тв₁ и ж_1 - ж_2 -тв₂, которые начинаются с критических явлений $\text{ж}_1 = \text{ж}_2$ -тв, возникающих при минимальных добавках 3-го компонента. С ростом температуры наблюдается уменьшение флюидных областей (сокращается количество добавляемого 3-го компонента, необходимое для гетерогенизации флюида); причем в системах K_2SO_4 - $KLiSO_4$ - H_2O и Li_2SO_4 - $KLiSO_4$ - H_2O найдены различные

СД-II-24

варианты их завершения. В системе $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-KLiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ флюидные области, примыкающие к каждой из двойных подсистем ($\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KLiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$), исчезают при достижении $T_Q^{\text{Li}_2\text{SO}_4}$ и $T_Q^{\text{KLiSO}_4}$, соответственно. В результате заканчиваются критические явления в насыщенных растворах и возникает единая область равновесий $\text{ж}_1\text{-ж}_2$ и $\text{ж}_1\text{-ж}_2\text{-тв}$, распространяющаяся от одной бинарной системы до другой, с единой критической поверхностью $\text{ж}_1 = \text{ж}_2$, соединяющей одноименные критические кривые пограничных систем.

В системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KLiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ только достижение $T_Q^{\text{K}_2\text{SO}_4}$ приводит к исчезновению критических явлений в растворах, насыщенных K_2SO_4 (и исчезновению соответствующей флюидной области). При достижении $T_Q^{\text{KLiSO}_4}$ в системе $\text{KLiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ возникают равновесия $\text{ж}_1\text{-ж}_2$ и $\text{ж}_1\text{-ж}_2\text{-тв}$, которые с ростом температуры распространяются в область тройных составов. Это ведет к сокращению флюидной области вблизи бинарной подсистемы $\text{KLiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и исчезновению ее при некоторой температуре выше $T_Q^{\text{KLiSO}_4}$.

Критические кривые $\text{ж}_1 = \text{ж}_2\text{-тв}$, начинающиеся в точках Q бинарных подсистем, заканчиваются в нижних критических точках расслаивания $\text{г-ж}_1 = \text{ж}_2\text{-тв}$ (QN) тройных систем. Каждая из тройных систем обладает двумя критическими кривыми, где твердыми фазами являются различные соли. Одна из таких кривых, $\text{ж}_1 = \text{ж}_2\text{-тв}_{\text{KLiSO}_4}$ в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KLiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, имеет температурный максимум, соответствующий двойной конечной критической точке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00239 и гранта Президиума РАН № 7П2.

ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОФЕИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Шамсетдинов Ф.Н., Булаев С.А., Зарипов З.И.

Казанский государственный технологический университет,

г. Казань, Республика Татарстан, Россия

f.shamsetdinov@mail.ru

Сверхкритическая флюидная CO_2 -декофеинизация является широко распространенным методом предварительной обработки чайных листьев, приводящей к их набуханию и эффективному использованию биологических компонентов чайного листа при заваривании [1].

Целью настоящей работы является изучение тепловых эффектов растворения кофеина, одного из компонентов чайного сырья, в среде сверхкритического диоксида углерода (СК- CO_2) и теплофизических свойств, которые необходимо учитывать при обработке чайного сырья. В работе приводятся результаты исследования теплового эффекта растворения (энтальпии смешения ΔH) и теплофизических свойств (изобарной теплоемкости C_p и плотности ρ) кофеина в СК- CO_2 .

Исследования теплофизических свойств (C_p) и энтальпии смешения кофеин – СК- CO_2 в интервале температур от 308 до 343 К и давлений от 9,8 до 40 МПа выполнены на экспериментальной установке с автоматическим сбором и обработкой информации [2], реализующей метод теплопроводящего калориметра [3]. Для определения плотности использован металлический пьезометр постоянного объема с микровентилем. Для подтверждения достоверности исследований были выполнены контрольные измерения C_p воды ($n_D^{20} = 1,3329$, $\rho_4^{25} = 997,1 \text{ кг/м}^3$) и энтальпии смешения ΔH СК- CO_2 в воде, для которых в литературе имеются надежные экспериментальные данные [4, 5]. Расхождения в среднем не превышают $\pm 2\%$, что лежит в пределах суммарной ошибки измерений. Доверительные границы общей погрешности измерения составили для теплоемкости и энтальпии смешения $\pm 2\%$. Погрешность измерения ρ не превышает $\pm 0,2\%$.

Измерения энтальпии смешения, теплоемкости и плотности кофеина в СК- CO_2 выполнены при до- и сверхкритических давлениях CO_2 . Установлено аномальное изменение энтальпии смешения и теплофизических свойств с изменением температуры

СД-II-25

в диапазоне давлений 10÷30 МПа. С ростом температуры наблюдается заметное снижение как абсолютной величины теплового эффекта растворения, так и интенсивности $(\partial \Delta H / \partial T)_P$. В работе установлен значительный рост эндотермической энтальпии смешения ΔH в диапазоне 10-20 МПа и его уменьшение при давлениях $P > 20$ МПа. Подобное поведение ΔH невозможно объяснить лишь поведением растворимости кофеина в СК-СО₂ в исследованном диапазоне давлений [6], где вплоть до $P = 40$ МПа наблюдается лишь рост растворимости. Такое поведение энтальпии смешения связано с аномальным изменением теплофизических свойств системы кофеин – СК-СО₂ и структурными изменениями в кофеине. Полученные в работе результаты измерения C_p и ρ подтверждают аномальное поведение свойств именно в этом диапазоне давлений (10-20 МПа). Характер изменения теплоемкости кофеин – СК-СО₂ аналогичен изменению C_p чистого СО₂, причем теплоемкость кофеина в СК-СО₂ меньше C_p чистого СО₂. Наибольшие изменения теплоемкости этой смеси получены в интервале давлений 8-12 МПа для изотермы $T = 308$ К, близкой к критическим параметрам чистого СО₂. С увеличением давления и температуры теплоемкость кофеина в СК-СО₂ стремится к C_p чистого СО₂. Плотность системы кофеин – СК-СО₂ несколько больше плотности чистого СО₂. Температурные и барические зависимости плотности системы кофеин – СК-СО₂ идентичны зависимостям плотности чистого СО₂.

- [1] *Truong Nam Hung, Фахреев А.К., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Усманов Р.А., Амирханов Д.Г., Яруллин Р.С.* Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2008. Т. 3 № 2 С. 7-19.
- [2] *Зарипов З.И., Бурцев С.А., Гаврилов А.В.* Определение теплофизических свойств галогензамещенных углеводородов в теплопроводящем калориметре// ТВТ. - 2004. - Т. 42. - № 4. - С. 313.
- [3] *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 477 с.
- [4] *Александров, А.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник Рек. ГСССД Р-776-98 / А.А. Александров, Б.А. Григорьев. – М.: МЭИ, 1999. – 168 с.
- [5] *Koschel D., Coxam J.-Y.* Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration// Fluid Phase Equilibria. - 2006. - V. 247. - P. 107-120.
- [6] *Truong, N.H.* Использование сверхкритического диоксида углерода для улучшения потребительских свойств и экономических показателей производства зеленого вьетнамского чая / N.H. Truong, А.К. Фахреев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов и др. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 7-19.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ
НА РАСТВОРИМОСТЬ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА
И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ГЕНЕРАЦИИ
СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА**

Шершнева И.В.¹, Глаголев Н.Н.², Соловьева А.Б.², Брагина Н.А.¹, Миронов А.Ф.¹,
Баграташвили В.Н.³

¹Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия

³Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Троицк, Россия
Real_neo@mail.ru

Тетрафенилпорфирин (ТФП) и его производные, растворенные в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂), рассматриваются как перспективные фотокатализаторы процессов окисления биоорганических субстратов благодаря высокой эффективности в процессах фотогенерации синглетного ¹O₂ кислорода. При этом, как было показано ранее, природа заместителей ТФП влияет на скорость и квантовый выход жидкофазного фотокаталитического окисления субстратов разной природы [1]. В данной работе изучена растворимость в СК-СО₂ и фотокаталитическая активность в процессе окисления антрацена ряда синтезированных мезо-тетрафенилпорфиринов, имеющих в пара-положении фенильного цикла углеводородные заместители с разной длиной цепи и природой терминальных групп (рис. 1).

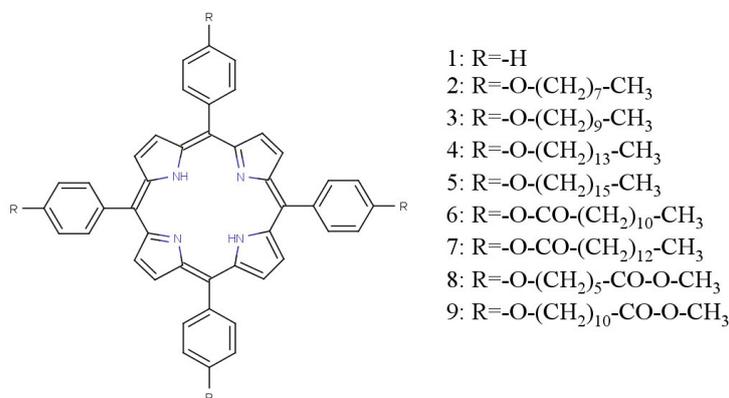


Рис. 1. Структуры синтезированных тетрафенилпорфиринов.

СД-II-26

Растворимость порфиринов в СК-СО₂ определяли по содержанию порфиринов, введенных в полимеры с большим внутренним свободным объемом (пространственно-сшитый олигоуретанметакрилат (ОУМ) и линейные термопласты — поликарбонат (ПК) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)), на установке и по методике, описанных в работе [2]. Процесс сверхкритической флюидной импрегнации полимерных образцов проводили при температуре 90°C и давлении 16 МПа в течение 30 минут.

Обнаружено, что содержание замещенных ТФП в полимерах (рис. 2) существенно зависит от длины цепи углеводородных фрагментов *мезо*-заместителей, а также от природы терминальной группировки (см. рис. 1). Как следует из рис. 2, лучше всего вводится в полимерные матрицы, вне зависимости от их химической природы, ТФП, имеющий в пара-положении *мезо*-фенильных групп углеводородные заместители с пятью метиленовыми звеньями и терминальной карбоксиметильной группой (№ 8 на рис. 1). Это свидетельствует о хорошей растворимости ТФП №8 в СК-СО₂.

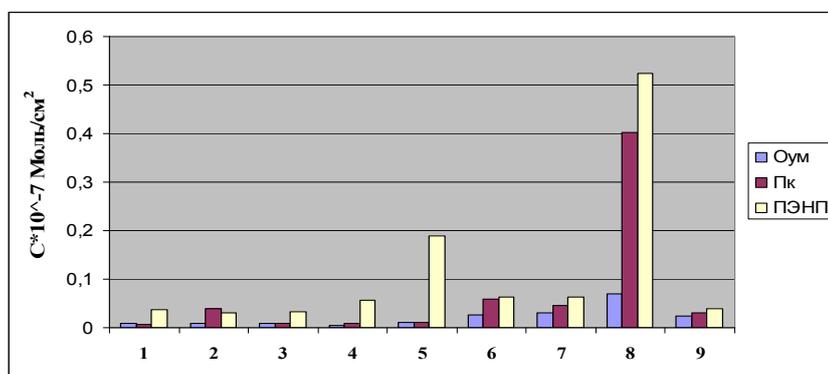


Рис. 2. Диаграмма содержания в полимерных матрицах ТФП, введенных в СК-СО₂.

Фотоокисление антрацена в присутствии замещенных ТФП проводили в хлороформе при комнатной температуре и освещении светодиодом (АФС-2) с λ 450 нм. Наши исследования показали, что наибольшей фотокаталитической активностью в данном процессе также обладают замещенные ТФП, изображенные на рис. 1 под № 8 и № 9.

Таким образом, по результатам определения растворимости в СК-СО₂ и активности в процессе окисления антрацена, наиболее перспективными для использования в процессах фотосенсибилизированного окисления в среде СК-СО₂ являются, очевидно, *мезо*-тетрафенилпорфирины со средним числом n боковых метиленовых звеньев ($5 < n > 1$) в фенильном цикле и концевой карбоксиметильной группировкой.

- [1] Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Кирюхин Ю.И., Евстигнеева Р.П., Лузгина В.Н., Череменская О.В. ЖФХ, 1999, т. 73, № 3, с. 548-553.
- [2] Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Западинский Б.И., Котова А.В., Барачевский В.А., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н. Сверхкритические флюиды, 2007, т. 2, № 1, с. 78-85.

HIGH PERFORMANCE CARBON DIOXIDE RECYCLING FOR SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY

Whelan John, Wang Ziqiang, Sidhu Harbaksh

SFC Division, Waters Corp., 139 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA

Keywords: Supercritical Fluid Chromatography (SFC), Carbon Dioxide Recycling, Recycling Efficiency, Preparative, Instrumentation

Supercritical Fluid Chromatography (SFC) has shown its advantages in terms of high efficiency, high throughput, reduction of organic solvent usage and lower overall cost, especially at preparative purification scale.

