



**Материалы
Всероссийской школы – конференции
молодых учёных «Сверхкритические
флюидные технологии
в решении экологических проблем.
Экстракция растительного сырья.»**

25 - 27 июня 2012 г.

**Архангельск
2012**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
СЕВЕРНЫЙ (АРКТИЧЕСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
ИНСТИТУТ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СЕВЕРА
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЖУРНАЛ «СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ: ТЕОРИЯ И
ПРАКТИКА»**

**Материалы
Всероссийской школы - конференции
молодых учёных**

**Сверхкритические флюидные
технологии
в решении экологических проблем.
Экстракция растительного сырья.**

25 – 28 июня 2012 г.

**Архангельск
2012**

***Школа молодых ученых проводится при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований № 10-02-06814-***

моб_2

«Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем. Экстракция растительного сырья»: Материалы Всероссийской школы – конференции молодых учёных, 25 – 27 июня 2012 г., Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. г. Архангельск. 106 с.

В сборнике представлены тезисы докладов участников Всероссийской школы - конференции молодых учёных «Сверхкритические флюиды в решении экологических проблем. Экстракция растительного сырья.». Цель конференции - обмен знаниями и обсуждение современного состояния и достижений научно-исследовательской работы молодых учёных в области сверхкритических технологий.

Материалы публикуются в авторской редакции.

ПРОГРАММА

**Всероссийской школы-конференции
молодых учёных**

**Сверхкритические флюидные технологии
в решении экологических проблем. Экстракция
растительного сырья**

25 – 27 июня 2012 г.

Организаторы:

Министерство образования и науки РФ

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

Российская академия наук

Уральское отделение РАН

**Институт экологических проблем Севера Уральского
отделения РАН**

Российский фонд фундаментальных исследований

Журнал «Сверхкритические флюида: Теория и Практика»

Глубокоуважаемый коллега!
Оргкомитет Всероссийской школы молодых учёных «Сверхкритические флюиды в решении экологических проблем. Экстракция растительного сырья» приглашает Вас принять участие в работе Школы молодых ученых, которая проводится
25 – 27 июня 2012 года,
на базе Северного (Арктического) федерального университета.
Торжественное открытие состоится 25 июня в 18 часов в Институте экологических проблем Севера УрО РАН

Председатель – Лунин Валерий Васильевич, академик РАН, декан химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Оргкомитет:

Боголицын Константин Григорьевич (*сопредседатель*)
доктор хим. наук, профессор, директор Института экологических проблем Севера УрО РАН, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета

Гумеров Фарид Мухамедович (*сопредседатель*)
доктор тех. наук, профессор, заведующий кафедрой теоретических основ теплотехники Казанского государственного технологического университета

Чарушин Валерий Николаевич
академик, председатель Уральского отделения РАН, директор Института органического синтеза им И.Я. Постовского УрО РАН

Кудряшова Елена Владимировна
доктор филос. наук, профессор, ректор Северного (Арктического) федерального университета имени М.В.Ломоносова

Горбова Наталья Сергеевна (ученый секретарь),
кандидат хим. наук, доцент, ученый секретарь Института экологических проблем Севера УрО РАН

Скребец Татьяна Эдуардовна (ученый секретарь), кандидат хим. наук, доцент, ученый секретарь Института экологических

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

Научная программа включает в себя лекции ведущих специалистов в области сверхкритических сред, а также устные доклады молодых учёных, стендовая секция проходит параллельно с устной.

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ ШКОЛЫ

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова (ул. наб. Северной Двины, 17, ауд. 1409).

РЕГИСТРАЦИЯ

Регистрация проводится 25 июня в Институте экологических проблем Севера УрО РАН, ул. наб. Северной Двины, 23 с 16.00 часов.

КУЛЬТУРНАЯ ПРОГРАММА

Во время проведения школы молодых ученых участникам предлагается следующая культурная программа:

- вечер встречи;
- экскурсия в Музей деревянного зодчества Малые Карелы;
- экскурсия в ЦКП НО «Арктика».

ПРОГРАММА

25 июня, понедельник

Регистрация участников	16.00 -18-00
Открытие Школы молодых ученых	18.00

Злотин С.Г. "Получение нитросоединений в жидком и сверхкритическом диоксиде углерода"	18.20
---	-------

Вечер встречи	19.30
---------------	-------

26 июня, вторник

Председатель- д.х.н. Злотин С.Г.

Леменовский Д.А. Реакции озона в сверхкритическом диоксиде углерода 10.00

Попов В.К. 10-45

С.В. Востриков, Т.Н. Нестерова 11-30

*Самарский государственный технический университет,
г. Самара.*

Проблемы в экспериментальном определении критических температур смесей и пути их решения

Кофе-пауза 11-50

И.И. Гильмутдинов, И.В. Кузнецова, А.А. Мухамадиев, 12-05

И.М. Гильмутдинов,

А.Н. Сабирзянов

*Казанский национальный исследовательский
технологический университет (КНИТУ), г. Казань*

Получение композиционных материалов быстрым расширением сверхкритических флюидов

М.В. Давыдкин, Балакирев В.А. 12-25

ОАО «ИркутскНИИХиммаш» г. Иркутск

Сверхкритические технологии – область высокого давления

А.В. Фурсова¹, В.В. Лепилкин², Н.В. Господинова¹, 12-45

А.С. Красильщиков², Л.А. Мирошниченко³, П.А. Гуриков¹,

Е.Н. Офицеров¹

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

²ЗАО "ГАММИ", г. Нижний Новгород,

³ООО "Русская олива", г. Воронеж.

СКФЭ как элемент технологии амарантового масла

Обед 12-30 - 13-15

Председатель- д.х.н. Леменовский Д.А.

Ш. А. Бикташев¹, Л. Я. Яруллин¹, Ф. М. Гумеров¹, Ф. Р. Габитов¹, Р. А. Усманов¹, И. М. Абдулагатов², В. Willson² 13-30

¹КНИТУ, г. Казань

²NIST, Boulder, Colorado, США

Экстракция биологически активных жирных кислот из микроводоросли с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса

А.В. Лекарь¹, С.Н. Борисенко², М.А. Казьмина², О.В. Филонова², Н.И. Борисенко¹

13-50

¹Эколого-аналитический центр Южного Федерального университета, г. Ростов-на-Дону

²НИИ Физической и органической химии Южного Федерального университета, г. Ростов-на-Дону

Экстракция хлорогеновой кислоты в среде субкритической воды из сабельника болотного

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

14-10

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова, институт теоретической и прикладной химии, г.Архангельск

Выделение каротиноидов методом сверхкритической флюидной экстракции

А.В. Лекарь¹, С.Н. Борисенко², М.А. Казьмина², А.А. Бичеров², О.В. Филонова², Сушкова С.Н.,² Борисенко Н.И.

14-30

¹Эколого-аналитический центр Южного Федерального университета, г. Ростов-на-Дону

²НИИ Физической и органической химии Южного Федерального университета, г. Ростов-на-Дону, sborisen@ipoc.rsu.ru

Субкритическая вода как среда экстракции хлорогеновой кислоты из зерен зеленого кофе

Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г.

14-50

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова, институт теоретической и прикладной химии, г.Архангельск

Ускоренная субкритическая экстракция каротиноидов из растительного сырья

Крутикова А.А., Покровский О.И., Паренаго О.О., Лунин В.В.

15-10

Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва

Разделение изомерных метоксипсораленов методом сверхкритической флюидной хроматографии.

Покровский О.И. ¹, Паренаго О.О. ¹, Лунин В.В. ^{1,2} 15-30
1 - Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва
2 - Химический факультет, Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Москва
Фракционирование натуральных экстрактов с помощью препаративной сверхкритической флюидной хроматографии

Кофе-пауза 15-50

Островская А.М., Бирюкова Н.М. 16-05
Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, г.Минск
Экстракция флавоноидов из лекарственного растительного сырья володушки золотистой в среде сверхкритической воды.

Заккрытие школы 16-30

27 июня, вторник

10-00 – 15-00 – экскурсия в Музей деревянного зодчества «Малые Карелы»
 15-00 – экскурсия в Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени С.В.Ломоносова.

В период проведения Школы молодых ученых к Вашим услугам:

- Архангельский областной краеведческий музей
пл. Ленина, 2, тел. 65-32-34
- Выставочный зал «Музей С.Г. Писахова»
ул. Поморская, 10, тел. 21-05-54
- Выставочный зал Усадебного дома Е.К. Плотниковой
ул. Поморская, 1, тел. 20-05-85
- Гостиный двор

наб. Северной Двины, 86, тел. 28-62-35

- Музей художественного освоения Арктики им. А.А. Борисова

ул. Поморская, 3, тел, 20-56-47

- Особняк на Набережной

наб. Северной Двины, 79, тел. 21-06-23; 20-73-63

- Архангельский областной музей изобразительных искусств

пл. Ленина, 2, тел. 65-32-38; 65-36-16

ДОКЛАДЫ

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

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

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Предложены эффективные способы синтеза нитраминов и органических нитратов нитрованием производных аминов и спиртов различными нитрующими агентами в среде жидкого или сверхкритического диоксида углерода. Преимуществами разработанных методов по сравнению с известными процессами нитрования являются их меньшая взрыво- и пожароопасность (нитрование в «огнетушителе») и лучшие экологические характеристики. Методы применены для получения практически важных энергоемких соединений (полинитрамины, нитроглицерин, нитроцеллюлоза) и лекарственных препаратов (тетранитрат пентаэритрита, гексанитрат *D*-маннитола).

Установлено, что СН-кислоты (эфиры малоновой кислоты, малононитрил и антрон) энантиоселективно (энантиомерный избыток до 87%) взаимодействуют с альфа-нитроалкенами в жидком диоксиде углерода в присутствии бифункционального органокатализатора, содержащего третичную amino- и тиомочевинную группы, образуя α -нитрокарбонильные соединения – ценные интермедиаты для получения производных важнейшего природного нейромедиатора α -аминомасляной кислоты. Таким путем синтезированы полупродукты для получения наиболее активных энантиомеров применяемых в клинике лекарственных препаратов, в том числе транквилизатора «Баклофен» и антиконвульсанта «Прегабалин». Это первый пример асимметрического органокатализа в среде диоксида углерода.

Полученные результаты можно использовать для разработки новых экологически безопасных процессов получения нитросоединений различного целевого назначения и функциональных материалов на их основе, включающих использование в качестве реакционной среды жидкого и сверхкритического диоксида углерода.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ НА ОСНОВЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОЙ МОДЕЛИ ГАЗА ФЛУКТУАЦИЙ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

А.В. Кулинич, А.Д. Алехин, О.И. Билоус, Ю.Л. Остапчук, Е.Г. Рудников

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет,
Просп. Глушкова, 4, Киев, 01601, Украина

В последнее время значительный интерес представляют исследования различных свойств вещества вблизи критической точки [1] – критического флюида (КФ) [2]. Этот интерес в первую очередь связан с практическим использованием уникальных свойств КФ [3] в новейших современных технологиях.

С целью построения расширенного уравнения состояния вещества на основе флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1] в [4, 5] предложена модель системы вблизи критической точки – критического флюида как газа флуктуаций параметра порядка, обладающего свойствами реального газа Ван-дер-Ваальса. Для этого были учтены следующие физические факторы:

1. Собственный объем флуктуаций параметра порядка. Физической предпосылкой для учета собственного, «запрещенного» объема флуктуаций является значительная плотность вещества внутри объемов областей сгущения вещества $\rho_f \geq 3\rho_k$ ($r < R_c$);

2. Силы взаимодействия между флуктуациями параметра порядка на расстояниях, больших радиуса корреляции $r > R_c$ [4, 5]. Качественно подобное физическое описание взаимодействия коллективов молекул в окрестности КТ приводится в [6], в методе коллективных переменных [7];

3. Физической предпосылкой для учета наличия комплексов квазиассоциаций флуктуаций при отходе от КТ является известное явление коагуляции флуктуаций в области кроссовера;

4. Идея учета роли флуктуаций энтропии в соответствии с идеями алгебры флуктуирующих величин [1] рассмотрена в работах М.А. Анисимова [8].

На основе этих предпосылок сконструировано расширенное уравнение состояния критического флюида, которое содержит асимметричные и симметричные поправки. Они соответствуют другим расширенным уравнениям состояния вещества [6-

8]. Обнаружено, что параметры этого уравнения состояния являются линейными функциями фактора сжимаемости веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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, 2008, 2, С.1-101.
Журнал "Сверхкритические флюиды: теория и практика". Москва, 2011, 6(1), С.3-83.
3. Алехин А.Д. Свойства сверхкритического флюида в поле гравитации Земли. "Мониторинг. Наука и технология." Махачкала, 2011, 1(6), С. 69-78.
4. Алехин А.Д. // Известия вузов. Физика. 1983, 3, С. 103-105.
5. Алехин А.Д., Булавин Л.А. // УФЖ. 1991, 36, № 3, С. 383-387.
6. Стелл Г. Слабый скейлинг / Квантовая теория поля и физика фазовых переходов, вып. 6, Москва, Мир., 1975. С. 33-56.
7. Юхновский И., Козловский М., Пылюк И. Микроскопическая теория фазовых переходов в трехмерных системах. Львов 2001. Евросвит. - 588 с.
8. Anisimov M.A., Wang J. // Phys. Rev. Lett. 2006, 97, P.025703.

СКФЭ КАК ЭЛЕМЕНТ ТЕХНОЛОГИИ АМАРАНТОВОГО МАСЛА

А.В.Фурсова¹, В.В.Лепилкин², Н.В.Господинова¹, А.С.Красильщиков²,

Л.А.Мирошниченко³, П.А.Гуриков¹, Е.Н.Офицеров¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, г. Москва

²ЗАО "ГАММИ", г. Нижний Новгород,

³ООО "Русская олива", г. Воронеж.

Исследована экстракция масла из семян, жмыха и шрота амаранта, полученных при холодном отжиме и СК экстракции. Определен выход, количественный и качественный состав масла при использовании в качестве экстрагентов петролейного эфира, CCl_4 и СКДУ. Наибольший выход масла, до 10%, обеспечивает исчерпывающая экстракция жмыха, получаемого из обогащенной белковой фракции семян по технологии ООО "Русская олива". Наилучший выход сквалена, как неоднократно отмечалось в литературе, обеспечивается при экстракции жмыха СКДУ (12% при концентрации линолевой кислоты 43%). Для ароматических бифункциональных соединений построена корреляционная модель на 4-х дескрипторах (257 точек, $R^2 = 0,99$, $F = 1821$): размер самой длинной алифатической цепи; число донорных атомов, связанных с атомами Н; центральный момент инерции; площадь доступных растворителю отрицательно заряженных атомов, умноженная на их заряд.

Амарантовое масло - это уникальный источник незаменимых жирных кислот и сквалена, играющих важную роль в обменных процессах организма. Так, сквален, присутствующий в теле человека в небольших количествах, главным образом в коже, в таких странах, как Германия, Япония, Корея и другие, используется в качестве активной добавки при лечении атеросклероза, ишемической болезни сердца, высокого уровня холестерина в крови, заболеваний печени и кожных болезней. Благодаря высокому содержанию сквалена в масле амаранта, использование этой культуры в качестве основного источника сквалена, взамен масла печени глубоководной акулы, может значительно упростить его получение и уменьшить стоимость.

Для получения масла амаранта из семян используют следующие технологии: холодный отжим, дающий масло высокого качества, свойства которого подтверждены клиническими испытаниями; масляная экстракция, дающая низкое процентное

содержание полиненасыщенных жирных кислот и сквалена; извлечение органическими растворителями и сверхкритическая флюидная экстракция диоксидом углерода. Несмотря на бурно развивающееся производство масла амаранта в России, все еще не найдены оптимальные параметры для его извлечения из семян, сочетающие необходимый качественный состав, высокий выход продукта и экономичность. В связи с тем, что в процессе холодного отжима извлекается всего лишь 20-30% масла от его содержания в семенах, целесообразно разработать способ дополнительного извлечения масла из отхода его производства – жмыха, в котором содержание масла может достигать 10%, - и шрота после СКФЭ.

СКФЭ была первым способом применения сверхкритических флюидов. Она проводится углекислым газом в крупномасштабных производствах декофеинизации зеленых зерен кофе, для экстракции хмеля в пивоваренной промышленности и извлечении масла амаранта из семян [1]. Особенности сверхкритической экстракции обуславливает внимание к ней со стороны фармацевтической промышленности.

Отдельного обсуждения заслуживает применение СКФ в методах получения нано- и микроформ лекарственных препаратов. СКФ растворители позволяют получать сухие частицы с определенными физико-химическими свойствами в одну стадию, а также микронизировать вязкие и маслообразные субстанции. Самым популярным методом микронизации на сегодняшний день является RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) [2].

В РХТУ им. Д.И.Менделеева отработаны все основные методы микронизации субстанций (RESS, RESOLV, Gas Anti-Solvent, Supercritical Anti-Solvent, Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids, Aerosol Solvent Extraction System, Precipitation with Compressed Anti-Solvent, Precipitation from Gas-Saturated Solution) [2-7], а так же проанализировано несколько сотен оригинальных статей с данными по растворимости органических соединений в СКФ. Подавляющее большинство систем содержат СКДУ в качестве растворителя.

С учетом структуры представления данных по равновесиям в СКДУ разработана информационная система, позволяющая накапливать и анализировать численные данные, характеризующие такие равновесия.

Попытки построения универсальной регрессионной формулы для широкого круга соединений с использованием более 30 дескрипторов оказались малопродуктивными, что послужило основанием для предварительной классификации всех соединений по химическим признакам. В связи с этим для ароматических

бифункциональных соединений построена корреляционная модель на 4-х дескрипторах с высокой предсказательной силой (257 точек, $R^2 = 0,99$, $F = 1821$). Дескрипторами модели (помимо плотности и обратной температуры) являются длина самой длинной алифатической цепи; число донорных атомов, связанных с атомами водорода; центральный момент инерции; суммарная площадь доступных растворителю отрицательно заряженных атомов, умноженная на их суммарный заряд. Для качественного исследования того, как данные дескрипторы влияют на растворимость разнородных органических соединений, были составлены 12 выборок, содержащих 20 случайно выбранных веществ (число точек около 1000). Для каждой выборки построена модель с использованием 4-х перечисленных выше дескрипторов. Установлено, что увеличение длины самой длинной алифатической цепочки приводит к увеличению растворимости более чем в 75% случаев. Напротив, увеличение центробежного момента инерции молекулы и числа доноров, связанных с водородом, более чем в 75% случаев уменьшает растворимость.

Исследована зависимость состава экстракта амаранта от способов получения и вида сырья: семян, муки, жмыха, полученных из ООО "Русская олива", с применением и без применения соразтворителя (изопропанола) с целью выявления оптимальных условий получения экстракта с максимальным содержанием сквалена. Экстрагирование проводили с использованием лабораторного экстрактора объемом 0,25 л с прозрачными торцевыми стенками из боросиликатного стекла и двух промышленных экстракторов объемом 10 и 50 л. Параллельно проводили экстрагирование указанных видов сырья четыреххлористым углеродом и петролейным эфиром.

Проведено сравнение сверхкритических экстрактов из различных видов сырья по составу кислот и содержанию сквалена с использованием метода хроматомасспектроскопии (Рис. 1, 2). Показано, что чистый СКДУ и СКДУ в присутствии изопропанола экстрагирует жирные кислоты и сквален из семян амаранта, амарантовой муки и жмыха холодного отжима.

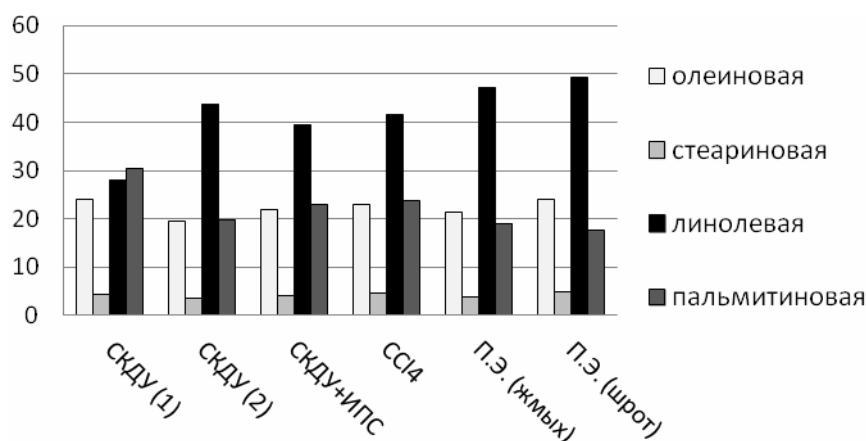


Рис. 1 Процентное содержание основных жирных кислот в масле при различных видах экстракции

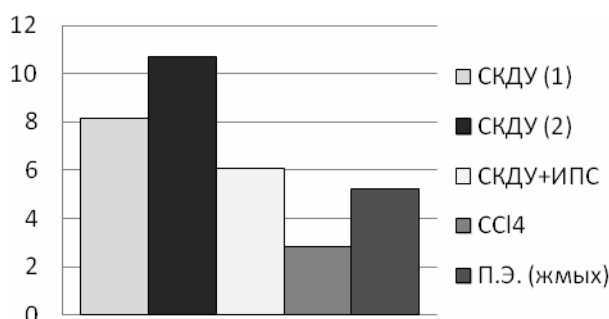


Рис. 2 Процентное содержание скавалена в масле при различных видах экстракции

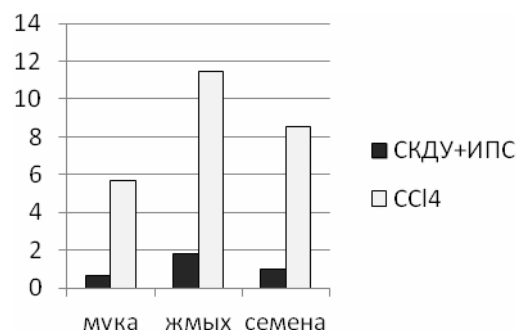


Рис. 3 Выход масла в зависимости от типа экстракции и сырья.

Несмотря на близкие значения растворимости скавалена, олеиновой и линолевой кислот, их соотношение в экстрактах жмыха заметно отличается. Так, при экстракции СКДУ отношение линолевая кислота/скавален составляет 3,5, тогда как в тетрахлоруглеродной вытяжке – 14,5. Возможными причинами являются более сильное удерживание волокнами амаранта сложных эфиров, нежели скавалена, а так же преимущественная поверхностная локализация скавалена в жмыхе.

Определено, что среди использованного сырья, наибольший выход масла как при экстракции СКДУ, так и при экстракции органическими растворителями, дает жмых. По-видимому, отсутствие прямой зависимости выхода экстракта от степени измельчения исходного сырья, связано с высокой насыпной плотностью и адсорбирующей способностью муки. Выход масла в зависимости от типа сырья при экстракции его ССl₄ коррелирует с извлечением масла СКДУ: наибольший выход наблюдается в случае жмыха (Рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Сайт группы компаний «ГОРО» - extract.ru. Статья – «Амарантовое масло как источник сквалена. Обзор применения и новый способ получения». www.extract.ru/?id=98
2. Matson D. W., Fulton J. L., Petersen R. C., Smith R. D. Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions: Solute Formation of Powders, Thin Films, and Fibers // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1987. – Vol. 26. – pp. 2298 .
3. Thakur R., Gupta R. B. Rapid Expansion of Supercritical Solution with Solid Cosolvent (RESS-SC) Process: Formation of Griseofulvin Nanoparticles. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 44. – pp. 7380.
4. Sun Y.-P., Rollins H. W., Bandara J., Meziani M. J., Bunker C. E. In *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Synthesis, Properties, and Applications*. – New York, 2002. – pp. 491.
5. Amporn S., Mark C. T. The Formation of Fluorinated Tetraphenylporphyrin Nanoparticles via Rapid Expansion Processes: RESS vs RESOLV // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – pp. 19688
6. Lee B.-M., Jeong J.-C., Lee Y.-H. Supercritical Antisolvent Micronization of Cyclotrimethylenetrinitramin: Influence of the Organic Solvent // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 48. – pp. 11162 – 11167.
7. Fusaro F., Halnchen M., Mazzotti M. Dense Gas Antisolvent Precipitation: A Comparative Investigation of the GAS and PCA Techniques. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 44. – pp. 1502 .
8. Weidner E., Knez Z., Novak Z. PGSS (Particle from Gas Saturated Solutions): A New Process for Powder Generation. 3rd Int. Symposium Supercritical Fluids. – 1994. – Vol. 3. – p. 229.

ЭКСТРАКЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ МИКРОВОДОРОСЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО CO₂-ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Ш. А. Бикташев¹, Л. Я. Яруллин¹, Ф. М. Гумеров¹, Ф. Р. Габитов¹, Р. А. Усманов¹, И. М. Абдулагатов², B. Willson²

¹КНИТУ, г Казань

²NIST, Boulder, Colorado, США

Аннотация

Микроводоросль является альтернативным сырьём для получения ряда ценных продуктов, включая биологически активные добавки к пище, химикаты, биодизельное топливо. В отличие от традиционного источника омега-3 жирных кислот, рыбьего жира, экстракт микроводоросли не содержит ртути. Были проведены опыты по сверхкритической флюидной экстракции из микроводоросли с последующим анализом состава экстрактов. Было установлено, что экстракты представляют собой многокомпонентную смесь, содержащую преимущественно сложные эфиры насыщенных и ненасыщенных линейных жирных кислот.

В последние годы микроводоросль завоевывает всё большее внимание исследователей как сырьё для различных веществ и материалов: биодизельного топлива [1], биологически активных добавок к пище, химикатов пищевой промышленности, косметики.

Они растут в воде в подвешенном состоянии, что позволяет чрезвычайно эффективно поглощать из окружающей среды световую энергию, CO₂ и другие необходимые компоненты процесса фотосинтеза. Одним из преимуществ микроводоросли является возможность влиять на химический состав получаемых из неё экстрактов путём изменения условий её выращивания (температуры, освещения, pH, количества CO₂, солей и питательных веществ) [2]. Также можно выбрать один из нескольких биологических видов водорослей, ныне исследуемых и используемых в качестве сырья для экстракции.

Омега-3 жирные кислоты помогают организму человека бороться с такими болезнями как коронарная болезнь, аритмия, атеросклероз, воспалительные процессы, онкологические заболевания и диабет тип 2 [3]

До настоящего времени основным сырьём для производства биологически активных добавок к пище с содержанием омега-3 был рыбий жир. Фактически, организм рыбы не синтезирует эти жирные кислоты – они поступают в организм рыбы вместе с микроводорослями и накапливаются в нём.

Для экстракции масла из водоросли можно использовать традиционные методы; к примеру, экстракцию гексаном, хорошо себя зарекомендовавшую в экстракции масла из сои [4]. Однако существует более эффективный и экологически чистый метод – сверхкритическая флюидная экстракция. При температуре и давлении выше сверхкритических происходит скачкообразное изменение свойств углекислого газа. Вязкость падает, а коэффициент диффузии растёт, что позволяет эффективно проникать через оболочку клеток и выносить за её пределы растворившиеся вещества. С точки зрения исследователя углекислый газ также удобен тем, что экстракцию и анализ можно объединить в непрерывный процесс, где углекислый газ будет являться и экстрагентом и подвижной фазой хроматографического процесса [5].

Экспериментальная часть

Аналізу были подвергнуты два образца экстракта водоросли.

Хроматограммы с масс-спектрометрическим детектированием получены на хроматомасс-спектрометре DFS в следующих условиях:

1. Температура инжектора хроматографа 280°C
2. Программирование температуры термостата хроматографа: начальная T=120°C (выдержка 1 мин) , скорость нагрева 6°C/мин, конечная T=280°C (выдержка 60 мин.).
3. Газ-носитель гелий
4. Скорость потока 1 мл/мин, деление потока 1:10.
5. Использовалась капиллярная колонка с привитой неполярной фазой типа DB-5, 30 м/0,25мм/0,25мк.
6. Масс-спектры электронной ионизации регистрировались в диапазоне масс 100-1000 а.е.м. Настройка масс-спектрометра осуществлялась при помощи ПО «AUTOTUNE», входящем в пакет ПО масс-спектрометра.

В таблицах 1 ,2 приведена полуколичественная (сравнительная) оценка содержания компонентов в исследованных образцах. Идентификация компонентов проводилась на основе специализированной библиотеки масс-спектров «NIST -05 ».

Выводы

В результате масс-спектрометрического исследования установлено, что каждый из образцов является многокомпонентной смесью содержащей преимущественно сложные эфиры насыщенных и ненасыщенных линейных кислот. Так же найдены циклические продукты природного происхождения и ряд производных фталатов (искусственного происхождения).

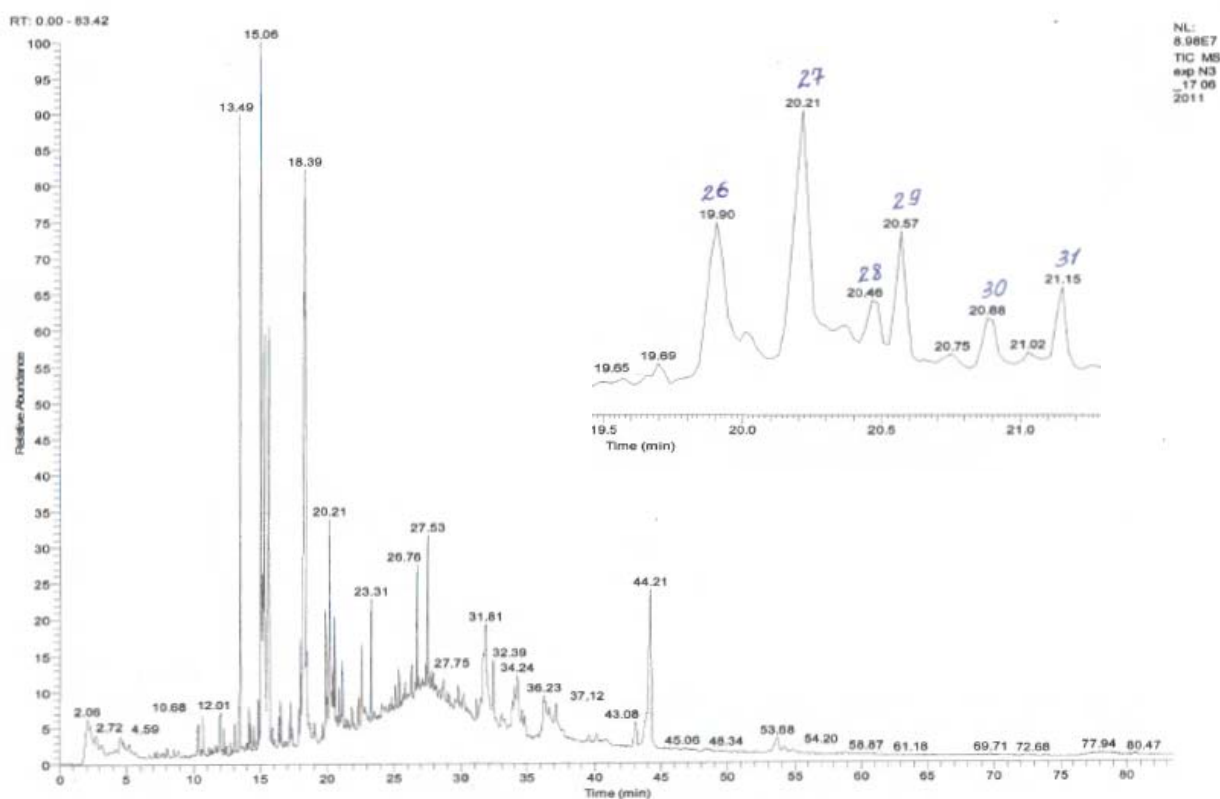


Рис. 1. Полная хроматограмма образца №3 и фрагмент хроматограммы с пиком этилового эфира эйкозопентаеновой кислоты (28) в увеличенном масштабе.

Среди продуктов экстракции обнаружен этиловый эфир 5,8 11,14,17-эйкозопентаеновой кислоты (относящейся к группе омега-3 кислот) в количестве 1,75% (Рис. 1).

Результаты анализа подтверждают возможность получения омега-3 кислот из микроводоросли. Дальнейшую исследовательскую работу имеет смысл вести в направлении подбора сырья с максимальным содержанием омега-3 и подбора оптимальных по энергозатратам параметров процесса экстракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Sustainable Algae Biodiesel Production in Cold Climates. Rudras Baliga and Susan E. Powers. International Journal of Chemical Engineering Volume 2010, Article ID 102179, 13 pages doi:10.1155/2010/102179
2. http://www.algae.wur.nl/UK/factsonalgae/growing_algae/
3. Omega-3 Fatty Acids for Nutrition and Medicine: Considering Microalgae Oil as a Vegetarian Source of EPA and DHA. Scott D. Doughman, Srirama Krupanidhi and Carani B. Sanjeevi, Current Diabetes Reviews, 2007, 3, 198-203 1573-3998/07
4. H. Xu, X. Miao, and Q. Wu, High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters,” Journal of Biotechnology, vol. 126, no. 4, pp. 499–507, 2006.
5. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-byproducts, algae and microalgae. Miguel Herrero, Alejandro Cifuentes, Elena Ibañez. Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC), Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

ПРОБЛЕМЫ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР СМЕСЕЙ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

С.В. Востриков, Т.Н. Нестерова

Самарский государственный технический университет, г. Самара.

В настоящее время большой интерес вызывают процессы, протекающие в субкритических и сверхкритических условиях. В промышленности наибольший успех имеют сверхкритические технологии, связанные с экстракцией и направленные на извлечение практически важных веществ из сложных смесей или очистку целевых продуктов от нежелательных примесей. Расширяется спектр применения сверхкритических сред в области технологий получения и переработки полимеров, разделения сложных смесей мономеров, олигомеров и собственно полимеров, при создании наночастиц, в синтезе биоматериалов, формировании микропористых структур, экстракции металлов и т.д. Однако, в основном органическом синтезе технологии, основанные на субкритическом состоянии вещества, находят пока незаслуженно малое применение.

В то же время, сверхкритические флюиды, как среда для проведения гетерофазных процессов синтеза, обладают многими преимуществами. Они сочетают в себе высокую растворяющую способность жидкостей, приближая их вязкость и плотность к вязкости и плотности газов. Уникальная способность сверхкритических флюидов растворять значительные объемы газа делает их чрезвычайно перспективными в гетерофазных процессах типов «жидкость+газ» или «жидкость+жидкость+газ». Интенсивность процессов при этом существенно возрастает, время контакта сокращается, увеличивается селективность превращений. Известен пример успешной реализации такой технологии в крупнотоннажном процессе органического синтеза – производстве 765 тыс. т этилбензола в год (одна технологическая нитка, США, штат Техас, фирма Monsanto). Другие эквивалентные по масштабам примеры нам не известны, хотя с тех пор минуло почти 50 лет. Мы попытались разобраться в причинах очевидной инертности потенциальных производителей органических продуктов, и нашли тому объективное объяснение. На наш взгляд, основная причина находится не в технологической, а в теоретической плоскости.

Речь идет о квалифицированном описании критического состояния сложных реакционных смесей. Для дальнейших технологических разработок, требуется, как минимум, надёжная информация о критических свойствах бинарных смесей, содержащих основные компоненты реакционных масс. Нами установлено [1, 2], что существуют определенные проблемы в получении и интерпретации экспериментальных сведений для такого, базового для сверхкритических технологий, свойства, как критическая температура смесей. Наш эмпирический опыт показывает, что это связано с тем, что при изучении критических температур смесей, на зависимости P - T (давление как функция температуры) или T - ρ (температура как функция плотности), критическая температура не всегда является максимальной температурой, при которой возможно сосуществование жидкой и газовой фаз. Обстоятельный анализ литературных данных показал, что такое, «аномальное» на первый взгляд, поведение систем является не частным, а общим. Превышение температурой фазового перехода уровня критической температуры может достигать десятков градусов. В значительной степени это превышение зависит от свойств индивидуальных компонентов, представляющих смесь.

В случае, когда критические параметры бинарных смесей определяются по P - T зависимости, возможные положения критической точки были подробно рассмотрены и охарактеризованы в работе Кея [3]. В ней автор связывает изменение положения критической точки на P - T зависимости с относительным размером, молекулярной структурой и химической природой компонентов смесей. В своей работе Кей приходит к выводу, что область критической точки на P - T - x зависимости имеет линейный вид только в том случае, когда компоненты смеси близки по своим физическим свойствам. Линейный вид этой области свидетельствует о том, что положение критической точки не меняется с изменением состава смеси.

В то же время, отсутствуют рекомендации по определению критической температуры смеси изохорным методом. Для решения указанного вопроса нами были избраны модельные системы: н-пентан-бензол; н-гексан-бензол; н-октан-бензол; ундекан-бензол; н-пентан-изопропилбензол; н-гексан-изопропилбензол; н-пентан-2-метилбифенил. В результате эксперимента установлено, что существуют определенные соотношения между составом бинарной смеси и видом зависимости температуры фазового перехода от плотности. В итоге удалось выработать общий подход к проведению эксперимента по определению критической температуры бинарных смесей ампульным методом.

Определение температуры межфазного перехода смесей проводилось в воздушном термостате, который обеспечивал высокую скорость достижения температуры фазового перехода и поддержания этой температуры с точностью $\pm 0,2$ К. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, горячий спай которой помещался в термометрическую ячейку вблизи ампулы, а холодный спай термостатировали в сосуде Дьюара при 273,15 К. Термо э.д.с термопары измеряли компенсационным методом с помощью милливольтметра «В2-99». Термопара откалибрована по температурам плавления реперных веществ (свинец, олово, цинк, бихромат калия). Для температурного диапазона 353 – 373 К термопара калибровалась по эталонному платиновому термометру сопротивления. Погрешность измерения $\leq 0,5$ К.

Качество препаратов, использовавшихся для эксперимента, проверялось методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на приборе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой 50 м $\times$ 0.25 мм с привитой неподвижной фазой SE-30 в условиях: газ-носитель – гелий, давление на входе 1.5 атм, температура испарителя 623 К, детектора – 523 К.

Бензол - маркировки х.ч для хроматографии. Концентрация бензола в исходном препарате составляла 99,9+ % по данным ГЖХ.

Пентан - маркировки х.ч. для хроматографии. Концентрация пентана в исходном препарате составляла 99,9+ % по данным ГЖХ.

Гексан - маркировки х.ч. для хроматографии. Концентрация н-гексана в исходном препарате составляла 99,9+ % по данным ГЖХ.

Изопропилбензол, «технический», был предоставлен для исследований ЗАО «Самараоргсинтез» и доочищен нами до концентрации 99,5 % по данным ГЖХ.

Ундекан - маркировки х.ч. Концентрация ундекана в исходном препарате составляла 99,3 % по данным ГЖХ. Основные примеси - это более легкокипящие соединения с температурой кипения близкой к ундекану.

2-Метилбифенил. Концентрация 2-метилбифенила в исходном препарате составляла 99,5+ % по данным ГЖХ. Основные примеси - это соединения с температурой кипения близкой к 2-метилбифенилу.

В результате определены критические температуры и плотности для семи бинарных смесей в полном диапазоне варьирования их составов.

Установлено, что концентрационные зависимости рассматриваемых критических свойств имеют нелинейный вид.

На примере бинарных смесей углеводородов уточнены важные методические приемы экспериментального определения критических температур и плотностей смесей.

Показано, что зависимость температуры межфазного перехода смеси во всём диапазоне плотностей имеет сложный вид, зависящий от различия в критических температурах компонентов смеси и соотношения их концентраций.

Предложен вид корреляционной зависимости вида $T_{pl,m}^{max} - T_{c,m} = f(T_{c1} - T_{c2})$, где $T_{pl,m}^{max}$ – максимальная температура фазового перехода смеси; $T_{c,m}$ – критическая температура смеси того же состава; T_{c1} и T_{c2} – критические температуры индивидуальных компонентов смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. С.В. Востриков, И.А. Нестеров, С.Е. Сосин, Т.Н. Нестерова, С.В. Таразанов. Физико-химические основы алкилирования бензола пропиленом в субкритических условиях. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010, Т. 12, № 4(3), с. 664-667.
2. С.В. Востриков, Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров, Е.А. Журавский. Критические температуры и плотности бинарных смесей, содержащих пропилен, бензол, изопропилбензол // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011, Т. 13, № 4(4), с. 1143-1149.
3. W.B. Key. The Critical Locus Curve and the Phase Behavior of Mixtures // Acc. Chem. Res., 1968, 1(11), pp 344-351.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ СМЕСИ
ЭТИЛОВОГО СПИРТА И РАПСОВОГО МАСЛА НА ВЕЛИЧИНУ КОНВЕРСИИ
ПРИ НИЗКИХ МОЛЯРНЫХ СООТНОШЕНИЯХ В ХОДЕ РЕАКЦИИ
ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ, ПРОВОДИМОЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ
ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ, В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО
ТОПЛИВА В РЕАКТОРЕ ПРОТОЧНОГО ТИПА**

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

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань.