While the overall process of SFC does not generate any net new carbon dioxide to the atmosphere, the origin of CO₂ used in SFC normally comes as by-products from some types of industrial processes, such as fermentation or petroleum refinery; from environmental perspective it will be desired feature if the massive volume of CO₂ at the end of the chromatographic process, especially at the elevated flow scale of industrial preparative purifications, can be recycled and reused in the same process, thus to prevent it vented directly into atmospheres, improve the utilization efficiency and further lower the overall solvent cost.

In the past efforts have been shown to implement such recycling functionality on various systems. However, the performances for such designs had not been consistent over the years, and the recycling efficiency (RE) has not reached satisfactory level that the majority of gaseous carbon dioxide was still eluding the system and vented to atmosphere without recycling.

In this study we demonstrated a novel design that optimized the control of the eluding gaseous carbon dioxide at the process end. On a SFC350 system, it captures the majority of CO₂ to recycling module, separate, re-pressurize and re-conditioning CO₂ in the single device and recycles it to the same purification SFC process. The RE has consistently shown over 83% to 85% in most cases, including gradient programming. This means the SFC350 system runs only 15% to 17% CO₂ of original level for the same process. This represents six to seven times reductions on CO₂ usage. At the same time, the chromatography performance of the process has shown the least amount of deviation (< 2%RSD) compared to original single batch process, this ensured the straightforward scale-up that significantly decreases the complications for method validation process.

**EVALUATION OF SUB-2 μm SILICA AND HYBRID PARTICLES
FOR SFC APPLICATIONS**

Hudalla C., Collier S., Fairchild J., Fountain K.J., Hill J., Iraneta P., Jablonski J.

Waters Corporation, Chemistry Applied Technology, Milford, MA, USA

Supercritical Fluid Chromatography (SFC) has recently gained interest for achiral separations, in part due to improvements in instrumentation and software, providing more consistent and robust operating conditions, as well as for increased savings due to decreases in solvent consumption and analysis time. The recent release of the first commercially-available Ultra-Performance SFC (UPSFC) instrument provides the opportunity to make use of smaller particle sizes, smaller columns, and more robust chemistries for SFC applications. These opportunities take advantage of low system dispersion of the UPSFC system which has not been previously available. The greatest realization of these benefits can be observed with SFC particles that are less than 2 μm in particle size.

Here we present our research in the development of next generation SFC stationary phases, highlighting the advantages offered by the sub-2 μm particle size. The high strength silica and hybrid base particles provide unique substrates for ligand bonding that broaden selectivity choices for a diverse set of analytes. In addition, the availability of these chemistries in the larger 5 μm particle size enables scaling to larger column dimensions, potentially all the way up to dimensions suitable for preparative separations. We will focus on the differences in selectivity between the different chemistries, and the improvements in peak shape and analysis time realized by the smaller particle size chemistries.

ENANTIOMERIC RESOLUTION, IDENTIFICATION, AND QUANTITATION OF CHIRAL ILLICIT DRUGS USING SFC APCI MS/MS

Subbarao Lakshmi¹, McCauley John¹, Sidhu Harbaksh², Chen Rui¹

¹*Waters Corporation, New Castle, DE, USA*

²*Waters Corporation, Pittsburgh, PA, USA*

Illicit drugs can include active ingredients from bona fide registered pharmaceuticals having therapeutic uses or active ingredients that are banned from all use under various international conventions or national laws. Many of the illicit drugs occur as optical isomers with different psychotropic activities. The enantiomeric purity and impurity profile in the drugs can provide valuable intelligence to the law enforcement to determine the synthetic route as well as the manufacturing practice for the illicit drugs. It is therefore important to develop a rapid, reliable, and sensitive analytical method for the separation, identification, and quantitation of chiral illicit drugs.

Widely accepted as the technique of choice for chiral separation, supercritical fluid chromatography (SFC) has found its use in many stages of pharmaceutical industry, from discovery to development. On average, SFC is 3-10 times faster than normal phase HPLC for chiral separations due to the low viscosity and high diffusivity of supercritical CO₂, the main mobile phase used in SFC. The co-solvent used in SFC, most commonly alcohols, also enables a facile coupling between SFC and MS detectors. However, the SFC chiral applications in forensic arena are limited in scope. This is, at least in part, due to the limitations in instrument design that prevents the low level detection often required in forensic applications.

Presented here are examples of chiral separation, identification, and quantitation of illicit drugs using SFC APCI MS and SFC APCI MS/MS. Methadone, 3,4-methylenedioxy amphetamine, hexobarbital, and tetramisole were chosen as the representative illicit drugs in this study. Chiral columns of different size particles (5 μm and 3 μm) and lengths will be evaluated with respect to the chromatographic efficiency and speed of analysis. The interface between SFC and MS and the choice of ionization will be evaluated. Quantitative analyses including limit-of-detection (LOD), limit-of-quantitation (LOQ), linearity, calibration curve, precision, accuracy, reproducibility, stability and recovery will be presented and compared with those obtained from HPLC and CE. Key system attributes that need to be addressed to enable fast analysis with high detection sensitivity will also be discussed.

**EXTRACTION AND ANALYSES OF CHIRAL ISOMERS (EIPGOITRIN/GOITRIN)
FROM *ISATIS INDIGOTICA* FORT ROOT EXTRACT USING SFE AND SFC-MS**

Runco Jacquelyn¹, Wright Jeff¹, Yang Li², Yu Kate³, Wang Rui², Li Yiming²,

Wang Zhengtao², Millar Alan³, Sidhu Harbaksh⁴, Chen Rui¹

¹*Waters Corporation, New Castle, DE, USA*

²*Shanghai Traditional Chinese Medicine University, Shanghai, P. R. China*

³*Waters Corporation, Milford, MA, USA*

⁴*Waters Corporation, Pittsburgh, PA, USA*

Traditional Chinese Medicines (TCMs) have played an important role in Asia as major clinical therapies for thousands of years. In the past decade, the usage of TCMs has expanded globally and gained increasing acceptance as a complement to modern Western medicine. A large number of TCMs are chiral compounds. Since optical isomers could possess considerable different bioactivities, it is therefore important to quantify enantiomers in order to better understand stereo-specific bio-disposition of these enantiomers in TCM.

(R, S)-goitrins are found in *Isatis indigotica* Fort (known as the *ban lan gen* in China), but only the R-goitrin (Epigoitrin) displays the desired antiviral activity. Currently, the quantitative analysis of (R, S)-goitrin often involves a solvent extraction step, which can take several hours to days, followed by a RPLC based quantitation methodology. However, RPLC does not resolve R- and S-goitrin; therefore it cannot accurately quantify the bioactive R-goitrin. Recently, Lin et al. demonstrated a normal phase HPLC/UV based chiral separation and quantitation of R- and S-goitrin. The separation time was 50 min. Here, we report a supercritical fluid based workflow for qualitative and quantitative analysis of (R, S)-goitrin: SFE extraction followed by SFC-PDA-MS based separation and quantitation of R- and S-goitrin with significantly reduced overall process time.

We first used the racemate to develop an SFC method for the chiral separation of (R, S)-goitrin. Multiple chiral stationary phases (CSPs) and co-solvents were screened using a generic gradient. Next, we will explore the SFE extraction process. Parameters such as pressure, co-solvent and processing time will be varied to selectively extract (R, S)-goitrin from the *Isatis indigotica* Fort root. The extraction efficiency and specificity will be assessed and compared to the traditional solvent extraction approach. Finally, we will optimize the chromatographic conditions for the extract analysis to reduce the run time. The optimized chromatographic conditions will then be applied to perform a series of quantitative analyses of R- and S-goitrin using SFC-PDA-MS, including LOD, LOQ, linearity, calibration curve, precision, accuracy, reproducibility, stability and recovery. Analyses of several commercially available *ban lan gen* powders will also be presented.

TOTAL SOLUTIONS FOR HIGH-THROUGHPUT ANALYSIS AND PURIFICATIONS

Zulli Steve, Wang Ziqiang, Rolle Dan, Jones Jon, Martin Tim, Sidhu Harbaksh
SFC Division, Waters Corp., 139 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA

Keywords: Mass-directed, Boolean logic, stacked injection and collection, purifications

Chromatographic tool has taken the major role in high throughput analysis and purifications for its sophistications, high efficiency and fast turnaround to productivity.

With integration of high end mass spectrometry, mass-directed LC-platform technique, with its well-designed Boolean detection and collection logarithm, has shown the excellent performance to handle the complicated and diversified nature of drug discovery discipline.

The success rate for such single chromatographic platform (HPLC) based strategy has been reported in the range of 50% to 70% across the industrial practices. While this benchmark confirms the effectiveness of the technique, it is also obvious that it will be beneficial to have complementary and alternative technique for further improvement for overall success rate.

In this study, we will demonstrate a complementary technique by integrating the versatile detection and collection functionalities through a supercritical fluid chromatography (SFC) platform, to work together to offer the total solution package.

The implemented functionalities on this SFC platform include hyphenated detection tools such as MS-UV-PDA-ELSD for sophisticated determination and triggering; stacked injections and collections to improve throughput/productivity, automatic column switching for versatility, and added wasteline detection and collection to prevent sample loss. Implementation of these functionalities across several different scales of platforms will also be discussed.

The industrial data has shown this combined strategy can increase the success rate of high throughput analysis to 85%-90%, which is significant.



Baikal Supercritical 2011

РЕКЛАМНЫЕ СТРАНИЦЫ

СОБСТВЕННАЯ НАУЧНАЯ,
ИНЖЕНЕРНАЯ И
ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ
БАЗЫ ДЛЯ ВЫПУСКА
ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОГО
ИННОВАЦИОННОГО
ОБОРУДОВАНИЯ

АНАЛИТИЧЕСКИЕ СКФ
ХРОМАТОГРАФЫ

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ
ПРЕПАРАТИВНЫЕ
ХРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

СКФ ХРОМАТОГРАФЫ
С МАСС-ДЕТЕКТОРАМИ

ЛАБОРАТОРНЫЕ
СИСТЕМЫ ЭКСТРАКЦИИ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO₂

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ
СИСТЕМЫ МИКРОНИЗАЦИИ
ЧАСТИЦ (SAS, RESS)

СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
РЕАКЦИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
СРЕДАХ

УЗЛЫ И КОМПОНЕНТЫ
СИСТЕМ ВЫСОКОГО
ДАВЛЕНИЯ

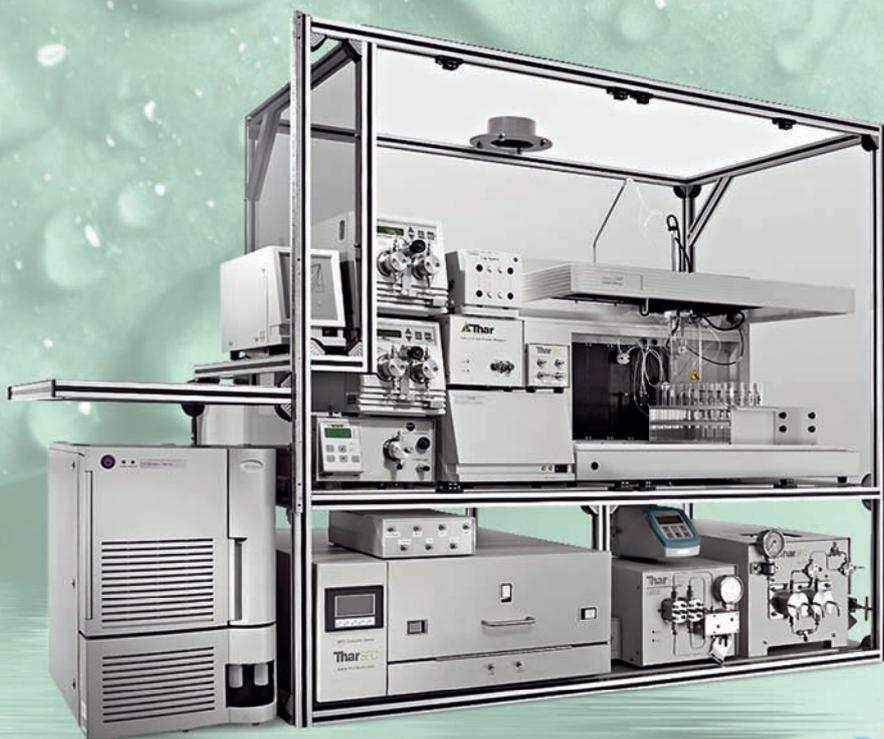
ПОСТАВЩИК ОБОРУДОВАНИЯ
ДЛЯ ГИГАНТОВ ФАРМАЦЕВТИКИ
(MERCK, PFIZER,
JOHNSON&JOHNSON)

С 2005 Г. –
СКФ ОБОРУДОВАНИЕ
В РОССИИ И СНГ

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

Компания Waters – является одной из лидирующих компаний в мире среди производителей инновационного лабораторного оборудования в области аналитической и препаративной сверхкритической флюидной хроматографии (СКФХ), а также оборудования для процессов СКФ-экстракции, получения и дизайна микро- и наночастиц, проведения реакций в сверхкритических средах.