Приведены методика и результаты экспериментального исследования влияния ультразвуковой обработки смеси этилового спирта и рапсового масла на величину конверсии при низких молярных соотношениях в ходе реакции трансэтерификации, проводимой в сверхкритических флюидных условиях, в процессе получения биодизельного топлива в реакторе проточного типа.

Согласно ранее проведенным исследованиям японских авторов [1,2], для успешного проведения реакции трансэтерификации с получением высокой степени конверсии (до 98%) при производстве биодизельного топлива (далее по тексту биодизеля) в сверхкритических флюидных условиях в реакторах периодического и проточного типов [3,4], без предварительной подготовки смеси, требуется высокое молярное соотношение спиртов (этанола, метанола и др.) к растительному маслу 40:1-42:1, т.е. необходим большой избыток спирта. Кроме этого температура в реакторе должна быть в диапазоне 320⁰С - 350⁰С и давление должно составлять 19-45 МПа. Однако поддержание данных параметров процесса требует больших энергозатрат, связанных с возвращением в цикл избыточного спирта и его прокачку в больших количествах в контуре установки, а так же с созданием в реакторе высоких сверхкритических значений температуры и давления. Как известно, для реакции трансэтерификации требуется стехиометрическое молярное соотношение спирта к маслу всего 3:1, в то время как рабочее соотношение, как было сказано выше, увеличено до 42:1.

В целях снижения молярного соотношения и вышеуказанных параметров процесса авторами были проведены экспериментальные исследования по трансэтерификации рапсового масла с этиловым спиртом в сверхкритических

флюидных условиях на модернизированной экспериментальной (пилотной) установке проточного типа с использованием ультразвукового диспергатора ИЛ-10 производства УТ ИНЛАБ (г. Санкт-Петербург), частотой 20,5 кГц и мощностью 2 кВт (см. рис.1). Исследования были проведены при низких молярных соотношениях спирта к маслу – 18:1 и 5:1.

Установка работает следующим образом: исходные компоненты смеси с заданным молярным соотношением поступают в ультразвуковой диспергатор 9, в котором они обрабатываются ультразвуком в непрерывном режиме. В ходе обработки смеси образуется мелкодисперсная устойчивая эмульсия, которая через насос высокого давления 8 прокачивается в реактор 2, где она нагревается до сверхкритических температур магниальным кабелем и создается необходимое давление за счёт обратного вентиля высокого давления. Далее процесс протекает аналогично описанному в работе [5]. В дальнейшем для оптимизации процесса нагрева реактор с магниальным кабелем был заменён на аналогичный с индукционным типом нагрева.

Авторами были проведены экспериментальные исследования по получению биодизеля в реакторе проточного типа в непрерывном процессе трансэтерификации рапсового масла с этиловым спиртом (96%) в сверхкритических флюидных условиях с предварительной обработкой исходных компонентов в ультразвуковом диспергаторе. Полученные результаты согласуются с данными, опубликованными ранее в работе [5]. Установлено существенное возрастание конверсии после ультразвуковой обработки исходной смеси реагентов на этапе, предшествующем осуществлению реакции и 98% конверсия достигается при молярном соотношении спирта к маслу 18:1 и 5:1 и при более низких параметрах реакции: температуре около 280 °С и давлении около 20 МПа. Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 2-4.

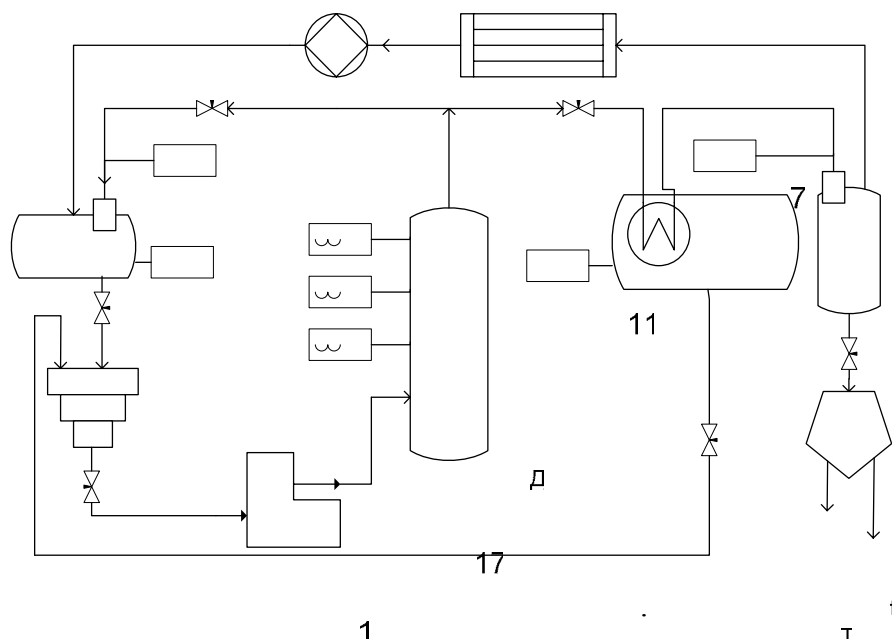


Рис. 1 - Принципиальная схема модернизированной экспериментальной (пилотной) установки проточного типа с ультразвуковым диспергатором:

1 – резервуар для спирта; 2 – реактор непрерывного типа с нагревом магниальным кабелем; 3 – резервуар для сырья; 4 – термостатируемый задерживающий сосуд; 5 – холодильник; 6 – гравитационно-динамический сепаратор; 7 – вакуумный насос; 8 – насос дозирующий; 9 – ультразвуковой диспергатор; 10 – теплообменник; 11, 12, 13 – вентиль высокого давления; 14, 15, 16 – вентиль; 17, 18 – регулятор давления.

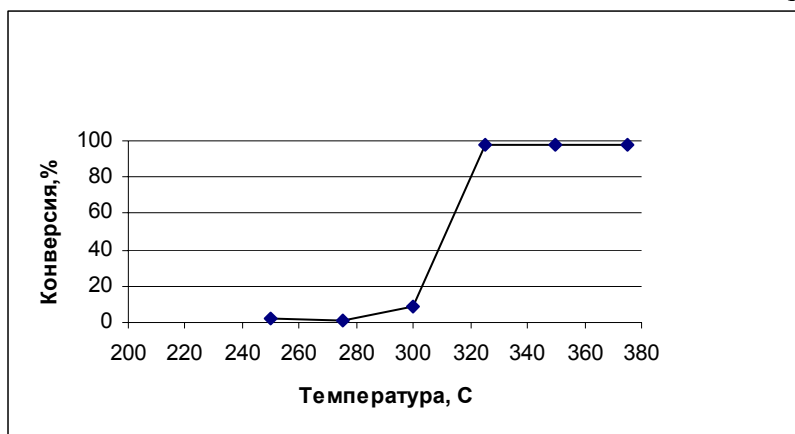


Рис. 2 - Зависимость конверсии рапсового масла в этиловые эфиры жирных кислот (ЭЭЖК) от температуры реакции при молярном соотношении этанола к маслу 5:1 (без обработки смеси ультразвуком) на модернизированной экспериментальной (пилотной) установке проточного типа с индукционным нагревом реактора.

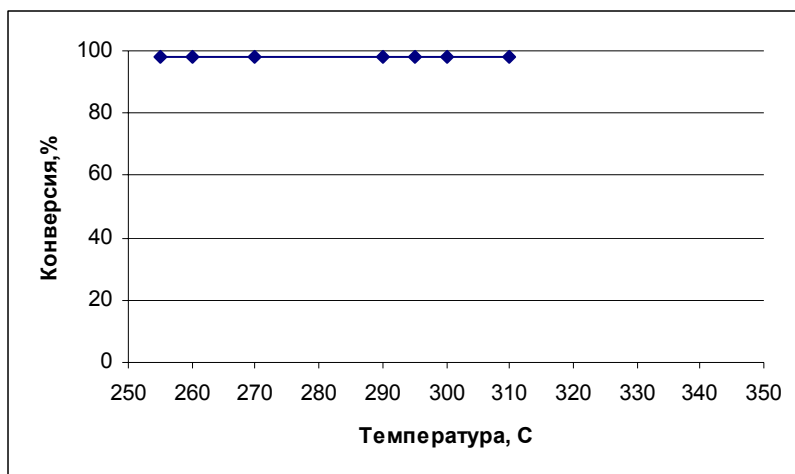


Рис.3 - Зависимость конверсии рапсового масла в ЭЭЖК от температуры реакции при молярном соотношении этанола к маслу 18:1 (с обработкой смеси ультразвуком) на модернизированной экспериментальной (пилотной) установке проточного типа с индукционным нагревом реактора.

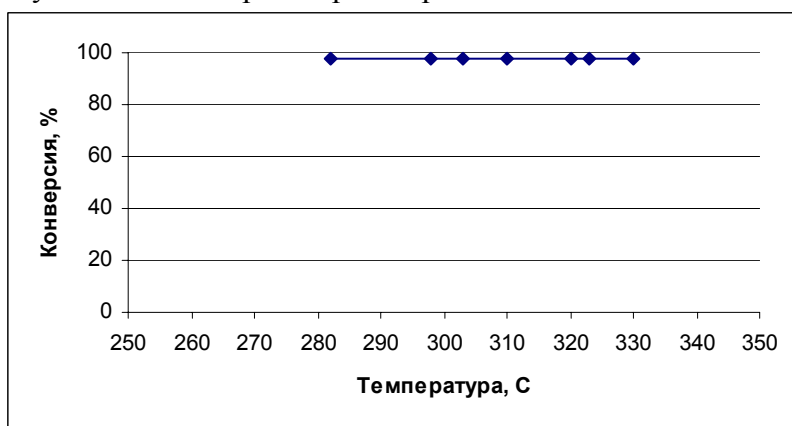


Рис.4 - Зависимость конверсии рапсового масла в ЭЭЖК от температуры реакции при молярном соотношении этанола к маслу 5:1 (с обработкой смеси ультразвуком) на модернизированной экспериментальной (пилотной) установке проточного типа с индукционным нагревом реактора.

Таким образом, благодаря использованию ультразвуковой обработки исходной смеси, значительно снижается молярное соотношение исходных компонентов, а так же параметры проведения процесса: температура и давление и тем самым снижаются энергозатраты и в конечном итоге снижается цена получаемого биодизеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *S. Saka*. Biodiesel fuel for diesel fuel substitute prepared by a catalyst-free supercritical methanol / *S. Saka, D. Kusdiana* // *Fuel*. – 2001. – V. 80. – № 2. P. 225 – 231.

2. *D. Kusdiana, S. Saka*. Biodiesel fuel for diesel fuel substitute prepared by a catalyst-free supercritical methanol. 5th International Biomass Conference of the Americas, Orland, FL, USA, 2001.
3. *Р. А. Газизов*. Перспективы использования сверхкритического флюидного состояния в процессе получения биодизельного топлива / Р. А. Газизов, Ф. М. Гумеров, Ф. Р. Габитов, В. Г. Никитин, А. Н. Сабирзянов. // Тезисы докладов I Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России», Ростов-на-Дону. – 2004. – С. 35 – 41.
4. *Газизов, Р.А.* Физико-химические основы трансэтерификации растительных масел в среде сверхкритического метанола / Р.А. Газизов, Р.А. Усманов, Ш.А. Бикташев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов // Вестник Казан. технолог. ун-та. - 2010. - №2. - С. 221-224.
5. *Sh.A. Biktashev, R.A. Usmanov, R.R. Gabitov, R.A. Gazizov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, I.M. Abdulagatov, R.S. Yarullin, I.A. Yakushev*. Transesterification of Vegetable Oils in Supercritical Fluid Media. // Biomass and Bioenergy, 35: 2011, 2999-3011.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ БЫСТРЫМ РАСШИРЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

*И.И. Гильмутдинов, И.В. Кузнецова, А.А. Мухамадиев, И.М. Гильмутдинов,
А.Н. Сабирзянов*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»), г. Казань

Аннотация: создана установка для реализации процесса получения частиц из газом насыщенных растворов (Particles from Gas Saturated Solutions – PGSS). Так же модернизирована установка RESS-100 фирмы Thar Technologies Inc. для получения композиционных материалов с помощью быстрого расширения сверхкритических растворов. Проведены пробные эксперименты фармацевтической субстанции – ибупрофеном и полиэтиленгликолем – 4000. Полученные данные проанализированы на растровом электронном микроскопе.

На сегодняшний день большое внимание во всём мире уделяется развитию нанотехнологий. Наноразмерные объекты сложного состава открывают новые перспективы для различных отраслей экономики. Применение таких объектов позволяет добиться новых механических, физико-химических, биологических и др. потребительских свойств получаемой продукции. Процессы получения субмикронных и наночастиц сверхкритическими флюидными методами позволяют получать частицы, состоящие из двух и более компонентов. Использование сверхкритических флюидов в качестве экологически чистых, эффективных растворителей является в настоящее время быстро развивающимся направлением в разработке принципиально новых технологий как в крупных промышленно развитых странах мира, так и в развивающихся странах. Изменяя термодинамические параметры процесса, а также геометрию расширительного устройства можно управлять не только размером и дисперсностью частиц, но также и составом [1].

Одним из методов получения наноразмерных объектов сложного состава является процесс получения частиц из газом насыщенных растворов (Particles from Gas Saturated Solutions – PGSS). Принцип PGSS процесса заключается в внезапном температурном снижении раствора ниже точки плавления растворенного вещества. Это

происходит благодаря сбросу рабочего давления. Быстрое охлаждение вызывает кристаллизацию. Охлаждение происходит внезапно и гомогенно во всем объеме раствора. Процесс PGSS двухступенчатый. Продукт и сверхкритический флюид поступает в смесительный сосуд, далее создаются условия плавления желаемого продукта. Благодаря высокой растворяющей способности сверхкритического флюида достигается растворение и смешение жидкого расплава в сверхкритическом флюиде[2].

Для реализации PGSS процесса был создан стенд изображенный на рис.1, который

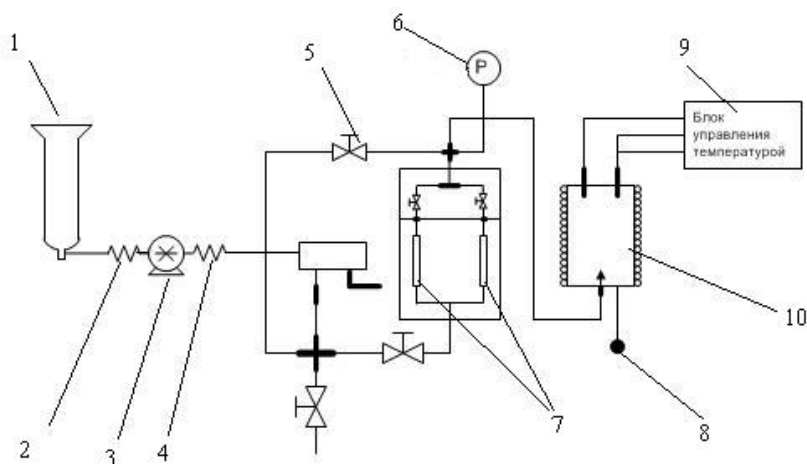


Рис.1 Принципиальная схема установки: 1 – баллон CO_2 , 2 – теплообменник охлаждения, 3 – насос высокого давления, 4 – теплообменник нагрева, 5 – вентиль, 6 – манометр, 7 – экстракторы, 8 – термопара, 9 – блок управления температурой, 10 – устройство расширения.

включает в себя: насос высокого давления, теплообменник охлаждения CO_2 , расходомер марки Siemens MASS 6000 (Германия), воздушный термостат, две параллельно расположенные экстракционные ячейки, блок защиты и контроля и устройство расширения. Установка обладает следующими техническими характеристиками: рабочее давление 6-40 МПа, номинальный массовый расход сверхкритического растворителя 0,00083 кг/с, рабочая температура от 20 °С до 300 °С.

Перед началом эксперимента производится загрузка в насытителе (7) исследуемых веществ. Для получения микронных размеров частиц расширения производят в атмосферную среду, для уменьшения размеров частиц расширение также можно проводить в жидкую среду. Что позволяет уменьшить средний размер получаемых частиц, так как уменьшается процесс агломерации. Диоксид углерода из баллона (1) с первоначальным давлением 50-60 бар поступает в охлаждающий

теплообменник (2). После перехода в жидкую фазу CO_2 поступает в насос (3), где сжимается до заданного давления. После прохождения электроподогреваемого теплообменника (4) CO_2 переходит в сверхкритическое состояние и поступает в насытители (7), где сверхкритический флюид растворяет исследуемые вещества. После насыщения сверхкритического раствора исследуемым веществом (около 1 часа) открываются вентили. Из насытителей сверхкритический раствор (диоксид углерода – исследуемое вещество) смешивается в подогреваемых трубках и поступает в подогреваемое расширительное устройство (10), в котором происходит падение давления. В результате сверхкритический растворитель утрачивает растворяющую способность. Расширение происходит в камеру расширения (10) в течение 2 мин, после чего производится отбор пробы.

Так же для реализации PGSS процесса реально использовать модернизированную установку RESS-100 фирмы Thar Technologies Inc. изображенная на рис.2, которая включает в себя:

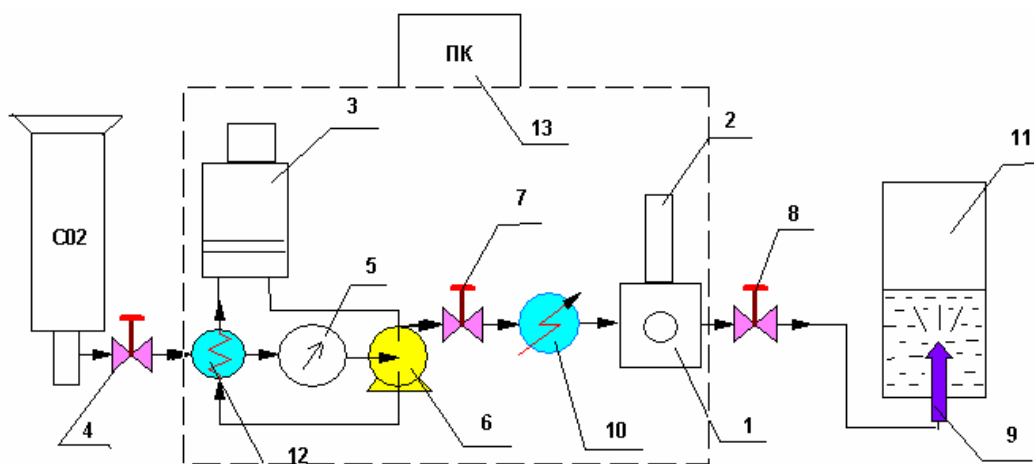


Рис.2 Экспериментальная установка Thar RESS-100. 1-насытитель; 2-мешалка; 3-термостат; 4,7,8-вентиль; 5-расходомер; 6-насос высокого давления; 9-устройство расширения; 10-теплообменник на нагрев (электронагреватель); 11-камера расширения; 12-теплообменник охлаждения; 13 – Персональный компьютер (ПК).

насос высокого давления, теплообменник охлаждения, электронагреватель, насытитель со смотровым окном и мешалкой, устройство расширения, сборник частиц, систему контроля и защиты. Установка обладает следующими техническими характеристиками: рабочее давление 60 - 600 бар (с мешалкой до 400 бар); номинальный массовый расход сверхкритического растворителя 50 г/мин (пиковое значение расхода может достигать 100 г/мин); рабочая температура от комнатной до 120 °С.

Перед началом эксперимента производится загрузка в насытитель (1) двух исследуемых вещества. После чего включается термостат (3). Термостат требуется для охлаждения головок насоса (6) и теплообменника (12). Процесс термостатирования продолжается до тех пор, пока температура охлаждающей жидкости не понизится до -5°C . Режимные параметры процесса (давление системы, температура электронагревателя, внутренняя и внешняя температура реактора, температура устройства расширения) задаются и поддерживаются с помощью ПК (13). Далее открывается вентиль (4) в баллоне и диоксид углерода с первоначальным давлением 50-60 бар поступает в охлаждающий теплообменник (12). После перехода в жидкую фазу CO_2 через расходомер (5) поступает в насос (6), где сжимается до заданного давления. После прохождения электроподогреваемого теплообменника (10) CO_2 переходит в сверхкритическое состояние и поступает в насытитель (1), где сверхкритический флюид расплавляет исследуемые вещества. Встроенная в реактор мешалка (2) увеличивает скорость процесса смешения. После насыщения сверхкритического раствора исследуемым веществом (около 1 часа) открывается вентиль (8). Из реактора сверхкритический раствор (диоксид углерода – исследуемые вещества) поступает в расширительное устройство (9), за счёт дроссель-эффекта падает температура, а это приводит к кристаллизации расплавленных веществ в виде микро- и нано- частиц. Расширение происходит в камеру расширения (11) в течение 2 мин, после чего производится отбор пробы.