Эксклюзивный дистрибьютор
сверхкритического
оборудования Waters
в России и странах СНГ

119002, Москва,
Карманицкий пер., 9
Арбат Бизнес Центр, офис 501А
Тел.: (495) 956-1309
Факс: (495) 956-1310
www.schag.ru
www.thar.ru

Thar Process

Компания Thar Process, Inc., США – признанный мировой лидер в разработке технологий и производстве оборудования, в которых реализуются преимущества сверхкритических сред (диоксид углерода CO_2 , вода H_2O , пропан C_3H_8 и другое).

Сегодня Thar Process, Inc. имеет собственную научную, инженерную и производственную базы для выпуска высокотехнологичного инновационного оборудования.



**ИНДИВИДУАЛЬНОЕ
ПРОЕКТИРОВАНИЕ
СИСТЕМ В СООТВЕТСТВИИ
С ТРЕБОВАНИЯМИ ЗАКАЗЧИКА**

**РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
РЕГЛАМЕНТА**

**РАЦИОНАЛЬНЫЙ
ДИЗАЙН
И ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ**

**СОБСТВЕННАЯ РАЗРАБОТКА
И СБОРКА НАСОСОВ
ИСХОДЯ ИЗ СПЕЦИФИКАЦИИ
ЗАКАЗЧИКА**

**ВСЕ КОМПОНЕНТЫ,
РАБОТАЮЩИЕ
ПРИ КРИТИЧЕСКОМ
ДАВЛЕНИИ,
СТАНДАРТИЗОВАНЫ ПО ASME**

**ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА
СИСТЕМЫ В СООТВЕТСТВИИ
СО СТАНДАРТАМИ GMP**

**ГОРЯЧАЯ ЛИНИЯ
ТЕХНИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ
ПО ТЕЛЕФОНУ, ФАКСУ
И ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЧТЕ**

**УДАЛЁННЫЙ ДОСТУП
К УПРАВЛЕНИЮ
И ДИАГНОСТИКЕ**

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ МОНТАЖ
И АППРОБАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ
ПЕРЕД ОТПРАВКОЙ ЗАКАЗЧИКУ**

**ОБУЧЕНИЕ КЛИЕНТОВ
ОСНОВНЫМ ПРОЦЕДУРАМ
УПРАВЛЕНИЯ
И ПОДДЕРЖКИ ОБОРУДОВАНИЯ**

119002, Москва,
Карманицкий пер., 9
Арбат Бизнес Центр, офис 501А
Тел.: (495) 956-1309
Факс: (495) 956-1310
www.schag.ru
www.thar.ru

**Эксклюзивный
дистрибьютор
Thar Process, Inc.
в России и странах СНГ**





ОПТОВОЛОКОННЫЙ ДЕНСИТОМЕТР ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД



Оптоволоконный денситометр позволяет путем измерения коэффициента отражения от границы торца оптического волокна и среды изучать фазовое поведение одно- и многокомпонентных сверхкритических сред в разных точках реактора.

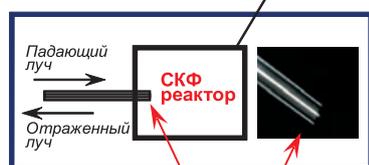
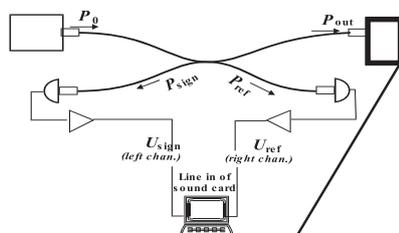
Возможности СКФ-денситометра

- Определение протности СКФ-среды.
- Изучение фазового поведения одно- и многокомпонентных сред.
- Применение в большом диапазоне температур и давлений.
- Использование как в реакторах стационарного типа, так и в проточных.
- Пригодность для реакторов различных размеров.
- Изучение фазового поведения многокомпонентных смесей в толще катализатора в проточном СКФ-реакторе.
- Использование как детектора для количественного определения органических компонент в бинарных смесях с CO_2 .

Характеристики:

- повторяемость $n \pm 10^{-3}$;
- точность $\pm 10^{-4}$;
- время измерения – 20 мс;
- температура – до 400°C ;
- давление – до 300 атм;
- локальная область определения – 9 мкм.

Возможен двухканальный вариант прибора.



Оптоволоконная проба
малого размера



Журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика» (СКФ-ТП) издается с октября 2006 г. Задачу нового издания несколько: с одной стороны, как любой научный и научно-технический журнал, СКФ-ТП является голосом специалистов, работающих в новой и перспективной области науки и технологии, средством взаимного информирования; с другой стороны, он призван стать площадкой, на которой встречаются потенциальные разработчики и пользователи новых процессов, методик, материалов. По этой причине создатели журнала надеются, что он будет интересен и полезен широкому кругу читателей – исследователей и практиков.

Тематика журнала включает широкий круг вопросов – от фундаментальных исследований физико-химических свойств веществ и их смесей в сверхкритических условиях, особенностей протекания химических процессов с участием сверхкритических флюидов (СКФ) и техники лабораторных экспериментов (разделение и анализ веществ, модифицирование объема и поверхности различных материалов и др.) до практического использования СКФ в различных областях: в медицине и фармацевтике, в химической, пищевой, косметической промышленности. Кроме научных и практических обзоров и статей, в журнале публикуются информационные материалы: обзоры оборудования для использования сверхкритических технологий, хроника событий, связанных с развитием теории и практики СКФ, информация о других изданиях, имеющих отношение к тематике данного журнала.

Журнал СКФ-ТП включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК. С 2009 года материалы журнала переводятся на английский язык издательством МАИК «НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА».



✦ **ПромЭнергоЛаб** – российская компания, специализирующаяся на комплексном оснащении научно-исследовательских институтов и опытных предприятий широким спектром аналитического и лабораторного оборудования. Мы предлагаем нашим клиентам ряд уникальных приборов, не имеющих аналогов на российском рынке.

✦ Одним из наших направлений является поставка в Россию оборудования для Сверхкритической Флюидной Экстракции (СФЭ). Мы предлагаем установки южнокорейского производства, работающие в широком диапазоне давлений и температур.

✦ Предлагаемые нами системы оснащаются: сосудами высокого давления, мощными нагревателями для достижения необходимых температур, криостатами для сжижения CO₂, конденсатором и сепаратором для эффективного разделения жидкой и газовой фаз, а также насосами для подачи растворителя под давлением. Экстракторы могут быть сконфигурированы под конкретную задачу заказчика и оснащены любым необходимым дополнительным оборудованием.



Основные характеристики

Вместимость реактора	50 мл – 10 л (выше – по запросу)
Расчетное давление	до 700 бар
Расчетная температура	до 500 °C
Материал изготовления	Нержавеющая сталь 316SS, Hastelloy C-276
Мощность	0,5 кВт – 5 кВт

✦ Углекислый газ, наиболее часто используется в качестве сверхкритического флюида. Его достоинствами являются:

- Безопасность
- Дешевизна
- Легкодоступность

✦ Он является идеальным заменителем большинства вредных и токсичных растворителей.

✦ Области применения СФЭ:

✦ Наши системы для СФЭ могут применяться в полимерной, фармацевтической, пищевой, парфюмерной промышленности.

✦ Процесс окисления в сверхкритической воде, основанный на характерных особенностях растворителя, имеет различное применение в переработке сточных вод.

✦ Известно много примеров синтеза наночастиц в сверхкритических средах.



REACTION ENGINEERING, INC.

Представитель в России и СНГ
 ООО «ПРОМЭНЕРГОЛАБ»

+7 (495) 221-12-08,
 info@chemreactor.ru
 www.chemreactor.ru

Высококачественное оборудование высокого давления для науки и промышленности



Компания **Teledyne Isco (США)** ведет свою историю с 1961 года и всемирно известна как ведущий производитель коллекторов фракций и оборудования для флэш-хроматографии, а также

шприцевых насосов высокого давления. Компании принадлежат многочисленные патенты в этой области.

Когда нужна надежность и точность...

Шприцевые насосы Isco выпускаются компанией более 40 лет, за это время конструкция была отработана до мелочей и доведена до совершенства. Насосы серии D отличаются исключительной надежностью в работе и выдающимся рабочим диапазоном, обеспечивая на всем его протяжении высокоточный контроль давления и скорости потока. В силу своего принципа работы эти насосы не создают пульсаций или иных отклонений скорости потока, характерных для других типов насосов. Они могут работать с самыми различными субстанциями, включая:

- ◆ Водные и органические среды
- ◆ Агрессивные жидкости
- ◆ Сжиженные газы
- ◆ Сверхкритические флюиды
- ◆ Суспензии и пасты
- ◆ Нагретые жидкости
- ◆ Вязкие жидкости

Шприцевые насосы обеспечивают дозирование всех этих субстанций с высочайшей точностью.

Серия D включает шесть моделей насосов: 65D, 100DM, 100DX, 260D, 500D и 1000D, которые имеют объем цилиндра от 65 до 1000 мл и обеспечивают:

- максимальное рабочее давление: от 138 до 1380 бар;
- скорость потока: от 0,00001-25 до 0,1-408 мл/мин. для разных моделей.

Насосы серии D могут быть объединены в комплексы из двух или даже трёх насосов под управлением одного контроллера, обеспечивая непрерывное поддержание постоянного потока или давления, а также высокоточное дозирование практически любых жидких субстанций.

Для работы во взрывоопасных зонах производятся шприцевые насосы серии HL, сертифицированные по UL / ATEX.

Для расширения возможностей стандартной линейки насосов имеется широкий выбор дополнительных аксессуаров: рубашки для термостатирования цилиндра или теплоизоляция, термостойкие (до 200°C) компоненты насоса или выполненные из коррозионно-стойких сплавов, различные по химической стойкости уплотнения поршня и т.д.

Также возможно изготовление нестандартных насосов: с увеличенным рабочим давлением или скоростью потока, специальным размером входных и выходных портов (например, для перекачивания вязких сред), с интегрированной мешалкой для работы с суспензиями и много другое.



Компания **Autoclave Engineers (США)** — признанный мировой лидер в разработке и производстве оборудования высокого давления, уже более 60 лет являющаяся пионером в этой области. Оборудование Autoclave Engineers отличается высочайшим качеством, надежностью и безопасностью и отлично

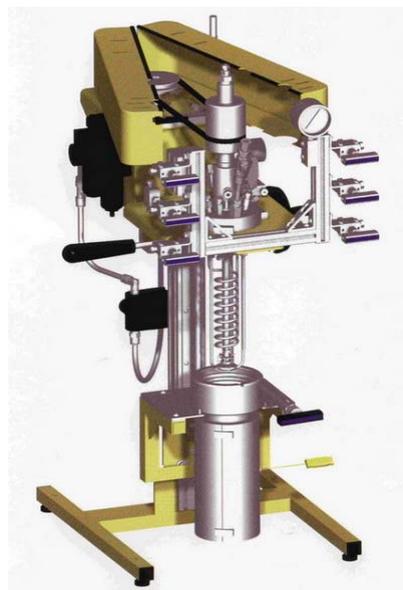
зарекомендовало себя в химической, нефтехимической, фармацевтической и многих других областях науки и промышленности. Инженеры компании используют многолетний опыт для постоянного совершенствования продукции.

Мы рады предложить Вам полный ассортимент продукции Autoclave Engineers:

- ◆ **Сосуды высокого давления** (автоклавы) – от небольших лабораторных сосудов объемом несколько миллилитров до крупных промышленных автоклавов на тысячи литров. Диапазон давлений – от 150 до 4000 бар, температур — до 760°C и даже выше.

- ◆ **Магнитные муфты и приводы** MagneDrive® для подвода вращения в реакторах с перемешиванием — от компактных до промышленных с высоким вращающим моментом (до 80 Н-м). Конструкция магнитных муфт, используемая сейчас повсеместно, была впервые в мире разработана инженерами Autoclave Engineers в 1958 году. Конструкция является абсолютно герметичной и не содержит динамических уплотнений, что полностью исключает возможность утечек во время процесса.

- ◆ **Лабораторные реакторы с перемешиванием** – от компактных настольных мини-реакторов объемом 25 мл до больших напольных реакторов объемом 8 литров и более. Рабочее давление — от 150 до 400 бар при температурах до 500°C. Высочайшая гибкость комплектации позволяет подобрать оптимальный реактор без лишних финансовых затрат. Во всех портах реакторов используются уплотнения металл-металл без полимерных прокладок, что повышает надежность и рабочие параметры реактора.



- ◆ **Каталитические реакторы** с неподвижными или вращающимися корзинами находят применение при изучении процессов, протекающих в присутствии катализатора, а также при разработке и испытании новых катализаторов.

- ◆ **Реакторные системы проточного типа** на основе трубчатого реактора являются комплексным решением, позволяющим осуществлять в одной установке все стадии процесса: ввод и дозирование жидких и газообразных реагентов, их испарение и смешение, собственно реакцию, конденсацию и сбор продуктов, отбор пробы для анализа и доставка ее в газовый хроматограф.

- ◆ **Реакторные системы по заказу** для решения специфических задач клиента. Возможности практически не ограничены: к примеру, возможно изготовление реакторов специального объема и конфигурации, интегрирование в состав установки оборудования других производителей, построение полностью автоматизированных систем с компьютерным управлением и многое другое.