Исследование капсулирования PGSS процессом было реализовано с использованием фармацевтической субстанции ибупрофен и полиэтиленгликоля-4000.

Ибупрофен является нестероидным противовоспалительным препаратом (НПВП). Химическая формула: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Представляет собой рацемическую смесь S- и R-энантиомеров. Белый или не совсем белый кристаллический порошок, практически нерастворимый в воде, хорошо растворимый в органических растворителях (этанол, ацетон). Молекулярная масса 206,28.

Полиэтиленгликоль использовался с молекулярной массой 4000.

Полученные данные анализировались на растровом электронном микроскопе в ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», изображены на рис.3 и рис.4.

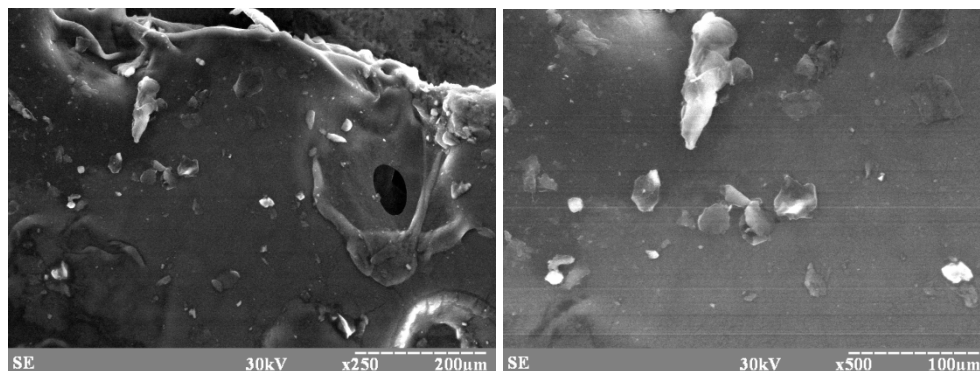


Рис.3 Композитные объекты полученные методом PGSS при: $P_{\text{экс}}=20$ МПа, $T_{\text{экс}}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{соп}}=60^{\circ}\text{C}$, $D_{\text{соп}}=300\mu\text{м}$.

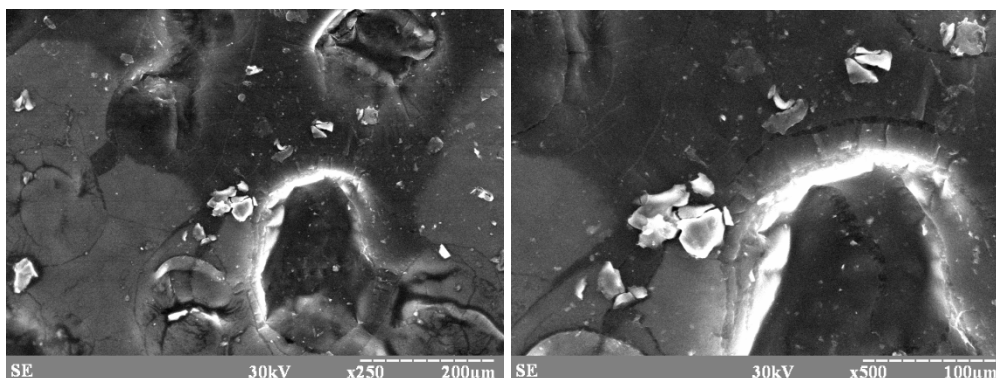


Рис.4 Композитные объекты полученные методом PGSS при: $P_{\text{экс}}=25$ МПа, $T_{\text{экс}}=50^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{соп}}=60^{\circ}\text{C}$, $D_{\text{соп}}=300\mu\text{м}$.

Как видно из рис.3 и рис.4 полученные частицы имеют различную форму. Так же видно, что при меньших параметрах размеры полученных частиц меньше чем при высоких параметрах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова, И.В. Диспергирование фармацевтических препаратов, полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных сред / И.В. Кузнецова, И.М. Гильмутдинов, А.Н. Сабирзянов и др.// Вестник КГТУ.-2010.-№2.-С.321-328
2. Qunsheng Li. Solubility of solid solutes in supercritical carbon dioxide with and without cosolvents / Qunsheng Li, Zeting Zhang, Chongli Zhong, Yancheng Liu, Qingrong Zhou // Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, P.O. Box 100, Beijing 100029, China.-accepted 14 January 2003

3. *Гумеров Ф.М.* Суб и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров/ *Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова.* Казань: ФЭН, 2007. С. 336.

ПЕРСПЕКТИВА ДОБЫЧИ ЙОДА ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД УЗБЕКИСТАНА (THE PROSPECT OF EXTRACTION OF IODINE FROM THE WATER RESERVOIR IN UZBEKISTAN)

Е. А. Левин

Филиал РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина в городе Ташкенте, Ташкент

Йод и его соединения играют важную роль в регулировании обмена веществ. При недостатке йода в организме нарушается нормальный ход физиологических процессов. На сегодняшний день выявлена связь йода с сопротивляемостью организма к болезням.

Республика Узбекистан находится в регионе с выраженным дефицитом йода. Данный факт отрицательно сказывается на иммунной системе населения, при этом Узбекистан может обеспечивать себя йодом. Работа посвящена анализу возможной добычи этого элемента в республике. Приоритет оказывается воздушно-десорбционному способу добычи йода.

Извлечение йода из буровых вод осуществляют адсорбцией твердыми сорбентами, десорбцией воздухом, осаждением в виде малорастворимых солей и экстракцией несмешивающимися с водой растворителями. В качестве восстановителя обычно применяют сернистый газ, расход которого в несколько раз превышает теоретический. Иногда используют и другие восстановители.

Для адсорбции йода могут быть использованы активированный уголь, иониты, крахмал, некоторые высокомолекулярные соединения и т.д. Обычно применяют активированный уголь и иониты, обеспечивающие высокие выходы йода. Для извлечения йода методом десорбции воздухом необходимо содержащийся в буровой воде йодид окислить в свободный йод. Для окисления йодидов в кислой среде буровую воду вначале подкисляют серной или соляной кислотой до $\text{pH}=2-3,5$. Затем вводят окислитель—хлор или растворы гипохлоритов. Нитрит натрия не применяют, так как образующиеся в процессе реакции окислы азота так же десорбируются воздухом. Степень окисления обычно составляет 95-98%. При высокой щелочности буровой воды, обусловленной наличием HCO_3^- , во избежание большого расхода кислоты окисление I^- можно вести в щелочной среде. Растворы гипохлоритов натрия или кальция дают более высокую степень окисления, чем хлор. Повышение температуры

уменьшает степень окисления Γ , так как при этом увеличивается скорость гидролиза I_2 , и происходит разрушение бикарбонатов, а образовавшиеся карбонаты взаимодействуют с йодом. При окислении растворами гипохлоритов необходимы хорошее перемешивание и малая концентрация окислителя (не более 2г/л активного хлора), так как может происходить локальное переокисление Γ до IO_3^- . Кроме того, окисление гипохлоритами идет сравнительно медленно – максимальная степень окисления достигается через 2-3мин. Количество вводимого окислителя (хлор) регулируют таким образом, чтобы содержание свободного йода в буровой воде составляло 92-97% от его начального содержания (в зависимости от чистоты буровой воды и концентрации Γ). Расход окислителя зависит от присутствия других восстановителей (H_2S , органические вещества и др.), и для чистых вод составляет 130-200% от теоретического (по отношению к содержанию Γ), а для загрязненных - 400-900%.

Окисленная буровая вода поступает в десорбционную башню, где растворенный йод извлекается встречным потоком воздуха. Десорбцию осуществляют в башнях с насадкой при скорости воздуха 0,501 м/с. Количество затрачиваемого воздуха зависит от давления пара йода над рассолом и будет тем меньше, чем больше содержание йода в буровой воде, выше температура и ниже ее скорость. Содержание йода в уходящем из десорбера воздухе колеблется от 0,05 до 0,25 мг/л, при этом расход воздуха в 1,1–1,8 раза больше теоретического. Степень десорбции обычно составляет 92-97%. В получающейся йодо-воздушной смеси, помимо йода, содержатся и другие вещества, обладающие заметным давлением пара над буровой водой. При извлечении йода из кислой буровой воды в йодо-воздушной смеси содержатся двуокись углерода (из-за разрушения HCO_3^-) и нафтеновые кислоты. Содержание CO_2 зависит от количества карбонатов в исходной буровой воде; содержание нафтенowych кислот достигает 0,5кг/кг йода. При извлечении йода из щелочной буровой воды количество CO_2 и нафтенowych кислот в йодо-воздушной смеси относительно невелико.

Извлечение йода из йодо-воздушной смеси производят с помощью сернистого газа в присутствии паров воды: $SO_2 + I_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$. Образующуюся смесь кислот улавливают в башнях с насадкой из керамических колец, стеклянной ваты и др. Для уменьшения потерь йода насадка должна быть влажной, и потому башни периодически или непрерывно орошаются циркулирующим раствором смеси кислот. Получающаяся смесь кислот HI и H_2SO_4 легко окисляется кислородом воздуха с выделением свободного йода, и потому во избежание его потерь расход сернистого газа

увеличивают до 170–250% от теоретического. Содержание свободного йода в циркулирующем растворе не должно превышать 0,1 г/л. Концентрация получающейся смеси кислот (80-120 г/л HI и 55-90 г/л H₂SO₄) зависит от давления водяного пара в йодо-воздушной смеси. Степень улавливания йода достигает 98%. Повышение температуры и концентрации смеси HI и H₂SO₄ в адсорбционной башне выше указанного предела увеличивает потери йода из-за роста давления пара йодистого водорода над раствором. В дальнейшем йод выделяют из раствора путем введения окислителя (хлора, йодата, бертолетовой соли). Выход йода составляет 95-98%. Получающиеся после выделения йода маточные рассолы, содержащие 25-35 г/л HCl и 80-120 г/л H₂SO₄, используют для подкисления исходной буровой воды или других целей (В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич, 1960, 1979). При проведении опытно-промышленных испытаний установки по извлечению йода на месторождении Крук в Бухарской области установлено, что в маточных растворах после извлечения йода концентрации золота и скандия превышают технологические требования для их извлечения из растворов в 10-20 раз и более. Это позволяет организовать их рентабельную попутную добычу (Бакиев, 2008г.). Этот вывод является актуальным и для других йододобывающих стран мира. Производство йода десорбцией воздухом имеет ряд преимуществ по сравнению с угольным методом: возможность использования загрязненных и высокощелочных буровых вод, меньшая трудоемкость и простота автоматизации процесса. Поэтому метод десорбции постепенно вытесняет угольный. Существуют также и другие способы и методы извлечения йода: метод с использованием малорастворимых солей, электрохимические методы извлечения йода; экстракция йода несмешивающимися с водой растворителями. Йод-сырец обычно содержит большее количество примесей органических веществ и минеральных солей, чем это допускается ГОСТом, и поэтому подвергается очистке. Для отделения водорастворимых солей лепешки йода промывают, для отделения остальных примесей йод сублимируют или обрабатывают сырец концентрированной серной кислотой.

В главе, также рассмотрены основные страны и фирмы производители йода. По данным ООО «Информайн PECER», в настоящее время (к концу 2009г) 22 страны производят йод, в т.ч. и Узбекистан. Ниже приводится список этих стран: Азербайджан, Беларусь, Бельгия, Бразилия, Канада, Чили, Китай, Франция, Германия, Индия, Индонезия, Италия, Япония, Мексика, Нидерланды, Норвегия, Россия, Испания, Туркменистан, Великобритания, США, Узбекистан.

Также рассмотрена технология добычи йода из подземных вод месторождений Гуртепа и Ханкыз. Наиболее широко в мировой промышленности йода применяется воздушно-десорбционный способ. Этот способ выделения йода из рассола используют с 1929-1932гг. Аппаратное оформление процессов получения йода и брома воздушно-десорбционным способом одинаково, что создает большие удобства для предприятий, которые извлекают из рассолов сначала йод, а затем бром. Технологический процесс выделения йода из рассолов воздушно-десорбционным способом состоит из следующих стадий: очистка рассола от примесей, подкисление рассола, окисление йодида, выдувание свободного йода из рассола воздухом, поглощение йода из йодо - воздушной смеси сорбентом, выделение йода из сорбента. Технологическая схема получения йода воздушно-десорбционным способом защищена нами патентом Республики Узбекистан № IAP 01974.

Пластовая вода после очистки от примесей подкисляется и поступает в хлоратор. Подкисление воды ведут серной или соляной кислотой до pH 2-3,5. Подкисление производится для нейтрализации естественной щелочности воды и предотвращения гидролиза йода. Хлорирование воды необходимо для окисления йодида, в результате чего образуется молекулярный йод. Подкисленная и хлорированная вода подается в оросительное устройство десорбера, которое равномерно распределяет воду по поперечному сечению десорбера. Десорбер заполнен насадкой из колец Рашига. В десорбер снизу просасывается воздух хвостовым вентилятором. Воздух выдувает йод из воды, которая стекает по поверхностям колец Рашига.

Образующаяся йодовоздушная смесь просасывается тем же вентилятором через абсорбер, который заполнен насадкой из колец Рашига. Йодо – воздушная смесь переходит из десорбера в абсорбер по газоходу, в который засасывается сернистый газ из печи сжигания серы. При взаимодействии йода, сернистого газа и паров воды образуются йодисто–водородная и серная кислоты. Капельножидкая фаза этих кислот в абсорбере смешивается с циркулирующим через башню сорбентом, который представляет собой раствор смеси йодистоводородной и серной кислот. Часть сорбента из сборника периодически подается в кристаллизатор для выделения молекулярного йода. В кристаллизаторе образуется пульпа кристаллического йода, которая сливается в бязевые мешочки. Мешочки после отделения маточного раствора поступают на пресс, где происходит отжим до содержания влаги в нем около 1%. Опресованный йод соответствует техническим условиям для йода первого сорта (В.И. Ксензенко., Д.С.

Стасиневич, 1979). Анализ деятельности йодного завода, основанного на воздушно-десорбционном способе извлечения йода из подземных вод, показывает что степень абсорбции йода из йодо - воздушной смеси в абсорбере – 96-99%, средний выход йода технического (с учетом потерь йода на других стадиях технологического процесса) – 80% (В.И. Ксензенко., Д.С. Стасиневич, 1979). При производстве йода описанным способом он получается более чистым по сравнению с йодом, выделенным из пластовой воды угольным способом (В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич, 1979). Воздушно-десорбционный способ прост и менее трудоемок по сравнению с угольным, аппаратура компактна, что позволяет легко автоматизировать технологический процесс.

В таблице 1 приведены наиболее перспективные месторождения для организации промышленной добычи йода из подземных вод Республики Узбекистан (по состоянию на 01.01.2011 год).

Таблица 1

№ № п/п	Месторож- дения йодсодержащ их вод	Содержани е йода, мг/л		Величина прогнозных ресурсов		Утвержденные запасы в ГКЗ	
		от	до	Воды, м³/сут	Йода, т/год	Воды, м³/сут	Йода, т/год
Бухаро-Каршинский артезианский бассейн							
1	Крук	16	36	9282	94,5	По категории С ₁ -600,6 По категории С ₁ -600,6	2,8 1,2
2	Умид	40	73	1632	16,7	-	-
3	Северный Уртабулак	30	46	21592	321,5	-	-
4	Джарчи	25	34	-	-	4142	55,3
Ферганский артезианский бассейн Наманганская область							
5	Гуртепа	13	16	от 346 до 1296	От 41 До 194	1166,4 {по категории А (561,6)+В (604,8)}	4,8 {по категории А (561,6)+В (604,8)}

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Аверьев В.В. О природе углекислых мышьяковистых вод их рудообразующей деятельности. Сб.: "Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР". М., 1960;
2. Адилов В.Б., Плотникова Г.Н., Петрова Н.Г. Основные бальнеологические

- группы минеральных вод. "Курортология и физиотерапия". М, 1985, с. 116-128;
3. Аскеров А.Г. Изучение природных газов в минеральных водах Азербайджана с целью прогнозирования их месторождений. Сб.: "Геология мезо-кайнозойских отложений Азербайджана". Баку, 1984, с. 12-19;
 4. Бабаев А.М. Гидротермы Азербайджана и комплексное их использование. "Известия" Северо-Кавказского Научного Центра Высшей школы. Ростов-на Дону, 1987, с. 10-15;
 5. Бабаев А.М. Новые данные о геолого-структурных и геохимических особенностях формирования Месторождений минеральных вод "ГАЛА-АЛТЫ" (Большой Кавказ). "Вестник" Бакинского Университета, серия естественных наук, Баку, 1999, N1, с. 143-152;
 6. Геология Азербайджана (под редакции Али-заде Ак.А.) Стратиграфия. Т. 1, Баку, 1997, стр. 636;
 7. Грекалова Т.В., Ахундов К.Ф. Содержание некоторых микроэлементов (йода, фтора, кобальта, марганца, меди, цинка и молибдена) в подземных водах Азербайджанской ССР) ТрНИИ вирусологии, микробиологии и гигиены. Баку, 1973, т.19.с. 19-25;
 8. Гусейнов М.М. Курортные ресурсы Азербайджана. Баку, 1968, 117 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МЕТИЛПАРАБЕНА И ИБУПРОФЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂

И.В.Кузнецова, И.И.Гильмутдинов, И.М.Гильмутдинов, А.А.Мухамидиев,

А.Н.Сабирзянов

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

Аннотация

Создана экспериментальная установка, позволяющая измерять растворимость твёрдых веществ и жидкостей в сверхкритических флюидах в широком диапазоне температуры и давления. В настоящей работе получены экспериментальные результаты по растворимости антрацена на изотермах 318.1 К и 328.1К, ибупрофена на изотермах 313 К и 323 К в интервале давлений 10-30 МПа.

Проектирование и оптимизация процессов, использующие сверхкритические флюидные среды требуют надежные данные по растворимости. По этой причине первым этапом работы явились исследования растворимости метилпарабена и ибупрофена в сверхкритическом диоксиде углерода в диапазоне температур 313-333 К и давлений 10-35 МПа [1,2]. Измерения проводились на экспериментальной установке реализующий динамический метод насыщения раствора. Для исследований использовались фармацевтические субстанции поставленные фирмой ОАО «Татхимфармпрепараты» с чистотой 99%.

Принципиальная схема проточной экспериментальной установки, которая позволяет в динамическом режиме проводить насыщение раствора во флюидной фазе и получать необходимое количество вещества для прецизионного взвешивания изображённой на рис. 1., которая включает в себя: насос высокого давления (5), теплообменник охлаждения CO₂ (3), расходомер марки Siemens MASS 6000 (Германия) (4), воздушный термостат (9), экстракционную ячейку (10), дроссельный клапан и систему защиты и контроля (12) [3]. Установка обладает следующими техническими характеристиками: рабочее давление 6-40 МПа, номинальный массовый расход сверхкритического растворителя 0,83 г/с, рабочая температура от 293 до 573 К.

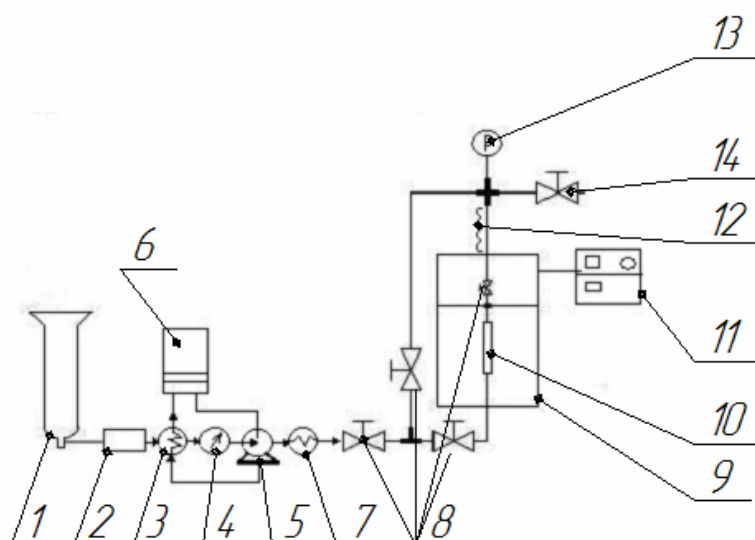


Рис. 1 Принципиальная схема установки: 1 – баллон с CO_2 , 2 – фильтр-осушитель, 3 – теплообменник охлаждения, 4 – расходомер, 5 – насос высокого давления, 6 – термостат, 7 – электронагреватель, 8 – вентиль, 9 – воздушный термостат, 10 – экстракционная ячейка, 11 – блок управления температурой и давлением, 12 – нагреватель, 13 – манометр, 14 – дроссельный вентиль

Экстракционная ячейка изготовлена из нержавеющей стали. Объем ячейки составляет $V_{\text{экс}} = 0,598 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$.