- ◆ **Комплектующие** и арматура для построения реакторных систем: вентили — игольчатые и шаровые, ручные и с пневмоприводом, трубки, фитинги, предохранительные и обратные клапаны, фильтры и многое другое. Рабочие давления — до 10,000 бар.

Компания «Ростбиохим» - эксклюзивный дистрибьютор продукции Autoclave Engineers в России. Наша компания осуществляет поставку оборудования “до места”, проведение работ по его подключению и запуску в эксплуатацию, обучение персонала, а также гарантийное и постгарантийное обслуживание.

Будем рады сотрудничеству!

Авторский указатель*

Anisimov M.A.	15	Лось И.С.	230
Boiteux H.	100	Лунин В.В.	29, 46, 103, 111
Howdle S.M.	7	Луцык В.И.	73
Idrissi A.	65	Макаев С.В.	232
Kiselev M.	65	Макаров А.С.	31
Martinez J.L.	9	Максудов Р.Н.	99
Vyalov I.	65	Мартьянов О.Н.	10, 90, 105, 184
Yoshimura M.	11	Матвеева В.Г.	44
Авраменко В.А.	40	Минаев Н.В.	113, 158
Азарова Л.А.	141, 197, 198	Мясоедов Б.Ф.	228, 239
Ахметлатыйпова Д.Д.	84	Николаев А.Ю.	50, 116, 195
Баграташвили В.Н.	29, 33, 110, 113, 171, 185, 253	Новикова М.А.	58
Балахонов С.В.	128	Опарин Р.Д.	81, 122
Богдан В.И.	23, 103, 134, 136	Остапчук Ю.Л.	69
Боголицын К.Г.	132	Пак Ч.Г.	230
Борисенко С.Н.	108, 148, 152, 191	Паренаго О.О.	29, 92, 111, 227
Бочкова С.А.	150	Перлович Г.Л.	199
Бровко О.С.	175	Покровский О.И.	92, 111, 227
Бунин Д.Ю.	71	Попов В.К.	19, 110, 185
Валяшко В.М.	63, 232, 249	Попова А.В.	142, 150
Вацадзе С.З.	29, 106, 111	Прыщак А.В.	94
Воробьев Е.В.	94, 97	Радаев А.В.	130
Востриков А.А.	37, 39, 48, 54	Ревельский И.А.	83
Габитов Р.Р.	154	Розен А.А.	97, 230
Габитов Ф.Р.	119, 126, 154	Розен А.Е.	94, 97
Галимова А.Т.	156, 225, 237	Саид-Галиев Э.Е.	50, 116, 202
Герасимова В.И.	158, 160	Самедова Ф.И.	62, 88
Глебов Е.М.	56	Самсонов М.Д.	228, 239
Губин С.П.	16	Севастьянов В.И.	21
Гумеров Ф.М.	42, 84, 119, 126, 154, 156, 187, 225, 237	Седунов Б.И.	75, 241
Данилюк А.Ф.	223	Синицин С.А.	31, 180
Дмитрук А.Ф.	164	Скребец Т.Э.	132, 175, 176, 178
Дышин А.А.	81, 122	Соловьева А.Б.	33, 253
Заворотный Ю.С.	158, 160	Сосин С.Е.	118
Зверовщиков А.Е.	94, 97	Сошин С.А.	243
Зимняков Д.А.	171	Степанов А.Н.	71
Зык Н.В.	29	Трофимов Т.И.	228, 239
Ибрагимова М.Д.	62	Трухан С.Н.	90
Ивакин Ю.Д.	162, 173	Урусова М.А.	232, 249
Ивахнов А.Д.	132, 175, 176, 178	Устинович К.Б.	111, 227
Ивлев Д.В.	224	Федяева О.Н.	37, 39, 48, 54
Идрисси А.	124	Хайрутдинов В.Ф.	126
Киселев М.Г.	81, 122, 124, 224	Ханнанов А.Ф.	119
Кожевников И.В.	105, 184	Худошин А.Г.	103
Кротова Л.И.	185	Чекмасов С.П.	171
Кузнецова И.В.	187	Чепелянский Д.А.	83, 115
Кулиев И.В.	227	Чибиряев А.М.	25
Куляко Ю.М.	228, 239	Шевелева Е.Е.	200
Кустов А.Л.	134	Шершнев И.В.	253
Кучуров И.В.	138	Шишкин А.В.	39, 48
Леменовский Д.А.	29, 106, 158	Шишковский И.В.	35
Лепешкин Ф.Д.	92, 111, 227	Шляхтин А.В.	106
Лифшиц С.Х.	86		
Локтева Е.С.	46		

* В авторский указатель включены фамилии авторов на английском и русском языках, в соответствии с языком, на котором представлены тезисы докладов.
В авторский указатель включены авторы – участники конференции.

Адреса участников

ANISIMOV Mikhail A.

University of Maryland, College Park
MD 20742, USA
Тел.: (301) 405-8049
Факс: (301) 314-9404
E-mail: anisimov@umd.edu

BOITEUX Helene

Waters Co.
F-78280 Guyancourt,
5 rue Jacques Monod, France
Тел.: +33 1 30 48 73 85
Факс: +33 1 30 48 72 01
E-mail: Helene.Boiteux@tharsfc.com

HOWDLE Steven M.

University of Nottingham, UK
University Park Nottingham,
NG7 2RD School of Chemistry, UK
E-mail: Steve.Howdle@nottingham.ac.uk

IDRISSI Abdenacer

Universite des Sciences et Technologies de Lille
Laboratoire de Spectrochimie
Infrarouge et Raman
59655 Bâtiment C5 - UMR CNRS 8516
Villeneuve d'Ascq Cédex, Lille, France
Тел.: 03 20 43 66 62
Факс: 03 20 43 67 55
E-mail: vyalovivan@yandex.ru

MARTINEZ Jose L.

Thar Process, Inc.,
Pittsburgh, PA 730 William Pitt Way, USA
Тел.: (412) 435-0200
Факс: (1)412.826.3215
E-mail: jose.martinez@tharprocess.com

YOSHIMURA Masahiro

Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku,
Yokohama, 226-8502, Japan
Факс: 81-(0)467-77-0766
E-mail: yoshimura@mssl.titech.ac.jp

VYALOV Ivan

University of Lille 1 Sciences et Technologies
59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, Lille, France
Тел.: +33 (0)3 20 43 43 43
Факс: +33 (0)3 20 43 49 95
E-mail: vyalovivan@yandex.ru

АВРАМЕНКО Валентин Александрович

Институт химии ДВО РАН
690022, г. Владивосток,
пр. 100-летия Владивостока, 159
Тел.: 8(4232)312590
Факс: 8(4232)312590
E-mail: avramenko@ich.dvo.ru

АЗАРОВА Лидия Алексеевна

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
117907, г. Москва,
Ленинский просп., 31
Тел.: (495) 9554820
Факс: (495)9541279
E-mail: panasyuk@igic.ras.ru

АХМЕТЛАТЫЙПОВА Дания Дамировна

Казанский государственный технологический
университет
420015, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68
Тел.: +7 (843) 231-42-16
Факс: +7 (843) 238-56-94
E-mail: daminija@mail.ru

БАГРАТАШВИЛИ Виктор Николаевич

Институт проблем лазерных и
информационных Технологий РАН
Отделение перспективных лазерных технологий
142190, г. Троицк,
ул. Пионерская, 2
Тел.: +7 (496) 334 0342
Факс: +74967510201
E-mail: bagrat@laser.ru

БАЛАХОНОВ Сергей Васильевич

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
119899, г. Москва,
Воробьевы горы
Тел.: +7 (495) 939 13 39
E-mail: balakhonov@inorg.chem.msu.ru

БЕЛИЧ Владимир Евгеньевич

ООО "Промэнерголаб"
107258, г. Москва,
ул. 1-ая Бухвостова, 12/11
Тел.: +7-(495) 22-11-208
Факс: +7-(495) 22-11-209
E-mail: bve@czi.ru

БОГДАН Виктор Игнатьевич

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва,
Ленинский проспект, 47
Тел.: 137-29-44
E-mail: vibogdan@gmail.com

БОГОЛИЦЫН Константин Григорьевич

Северный (Арктический) федеральный
университет
163002, г. Архангельск,
Набережная Северной Двины, 17
Тел.: +7 (8182) 65-38-49
Факс: +7 (8182) 65-38-49
E-mail: ivahnov-tema@yandex.ru

БОРИСЕНКО Сергей Николаевич

НИИФОХ ЮФУ
344090, г. Ростов-на-Дону,
пр. Стачки, 194/2
Тел.: (+7-863)-2-43-47-00
Факс: (+7-863)-2-43-46-67
E-mail: sergio_rnd@mail.ru

БОЧКОВА Светлана А.

Институт проблем лазерных и
информационных Технологий РАН
Отделение перспективных лазерных технологий
142190, г. Троицк,
ул. Пионерская, 2
Тел.: +7 (496) 334 0342
Факс: +74967510201
E-mail: svetlana_a_b@inbox.ru

БРОВКО Ольга Степановна

Институт экологических проблем
Севера УрО РАН
163002, г. Архангельск,
Набережная Северной Двины, 23
Тел.: (8182) 28-76-36
Факс: (8182) 28-76-37
E-mail: brovko-olga@rambler.ru

БУНИН Денис Юрьевич

ООО “ЛУКОЙЛ-ВолгоградНИПИморнефть”
400131, г. Волгоград,
ул. Советская 10
Тел.: (8442) 96-77-99
E-mail: AStepanov@lukoilvmn.ru

ВАЛЯШКО Владимир Михайлович

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
117907, г. Москва,
Ленинский просп., 31
Тел.: (495) 9554820
Факс: (495)9541279
E-mail: valyashko@mail.ru

ВАЦАДЗЕ Сергей Зурабович

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
119899, г. Москва,
Воробьевы горы, МГУ
Тел.: +7 (495) 939 13 39
E-mail: szv@org.chem.msu.ru

ВОРОБЬЕВ Евгений Викторович

ГОУ ВПО Пензенский государственный
университет
440026, г. Пенза,
ул. Красная, 40
Тел.: (841-2) 56-35-11
Факс: (841-2) 56-51-22
E-mail: metal@pnzgu.ru

ВОСТРИКОВ Анатолий Алексеевич

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
СО РАН
630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 1
Тел.: +7(383) 330-70-50
Факс: +7(383) 330-84-80
E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

ГАБИТОВ Радиф Ракибович

Казанский государственный технологический
университет
420015, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68,
Тел.: +7 (843) 231-42-16
Факс: +7 (843) 238-56-94
E-mail: radif1954@mail.ru

ГАБИТОВ Фаризан Ракибович

Казанский государственный технологический
университет
420015, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68,
Тел.: +7 (843) 231-42-16
Факс: +7 (843) 238-56-94
E-mail: farizan@kstu.ru

ГАЛИМОВА Альбина Талгатовна

Казанский государственный технологический
университет
420015, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68,
Тел.: +7 (843) 231-42-16
Факс: +7 (843) 238-56-94
E-mail: tukhvatova-albinka@mail.ru

ГЕРАСИМОВА Василиса Игоревна

Научно-исследовательский институт
ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ
119991, г. Москва,
Ленинские горы, дом 1, строение 2,
Тел.: (495)9391818
Факс: (495)9390896
E-mail: vis@srd.sinp.msu.ru

ГЛАЗУНОВА Светлана Андреевна

Закрытое Акционерное Общество “ШАГ”
121002, г. Москва,
Карманицкий пер, 9
Тел.: 8 (495) 956-13-09
E-mail: sglazunova@schag.ru

ГЛЕБОВ Евгений Михайлович

Институт химической кинетики и горения
СО РАН
630090, г. Новосибирск,
ул. Институтская, д. 3
Тел.: +7(383) 330-91-50
Факс: +7(383) 330-73-50
E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

ГОРБОВА Наталья Сергеевна
Институт экологических проблем Севера
УрО РАН
163002, г. Архангельск,
Набережная Северной Двины, 23
Тел.: (8182) 28-76-36
Факс: (8182) 28-76-37
E-mail: gorbova_nat@mail.ru

ГУБИН Сергей Павлович
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
117907, г. Москва,
Ленинский просп., 31
Тел.: (495) 9554820
Факс: (495)9541279
E-mail: gubin@igic.ras.ru

ГУМЕРОВ Фарид Мухамедович
Казанский государственный технологический
университет
420015, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68,
Тел.: +7 (843) 231-42-16
Факс: +7 (843) 238-56-94
E-mail: Gum@kstu.ru

ДАНИЛЮК Александр Федорович
Институт катализа СО РАН
630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5
Тел.: +7(383) 330-82-69
Факс: +7(383) 330-80-56
E-mail: danilyuk@catalysis.ru

ДМИТРУК Александр Филаретович
Донецкий национальный университет экономики
и торговли имени Михаила Туган-Барановского
83050, г. Донецк,
ул. Щорса, 31, Украина
Тел.: +380 (62) 305-06-73, 337-92-91
E-mail: dmitruk@kaf.donduet.edu.ua