На рис. 2. и рис. 3. представлены результаты измерения растворимости метилпарабена и ибупрофена в зависимости от давления.

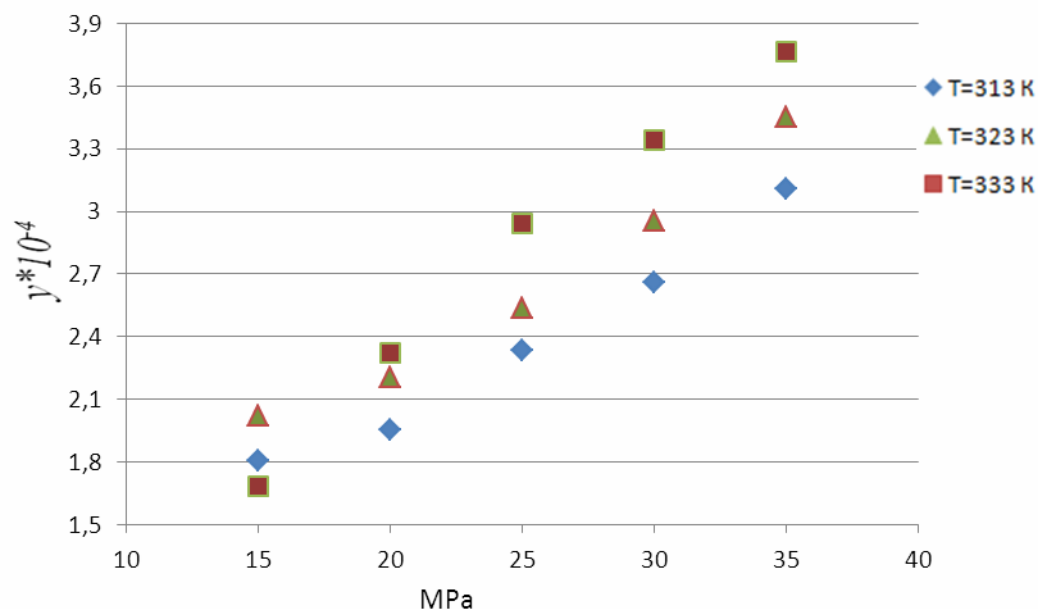


Рис. 2. Растворимость метилпарабена в СК CO_2 как функция T, P

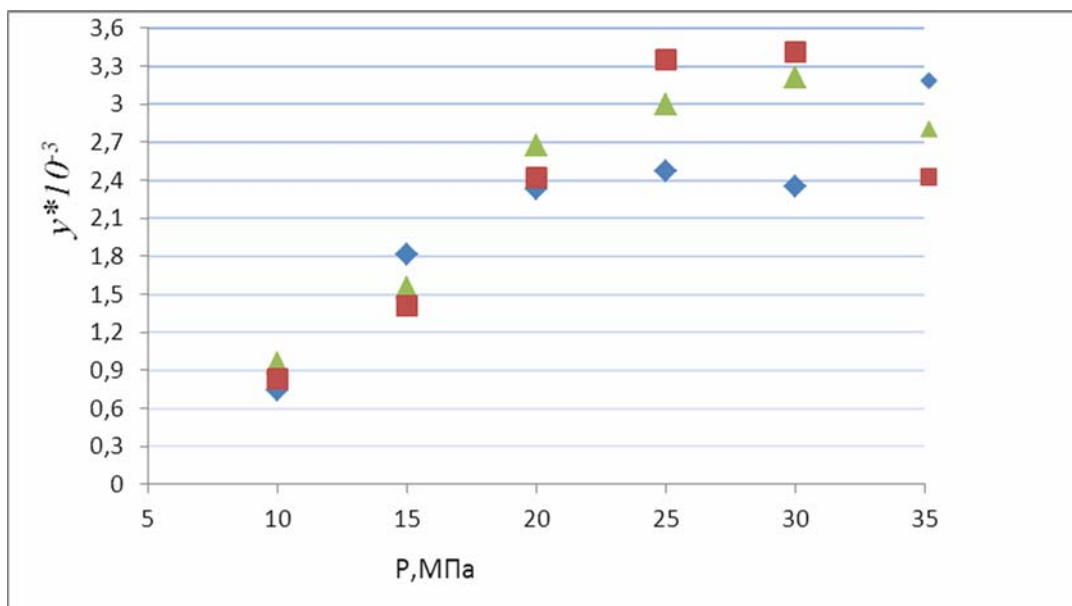


Рис. 3. Растворимость ибупрофена в СК CO₂ как функция T, P

Экспериментальные результаты растворимости метилпарабена и ибупрофена показывают увеличение растворимости с ростом давления и, соответственно, плотности СК растворителя. Эта тенденция согласуется с эффектом Пойнтинга, заключающимся в увеличении давления насыщенных паров конденсированной фазы в условиях наложенного внешнего давления.

Из графиков на рис. 2. и 3. можно заметить, что растворимость ибупрофена на порядок превышает растворимость метилпарабена. Растворимость любого соединения зависит от многих факторов: природы вещества, температуры и давления. Обычно химически подобные вещества лучше растворяются друг в друге, чем в веществах другой структуры. Молекулы растворителя вступают с растворёнными молекулами в энергетическое взаимодействие, в первую очередь типа электростатического, так как молекулы большинства растворителей обладают электрическими дипольными моментами. Диоксид углерода является неполярным растворителем, метилпарабен и ибупрофен являются слабо полярными веществами с дипольными моментами 2,9D и 1,91D соответственно [4,5]. Полярные вещества, как правило, растворимы в полярных, а неполярные – в неполярных растворителях. Меньший дипольный момент приводит к лучшей растворимости ибупрофена, кроме того кроме сил притяжения физической природы в сверхкритических флюидных растворителях могут возникать силы притяжения, обусловленные химическим взаимодействием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Кузнецова И.В. Описание растворимости ибупрофена с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона / И.В. Кузнецова, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов, А.А. Мухамадиев, А.Н. Сабирзянов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань. – 2011. – №19. – С.7-11.
2. Кузнецова И.В. Растворимость метилпарабена в сверхкритическом диоксиде углерода / И.И. Гильмутдинов, И.В. Кузнецова, И.М. Гильмутдинов, А.А. Мухамадиев, А.Н. Сабирзянов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань. – 2012. – №1. – С.108-111.
3. Кузнецова И.В. Исследование растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода динамическим методом / И.И. Гильмутдинов, И.В. Кузнецова, И.М. Гильмутдинов, А.А. Мухамадиев, А.Н. Сабирзянов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань. – 2011. – №14. – С. 84-90.
4. Spackman M.A. Dipole Moment Enhancement in Molecular Crystals from X-ray Diffraction Data / M.A. Spackman. – ChemPhysChem, 2007. – P. 2051- 2063.
5. Abolghasem J. Solubility Prediction of Drugs in Supercritical Carbon Dioxide Using Artificial Neural Network / J. Abolghasem, S. Somaieh. – Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 2007. – No.6. – P.243-250.

ЯВЛЕНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ПРОТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ

С.В. Макаев, В.М. Валяшко

ИОНХ РАН, г. Москва

Целью работы являлось исследование условий образования пробок из солей 2-го типа в проточной гидротермальной установке при давлениях до $270\text{--}340\text{ кг/см}^2$ и температурах до $400\text{--}600^\circ\text{C}$ (скорости потока 5 и 2,5 мл/мин), т.е. в условиях, имитирующих процессы СКВО, а также демонстрация возможности подавления процессов солеобразования путем использования гидротермальных растворителей, которыми являются высокотемпературные водные растворы солей 1-го типа (KCl, K_2CO_3 и NaCl). Были определены концентрации гидротермальных растворителей, предотвращающие закупоривание проточных систем с растворами, содержащими 0,26–0,27 мол. % K_2SO_4 или Na_2SO_4 , изучено влияние изменения скорости потока и химического состава солей 1-го типа.

Загрязнение окружающей среды вредными отходами деятельности человека является серьезной проблемой в настоящее время. Для химического уничтожения отходов применяются несколько методов, основными из которых являются сжигание, жидкофазное окисление, биоразложение и сравнительно новый метод сверхкритического водного окисления (СКВО). Суть СКВО состоит в разложении и переработке органических отходов в условиях сверхкритической воды при температурах ($450\text{--}550^\circ\text{C}$) и давлениях 200–300 бар. В случае хлор-, фтор-, сера- и фосфорсодержащих органических веществ в результате СКВО образуются неорганические кислоты, которые необходимо нейтрализовать из-за их высокой коррозионной активности, особенно в гидротермальных условиях. Растворимость солей 2-го типа, таких, как сульфатов, карбонатов и фосфатов щелочных металлов, существующих в сточных водах или образующихся при СКВО при относительно невысоких давлениях крайне низка, что вызывает их кристаллизацию. Твердые фазы этих солей склонны к слипанию и налипанию на стенки, что ведет к закупориванию проточных систем СКВО. Для устранения закупорки применяются несколько дорогостоящих методов (установки с перфорированными охлаждающимися стенками или с высокими скоростями потока). В лаборатории ИОНХ РАН [1, 2] был предложен

метод добавки соли 1-го типа, являющейся гидротермальным растворителем, к раствору солей 2-го типа.

Целью настоящей работы являлась установление оптимальных добавок солей 1-го типа, приводящих к подавлению солеобразования солей 2-го типа и прекращению закупоривания проточной системы. В качестве солей 2-го типа были использованы K_2SO_4 и Na_2SO_4 , а в качестве солей 1-го типа – KCl , K_2CO_3 и $NaCl$.

Исследования систем K_2SO_4 – KCl – H_2O , K_2SO_4 – K_2CO_3 – H_2O , Na_2SO_4 – $NaCl$ – H_2O при высоких температурах в проточном режиме показывают, что кристаллизация солей 2-го типа (K_2SO_4 , Na_2SO_4), приводящая к закупорке проточных систем, может быть преодолена в результате добавки солей 1-го типа (KCl , $NaCl$, K_2CO_3). Исследования для различных скоростей (5 и 2,5 мл/мин) потока при температурах 400-500°C и давлениях 250-300 атм. для растворов солей 2-го типа отдельно и для многокомпонентных систем, содержащих соли обоих типов.

Данные о концентрации солей 1-го типа, гарантирующих свободный проток растворов солей 2-го типа заданного состава сильно варьируются для разных систем. Установлено, что в нашей проточной установке при скорости потока 5 мл/мин в отсутствие солей 1-го типа максимальная концентрация солей 2-го типа (K_2SO_4 , Na_2SO_4), при которой не возникает закупорка реактора, составляет ~0,10-0,15% мол. При добавлении ~1% мол. соли 1-го типа гарантируется свободный проток для раствора, содержащего до ~0,3% мол. соли (либо смеси солей) 2-го типа, т.е. содержание соли 2-го типа, не вызывающее закупорку капилляров, увеличивается не менее, чем в два раза при добавлении солей 1-го типа (см. табл. 1). Природа соли заметно влияет на концентрацию, при которой происходит закупорка – при замене KCl на K_2CO_3 для устранения закупорки необходимо меньшее количество соли 1-го типа.

При уменьшении скорости потока до 2,5 мл/мин система становится ближе к равновесным условиям, и закупорка реактора происходит при меньшей концентрации соли 2-го типа (~0,1-0,15% мол.). Для устранения закупорки при концентрации 0,3 мол. % 2-го типа требуется ~2% мол. соли 1-го типа, что в 2 раза выше, чем при высокой скорости потока (табл. 1).

Табл. 1. Сводная таблица результатов экспериментов.

Концентрация (мол. %)		Солевая пробка
Соль 2-го типа	Соль 1-го типа	
K_2SO_4	KCl	Система $K_2SO_4 - KCl - H_2O$ <i>Скорость потока – 5 мл/мин</i>
0.1	0	Нет
0.26	0	Есть
0.27	0.76	Есть
0.27	1.02	Нет
K_2SO_4	K_2CO_3	Система $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ <i>Скорость потока – 5 мл/мин</i>
0.27	0.48	Есть
0.28	0.70	Нет
Na_2SO_4	NaCl	Система $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ <i>Скорость потока – 5 мл/мин</i>
0.13	0	Нет
0.26	0	Есть
0.27	1.29	Нет
Na_2SO_4	NaCl	Система $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ <i>Скорость потока – 2.5 мл/мин</i>
0.13	0	Есть
0.26	0	Есть
0.27	1.29	Есть
0.27	1.96	Нет

Полученные в этой работе данные показывают, что растворяющая способность гидротермального растворителя зависит как от химического состава системы, так и от скорости движения потока. В изученных смесях наилучшим растворителем оказался раствор K_2CO_3 . Учитывая дешевизну и простоту разделения солей для повторного использования солей 1-го типа, применение данного метода на практике представляется весьма перспективным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Valyashko V.M. Proceedings of the 13th International Conference on the Properties of Water and Steam. Ottawa: NRC Research Press, 2000. P. 727.
2. Макаев С.В., Битохов Т.М., Кравчук К.Г., Урсова М.А., Валяшко В.М. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 4. С. 75.

ЭКСТРАКЦИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ВОЛОДУШКИ ЗОЛОТИСТОЙ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

А.М. Островская, Н.М. Бирюкова

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ), г. Минск

Исследован состав флавоноидов в лекарственном растительном сырье володушки золотистой, районированной в Беларуси. Разработана методика экстракции флавоноидов из володушки в среде субкритической воды. Показана высокая эффективность предложенной методики по сравнению с традиционными методами.

Володушка золотистая (*Bupleurum augeum*) используется в народной и официальной медицине в составе желчегонных, вяжущих, стимулирующих и капилляроукрепляющих средств. Основными действующими веществами володушек считаются фенольные соединения, содержащиеся в различных органах растения [1-2].

Оптимизация процесса экстракции является определяющим фактором в производстве фитопрепаратов. Для воды в субкритическом состоянии (температура 100–374 °С, давление 16–226 бар) значения показателей константы диэлектрической проницаемости, давления и вязкости понижены. Свойства субкритической воды могут варьироваться за счёт изменения температуры и давления. Благодаря этому субкритическая вода может рассматриваться как дешевый, универсальный и экологически безопасный растворитель – альтернатива традиционным органическим экстрагентам [3].

Рациональное использование флавоноидсодержащих растений невозможно без детального изучения качественного и количественного состава веществ вторичного синтеза, а также подбора оптимальных условий извлечения биологически активных веществ.

Целью данной работы явилось изучение содержания флавоноидов в лекарственном растительном сырье (ЛРС) володушки золотистой, районированной в Республике Беларусь, при экстракции в среде субкритической воды и при традиционном методе экстракции, основанном на применении этанола.

В качестве объектов исследования были использованы образцы сухой надземной массы володушки золотистой, впервые выращенной в коллекционном питомнике

лаборатории биоразнообразия растительных ресурсов «ГНУ Центральный ботанический сад НАН Беларуси».

В соответствии с традиционным методом экстракции 0,1 г измельченного растительного материала заливали 10 мл 70 % этилового спирта и проводили экстрагирование на кипящей водяной бане с обратным холодильником до полного извлечения флавоноидов (4 слива через 30 мин.) [4]. Для получения агликонов флавонолов водно-спиртовой экстракт гидролизovali 2 N раствором соляной кислоты 2 часа на водяной бане. После охлаждения гидролизат пропускали через фильтр Шотта с диаметром пор 16 мкм.

Для осуществления реакции в среде субкритической воды был использован реактор из нержавеющей стали. Навеску сухого измельченного сырья володушки золотистой насыпали в реактор, герметично закрывали и помещали в термостат. Учитывая литературные данные [5] и наши исследования, были подобраны оптимальные условия экстракции: соотношение сырьё : экстрагент 1 : 5; температура 180 °C; время экстракции 60 минут.

Экстракты, полученные вышеописанными способами, сушили на роторном испарителе при 50 °C, далее высушенные экстракты растворяли в 1 мл метанола для проведения ВЭЖХ анализа. Были подобраны следующие условия хроматографирования: для выполнения анализа использовали хроматограф Agilent 1200, оборудованный детектором на основе диодной матрицы. Разделение смеси проводили на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 (150×4,6 мм, размер зерна 5 мкм), оснащенной предколонкой Zorbax SB-C18 (4,6×12,5 мм, размер зерна 5 мкм), применив градиентный режим элюирования. В подвижной фазе содержание метанола в водном растворе ортофосфорной кислоты (0,1 %) изменялось от 50 до 52 % за 18 мин. Скорость потока элюента 1 мл/мин. Температура колонки 26 °C. Объём вводимой пробы 20 мкл. Детектирование осуществляли при $\lambda = 370$ нм. Для приготовления подвижных фаз использовали метиловый спирт (ос.ч.), ортофосфорную кислоту (ос.ч.), бидистиллированную деионизованную воду. Для приготовления стандартных образцов применяли стандарты флавоноидов производства фирмы «Sigma».

Сопоставление времен удерживания сигналов веществ на хроматограммах анализируемых образцов со временем удержания сигналов стандартных образцов флавонолов и анализ УФ-спектров позволили достоверно идентифицировать в образцах, полученных по вышеописанным методикам, следующие агликоны флавонолов: кверцетин, кверцетрин, кемпферол и изорамнетин, причем кверцетин

значительно преобладал. На рисунке 1 представлена типичная хроматограмма экстрактов сухой надземной массы володушки золотистой.

Количественное определение флавоноидов проводили по методу внешнего стандарта. Результаты количественного определения флавоноидов в экстрактах володушки золотистой, полученных в среде субкритической воды и традиционным методом экстракции, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определения флавоноидов в экстракте володушки золотистой

Растворитель	Время экстракции, мин.	Температура, °С	Выход флавоноидов из 1 г сырья		Степень извлечения (относительно экстракции этанолом)
			мг/г	%	
Этанол 70%	120	79	37,8±2,1	3,8	1
Субкритическая вода	60	180	64,2±4,6	6,4	1,7

Как видно из таблицы 1, экстракция субкритической водой в статическом режиме позволяет извлечь в 1,7 раза больше флавоноидов, чем традиционный метод экстракции этанолом.

В случае массопередачи из сырья с клеточной структурой протекают стадии проникновения растворителя в поры частиц и растворение целевого компонента, образование диффузионного пограничного слоя на поверхности раздела фаз и перенос экстрагируемого вещества через диффузионный слой, перенос вещества от поверхности диффузионного слоя в объем экстрагента. При экстракции водой в субкритических условиях проникновение растворителя вглубь растительной клетки происходит легче. Кроме того, имеет место частичное разрушение клеток растения. В результате уменьшения пограничного диффузионного слоя на поверхности кусочков сырья облегчается перенос экстрагируемых веществ в экстрагент, благодаря чему достигается более высокая степень экстракции. Кроме преимуществ в степени извлечения, в субкритических условиях процесс экстракции флавоноидов идет в 2 раза быстрее, к тому же с использованием экологически безопасного растворителя – воды.

В ходе работы была разработана методика экстракции флавоноидов из ЛРС володушки золотистой в среде субкритической воды. Экстракция флавоноидов субкритической водой в статических условиях превосходит по эффективности и скорости процесса традиционный метод в 1,7 раз. Было доказано высокое содержание

флавоноидов в володушке золотистой, районированной в Беларуси (6,4 %). Володушка золотистая обладает значительным фармацевтическим потенциалом в качестве ЛРС и представляет интерес для дальнейших исследований с целью разработки новых фитопрепаратов на её основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Минаева, В.Г.* Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование / В.Г. Минаева. Новосибирск: Наука. 1978. 256 с.
2. *Волхонская, Т.А.* Сравнительное изучение флавонолов некоторых видов рода *Viburnum* L./ Т.А. Волхонская, И.М. Красноборов, Е.П. Храмова // Растительные ресурсы. 1996. Т. 32. Вып.1-2. С. 92-99.
3. *Галкин, А.А.* Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций/ А.А. Галкин, В.В. Лунин // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 24-40.
4. Государственная фармакопея Республики Беларусь: Издание второе. – Молодечно: Победа, 2008. Т. 2.С. 387.
5. *Тихомирова К.С.* Экстракция глицирризиновой кислоты из корня солодки в среде субкритической воды. К.С. Тихомирова, Р.Н. Борисенко, Е.В. Ветрова, С.Н. Борисенко, Е.В. Максименко, Н.И. Борисенко, В.И. Минкин // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008, Т.3. №3. С.71-74

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ CO₂-ЭКСТРАКЦИЯ РАСТЕНИЙ РОДА *CLIMACOPTERA* (КЛИМАКОПТЕРА) *C. KORSHINSKYI* (К.КОРЖИНСКОГО)

^aА.К.Кипчакбаева., ^aБ.К. Ескалиева., ^aГ.Ш. Бурашева., ^bН.А.Айса

^aКазахский национальный университет им. аль-Фараби, факультет химии и химической технологии, г.Алматы, Казахстан., aliya_k85@mail.ru

^bСиньцзянский технический институт физики и химии КАН, Урумчи, Китай, 830011

В последние годы расширяются исследования дикорастущих растений, широко произрастающих на засоленных и засушливых почвах Республики Казахстан и адаптировавшихся к экстремальным условиям.