ДЫШИН Алексей Александрович
УРАН Институт химии растворов РАН
153038, г. Иваново,
Академическая, д. 1
Тел.: +7-4932-351869
E-mail: aad@isc-ras.ru

ЕЛИСЕЕВА Ольга Викторовна
УРАН Институт химии растворов РАН
153038, г. Иваново,
ул. Академическая, д. 1
Тел.: +7-4932-351869
E-mail: eov@isc-ras.ru

ЗАВОРОТНЫЙ Юрий Станиславович
Научно-исследовательский институт
ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ
119991, г. Москва,
Ленинские горы, дом 1, строение 2
Тел.: (495)9391818
Факс: (495)9390896
E-mail: unclaura@raven.phys.msu.ru

ЗВЕРОВЩИКОВ Александр Евгеньевич
ГОУ ВПО "Пензенский государственный
университет"
440026, г. Пенза,
ул. Красная, 40
Тел.: (841-2) 56-35-11
Факс: (841-2) 56-51-22
E-mail: azwer@mail.ru

ЗИМНЯКОВ Дмитрий Александрович
Саратовский государственный технический
университет
440026, г. Пенза,
ул. Красная, 40
Тел.: (841-2) 56-35-11
Факс: (841-2) 56-51-22
E-mail: zimnykov@mail.ru

ИБРАГИМОВА Минавер Джафар
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Маamedaлиева НАНА
AZ1025, г. Баку,
ул. Н. Рафиева, 30, Азербайджанская Республика,
Факс: (994 12) 4903520
E-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

ИВАКИН Юрий Дмитриевич
Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова
119991, г. Москва,
Ленинские Горы, 1, стр. 3,
Тел.: +7(495)939-16-71
Факс: +7(495)939-00-67
E-mail: Ivakin@kge.msu.ru

ИВАХНОВ Артём Дмитриевич
Северный (Арктический) федеральный
университет
163002, г. Архангельск,
Набережная Северной Двины, 17
Тел.: +7 (8182) 65-38-49
Факс: +7 (8182) 65-38-49
E-mail: ivahnov-tema@yandex.ru

ИВЛЕВ Дмитрий Владимирович
УРАН Институт химии растворов РАН
153038, г. Иваново,
Академическая, д. 1
Тел.: +7-4932-351869
E-mail: dvi@isc-ras.ru

КАПШУКОВ Владимир Николаевич
Представительство Waters Co.
117997, г. Москва,
ул. Миклухо-Маклая, 16/10
Тел.: (495) 727-4490; (495) 336-7000;
Факс: (495) 336-7000
E-mail: Vladimir_Kapshukov@waters.com

КИСЕЛЕВ Михаил Григорьевич
Учреждение Российской академии наук
Институт химии растворов
153045, г. Иваново,
Академическая, 1
Тел.: (4932) 33-62-59
E-mail: mgk@isc-ras.ru

КЛЕБАНОВ Михаил Самуилович
ЗАО НПО “Синеф-Инжиниринг”
111250, г. Москва,
ул. Красноказарменная, д. 3а
Тел.: +7 (495) 741-70-00
Факс: +7 (495) 995-56-78
E-mail: klebanov@nitol.ru

КОЖЕВНИКОВ Иван Вячеславович
Институт катализа СО РАН
630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5
Тел.: +7(383) 330-82-69
Факс: +7(383) 330-80-56
E-mail: kiv@catalysis.ru

КОЖЕВНИКОВА Наталья Анатольевна
Институт проблем лазерных и информационных
Технологий РАН
142190, г. Троицк,
ул. Пионерская, 2
Тел.: +7 (496) 334 0342
Факс: +74967510201
E-mail: info@scf-tp.ru

КОННОВА Галина Николаевна
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва,
Ленинский проспект, 47
Тел.: 137-29-44
E-mail: konnova@org.ru

КОСЯКОВ Дмитрий Сергеевич
Северный (Арктический) федеральный
университет
163002, г. Архангельск,
Набережная Северной Двины, 17
Тел.: +7 (8182) 65-38-49
Факс: +7 (8182) 65-38-49
E-mail: kosyakov@mail.ru

КРОТОВА Лариса Ивановна
Институт проблем лазерных и информационных
Технологий РАН
142190, г. Троицк,
ул. Пионерская, 2
Тел.: +7 (496) 334 0342
Факс: +74967510201
E-mail: krollar@yandex.ru

КУЗНЕЦОВА Ирина Валерьевна
Казанский государственный технологический
университет
420015, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68,
Тел.: +7 (843) 231-42-16
Факс: +7 (843) 238-56-94
E-mail: irina301086@rambler.ru

КУЛИЕВ Ильхам Вахид-оглы
Завод «Азнар» ЗАО
AZ1095, г. Баку,
Крепость, ул. Мирза Шафи, 17, Азербайджан
Тел.: + 994 12 492 35 32; + 994 12 492 00 21;
+ 994 12 492 15 45
Факс: + 994 12 492 35 08
E-mail: Inad_co@mail.ru

КУЛЯКО Юрий Михайлович
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН
119991, г. Москва,
ул. Косыгина, 19
Тел.: (495)938-20-54
E-mail: samsonov@geokhi.ru

КУСТОВ Александр Леонидович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва,
Ленинский проспект, 47
Тел.: 137-29-44
E-mail: kyst@list.ru

КУЧУРОВ Илья Владимирович
Учреждение Российской академии наук
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва,
Ленинский проспект, 48
Тел.: +7(499)1372944
E-mail: kuchurov@mail.ru

ЛАПШИН Александр Николаевич
ООО “Брукер”
119334, г. Москва,
Ленинский пр., 47
Тел.: +7 (495) 502-90-06; 935-80-81 (Bruker AXS)
Факс: +7 (495) 502-90-07
E-mail: lapshin@bruker.ru

ЛЕМЕНОВСКИЙ Дмитрий Анатольевич

Химический факультет
МГУ имени М.В. Ломоносова
119991, г. Москва,
Ленинские Горы, 1, стр. 3,
Тел.: +7(495)939-16-71
Факс: +7(495)939-00-67
E-mail: dali@org.chem.msu.ru

ЛЕПЁШКИН Фёдор Дмитриевич

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
117907, г. Москва,
Ленинский просп., 31
Тел.: (495) 9554820
Факс: (495)9541279
E-mail: flepeshkin@schag.ru

ЛИТИНСКАЯ Ирина Александровна

ООО “Брукер”
119334, г. Москва,
Ленинский пр., 47
Тел.: +7 (495) 502-90-06; 935-80-81 (Bruker AXS)
Факс: +7 (495) 502-90-07
E-mail: litin@bruker.ru

ЛИФШИЦ Сара Хаймовна

Институт проблем нефти и газа СО РАН
677891, г. Якутск,
Октябрьская, 1
Тел.: +7 (411-2) 33-57-83
Факс: +7 (411-2) 33-57-37
E-mail: s.h.lifshits@ipng.ysn.ru

ЛОКТЕВА Екатерина Сергеевна

Химический факультет
МГУ имени М.В. Ломоносова
119991, г. Москва,
Ленинские Горы, 1, стр. 3
Тел.: +7(495)939-16-71
Факс: +7(495)939-00-67
E-mail: Les@kge.msu.ru

ЛОСЬ Ирина Сергеевна

Пензенский государственный университет
440026, г. Пенза,
ул. Красная, 40
Тел.: (841-2) 56-35-11
Факс: (841-2) 56-51-22
E-mail: silverelk@yandex.ru

ЛУНИН Валерий Васильевич

Химический факультет
МГУ имени М.В. Ломоносова
119991, г. Москва,
Ленинские Горы, 1, стр. 3
Тел.: +7(495)939-16-71
Факс: +7(495)939-00-67
E-mail: Knn@kge.msu.ru

ЛУЦЫК Василий Иванович

Бурятский научный центр СО РАН,
Отдел физических проблем
670047, Бурятия, г. Улан-Удэ,
ул. Сахьяновой, 8,
Тел.: (3012)43-33-24, (3012)43-31-84
Факс: (3012)43-32-38
E-mail: vluts@pres.bscnet.ru

МАКАЕВ Сергей Владимирович

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
117907, г. Москва,
Ленинский просп., 31
Тел.: (495) 9554820
Факс: (495)9541279
E-mail: makaev@gmail.com

МАКАРОВ Алексей Сергеевич

ООО “ИТЦ “Техпроект”
119618, г. Москва,
ул. Главмосстроя, дом 22А
Тел.: +7(495) 363-45-42
E-mail: ooo_tp@mail.ru

МАКСИМОВА Людмила Анатольевна
ЗАО “ШАГ”

119002, г. Москва,
Карманицкий пер., 9
Тел.: +7(495)9561309
Факс: +7(495)9561310
E-mail: lmaximova@schag.ru

МАКСУДОВ Рашид Наилевич

Казанский государственный технологический
университет
420015, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68,
Тел.: +7 (843) 231-42-16
Факс: +7 (843) 238-56-94
E-mail: r.n.maksudov@gmail.com

МАРТЪЯНОВ Олег Николаевич

Институт катализа СО РАН
630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5
Тел.: +7(383) 330-82-69
Факс: +7(383) 330-80-56
E-mail: oleg@catalysis.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна

Тверской государственный технический
университет
170026, г. Тверь,
наб. Аф. Никитина, 22.
Тел.: +74822449317
Факс: +74822449317
E-mail: matveeva@science.tver.ru

МИНАЕВ Никита Владимирович
Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН
142190, г. Троицк,
ул. Пионерская, 2
Тел.: +7 (496) 334 0342
Факс: +74967510201
E-mail: minaevn@gmail.com

МООС Евгений Николаевич
Рязанский госуниверситет
390000, г. Рязань,
ул. Свободы, д. 46.
Тел.: 8 (4912) 28-03-89
Факс: 8 (4912) 28-14-35.
E-mail: e_moos@mail.ru

МЯСОЕДОВ Борис Федорович
Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина
119991, г. Москва,
Ленинский пр. д. 31 корп. 4
Тел.: +7(495)955-46-01
Факс: +7(495)952-53-08
E-mail: samsonov@geokhi.ru

НЕРОНОВ Вячеслав Владимирович
ООО “Промэнерголаб”
107258, г. Москва
ул. 1-ая Бухвостова, 12/11
Тел.: +7-(495) 22-11-208
Факс: +7-(495) 22-11-209
E-mail: nvv@czi.ru

НИКОЛАЕВ Александр Юрьевич
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991, г. Москва,
ул. Вавилова, 28
Тел.: +74951359307
Факс: +74951359307
E-mail: nikolaev.such@gmail.com

НОВИКОВА Мария Алексеевна
ИЭМ РАН
142232, Черноголовка, Московская обл.
ул. Институтская, 4
Тел.: (252) 44-425
E-mail: nov@iem.ac.ru

НОГИН Юрий Николаевич
ОО “Ростбиохим”
630117, г. Новосибирск,
ул. Тимакова, д. 4
Тел.: +7 383 332-41-37
Факс: +7 383 332-80-42
E-mail: nogin@rbchem.ru

ОСТРАУХОВ Алексей Евгеньевич
ЧП “ХИМПОСТАВЩИК”
93000, Луганская обл., г. Рубежное,
о/с-12, а/я-47, Украина
Тел.: +38 (06453) 521-59, 530-86
E-mail: office@himpost.com

ОСТРАУХОВ Андрей Евгеньевич
ЧП “ХИМПОСТАВЩИК”
93001, Луганская обл., г. Рубежное,
о/с-12, а/я-48, Украина
Тел.: +38 (06453) 521-59, 530-87
E-mail: photoae@mail.ru

ОПАРИН Роман Дмитриевич
Учреждение Российской академии наук
Институт химии растворов РАН
153045, г. Иваново,
ул. Академическая, 1
Тел.: (4932) 33-62-59
E-mail: r.d.oparin@yandex.ru

ОСТАПЧУК Юрий Леонидович
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
01033, г. Киев,
ул. Владимирская, 60, Украина
Тел.: 8(044)239-33-55
E-mail: os@ukr.net

ПАК Чир Ген
ГОУ ВПО “Пензенский государственный университет”
440026, г. Пенза,
ул. Красная, 40
Тел.: (841-2) 56 35 11
Факс: 841-2) 56 51 22
E-mail: metal@pnzgu.ru

ПАРЕНАГО Ольга Олеговна
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
117907, г. Москва,
Ленинский просп., 31
Тел.: (495) 9554820
Факс: (495)9541279
E-mail: oparenago@scf-tp.ru

ПЕРЛОВИЧ Герман Леонидович
Институт химии растворов РАН
153045, г. Москва,
ул. Академическая, 1
Тел.: +7 4932 351869
E-mail: glp@isc-ras.ru

ПОКРОВСКИЙ Олег Игоревич
ЗАО “ШАГ”
119002, г. Москва,
Карманицкий пер., 9
Тел.: +7(495)9561309
Факс: +7(495)9561310
E-mail: opokrovskiy@schag.ru

ПОПОВ Владимир Карпович
Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН
142190, г. Троицк,
ул. Пионерская, 2
Тел.: +7 (496) 334 0342
Факс: +74967510201
E-mail: popov@laser.ru

ПОПОВА Анастасия Владимировна

ИПЛИТ РАН

142190, г. Троицк,

ул. Пионерская, 2

Тел.: +7 (496) 334 0342

Факс: +74967510201

E-mail: biophysicist@inbox.ru

ПРЫЩАК Алексей Валерьевич

ГОУ ВПО “Пензенский государственный университет”

440026, г. Пенза,

ул. Красная, 40

Тел.: (841-2) 56 35 11

Факс: 841-2) 56 51 22

E-mail: metal@pnzgu.ru

РАДАЕВ Андрей В.

Казанский государственный технологический университет

420015, Республика Татарстан, г. Казань,

ул. К. Маркса, 68,

Тел.: +7 (843) 231-42-16

Факс: +7 (843) 238-56-94

E-mail: radaev_neftianik@mail.ru

РЕВЕЛЬСКИЙ Игорь Александрович

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

119899, г. Москва,

Воробьевы горы

Тел.: +7 (495) 939 13 39

E-mail: revelsky@environment.chem.msu.ru

РОЗЕН Андрей Андреевич

ГОУ ВПО “Пензенский государственный университет”

440026, г. Пенза,

ул. Красная, 40

Тел.: (841-2) 56 35 11

Факс: 841-2) 56 51 22

E-mail: metal@pnzgu.ru

РОЗЕН Андрей Евгеньевич

ГОУ ВПО “Пензенский государственный университет”

440027, г. Пенза,

ул. Красная, 41

Тел.: (841-2) 56 35 12

Факс: 841-2) 56 51 23

E-mail: metal@pnzgu.ru

РУСИНЕК Ольга Тимофеевна

Байкальский музей Листвянки

664520, Иркутская область, пос. Листвянка,

ул. Академическая, 1

Тел.: (3952) 490-155, 490-186

Факс: (3952) 250551

E-mail: bm@isc.irk.ru

САИД-ГАЛИЕВ Эрнест Ефимович

Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН

119991, г. Москва,

ул. Вавилова, 28

Тел.: +74951359307

Факс: +74951359307

E-mail: ernest@ineos.ac.ru

САМЕДОВА Фазиля Ибрагим кызы

Институт нефтехимических процессов

им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАНА

AZ1025, г. Баку,

ул. Н. Рафиева, 30, Азербайджанская Республика

Факс: (994 12) 4903520

E-mail: azmea_nkpi@box.az

САМСОНОВ Максим Дмитриевич

Институт геохимии и аналитической химии

им. В.И. Вернадского РАН

119991, г. Москва,

ул. Косыгина, 19

Тел.: (495)938-20-54

E-mail: samsonov@geokhi.ru

СЕВАСТЬЯНОВ Виктор Иванович

ФГУ “Федеральный научный центр трансплантологии и искусственных органов им. акад. В.И. Шумакова”

123182, г. Москва,

ул. Щукинская, д. 1

Тел.: +7 (499) 196 1803

E-mail: viksev@yandex.ru

СЕДУНОВ Борис Иванович

Российский Новый Университет (РОСНОУ)

105005, г. Москва,

ул. Радио, д. 22

Тел.: (495) 105-03-88

Факс: +7 (495) 727-35-35, 925-03-88

E-mail: Sedunov.b@gmail.com

СИЛКО Юрий Алексеевич

ООО НПК «Ларикс»

630501, Новосибирская область,

Новосибирский район, р. п. Краснообск,

ЦНСХБ Сибирского Отделения РАСХН

Факс: 73833485880

E-mail: larix-pacific@inbox.ru

СИНЕВ Михаил Юрьевич

Институт химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН

119991, г. Москва,

ул. Косыгина, 4

Тел.: (495) 939 72 78

Факс: (495)1378284

E-mail: mysinev@rambler.ru

СИНИЦИН Сергей Александрович

ООО “ИТЦ “Техпроект”
119618, г. Москва,
ул. Главмосстроя, дом 22А
Тел.: +7(495) 363-45-42
E-mail: sergeysinit@rambler.ru

СКРЕБЕЦ Татьяна Эдуардовна

Северный (Арктический) федеральный
университет
163002, г. Архангельск,
Набережная Северной Двины, 17
Тел.: +7 (8182) 65-38-49
Факс: +7 (8182) 65-38-49
E-mail: tskrebets@mail.ru

СОЛОВЬЕВА Анна Борисовна

Институт химической физики
им. Н.Н.Семенова РАН
119991, г. Москва,
ул. Косыгина, 4
Тел.: (495) 939 72 78
Факс: (495)1378284
E-mail: anna@polymer.chph.ras.ru

СОСИН С. Е.

Самарский государственный технический
университет
443100, г. Самара,
ул. Молодогвардейская, 244.
Тел.: +7(846)2423580
E-mail: sosin88@mail.ru

СОШИН Сергей Александрович

ООО «НПО СВ-Хроматография»
622054, Свердловская область, г. Нижний Тагил,
ул. Выйская, д. 54, к. 10
E-mail: u_ss@mail.ru

СПИРИДОНОВ Алексей Алексеевич

Институт катализа СО РАН
630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5
Тел.: +7(383) 330-82-69
Факс: +7(383) 330-80-56
E-mail: spiridonov@catalysis.ru

СТАРЦЕВА Людмила Яковлевна

Институт катализа СО РАН
630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5
Тел.: +7(383) 330-82-69
Факс: +7(383) 330-80-56
E-mail: lstar@academ.org

СТЕПАНОВ Андрей Николаевич

ООО “ЛУКОЙЛ-ВолгоградНИПИморнефть”
400131, г. Волгоград,
ул. Советская 10
Тел.: (8442) 96-77-99
E-mail: AStepanov@lukoilmvn.ru

ТОМАС Игорь Алексеевич

ООО “Ростбиохим”
630117, г. Новосибирск,
ул.Тимакова, д. 4
Тел.: +7 383 332-41-37
Факс: +7 383 332-80-42
E-mail: tomas@rbchem.ru

ТРОФИМОВ Трофим Иванович

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН
119991, г. Москва,
ул. Косыгина, 19
Тел.: (495)938-20-54
E-mail: samsonov@geokhi.ru

ТРУХАН Сергей Николаевич

Институт катализа СО РАН
630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 5
Тел.: +7(383) 330-82-69
Факс: +7(383) 330-80-56
E-mail: trukhan@catalysis.ru

УРУСОВА Марина Александровна

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
117907, г. Москва,
Ленинский просп., 31
Тел.: (495) 9554820
Факс: (495)9541279
E-mail: valyashko@mail.ru

УСТИНОВИЧ Константин Борисович

ЗАО “ШАГ”
119002, г. Москва,
Карманицкий пер., 9
Тел.: +7(495)9561309
Факс: +7(495)9561310
E-mail: ustinovich.k@gmail.com

ФЕДЯЕВА Оксана Николаевна

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
СО РАН
630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 1
Тел.: +7(383) 330-70-50
Факс: +7(383) 330-84-80
E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

ФИАЛКОВ Владимир Абрамович

Байкальский музей СО РАН
664520, Иркутская область, пос. Листвянка,
ул. Академическая, 1
Тел.: (3952) 490-155, 490-186
Факс: (3952) 250551
E-mail: bm@isc.irk.ru

ФРИДМАН Александр Викторович

ЗАО “ШАГ”
119002, г. Москва,
Карманицкий пер., 9
Тел.: +7(495)9561309
Факс: +7(495)9561310
E-mail: afridman@schag.ru

ХАЗАНОВ Вениамин Абрамович

ООО “Инновационные Фармакологические
Разработки”
634055, г. Томск,
Академический проспект, 8/8
Тел.: 8 (3822) 248713
Факс: 8 (3822) 248721
E-mail: vkh@pharm.tsu.ru

ХАЙРУТДИНОВ Венер Фаилевич
Казанский государственный технологический университет
420015, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68,
Тел.: +7 (843) 231-42-16
Факс: +7 (843) 238-56-94
E-mail: kvener@yandex.ru

ХАННАНОВ Айрат Фанисович
Казанский государственный технологический университет
420015, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68,
Тел.: +7 (843) 231-42-16
Факс: +7 (843) 238-56-94
E-mail: hannanov.airat@ya.ru

ХУДОШИН Андрей Григорьевич
Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова
119991, г. Москва,
Ленинские Горы, 1, стр. 3
Тел.: +7(495)939-16-71
Факс: 7(495)939-00-67
E-mail: khudoshin@kge.msu.ru

ЧЕКМАСОВ Сергей Петрович
Саратовский государственный технический университет
410054, г. Саратов,
ул. Политехническая, 77
Тел.: (8452) 99-86-03
Факс: (8452) 50-62-90
E-mail: sergeychekmasov@rambler.ru

ЧЕПЕЛЯНСКИЙ Дмитрий Александрович
Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова
119899, г. Москва,
Воробьевы горы
Тел.: +7 (495) 939 13 39
E-mail: chepelyansky@environment.chem.msu.ru

ЧИБИРЯЕВ Андрей Михайлович
Новосибирский государственный университет,
Новосибирский институт органической химии
630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 9
Тел.: 3308850
Факс: 3309752
E-mail: chibirv@nioch.nsc.ru

ШЕВЕЛЕВА Елена Евгеньевна
Учреждение Российской академии наук
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского
119991, г. Москва,
Ленинский проспект, 47
Тел.: +7(499)1372944
E-mail: sheveleva@ioc.ac.ru

ШЕВЧЕНКО Ольга Юрьевна
ОАО АМЗ КПО “АКМА”
414043, г. Астрахань,
ул. Рождественского, 3
Тел.: (8512) 22-13-50
E-mail: mississhevchenko@yandex.ru

ШЕРШНЕВ Илья Валерьевич
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119571, г. Москва,
проспект Вернадского, 86
Тел.: (495)434-8141
Факс: (495)434-8711
E-mail: real_neo@mail.ru

ШИШКИН Андрей Валентинович
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
СО РАН
630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Лаврентьева, 1
Тел.: +7(383) 330-70-50
Факс: +7(383) 330-84-80
E-mail: andrshi@itp.nsc.ru

ШИШКОВСКИЙ Игорь Владимирович
Самарский филиал Учреждения РАН
Физического института им. П.Н. Лебедева
443011, г. Самара,
ул. Ново-Садовая, 221
Тел.: (846) 334-14-81
Факс: 335-56-00
E-mail: shiv@fian.smr.ru

ШЛЯХТИН Андрей Владимирович
Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова
119991, г. Москва,
Ленинские Горы, 1, стр. 3,
Тел.: +7(495)939-16-71
Факс: 7(495)939-00-67
E-mail: shlyahntinav@mail.ru

ЩЕТНИКОВ Григорий Тарасович
ООО “Промэнерголаб”
107258, г. Москва,
ул. 1-ая Бухвостова, 12/11
Тел.: +7-(495) 22-11-208
Факс: +7-(495) 22-11-209
E-mail: Greg@czl.ru

ЯКУШЕВ Ильгизар Алялtdинович
ОАО “Татнефтехиминвест – холдинг”
420045, Республика Татарстан, г. Казань,
ул. Ершова, д. 29
Тел.: 272-41-74
E-mail: akushev@tnhi.mi.ru

Содержание

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
ПЛ-1 Howdle S.M. POLYMER SYNTHESIS, POLYMER PROCESSING AND MEDICAL DEVICES: A SUPERCRITICAL APPROACH	7
ПЛ-2 Martinez J.L. INDUSTRIAL IMPLEMENTATION OF SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGY	9
ПЛ-3 <u>Мартьянов О.Н.</u> , Пармон В.Н. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ	10
ПЛ-4 Yoshimura M. SOFT PROCESSING FOR SUSTAINABLE SOCIETY — POSSIBILITY OF WATER-BASED PROCESSING FOR ADVANCED INORGANIC MATERIALS	11
ПЛ-5 Anisimov M.A. LIQUID WATER: A STATE BETWEEN TWO CRITICAL POINTS	15
ПЛ-6 Губин С.П. СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ИЗОПРОПАНОЛ — ОТ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ ДО НАНОТЕХНОЛОГИЙ	16
КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ	17
КЛ-1 Попов В.К. СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИКИ И ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ	19
КЛ-2 Севастьянов В.И. БИОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ И БИОИСКУССТВЕННЫХ ОРГАНАХ	21
КЛ-3 Богдан В.И. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА	23
КЛ-4 Чибиряев А.М. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В СКФ: КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДРУГИЕ РЕАКЦИИ	25
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	27
УД <u>Вацадзе С.З.</u> , Крутько Д.П., Леменовский Д.А., Зык Н.В., Баграташвили В.Н., Паренаго О.О., Лунин В.В. РАЗВИТИЕ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ЦЕНТРА ПО СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ФЛЮИДАМ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ	29
УД-1 <u>Синицин С.А.</u> , Макаров А.С., Муляшов С.А., Бексаев С.Г. ПОЛУЧЕНИЕ АРМИРОВАННЫХ БИОПОЛИМЕРОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	31