Объектом наших исследований является надземная часть растений рода *Климакоптера*, собранная в фазу цветения в Илиском районе Алматинской области (РК).

Сравнительный качественный фитохимический анализ двух видов растений рода *Climacoptera* (*Климакоптера*) на наличие биологически активных веществ указывает, что эти виды являются перспективным.

Для выделения биологически активных соединений из двух видов растений рода *Climacoptera* (*Климакоптера*) *C. subcrassa* (*К.толстоватой*), *C. Korshinskyi* (*К. коржинского*) проведен подбор растворителей, оптимизирован технологический режим.

Climacoptera subcrassa (*К.толстоватой*): при влажности - 5,35%, зольность – 38,5%, экстрактивных веществ – 64,50%, дубильных веществ – 1,20%, углеводы – 1,84%, сапонинов – 2,3%, флавоноидов – 1,25%.

Climacoptera korshinskyi (*К. Коржинского*): при влажности - 4,65%, зольность – 30,5%, экстрактивных веществ – 53,70%, дубильных веществ – 0.96%, углеводы – 1,54%, сапонинов – 1,5%, флавоноидов – 1,05%.

Затем варьируя технологические параметры, сухое измельченное сырье экстрагировали методом сверхкритической флюидной экстракцией.

Таким образом, впервые используя сверхкритическую флюидную CO₂-экстракцию проведены работы по подбору условий экстракций биологически активных веществ из растения рода *Климакоптера* *C. korzhinskyi* (*К.коржинского*).

Изменяя процент и скорость со-растворителя (15%-ный спирт этиловый, скорость со - растворителя 15 г/ мин), при **300-400 bar** давлении, температура 40°C

удалось получить экстракт, который в своем составе содержит полифенолы и сапонины.

Впервые проведен фитохимический анализ растения рода Климакоптера *C. korzhinskyi* (*К.коржинского*), который уступает по количественному составу флавоноидов, однако превосходит по липофильному составу растения *C.subcrassa* (*К.толстоватой*). В растении рода Климакоптера *C. korzhinskyi* (*К.коржинского*) в очищенном экстракте GC/MS – спектроскопией обнаружено 54 веществ, из которых в достаточном количестве: таракстерол, имдидазол [2,1-b] зиазол, 2,3,5,6- тетрагидро-6- фенил. Экстракт Климакоптера *C. korzhinskyi* (*К.коржинского*), который в своем составе содержит полифенолы и сапонины сдан на биологическую активность.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ В ЗАДАЧАХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

К.А. Сагдеев¹, Р.Ф. Галлямов¹, А.Т. Галимова¹, Ф.М. Гумеров²

¹ Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет

² ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет

Проанализирована природа дезактивирующих соединений катализатора LD-145 и HR-406. Изучена возможность регенерации этих катализаторов с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса. Исследования проведены при температурах 70°C и 150 °C в диапазоне давлений от 10 МПа до 20 МПа с использованием чистого сверхкритического диоксида углерода.

Одним из основных продуктов ОАО «Нижнекамскнефтехим» является бензол. Для его получения используется пиролизный бензин ввиду наличия в нем ароматических углеводородов, включая бензол и бензолобразующие соединения, из которых может быть выделен бензол как товарный продукт в чистом виде. Однако, из-за присутствия в пиролизном бензине большого количества непредельных углеводородов, диеновый индекс этого бензина довольно высок, а сами полиненасыщенные углеводороды провоцируют появление смол и цветности. Кроме того, в пиролизном бензине содержатся сероорганические соединения, то есть для получения из пиробензина товарного бензола требуется его специальная очистка.

Согласно технологического регламента цеха 2107 ОАО «Нижнекамскнефтехим» процесс очистки пиролизного бензина осуществляется в два этапа:

- гидрирование диолефинов;
- гидрирование олефинов и обессеривание.

Первый этап заключается в полном удалении нестабильных компонентов пиробензина (диолефинов, алкенилароматики, соединений стирола) и частичном удалении олефинов посредством селективного гидрирования на палладиевом катализаторе LD-265.

Второй этап предусматривает глубокую очистку ароматической фракции C₆-C₈ от олефинов совместно с гидрообессериванием методом селективного гидрирования на никель-молибденовом (LD-145) и кобальт-молибденовом (HR-406) катализаторах [1].

В процессе гидрирования олефинов и гидрообессеривания фракции C_6-C_8 на поверхности катализаторов протекают неблагоприятные реакции поликонденсации и полимеризации крупных молекул, что приводит к образованию кокса. Отложения кокса покрывают активную поверхность катализатора и значительно уменьшают его каталитическую активность и межрегенерационный период работы. Для удаления кокса на предприятиях химической промышленности традиционно используют так называемую окислительную регенерацию, заключающуюся в контролируемом выжиге кокса газовыми смесями, содержащими окислители (кислород) при температурах катализа и выше. Однако традиционные методы регенерации с помощью кислорода содержащего газа или термической обработки острым паром являются многостадийными, трудоемкими и энергозатратными.

Все это подтверждает обоснованность поиска новых способов регенерации катализаторов, которые можно было бы реализовать в неагрессивных и инертных средах при минимальных энергозатратах и на принципах экологической безопасности. Одним из перспективных методов регенерации катализаторов является процесс сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ).

Целью настоящей работы является исследование возможности регенерации катализаторов (гидрирования олефинов и обессеривания) LD-145 и HR-406 методом СКФ – CO_2 экстракции.

Для регенерации катализаторов с использованием СКФЭ процесса создана экспериментальная установка, описание которой приведено в работе [2].

Образцы отработанных (закоксованных) катализаторов получены с предприятия ОАО «Нижнекамскнефтехим», с реактора гидрирования фракции C_6-C_8 при их замене по истечении рабочего цикла.

Качественный анализ загрязняющих соединений дезактивированных катализаторов проведен с использованием ИК-спектроскопических исследований. Образцы катализаторов массой 10 г заливали 25 мл хлороформа. Через 2 часа полученный экстракт переносили на пластинку из NaCl и после выпаривания хлороформа получали тонкую пленку исследуемого вещества. Пластинку помещали в ИК-Фурье спектрофотометр Vector 33, оборудованный приставкой НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение), и записывали спектры в диапазоне длин волн $600 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ (рис.1 и 2).

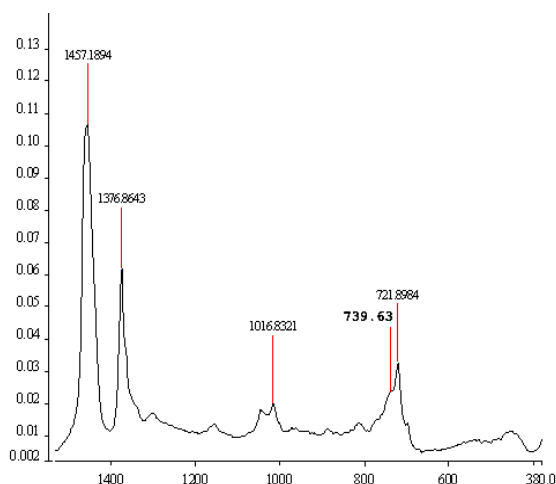


Рис. 1. ИК-спектры дезактивирующих соединений катализатора HR 406

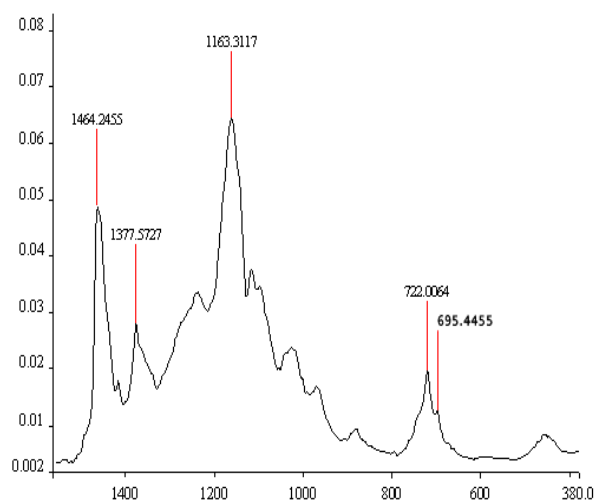


Рис. 2. ИК-спектры дезактивирующих соединений катализатора LD 145

В данной серии опытов регенерацию катализаторов вели с использованием чистого СК-СО₂ при температурах 70 и 150 °С и давлениях 10, 15 и 20 МПа (рис.3). При этом наблюдается уменьшение первоначальной массы катализаторов (до 2,5%), что указывает на принципиальную возможность удаления отложений обсуждаемым методом.

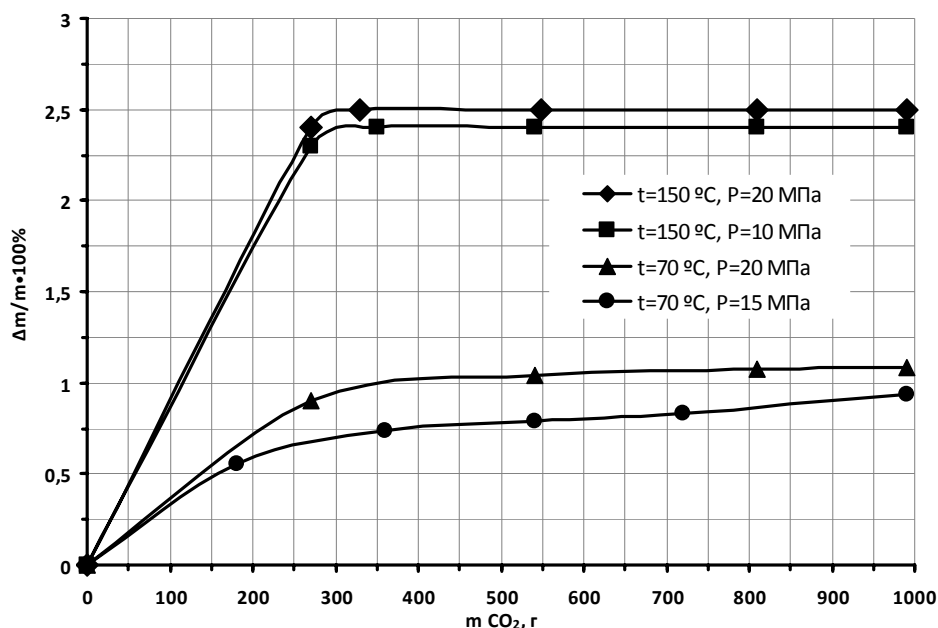


Рис. 3. Изменение массы отработанных катализаторов в процессе регенерации в зависимости от массы, использованного для этого экстрагента (чистый СО₂)

Сравнение ИК – спектров экстрактов дезактивирующих соединений, полученных из отработанных катализаторов до и после регенерации, подтверждает

наличие изменений, а именно, снижение интенсивности полос поглощения соответствующих дезактивирующих соединений. Для данных измерений наиболее интересной в ИК-спектрах является область между 800 см^{-1} и 600 см^{-1} , где отражены полосы поглощения парафинов - $721\div 722\text{ см}^{-1}$ и алкилбензолов - $698\div 703\text{ см}^{-1}$, которые значительно влияют на каталитическую активность катализаторов.

Анализ ИК – спектров дезактивирующих соединений регенерированных катализаторов при различных параметрах показывает, что с увеличением температуры интенсивность полос поглощения парафинов уменьшается, примерно, на 50 %, алкилбензолов - на 30 %, что говорит о количественном снижении дезактивирующих соединений.

Таким образом, удаление дезактивирующих соединений с поверхности катализаторов при помощи сверхкритического CO_2 , подтверждает возможность использования сверхкритического флюидного экстракционного процесса в целях регенерации катализаторов. Большой эффект может быть достигнут увеличением массы используемого в процессе диоксида углерода и изменением параметров осуществления процесса, а также модифицированием экстрагента (прежде всего введением той или иной полярной добавки). Метод сверхкритической флюидной экстракции в процессе регенерации катализаторов не вызывает уменьшения массовой доли активных элементов (Ni, Co, Mo) вследствие уноса, которое, как правило имеет место в случае традиционного процесса регенерации катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Технологический регламент цеха 2107 ОАО «Нижнекамскнефтехим».
2. Пат. № 993440 Российская Федерация, МПК В01Д 23/28. «Установка для исследования растворимости веществ с использованием сверхкритических флюидов» / А.А. Сагдеев, Р.А. Каюмов, А.Т. Галимова (Тухватова), Р.Ф. Галлямов, К.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов.; заявитель и патентообладатель ООО «Металлокрит». - №2010109098/04; заявл. 11.03.10; опубл. 20.11.10.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ – ОБЛАСТЬ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

М.В. Давыдкин, Балакирев В.А.

ОАО «ИркутскНИИхиммаш» г. Иркутск

Сверхкритические технологии являются перспективной альтернативой многим существующим технологическим процессам. Для их реализации требуется создание нового оборудования работающего под высоким и сверхвысоким давлением. Для разработки такого оборудования в институте имеется опыт их расчета, конструирования, изготовления и сопровождения при эксплуатации.

С 1949 года «ИркутскНИИхиммаш» является многопрофильной организацией, занимающейся проектированием промышленных объектов, разработкой нового и модернизацией действующего оборудования работающего под давлением, исследованием прочности, коррозионной стойкости материалов, герметичности, разработкой национальных стандартов по расчету, проектированию, конструированию и изготовлению оборудования высокого давления. Институт является головным в стране по проектированию оборудования высокого давления. Кроме того НИИ разрабатывает и изготавливает быстроразъемные бугельные соединения и арматуру на давление 150-200 МПа, а также различное нестандартное оборудование массой до 15 тонн. При участии специалистов института было разработано и изготовлено оборудование: колонны синтеза аммиака давлением до 20 МПа, испарители жидкого аммиака давлением до 32 МПа, автоклавы различных конструкций давлением от 30 до 120 МПа, рулонированные сосуды высокого давления, подогреватели воды давлением до 30 МПа и температурой до 350°C, реактор гидрокрекинга давлением до 10,8 МПа и температурой до 460°C, и многое другое.

Развитие института неразрывно связано с историей становления сверхкритических технологий в стране. Специалистами НИИ были разработаны сосуды, различных конструкций, в том числе многослойные, для получения кристаллов кварца при давлении 70-120 МПа и температуре 460°C и проведены прикладные исследования по выбору материалов стойких к воздействию агрессивной среды высокой температуры давления. Институт является разработчиком реакторов с мешалкой для получения полиэтилена при высоком давлении до 150 МПа и имеет опыт

по разработке и изготовлению установок для процессов экстракции растительного сырья (получение масла из облепихи экстракцией в пропане при давлении более 20 МПа)

Для разработки оборудования работающего при сверхкритических параметрах требуются новые конструкционные материалы способные выдержать высокие нагрузки от давления, температуры и быть коррозионно-стойкими.

Проектным подразделением института, при участии специалистов лаборатории коррозионных исследований, разработан проект ИНХМ-10СтК «Установка для исследования коррозионной стойкости материалов». Установка предназначена для экспериментального исследования коррозионной стойкости и допустимых температур эксплуатации сталей, сварных соединений, наплавочных материалов в жидких и газообразных средах при температурах до 525 °С и давлениях до 50 МПа, в том числе, в водороде, аммиаке, сероводороде и других средах. В настоящее время на экспериментальном производстве института изготавливают основные узлы установки автоклавы, буферные емкости и другие комплектующие установки. Ведется строительство лабораторного корпуса.

В состав установки входят автоклавы (Рис. 1) и система подготовки и подачи газов под давлением (Рис. 2) состоящая из баллонов (водород, азот и др.), компрессоров «Корблен», создающих давление до 100 МПа, буферных емкостей работающих под давлением до 100 МПа.

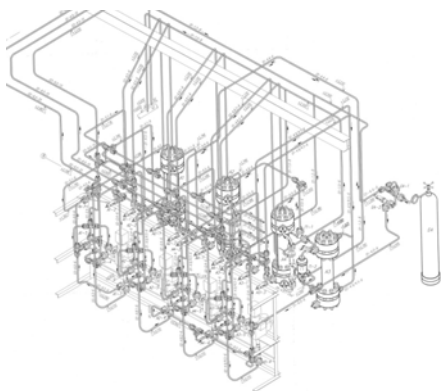


Рис. 1 Автоклавы

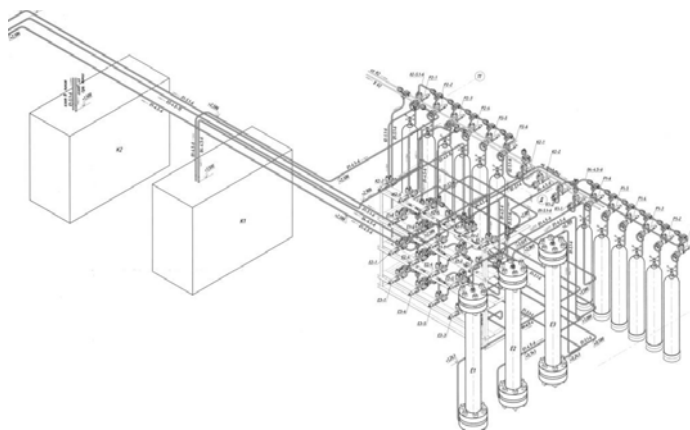


Рис. 2 Компрессорная

Базу и мощности данной установки также планируется использовать для испытаний в различных интерпретациях и назначениях при сверхкритических параметрах, при высоком давлении и температуре.

Для исследований прочности и коррозионной стойкости материалов при давлениях 100-150 МПа и температурах до 600°С разработан и изготовлен многоячеистый сосуд высокого давления. Корпус сосуда изготовлен из низколегированной стали, испытательные капсулы, вставляемые внутрь ячеек, из коррозионно-стойкой стали. Благодаря этому конструкция удешевляется и обеспечивается безопасная эксплуатация при исследованиях. Небольшой рабочий объем капсулы восполняется их количеством.

Кроме того для отработки методик исследования коррозионной стойкости при высоком давлении разработана и изготовлена пилотная установка, позволяющая проводить испытания в средах, содержащих водород и сероводород при температуре до 450 °С и давлении до 30 МПа (Рис. 3)

Собрана модель и проведена серия экспериментов с докритическим состоянием воды в области гидратации полиэтилентерефталата. В результате была получена терефталевая кислота и этиленгликоль.

В настоящее время в институте ведется сборка реактора по утилизации бытовых отходов в условиях сверхкритической воды (Рис. 4).

- полипропилена (получение товарного порошкообразного продукта)
- полистирола (получение товарного порошкообразного продукта)

В стадии проектирования находится универсальная лабораторная установка для испытаний в сверхкритических условиях.



Рис. 3 Стенд коррозионной стойкости



Рис. 4 Реактор

Одной из проблем, которая тормозит внедрение технологий со сверхкритическими флюидами это высокая стоимость промышленных аппаратов, работающих под высоким давлением и высокая коррозионная агрессивность сверхкритических сред [1]. Для таких аппаратов требуется коррозионно-стойкие и

жаропрочные стали и специальная обвязка, исключающая возможность взрывов. Для предотвращения взрывного разрушения аппаратов целесообразно использовать многослойные аппараты, либо использовать многоячеистые сосуды.

На настоящий момент ОАО «ИркутскНИИхиммаш» обладает потенциалом и мощной научно-технической и экспериментальной базой, которые дают возможность проектировать, разрабатывать и изготавливать оборудование для безопасной эксплуатации при сверхкритических параметрах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров/ Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. - Изд-во "Фэн". Казань. 2000. 328 с.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ МЕТОКСИПСОРАЛЕНОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

А.А. Крутикова, О.И. Покровский, О.О. Паренаго, В.В. Лунин

Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва

Изомерные метоксипсоралены являются производными псоралена и относятся к природным фитоалексинам - фурукумаринам. Фурукумарины – это трициклические ароматические соединения, они обладают особыми свойствами, позволяющими растениям использовать их для борьбы с различными микроорганизмами. Фурукумарины синтезируются преимущественно в растениях семейства Зонтичные и Рутовых. Фотосенсибилизирующие свойства фурукумаринов с древности используются для лечения таких кожных заболеваний, как псориаз, витилиго, atopический дерматит. Данный метод лечения называется ПУФА-терапия (аббревиатура произошла от слов - псориаз и ультрафиолетовое излучение УФА диапазона).