УД-2	<u>Соловьева А.Б.</u> , Глаголев Н.Н., Черкасова А.В., Тимашев С.Ф., Баграташвили В.Н. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ, ВВЕДЕННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ В СРЕДЕ СК-CO₂	33
УД-3	<u>Шишковский И.В.</u> СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ СПЕКАНИЕ ПОРИСТЫХ ФИЛЬТРОВ С НАНОКАТАЛИТИЧЕСКИМ ВСТАВКАМИ	35
УД-4	<u>Востриков А.А.</u> , Федяева О.Н. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ С ЦЕЛЬЮ ВОВЛЕЧЕНИЯ НИЗКОСОРТНЫХ ТОПЛИВ В ЭНЕРГЕТИКУ	37
УД-5	<u>Востриков А.А.</u> , <u>Шишкин А.В.</u> , Федяева О.Н., Сокол М.Я. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦИРКОНИЯ И ВОЛЬФРАМА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ФЛЮИДОМ H₂O/CO₂	39
УД-6	<u>Авраменко В.А.</u> , Добржанский В.Г. ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ	40
УД-7	<u>Гумеров Ф.М.</u> БИОДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ. ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ	42
УД-8	<u>Матвеева В.Г.</u> , Сульман М.Г., Долуда В.Ю., Бронштейн Л.М., Сульман Э.М. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ	44
УД-9	<u>Локтева Е.С.</u> , Лажко А.Э., Голубина Е.В., Тимофеев В.В., Наумкин А.В., Ягодовская Т.В., Гайдамака С.Н., Лунин В.В. РЕГЕНЕРАЦИЯ 2% Pd/TiO₂ КАТАЛИЗАТОРА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ CCl₄	46
УД-10	<u>Федяева О.Н.</u> , Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я. МЕХАНИЗМЫ УЧАСТИЯ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА УГЛЕЙ	48
УД-11	<u>Саид-Галиев Э.Е.</u> , Николаев А.Ю., Абрамчук С.С., Хохлов А.Р., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л., Наумкин А.В., Волков И.О., Штыкова Э.В., Erkey С. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ФЛЮИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И МЕТАЛЛОПАРОВОГО СИНТЕЗА	50
УД-12	<u>Пророкова Н.П.</u> , Кумеева Т.Ю., Никитин Л.Н., Бузник В.М. СВЕРХГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ ТКАНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ФТОРПОЛИМЕРА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА	52
УД-13	<u>Востриков А.А.</u> , <u>Дубов Д.Ю.</u> , Федяева О.Н. ОСОБЕННОСТИ КОНВЕРСИИ БИТУМОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ БЕЗ И С ДОБАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА	54

УД-14	<u>Глебов Е.М.</u> , Криштопа Л.Г., Красноперов Л.Н. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ИЗОПРЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂	56
УД-15	<u>Пентелей С.В.</u> , Балицкий В.С., <u>Новикова М.А.</u> , Бондаренко Г.В., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М. ПОВЕДЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ	58
УД-16	<u>Миргород Ю.А.</u> , <u>Хотынюк С.С.</u> НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМФИФИЛОВ	60
УД-17	<u>Самедова Ф.И.</u> , <u>Ибрагимова М.Д.</u> , Рашидова С.Ю., Мамедов Р.Б. ИОННО-ЖИДКОСТНЫЕ СОСТАВЫ В КАЧЕСТВЕ СОРАСТВОРИТЕЛЯ СК-CO₂	62
УД-18	<u>Валяшко В.М.</u> КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ КОМПОНЕТАМИ РАЗНОЙ ЛЕТУЧЕСТИ	63
УД-19	<u>Idrissi A.</u> , Vyalov I., Kiselev M., Jedlovsky P. ASSESSMENT OF THE POTENTIAL MODELS OF ACETONE/CO₂ AND ETHANOL/CO₂ MIXTURES BY COMPUTER SIMULATION AND THERMODYNAMIC INTEGRATION	65
УД-20	<u>Киселев В.Д.</u> , Коновалов А.И., Кашаева Е.А., Болотов А.В., Сагонин А.П., Шакирова И.И. СЖИМАЕМОСТЬ ЖИДКОСТИ И ПРАВИЛО НЕПЕРЕСЕЧЕНИЯ V-P КРИВЫХ	67
УД-21	<u>Алехин А.Д.</u> , Абдикаримов Б.Ж., Булавин Л.А., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г. ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА	69
УД-22	<u>Бунин Д.Ю.</u> , Бычинский В.А., Савина Ю.А., Самойленко А.Ю., Степанов А.Н., Чудненко К.В. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ФЛЮИДОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В НЕДРАХ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ БАССЕЙНОВ	71
УД-23	<u>Луцык В.И.</u> , Зеленая А.Э. МОДЕЛИ T-x-y ДИАГРАММ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАССЛОЕНИЯ	73
УД-24	<u>Седунов Б.И.</u> АНАЛИЗ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ	75
УД-25	<u>Расулов С.М.</u> ЛИНИИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК И ОСОБЫЕ КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА-ПЕНТАН	77
УД-26	<u>Петренко В.Е.</u> ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ	78
УД-27	<u>Троицкий В.М.</u> ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 500 МПА	79

УД-28	<u>Опарин Р.Д.</u> , Дышин А.А., Киселев М.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТАМИНОФЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ	81
УД-29	<u>Ревельский И.А.</u> , Глазков И.Н., Богданов А.В., Чепелянский Д.А., Бурмыкин Д.А., Самохин А.С., Ревельский А.И. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ НЕИЗВЕСТНОГО СОСТАВА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СФЭ И ДРУГИХ МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ	83
УД-30	<u>Ахметлатыпова Д.Д.</u> , Амирханов Д.Г., Гумеров Ф.М. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ОКСИДА ЭТИЛЕНА ИЗ ЕГО ВОДНОГО РАСТВОРА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА	84
УД-31	<u>Лифшиц С.Х.</u> , Чалая О.Н. К ВОПРОСУ О КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ	86
УД-32	<u>Самедова Ф.И.</u> , Касумова А.М., Рашидова С.Ю., Алиева В.М. СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ НЕФТИ И ЕЕ ТЯЖЕЛЫХ ОСТАТКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СК-CO₂ И СОРАСТВОРИТЕЛЯ	88
УД-33	Трухан С.Н., Юданов В.Ф., <u>Мартьянов О.Н.</u> ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ VO²⁺ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ	90
УД-34	Кокурина Н.Ю., <u>Урьяш В.Ф.</u> , Паренаго О.О., Покровский О.И., Лепешкин Ф.Д. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ МАСЕЛ, ПОЛУЧЕННЫХ СО₂-ЭКСТРАКЦИЕЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	92
УД-35	<u>Розен А.Е.</u> , Зверовщиков А.Е., Прыщак А.В., Воробьев Е.В., Усатый С.Г., Шехтман М.Б., Полунин А.Н. СИСТЕМА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ ОПЫТНОЙ УСТАНОВКОЙ СКВО ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ СВЫШЕ 200 КГ ПРОДУКТА В ЧАС	94
УД-36	Розен А.Е., Роцин А.В., Зверовщиков В.З., <u>Зверовщиков А.Е.</u> , Воробьев Е.В., Усатый С.Г., Розен А.А. СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОТОКСИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОПЫТНОЙ УСТАНОВКИ	96
УД-37	Егоров А.Г., Мазо А.Б., <u>Максудов Р.Н.</u> , Тремасов Е.Н., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОТОКА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА С ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ	98
УД	<u>Boiteux H.</u> , Chen R., Aubin A. ULTRA PERFORMANCE SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY (UPSFC™), CHANGING THE GAME FOR NORMAL PHASE CHROMATOGRAPHY	100
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ		101
УДМ-1	<u>Худошин А.Г.</u> , Лунин В.В., Богдан В.И. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ	103

УДМ-2 <u>Кожевников И.В.</u> , Нуждин А.Л., Бухтиярова Г.А., Мартьянов О.Н. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ИНДОЛА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ	105
УДМ-3 <u>Шляхтин А.В.</u> , Леменовский Д.А., Вацадзе С.З., Крутько Д.П. ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	106
УДМ-4 <u>Лекарь А.В.</u> , <u>Борисенко С.Н.</u> , Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Филонова О.В. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С БИОФЛАВОНОИДАМИ КВЕРЦЕТИНОМ И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ	108
УДМ-5 <u>Тимашев П.С.</u> , Попов В.К., Баграташвили В.Н., Рыбалтовский А.О., Кротова Л.П. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ИМПРЕГНАЦИИ	110
УДМ-6 <u>Покровский О.И.</u> , Устинович К.Б., Лепешкин Ф.Д., Паренаго О.О., Медведько А.В., Вацадзе С.З., Лунин В.В. АНАЛИЗ ИЗОМЕРНОГО ПОВЕДЕНИЯ ОКСИМОВ ФЕНИЛВТОРБУТИЛКЕТОНА С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ	111
УДМ-7 <u>Минаев Н.В.</u> , Рыбалтовский А.О., Тимашев П.С., Фирсов В.В., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н. ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР ИЗ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В ФТОРАКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ И ЛАЗЕРНЫХ МЕТОДОВ	113
УДМ-8 <u>Чепелянский Д.А.</u> , Глазков И.Н., Бурмыкин Д.А., Ревельский А.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НЕИЗВЕСТНЫХ ПРИМЕСЕЙ В РЯДЕ ФАРМПРЕПАРАТОВ, ОСНОВАННОЕ НА СФЭ И ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И АНАЛИЗЕ ВСЕГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ ГХ/МС	115
УДМ-9 <u>Николаев А.Ю.</u> , Лазутин А.А., Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Корлюков А.А., Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н., Краснов А.П., Куцев С.В., Будтова Т.В., Хохлов А.Р. МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И АЭРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	116
УДМ-10 <u>Востриков С.В.</u> , <u>Сосин С.Е.</u> , Таразанов С.В., Нестеров И.А., Нестерова Т.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ, ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЕЙ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	118
УДМ-11 <u>Ханнанов А.Ф.</u> , Бидалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Хацринов А.И., Гатина Р.Ф., Михайлов Ю.М. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА	119
УДМ-12 <u>Дышин А.А.</u> , Опарин Р.Д., Киселев М.Г. ИК-ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗОБАРИЧЕСКОГО НАГРЕВА И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В БОГАТОЙ ФАЗЕ ВОДЫ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ВОДА-скCO_2-MeCl ($\text{Me} = \text{Li, Na, K}$)	122

УДМ-13 <u>Вялов И.И.</u> , Идрисси А., Екимова М.С., Киселёв М.Г. МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ ЦЕЛЛОБИОЗЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂ И ЕГО СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СМЕСЯХ С АЦЕТОНОМ И ЭТАНОЛОМ	124
УДМ-14 <u>Хайрутдинов В.Ф.</u> , Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА НАНОДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА SAS	126
УДМ-15 <u>Балахонов С.В.</u> , Чурагулов Б.Р. СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ ГЕЛЯ	128
УДМ-16 <u>Радаев А.В.</u> , Насыров Э.Р., Батыров Т.Н., Батраков Н.Р., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н. ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССАХ ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ	130
УДМ-17 <u>Ивахнов А.Д.</u> , Скребец Т.Э., Боголицын К.Г. СИНТЕЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	132
УДМ-18 <u>Кустов А.Л.</u> , Коклин А.Е., Богдан В.И. ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	134
УДМ-19 <u>Коклин А.Е.</u> , Чан В.М.Х., Авакян Т.А., Богдан В.И. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ НА Н-ФОРМАХ УЛЬТРАСТАБИЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ Y В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	136
УДМ-20 <u>Кучуров И.В.</u> , Фоменков И.В., Злотин С.Г. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	138
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	139
Секция I.	
СД-I-1 <u>Азарова Л.А.</u> , Ворошилов И.Л., <u>Панасюк Г.П.</u> НОВЫЕ МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК	141
СД-I-2 <u>Антонов Е.Н.</u> , <u>Попова А.В.</u> , Трофимов В.В., Федотов А.Ю., Фомин А.С. КОМПОЗИТЫ ПОЛИЛАКТИДА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКСИДИ УГЛЕРОДА	142
СД-I-3 <u>Асадов С.М.</u> ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ПЛАСТОВЫХ ВОД	144
СД-I-4 <u>Беломоина Н.М.</u> , Булычева Е.Г., <u>Никитин Л.Н.</u> , Yang Shi-Yong, Lin Fan, Liu Jingang ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ В ЖИДКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА	146
СД-I-5 <u>Борисенко С.Н.</u> , Лекарь А.В., Филонова О.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Сушкова С.Н. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ИЗ КОРНЯ АРАЛИИ	148