В России одним из наиболее распространенных препаратов для лечения кожных заболеваний с помощью ПУФА-терапии является Аммифурин, выпускаемый ЗАО «Фармцентр Вилар». Препарат изготавливается методом жидкостной экстракции из семян *Ammi Majus* и представляет собой смесь трех основных линейных фурукумаринов: 5-метоксипсоралена (5-МОП, бергаптена), 8-метоксипсоралена (8-МОП, ксантотоксина), а также изопимпинеллина (5,8- диметоксипсоралена, или 5,8 – диМОП). Поскольку в клинической практике предпочтительно использование чистых веществ, задача выделения индивидуальных фурукумаринов из природного сырья представляется очень актуальной. Ранее было показано, что сверхкритическая флюидная хроматография является перспективным инструментом разделения таких изомерных метоксипсораленов [1,2]. Целью настоящего исследования была разработка метода разделения трех изомерных метоксипсораленов: 5-МОП, 8-МОП и 5,8-диМОП с помощью метода сверхкритической флюидной хроматографии (СКФ). Для изучения механизма удерживания смеси фурукумаринов 5-МОП, 8-МОП и 5,8-диМОП было исследовано разделение смеси метоксипсораленов на следующих колонках: Kromasil 100-5 Sil, Kromasil 60-5 CN, Kromasil 60-5 Diol и Kromasil 60-5 NH₂, Luna 100-5 Silica, Luna 100-5 CN, Luna 100-5 NH₂ - и с использованием следующих сорастворителей: метанол (MeOH), изопропанол (iPrOH) в концентрации 12%, 10%, 7%, 5%, 3% и 2% объемных в составе подвижной фазы, а также CH₃CN, C₆H₅CH₃, CHCl₃ (10%, 5% 2%).

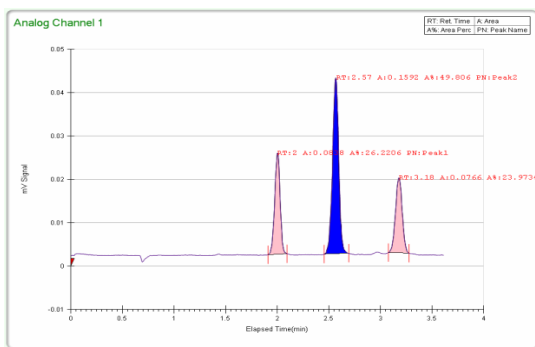
Наилучшее разделение было получено на колонке Kromasil 100-5 Sil с использованием в качестве соразтворителя MeOH (10% и 5%), и iPrOH(2%), причем при использовании изопропанола наблюдается изменение порядка выхода пиков по сравнению с метанолом: если с использованием метанола смесь фурукумаринов выходит в порядке 5-МОП, 8-МОП, 5,8-диМОП, то при 2% iPrOH меняются местами 8-МОП и 5,8-диМОП.

При использовании колонки Kromasil 60-5 CN и таких соразтворителей, как MeOH и iPrOH (12%, 10%, 7%, 5%, 3%, 2%) наблюдается порядок элюирования пиков, аналогичный системе Kromasil 100-5 Sil (2%iPrOH).

Применение апротонных соразтворителей – ацетонитрила, толуола и хлороформа не позволяет добиться разделения фурукумаринов

Отдельно было изучено разделение метоксипсораленов на колонке Luna 100-5 PFP. В качестве соразтворителей были также опробованы MeOH и iPrOH (12%, 10%, 7%, 5%, 3%, 2%). Наиболее подходящее для аналитических целей разделение достигается при использовании 2% соразтворителя. Для данной колонки выход пиков отличается: 8-МОП, 5,8-МОП и 5-МОП. При использовании метанола все три метоксипсоралена элюируются за 3,5 минуты при скорости потока подвижной фазы 5 мл/мин, при использовании изопропанола – за 4,5 минуты. Соответствующие хроматограммы представлены на рис.1.

а



б

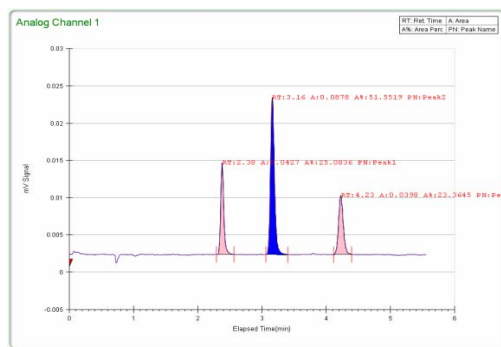


Рис.1. СФХ-разделение Амифурина. Luna 5μ PFP(2) 100A 250x4.6, CO₂/соразтворитель 98/2, 100 бар, 25°C, 5мл/мин. Соразтворитель - а) MeOH, б) iPrOH.

Для всех изученных хроматографических систем (пять колонок, два соразтворителя) были построены зависимости удерживания (lg(K)(5-МОП)-lgk(8-МОП) и lg(5-МОП)-lg(5,8диМОП). На рисунке 2 представлен пример удерживания на различных колонках с изопропанолом в качестве соразтворителя.

а

б

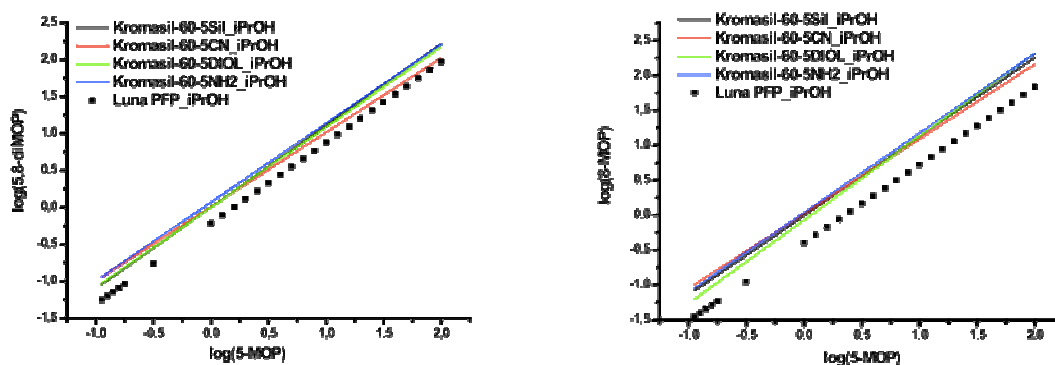
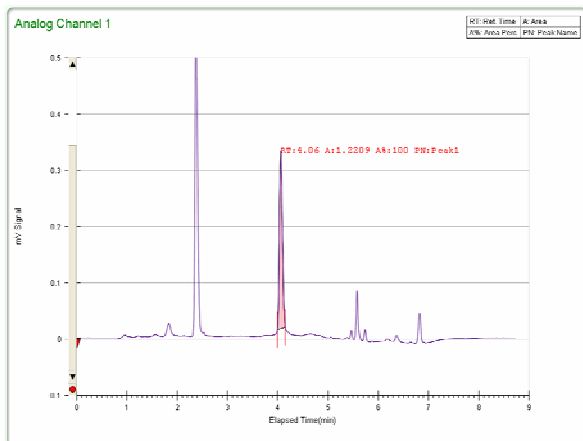


Рис. 2. Зависимость $\log K(5\text{-МОП})$ от $\log K(5,8\text{-диМОП})$ (а), зависимость $\log K(5\text{-МОП})$ от $\log K(8\text{-МОП})$ (б), соразтворитель - изопропанол

Для всех сорбентов, кроме PFP, наблюдается схождение данных линейных зависимостей в единую точку конвергенции, что свидетельствует о реализации принципиально иного механизма разделения фурукумаринов на PFP по сравнению со всеми остальными испытанными сорбентами.

Лучшая из изученных систем СФХ-разделения фурукумаринов (Luna PFP-iPrOH) в дальнейшем использовалась для разработки методик выделения 5-МОП (бергаптена) из экстрактов борщевика Сосновского и инжира.

а



б

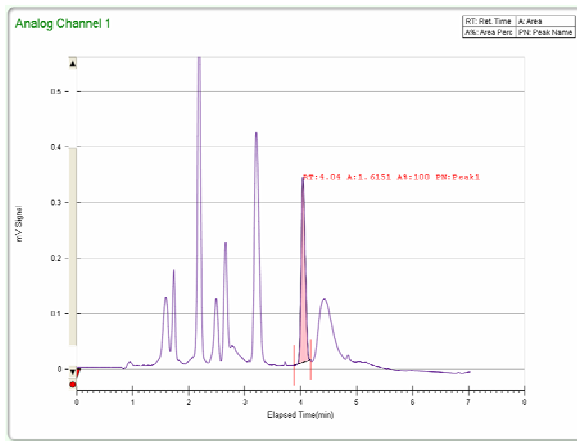


Рис.3. СФХ разделение экстрактов инжира (а) и борщевика (б). Условия: Luna 5 μ PFP(2) 100A_ 250x4.6 mm, градиент MeOH: 2%150 сек, 2%-25% 125 сек, 25% 60 сек, 25%-2% 10 сек. Выделен пик, относящийся к бергаптену

Хроматограммы, представленные на рисунке 3, иллюстрируют возможность использования сверхкритической флюидной хроматографии для выделения бергаптена из экстрактов инжира и борщевика. Созданная в настоящей работе методика выделения бергаптена может быть масштабирована до препаративных объемов и использована для выделения активного компонента для ПУФА-терапии в промышленном производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Покровский О.И., Марколия А.А., Лепешкин Ф.Д., Кувькин И.В., Паренго О.О., Гончуков С.А. Выделение линейных фурукумаринов из семян *AMMI MAJUS* с помощью сверхкритической флюидной экстракции и сверхкритической флюидной хроматографии. Сверхкритические флюиды: Теория и Практика, Т. 4, № 4, 2009, с. 61-72.
2. Desmorteux C., Rothaupt M., West C., Lesellier E. Improved separation of furocoumarins of essential oils by supercritical fluid chromatography. J. Chromatography A., 1216 (2009) 7088-7095.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СК CO₂

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

*Автор, с которым ведётся переписка, (ivahnov-tema@yandex.ru)

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова, институт теоретической и прикладной химии, Архангельск

Показана возможность получения диацетата целлюлозы прямым ацелированием сульфитной целлюлозы уксусным ангидридом. Подобраны оптимальные параметры сверхкритического диоксида углерода.

В последние годы среди производных целлюлозы всё большее значение приобретает ацетилцеллюлоза. Ацетатное волокно, по сравнению с вискозным, имеет ряд несомненных преимуществ [1, 2].

Ацетилцеллюлозу в промышленности получают путём обработки активированной (действием уксусной кислоты) 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%). Диацетат ацетат (ДАЦ) получают путём частичного омыления триацетата до содержания связанной уксусной кислоты на уровне 54 – 56%. При ацелировании на 1 тонну целлюлозы расходуется 65т уксусного ангидрида, 21т уксусной кислоты, 54т бензола и 20кг катализатора – хлорной кислоты[2].

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

Предложенный нами ранее [3] способ синтеза ДАЦ в среде сверхкритического диоксида углерода требует уточнения оптимальных параметров системы и расхода основного реагента (уксусного ангидрида).

Целью работы является оптимизация способа получения сложных эфиров целлюлозы с использованием сверхкритических сред, а именно подбор оптимальных параметров состояния сверхкритического диоксида углерода.

При уточнении параметров состояния сверхкритического диоксида углерода для методики получения вторичного ацетата целлюлозы прямым его синтезом в среде сверхкритического диоксида углерода нами была использована сульфитная целлюлоза для химической переработки промышленной выработки Котласского ЦБК [4].

Работа выполнена на установке для проведения сверхкритической флюидной экстракции СФЭ 400, изготовленной в Институте аналитического приборостроения РАН (г. С.-Петербург).

Выход продукта реакции и непроацетилировавшейся целлюлозы оценивали весовым методом относительно массы абсолютно сухой целлюлозы, взятой для обработки, как это принято в технологии ацетатцеллюлозных полимеров. Абсолютная ошибка определения составляет 1%.

В полученном ацетате определяли содержание связанной уксусной кислоты по стандартной методике [5] в трёх параллельных определениях. Абсолютная ошибка определения 0,5%.

Содержание низкомолекулярной фракции в образцах ДАЦ определяли гравиметрически по растворимости образцов в 55% водном растворе ацетона [5].

Основным критерием технологической приемлемости условий синтеза диацетата целлюлозы является выход ДАЦ, который составляет для традиционных производств 210 – 230% [4]. Влияние параметров сверхкритического диоксида углерода на параметр выхода ДАЦ представлено на рисунке 1.

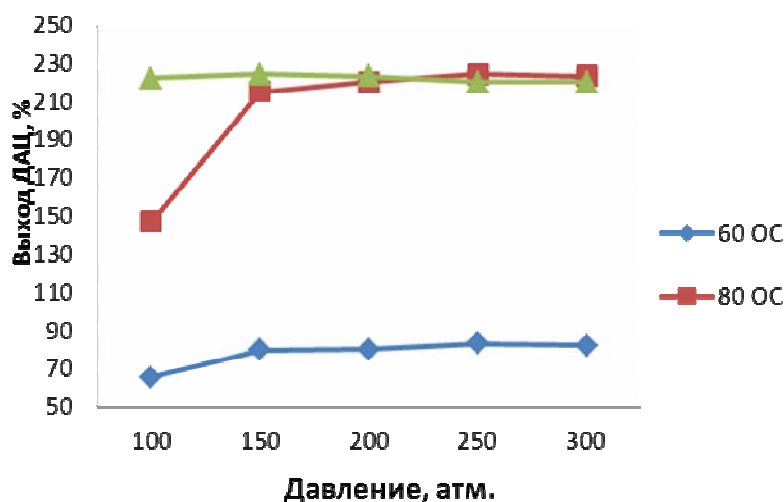


Рисунок 1. Влияние параметров СК CO₂ на параметр выхода ДАЦ.

Как видно из рисунка 1, ацетилирование при 60 °C даёт возможность получить ДАЦ с выходом, не превышающим 90%. Такой выход технологически неприемлем,

поскольку в классических способах он составляет 210 – 230%. Обработки целлюлозы при 80 и 100 °С дают выход ДАЦ в пределах 210 – 230% при всех опробованных давлениях, кроме 100 атм при 80 °С.

По величине выхода диацетата целлюлозы оптимальными параметрами процесса являются давление выше 150 атм при температуре обработки 80 – 100 °С.

Рассмотрение влияния параметров сверхкритического диоксида углерода на выход непроацетилювавшегося остатка (а фактически на полноту ацетилирования исходной целлюлозы) подтверждает выводы об оптимальности условий, выдвинутых на основе анализа влияния параметров среды на выход диацетата целлюлозы (рисунок 2).

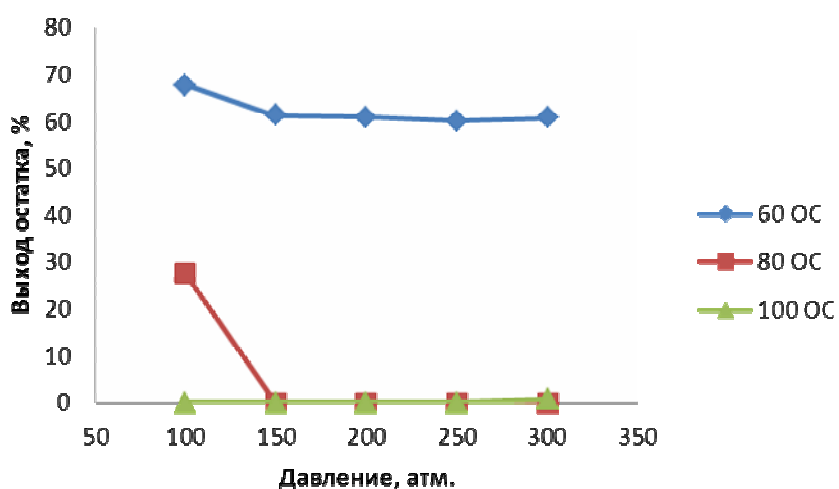


Рисунок 2. Влияние параметров СК CO₂ на параметр выхода непроацетилювавшегося остатка.

При рассмотрении зависимости содержания связанной уксусной кислоты в продуктах от условий проведения процесса ацетилирования (рисунок 3), можно сделать заключение об их не идентичности.

Ацетаты, получаемые при 80 и 100 °С (кроме образца, получаемого при 80 °С и 100 атм) полностью соответствуют по своему химическому составу диацетата целлюлозы и характеризуются содержанием связанной уксусной кислоты на уровне 54 – 55,5%. Однако по содержанию низкомолекулярной фракции (рисунок 4) образцы, получаемые при 100 °С, хотя и соответствуют требованиям регламентов, заметно уступают материалам, получаемым при 80 °С.

По параметру содержания низкомолекулярной фракции в получаемых препаратах, общему выходу и содержанию связанной уксусной кислоты оптимальной температурой синтеза является температура равная 80 °С.

В качестве оптимальных условий синтеза диацетата целлюлозы можно рекомендовать температуру реакции 80 °С при давлении в системе не менее 150 атм.

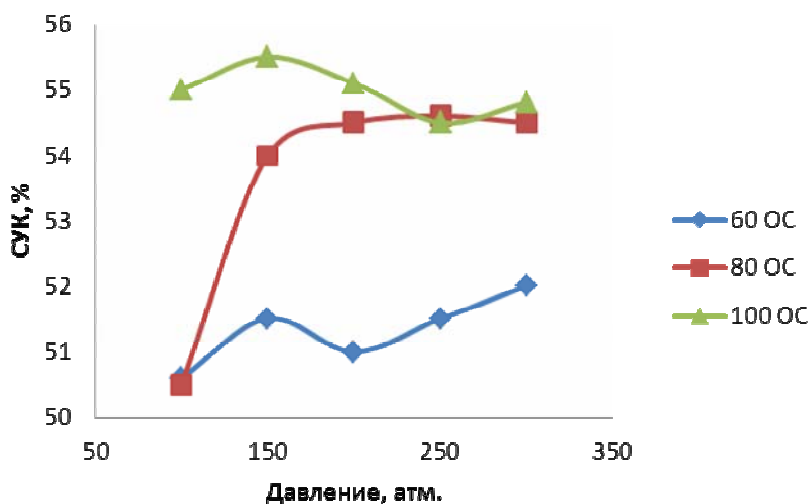


Рисунок 3. Влияние параметров СК CO₂ на содержание связанной уксусной кислоты в синтезированных препаратах диацетата целлюлозы.

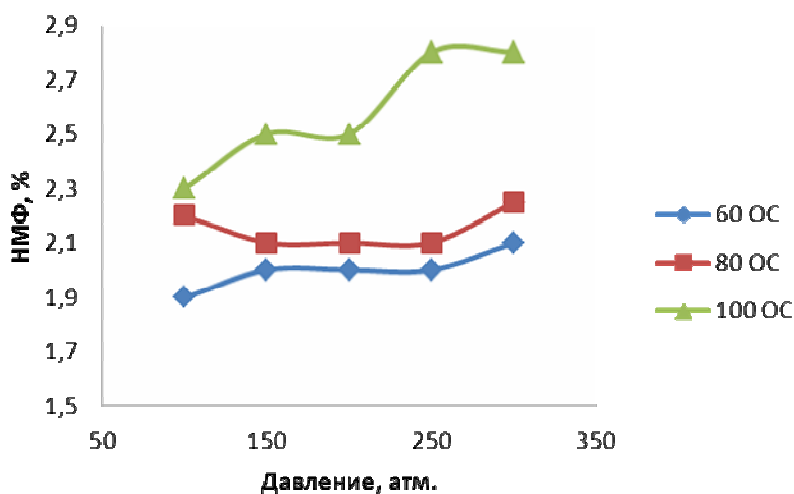


Рисунок 4. Влияние параметров СК CO₂ на содержание низкомолекулярной фракции в синтезированных препаратах диацетата целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Костров, Ю.А. Производство ацетилцеллюлозного волокна. М.: ВШ, 1966. – 71с.
2. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628с.
3. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. СКФ-ТП. 2011. №4., 8-12 с.

4. Целлюлоза сульфитная вискозная ГОСТ 24299-80.
5. Оболенская А.В., и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы.
М.: Лесная промышленность, 1965, с.411

ВЫДЕЛЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

А.С. Амосова, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын*

*Автор, с которым ведётся переписка, (ivahnov-tema@yandex.ru)

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова, институт теоретической и прикладной химии, Архангельск

В работе исследовано влияние параметров сверхкритического CO₂ на процесс экстракции каротиноидов из моркови сорта Шантане. Показано увеличение степени извлечения каротиноидов (до 35% от их содержания в сырье) при увеличении температуры и давления в процессе экстракции.