СД-1-6	<u>Бочкова С.А.</u> , Антонов Е.Н., Попова А.В. ФОРМИРОВАНИЕ БИОАКТИВНОГО КОМПОЗИТА ИЗ СМЕСИ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА И ПОЛИЛАКТИДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА	150
СД-1-7	<u>Ветрова Е.В.</u> , <u>Борисенко С.Н.</u> , Лекарь А.В., Филонова О.В., Борисенко Н.И., Сушкова С.Н. ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ЦИКЛОТРИВЕРАТРИЛЕНА И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	152
СД-1-8	<u>Габитов Р.Р.</u> , Бикташев Ш.А., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ЭТАНОЛОМ В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ	154
СД-1-9	<u>Галимова А.Т.</u> , Сагдеев К.А., Каюмов Р.А., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ СРЕДЫ В ЗАДАЧАХ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА	156
СД-1-10	<u>Герасимова В.И.</u> , <u>Заворотный Ю.С.</u> , Антошков А.А., Минаев Н.В., Леменовский Д.А. НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: ВЛИЯНИЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА НА ПРОЦЕСС ИМПРЕГНАЦИИ ФТОРПОЛИМЕРОВ β-ДИКЕТОНАТАМИ Eu И ИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА	158
СД-1-11	<u>Герасимова В.И.</u> , Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Альхов А.А., Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. СОЗДАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ БИЯДЕРНЫЙ КАРБОКСИЛАТ (<i>Bath-phen</i>)₂SmTb(OOCCMe₃)₆	160
СД-1-12	<u>Данчевская М.Н.</u> , Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П. СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННОГО ИТТРИЙ АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА В СУПЕРКРИТИЧЕСКОМ ВОДНОМ ФЛЮИДЕ	162
СД-1-13	<u>Дмитрук А.Ф.</u> , Лесишина Ю.О., Володченко И.И. СОСТАВ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ	164
СД-1-14	<u>Дяченко В.И.</u> , <u>Никитин Л.Н.</u> , Мельник О.А., Игумнов С.М., Хохлов А.Р. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА, АЛЬФА-БИС-(ТРИФТОРМЕТИЛ)ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА	166
СД-1-15	<u>Егоров А.М.</u> , Игнатенко О.В. СОЗДАНИЕ НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ МЕТОДАМИ СКФ ТЕХНОЛОГИЙ	168
СД-1-16	<u>Ефимов А.В.</u> , Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Никитин Л.Н., Вольнский А.Л., Хохлов А.Р., Бакеев Н.Ф. КРЕЙЗИНГ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	169

СД-1-17 <u>Зимняков Д.А.</u> , Свиридов А.П., Коновалов А.Н., Баграташвили В.Н., Чекмасов С.П. КВАЗИУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В CO₂: К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРНОМ МАСШТАБЕ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ ЗОНДИРУЕМОЙ СРЕДЫ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ	171
СД-1-18 <u>Ивакин Ю.Д.</u> , Данчевская М.Н. ИНДУЦИРОВАННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ КОРУНДА В СКВФ	173
СД-1-19 <u>Ивахнов А.Д.</u> , <u>Бровко О.С.</u> , Скребец Т.Э. ОСАЖДЕНИЕ КРАФТ-ЛИГНИНА СУЛЬФАТНЫХ ЩЕЛОКОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА	175
СД-1-20 <u>Ивахнов А.Д.</u> , Скребец Т.Э., Амосова А.С. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕЛЕНИЯ β-КАРОТИНА ИЗ МОРКОВИ ШАНТАНЭ	176
СД-1-21 <u>Ивахнов А.Д.</u> , Скребец Т.Э., Каплицин П.А. ОТБЕЛКА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	178
СД-1-22 <u>Илушка И.В.</u> , Муляшов С.А., Бексаев С.Г., Сеницин С.А. АЛКОГОЛИЗ ОЛИГОМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛА	180
СД-1-23 <u>Касьянов Г.И.</u> , Коробицын В.С., Шиндяпкин А.А. КРАСНОДАРСКАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА СУБ-И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ	182
СД-1-24 <u>Кожевников И.В.</u> , Нуждин А.Л., Мартыанов О.Н. ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ	184
СД-1-25 <u>Кротова Л.И.</u> , Баграташвили В.Н., Миронов А.В., Попов В.К., Тимашев П.С. МИКРОНИЗАЦИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ РИСПЕРИДОНА МЕТОДАМИ RESS И SAS	185
СД-1-26 <u>Кузнецова И.В.</u> , Гильмутдинов И.М., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М. ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ФАРМПРЕПАРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД	187
СД-1-27 <u>Кумеева Т.Ю.</u> , Пророкова Н.П., Морыганов А.П., Никитин Л.Н. ПРИДАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫМ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ СВЕРХГИДРОФОБНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	189
СД-1-28 <u>Лекарь А.В.</u> , <u>Борисенко С.Н.</u> , Филонова О.В., Борисенко Н.И., Ветрова Е.В. ПРИМЕНЕНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ДИИЗОХИНОЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ ИЗ КОРНЕЙ БАРБАРИСА	191
СД-1-29 <u>Никитин Л.Н.</u> , Bruma M., Sava I., Chisca S., Лопатин А.М., Ронова И.А., Хохлов А.Р. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	193

СД-I-30	<u>Никитин Л.Н.</u> , Васильков А.Ю., Будтова Т.В., Николаев А.Ю., Хохлов А.Р.	
	НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ «АЭРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ», ПОЛУЧАЕМЫЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА	195
СД-I-31	Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л., <u>Халдаж М.Х.</u> , Лучков И.В.	
	ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРЕФТАЛАТА АЛЮМИНИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ПУТЕМ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКИ	197
СД-I-32	Панасюк Г.П., <u>Азарова Л.А.</u> , Ворошилов И.Л., Шабалин Д.Г., Савостьянов А.П.	
	НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ	198
СД-I-33	Перлович Г.Л.	
	ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОКРИСТАЛЛОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ	199
СД-I-34	Пименов В.Г., <u>Шевелева Е.Е.</u> , Сахаров А.М.	
	ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОЯЧЕЙСТЫХ СВЕРХМАЛОПЛОТНЫХ ПЕНОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ	200
СД-I-35	<u>Саид-Галиев Э.Е.</u> , Белевцев Я.Е., Хохлов А.Р., Нысенко З.Н., Ильин В.В., Сахаров А.М.	
	ДИОКСИД УГЛЕРОДА КАК СОМОНОМЕР В СИНТЕЗЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ	202
СД-I-36	<u>Шириязданов Р.Р.</u> , Давлетшин А.Р., Ипатова Е.А.	
	ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК В СКФ-CO₂ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗИНА	204
СД-I-37	<u>Шириязданов Р.Р.</u> , Давлетшин А.Р., Ипатова Е.А.	
	ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ВЫХОД УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗОСТРОЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША	206
 Секция II.		
СД-II-1	<u>Асадов М.М.</u> , Алиева С.А.	
	ТЕРМОКИНЕТИКА ГАЗОГИДРАТНЫХ СИСТЕМ	208
СД-II-2	Балицкий В.С., <u>Бондаренко Г.В.</u> , Шаповалов Ю.Б., Балицкая Л.В.	
	ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТОПАЗА И КВАРЦА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	210
СД-II-3	<u>Батин С.Э.</u> , Каталевич А.М., Гуриков П.А., Меньшутина Н.В., Смирнова И.В.	
	ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ	212
СД-II-4	<u>Вопилов Ю.Е.</u> , Никитин Л.Н., Хохлов А.Р., Бузник В.М.	
	РАСТВОРИМОСТЬ ФТОРПАРАФИНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА	214
СД-II-5	<u>Галлямов Р.Ф.</u> , Сагдеев А.А., Низамов А.М.	
	РАСТВОРИМОСТЬ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА	215

СД-II-6 <u>Голубев В.А.</u> , Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ CO₂ – СОРАСТВОРИТЕЛЬ	217
СД-II-7 <u>Гурина Д.Л.</u> , Антипова М.Л., Петренко В.Е. ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ КАРА–ПАРРИНЕЛЛО	219
СД-II-8 <u>Гурина Д.Л.</u> , Медведев А.А., Антипова М.Л., Петренко В.Е. ФУНКЦИИ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ. МЕТОД КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	221
СД-II-9 <u>Данилюк А.Ф.</u> , Барняков А.Ю., Барняков М.Ю., Бобровников В.С., Бузыкаев А.Р., Кириллов В.Л., Кононов С.А., Кравченко Е.А., Онучин А.П. СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	223
СД-II-10 <u>Ивлев Д.В.</u> , Киселев М.Г. ДИФФУЗИЯ ГЕЛИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ	224
СД-II-11 <u>Каюмов Р.А.</u> , Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. РАСТВОРИМОСТЬ 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СК CO₂	225
СД-II-12 <u>Кулиев И.В.</u> , Лепёшкин Ф.Д., Покровский О.И., Устинович К.Б., Паренаго О.О. ВЫДЕЛЕНИЕ МАСЛА КОСТОЧЕК ГРАНАТА С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ	227
СД-II-13 <u>Куляко Ю.М.</u> , Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Мясоедов Б.Ф. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА УРАНА ОТ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ПОСЛЕ РАСТВОРЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО ОБЛУЧЁННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА В СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ Fe(NO₃)₃ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА, СОДЕРЖАЩИМ ТРИБУТИЛФОСФАТ	228
СД-II-14 <u>Лось И.С.</u> , Пак Ч.Г., Перелыгин Ю.П., Усатый С.Г., Денисов И.В., Розен А.А. ПРОГНОЗИРУЕМЫЙ РЕСУРС РАБОТЫ РЕАКТОРОВ СКВО, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ МНОГОСЛОЙНОГО МАТЕРИАЛА	230
СД-II-15 <u>Макаев С.В.</u> , Урусова М.А., Иванова Н.С., Валяшко В.М. СТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ BaCl₂-NaCl-H₂O ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ	232
СД-II-16 Платонов И.А., <u>Никитченко Н.В.</u> , Смирнов П.В., Куркин В.А., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДИНАМИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ	234
СД-II-17 Платонов И.А., Никитченко Н.В., Смирнов П.В., <u>Новикова Е.А.</u> , Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И. ПРИМЕНЕНИЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА	235
СД-II-18 Полихрониди Н.Г., <u>Батырова Р.Г.</u> , Степанов Г.В. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНОГО РАСТВОРА АММИАКА В КРИТИЧЕСКОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЯХ	236

СД-II-19 <u>Сагдеев К.А.</u> , Каюмов Р.А., Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М. РАСТВОРИМОСТЬ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂ КОМПОНЕНТА ОТХОДА ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА И ОКСИ ПРОПИЛЕНА	237
СД-II-20 <u>Самсонов М.Д.</u> , Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Гусева Л.И., Мясоедов Б.Ф. ЭКСТРАКЦИЯ ²²³Ra ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ И ЕГО ОТДЕЛЕНИЕ ОТ ²²⁷Ac В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, СОДЕРЖАЩЕГО ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ	239
СД-II-21 <u>Седунов Б.И.</u> ЭНТРОПИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ	241
СД-II-22 <u>Сошин С.А.</u> , Еремеев В.С. УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ СИСТЕМ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ГАЗЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ	243
СД-II-23 <u>Сушкова С.Н.</u> , Иванова А.С., Борисенко Н.И., Манджиева С.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ КАК СРЕДЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЧВЫ	245
СД-II-24 <u>Урусова М.А.</u> , Валяшко В.М. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ K₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O ПРИ 380-400°C	249
СД-II-25 <u>Шамсетдинов Ф.Н.</u> , Булаев С.А., Зарипов З.И. ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОФЕИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА	251
СД-II-26 <u>Шершнева И.В.</u> , Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Брагина Н.А., <u>Миронов А.Ф.</u> , Баграташвили В.Н. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА	253
СД-II-27 <u>Whelan John</u> , Wang Ziqiang, Sidhu Harbaksh HIGH PERFORMANCE CARBON DIOXIDE RECYCLING FOR SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY	255
СД-II-28 Hudalla C., Collier S., Fairchild J., Fountain K.J., Hill J., Iraneta P., Jablonski J. EVALUATION OF SUB-2 μm SILICA AND HYBRID PARTICLES FOR SFC APPLICATIONS	256
СД-II-29 Subbarao Lakshmi, McCauley John, Sidhu Harbaksh, <u>Chen Rui</u> ENANTIOMERIC RESOLUTION, IDENTIFICATION, AND QUANTITATION OF CHIRAL ILLICIT DRUGS USING SFC APCI MS/MS	257
СД-II-30 Runco Jacquelyn, Wright Jeff, Yang Li, Yu Kate, Wang Rui, Li Yiming, <u>Wang Zhengtao</u> , Millar Alan, Sidhu Harbaksh, <u>Chen Rui</u> EXTRACTION AND ANALYSES OF CHIRAL ISOMERS (EIPGOITRIN/GOITRIN) FROM ISATIS INDIGOTICA FORT ROOT EXTRACT USING SFE AND SFC-MS	258
СД-II-31 <u>Zulli Steve</u> , Wang Ziqiang, Rolle Dan, Jones Jon, <u>Martin Tim</u> , Sidhu Harbaksh TOTAL SOLUTIONS FOR HIGH-THROUGHPUT ANALYSIS AND PURIFICATIONS	259
Рекламные страницы	261
Авторский указатель	270
Адреса участников	271
Содержание	280

**VI Научно-практическая конференция
с международным участием
«Сверхкритические флюиды (СКФ):
фундаментальные основы, технологии, инновации»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Ответственные редакторы: Академик РАН В.В. Лунин,
Член-корр. РАН В.И. Бухтияров

Тезисы напечатаны в представленном авторами виде,
ответственность за содержание тезисов остается за авторами.

Составители: О.О. Паренаго
Л.Я. Старцева
Н.С. Крылова

Компьютерная обработка: Ю.В. Климова

Дизайнер обложки: А.А. Акмаева

Компакт-диски А.А. Спиридонов