В связи с ростом опасений, связанных с потреблением синтетических пищевых красителей и строгих требований законодательств некоторых стран, в последнее время резко возрос интерес и спрос на природные красители. Каротиноиды являются одними из важнейших природных пищевых красителей, кроме того они играют важную провитаминную и антиокислительную роль, составляя неотъемлемую часть рациона питания. Теоретически β-каротин обладает 100% провитаминной активностью (провитамин А), однако и α- и γ- каротины проявляют 50% провитаминной активности. Антиоксидантная активность каротиноидов связана со снижением риска раковых заболеваний [1, 2]. Основными источниками каротиноидов являются фрукты и овощи. Особое положение среди них занимает морковь, являясь источником практически исключительно α-, β- и γ – каротина. По данным Chen с соавт. [3] β-каротин составляет большую часть каротиноидов моркови (60-80%), на долю α-каротина приходится 10-40%, доля лютеина не превышает 1-5%.

Традиционные способы извлечения каротиноидов подразумевают их экстракцию из природного сырья с использованием органических растворителей и/или относительно высоких температур. Реальной альтернативой традиционным технологиям извлечения каротиноидов может служить сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ), используя в большинстве случаев сверхкритический (СК) CO₂, и обеспечивая мягкое извлечение лабильных биологически активных веществ. СК CO₂ использовался в процессах выделения каротиноидов (как составной части суммарных

экстрактов) ряда растений, в основном цветов растений семейства роз и показал себя как хороший экстрагент [7-12].

Несколько работ были опубликованы по вопросу использования СК CO_2 в экстракции β -каротина из овощей [4-9]. Тем не менее, степень деградации β -каротина путем окисления или изомеризации во время сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) является предметом дискуссий в соответствующей литературе.

Таким образом, целью данной работы является изучение процесса выделения каротиноидов методом СФЭ с использованием СК CO_2 из природного сырья (на примере моркови) и выявление влияния параметров процесса на выход каротиноидов.

Для экспериментальных работ была отобрана морковь сорта Шантане, выращенная в Архангельской области в 2010 году. Свежее тщательно вымытое и измельченное сырьё было высушено при 40°C до влажности около 2,6%. Исходное сырьё содержало 461 мг/кг каротиноидов.

Сверхкритическая флюидная экстракция выполнена с использованием установки СКФ-400 изготовленной в Институте аналитического приборостроения (С. – Петербург, Россия). В ходе опытов варьировали параметры температуру (40, 60, 70, 80°C) и давление (100 – 350 атм, шаг 50 атм.). Полученный экстракт анализировали на валовое содержание каротиноидов и соотношение α - и β -каротина.

Определение валового содержания каротиноидов проводили методом спектрометрии в видимой области спектра по поглощению при 450 нм. Расчёт вели на содержание β -каротина по закону Бугера – Ламберта – Бера, используя коэффициент экстинкции равный ($A_{1\text{см}}^{1\%}$) 2600 [13]. На основании анализа СК экстрактов определяли степень извлечения каротиноидов при экстракции.

Для получения достоверных результатов процесс экстракции при одинаковых условиях проводили в трёх параллельных экспериментах. Относительная погрешность составила не более 8%.

Результаты проведения процесса экстракции каротиноидов при температурах ниже 60°C показали крайне низкую экстракционную способность сверхкритического диоксида углерода по отношению к данным компонентам. Максимальная степень извлечения каротиноидов в ходе обработки при 40°C и 350 атм составляла 0,2% от их содержания в исходном образце.

Результаты проведения экстракционного процесса резко улучшаются при увеличении температуры флюида. Так, уже в ходе экстракции при 60°C и давлении 100 атм наблюдается выделение 0,5% каротиноидов, содержащихся в сырье.

Результаты проведения экстракции в диапазоне давлений 100 – 350 атм при температурах 60, 70 и 80 °С приведены на рисунке.

Из приведённых данных видно, что увеличение давления способствует увеличению степени извлечения каротиноидов из сырья. Причём в ходе обработок при температурах 60 и 70 °С наблюдается некоторый «выход на плато» при давлениях более 200 атм. Максимальная степень извлечения каротиноидов составляет 20% в ходе проведения процесса экстракции при 60 °С и 350 атм. При проведении процесса экстракции при температуре 70 °С максимальное значение степени извлечения наблюдается при давлении 250 атм (22,7%), дальнейшее увеличение давления не приводит к значительному увеличению степени извлечения каротиноидов. Наиболее резкое увеличение степени извлечения каротиноидов наблюдается при увеличении давления в системе в интервале 100 – 200 атм аналогичная картина наблюдается в процессе экстракции при температуре флюида 80 °С. Однако в исследуемом интервале давлений (100 – 350 атм.) не наблюдается стабилизация степени извлечения каротиноидов. Увеличение температуры до 80 °С способствовало увеличению степени извлечения каротиноидов до 34,8% при давлении 350 атм.

В целом можно отметить, что увеличение давления наиболее сильно влияет на возрастание степени извлечения каротиноидов в интервале давлений 100 – 200 атм при температурах флюида 60 – 70 °С. Увеличение температуры и давления до 80 °С и 350 атм позволяет извлекать до 35% каротиноидов, от их содержания в исходном сырье.

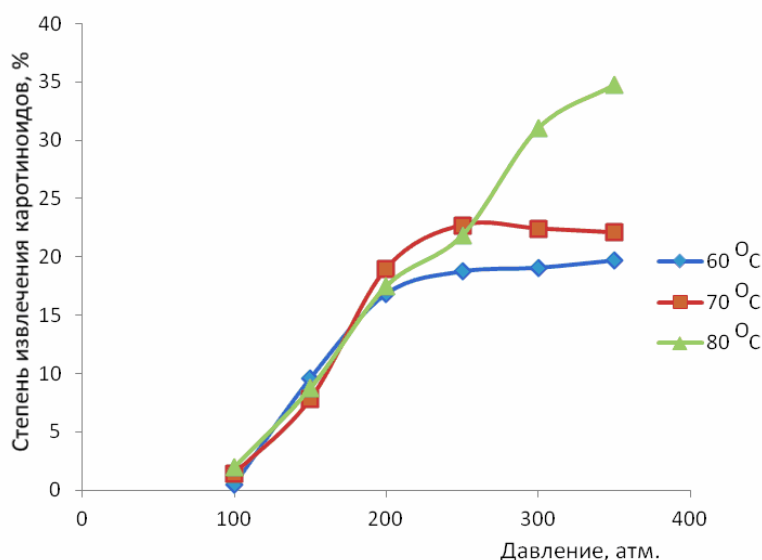


Рис.1. Зависимость степени извлечения каротиноидов в ходе сверхкритической флюидной экстракции от параметров процесса.

В результате проведённых исследований показана возможность выделения каротиноидов, как ценных биологически активных веществ, из возобновляемого природного сырья на примере корнеплодов моркови Шантане. Установлена зависимость выхода каротиноидов в процессе экстракции от условий экстракции. Обнаружено влияние величины давления сверхкритического диоксида углерода на суммарный выход каротиноидов. В качестве оптимальных условий проведения процесса экстракции можно рекомендовать давление 350 атм при температуре 80 °С, выход каротиноидов при данных параметрах составляет до 35 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Block, G., Patterson, B., Subar, A., Nutr. Cancer, v. 18, p. 1, 1992.
2. Steinmetz, K. A., Potter, J. D., Int. J. Cancer, v. 53, p. 711, 1993.
3. Chen, B.H., Peng, H. Y., Chen, H. E., Agric. J. Food Chem., v. 43, p. 1912, 1995.
4. Razungles, A., Oszmianski, J., Sapis, J. C. J. Food Sci., v. 54, p.774–777, 1989.
5. Bohm, V., Frohlich, K., and Bitsch, R. Molecular Aspects of Medicine, v.24, p. 385–389, 2003.
6. Innocenti, M., Niccoli, L., Vasacci, L., Vincieri, F. F. and Mulinacci, N. Componenti bioattivi nei falsi frutti di cultivars selezionate di Rosa canina, V Congresso Nazionale di Chimica degli Alimenti, Morgan, Milan, , p. 20–25, 2004.
7. Machas-Sonchez, M. D., Mantell, C., Rodriguez, M., E. Martinez de la Ossa, Lubion, L. M., and Montero O. J. Supercrit. Fluids, v. 39, p. 323–329, 2007.
8. Reverchon, E., and De Marco, I. J. Supercrit. Fluids, v. 38, p. 146–166, 2006.
9. Pourmortazavi, S. M., and Hajimirsadeghi, S. S. J. Chromatogr. A 1163, p. 2–24, 2007.
10. Chang, C. J., and Randolph, A. D. Precipitation of β -carotene in supercritical fluids. AIChE 35, p. 1876, 1989.
11. Jay, A. J. and Steytler, D. C., J. of Supercrit. Fluids v.5, p. 274, 1992.
12. Jay, A. J., Steytler, D. C., and Knights, M. J. Supercrit. Fluids v.4, p.131, 1991.
13. Delia B. Rodriguez-Amaya. A guide to carotenoid analysis in foods. ILSI Press, p. 65, 2001.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ АРКТИЧЕСКИХ МОРЕЙ

К.Г.Боголицын, П.К.Каплицин

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Архангельск, ул. Набережная Северной Двины 17, 163002 E-mail: tph@agtu.ru

Исследован основной химический состав образцов четырех бурых водорослей (БВ) (*Laminaria saccharina* (L.) Lamour, *Laminaria digitata* (Huds.) Lamour, *Fucus vesiculosus* (L.), *Ascophyllum nodosum* (L) LeJolis). Проведён анализ традиционных методов получения биологически активных веществ (БАВ) из БВ. Полученные результаты свидетельствуют о возможности получения некоторых БАВ из БВ Белого моря путем сверхкритической флюидной экстракции.

Бурые водоросли (БВ) используются во всем мире как сырье для производства биологически активных веществ (БАВ): маннит, различные соли альгиновой кислоты. Кроме того, некоторые предприятия, специализирующиеся на переработке водорослей, производят биологически активные добавки (БАД), содержащие комплекс БАВ БВ. Это липидно-пигментные концентраты, спиртовые экстракты, а также сухие экстракты, полученные различными способами [1].

Альгиновые кислоты и альгинаты широко применяются в пищевой промышленности, биотехнологии и медицине. Их как лекарственное средство при лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта, для лечения ран и ожогов [2]. Соли альгиновых кислот обладают радиопротекторным действием [3], а так же снижают уровень холестерина.

Маннит находит разнообразное техническое и медицинское применение. Он используется в производстве таблеток, как антисептический порошок для присыпки ран, как заменитель сахара при диабете [4, 5].

Липиды, содержащиеся в бурых водорослях обладают противомикробной [5], противоопухолевой [6, 7], противовоспалительной [8] активностью. Полиненасыщенные жирные кислоты снижают риск сердечно-сосудистых и воспалительных заболеваний. Препараты на основе хлорофилла проявляют

антимикробную и противовоспалительную [9] активность. Для фукоксантина и каротиноидов показана антиоксидантная активность [10, 11] и противовоспалительное действие [12].

Извлечение из биомассы водорослей целевых продуктов производится с использованием различных способов. Традиционные схемы основываются на последовательной экстракции сухих или замороженных водорослей спиртово-водной смесью, для получения экстракта низкомолекулярных веществ (маннит, минеральные вещества, липиды, пигменты) и щелочной обработки, для получения альгинатов. Из спиртового экстракта отгоняется этанол и из остатка выделяют маннит и липидный концентрат [13, 14]. Из спиртового экстракта липиды могут быть выделены последовательной экстракцией гексаном (хлорофилл) и хлороформом (фукоксантин) [15]. Так же водоросли могут быть предварительно обезжирены хлороформом или гексаном [16]. Способ [17] предусматривает одновременную экстракцию маслом или жиром и спиртово-водной смесью с целью получения нативного препарата липофильных веществ из водоросли. Первой стадией экстракции в некоторых случаях так же может быть кислотная экстракция с последующим извлечением маннита [18] или суммы водорастворимых сахаров [19], водорослевой шрот отправляется на получение альгинатов [18] или на спиртово-водную экстракцию, с целью получения липидов с последующим получением альгинатов из шрота [19]. В работе [20] разработана технология получения водорастворимых полисахаридов бурых водорослей фукоидана и ламинарана, которая предусматривает предварительную экстракцию сырья органическими растворителями с целью извлечения липидов. Полученный экстракт предложено использовать в производстве косметических средств. В работе [21] показана возможность получения густого экстракта фукуса пузырчатого, который представляет собой липидно-пигментный комплекс, полученный экстрагированием водоросли на аппарате Сокслета смесью метиленхлорида со спиртом.

Основными недостатками рассмотренных методов являются многостадийность и нерациональное использование сырья, когда некоторые компоненты, такие как липидная фракция или альгиновые кислоты, становятся отходами производства. Другим недостатком этих способов является использование токсичных и дорогостоящих органических растворителей для обезжиривания биомассы и получения препаратов липофильных веществ. В результате подобных обработок происходит химическая трансформация компонентов, ухудшение потребительских свойств целевых продуктов и невозможность максимального извлечения ценных компонентов.

Использование метода сверхкритической флюидной экстракции CO_2 представляется наиболее перспективным в решении задач комплексной переработки водорослевой биомассы.

Основной недостаток СК CO_2 это его низкая полярность. Эту проблему можно решить за счет добавки полярных модификаторов (соразтворителей) для увеличения и растворяющей способности СКФ по отношению к полярным соединениям. Модификатор также может снижать взаимодействие целевых компонентов с растительной матрицей, что может улучшить выход целевых компонентов [22]. В качестве модификатора могут быть использованы многие химические соединения, в том числе, вода, метанол, бензол и др. [23]. Так в сборнике [24] показана возможность получения СК экстрактов липидов, таких как хлорофилл, каротиноиды, фукоксантин, ω -3 полиненасыщенные жирные кислоты из водорослей, с использованием СК CO_2 и этилового спирта в качестве соразтворителя. Получаемые с помощью предлагаемой технологии экстракты полностью натуральны, что подтверждается их химическим анализом. Кроме того привлекает и высокая экологичность самого технологического процесса, поскольку углекислый газ не является токсичным веществом, а из экстракта он практически полностью удаляется на последних этапах технологического цикла, причем для этого не требуется проведения каких-либо дополнительных мероприятий. Интересно и то, что параметрами технологического процесса обеспечивается уникальная микробиологическая чистота получаемой продукции, удовлетворяющая самым строгим современным требованиям по применению растительных экстрактов в пищевой, парфюмерно-косметической и фармацевтической областях промышленности. Сравнение растворяющей способности чистого и модифицированного диоксида углерода с растворяющей способностью классических растворителей приведено на рисунке 1.

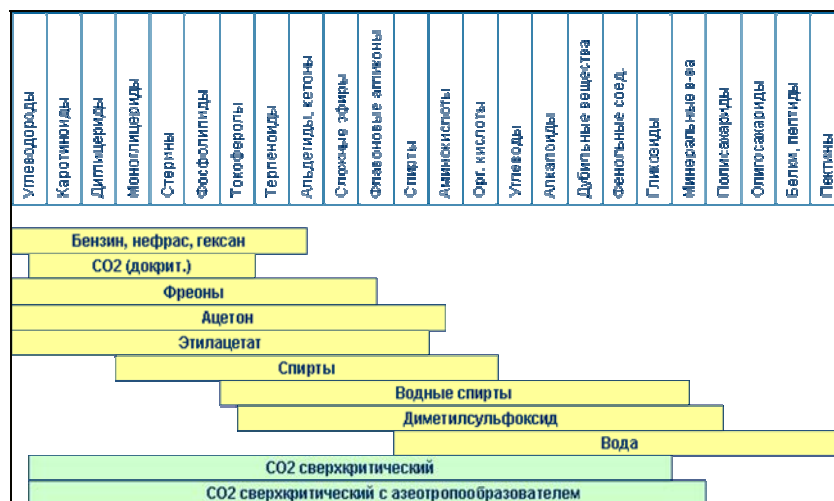


Рисунок 1 – Сравнение растворяющей способности чистого и модифицированного диоксида углерода с растворяющей способностью классических растворителей [25].

Достижение наибольшего экологического и экономического эффектов путем оптимизации технологических схем переработки водорослей с применением СКФЭ должно основываться на комплексном изучении их химического состава.

В наших последних исследованиях объектом исследований химического состава послужили образцы 4 видов бурых водорослей, из которых 2 вида ламинариевых (*Laminaria saccharina* и *L. Digitata*) были отобраны в июне 2011 года, а *Fucus vesiculosus* и *Ascophylum nodosum* в июне 2010 года. Отбор проб производился в районе острова б. Заяцкий Соловецкого архипелага Белого моря. Возрастной состав проб смешанный. Водоросли высушены до воздушно-сухого состояния в месте отбора.

Размол водорослей проводился с использованием планетарной шаровой мельницы Retsch PM100 (оборудование ЦКП НО «Арктика») в течении одной минуты, при скорости вращения ротора 400 мин⁻¹. Общий химический состав (содержание воды, золы, альгиновых кислот, иода, маннита) водорослей выполнен общепринятыми методами [26]. Для определения содержания липофильных веществ были получены ацетоновые экстракты при помощи системы ускоренной экстракции растворителями Dionex ASE-350 (оборудование ЦКП НО «Арктика»), при температуре 100 °С, с тремя выдержками. Количественное определение содержания сухих веществ в экстракте, а также содержание в экстракте хлорофилла и каротиноидов было проведено спектрофотометрическим методом [27].

Результаты проведенного анализа химического состава 4 образцов водорослей Белого моря представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – основной химический состав биомассы бурых водорослей

Вид	Альгиновые кислоты, %	Маннит, %	Аминокислоты, мг/г	Зольность, %
<i>l.saccharina</i>	22,20	17,3	11,98	19,9
<i>l.digitata</i>	23,27	16,7	12,80	29,2
<i>f.vesiculosus</i>	31,08	13,2	13,71	11,4
<i>a.nodosum</i>	34,10	10,1	11,61	12,7

Таблица 2 – Липофильные вещества бурых водорослей (% от сухого веса)

Вид	Общее количество, %	Хлорофилл, %	Каротиноиды, мг/г
<i>l.saccharina</i>	3,89	0,28	0,037
<i>l.digitata</i>	5,70	0,60	0,025
<i>f.vesiculosus</i>	8,23	0,41	0,079
<i>a.nodosum</i>	8,36	0,24	0,063

Установлено, что фукусковые водоросли, по сравнению с ламинариевыми, обладают большим содержанием альгиновых кислот и липидов, но при этом в них меньше маннита и минеральных веществ. Так же фукусковые водоросли являются более ценными источниками хлорофилла и каротиноидов, чем ламинариевые. Следует отметить в целом довольно высокий уровень концентрации липофильных веществ во всех четырёх образцах. Также из таблицы 1 видно, что для июня, содержание маннита понижено, а содержание альгиновых кислот повышено. Всё это объясняется активным ростом водорослей, вследствие благоприятных погодных условий.

По результатам химического анализа можно сделать вывод о том, что фукусковые водоросли являются более ценным сырьём для получения липидов, таких как ПНЖК, хлорофилл и каротиноиды, чем ламинариевые.

Таким образом, принимая во внимание компонентный состав и химическую природу органической составляющей биомассы водорослей Белого моря, можно однозначно утверждать о приоритетности использования "зелёного" растворителя - СК CO₂ и бинарной системы СК CO₂ - сорастворитель (например, спирты) для извлечения неизменённых высокоэффективных БАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Е.А.Муравьева. Комплексная технология получения экстрактивных БАВ из бурых водорослей Белого моря // Рыбпром. 2010. №3. С. 54-57.
2. Lewis G., Stanly N., Guist g. Commercial production and applications of algal hydrocolloids. University of Washington, Seattle, 1988, 248 p.

3. Hoppe H.A., Levring T., Tanaka Y. Marine algae in pharmaceutical science. Berlin – New York. 1979, 351p.
4. Гурин И.С., Ажгихин И.С. Биологически активные вещества гидробионтов – источник новых лекарств и препаратов. М.: Наука, 1981, 186с.
5. Freile-Pelegrin Y., Morales L.J. Antibacterial activity in Marine Algae from the Coast of Yucatan, Mexico // Bot. Marina. 2004. V. 47. P. 140-146.
6. Quasneya M.E., Cartera L.C., Oxford C., Warkinsa S.M., Gershwinc M.E., Germana J.B. Inhibition of proliferation and introduction of apoptosis in SNU-1 human gastric cancer cells by the plant sulfolipid // J.Nutr. Biochem. 2001. V. 12. P. 310-315.
7. ChajesV., BougnouxP., Omega-6/Omega-3 polyunsaturated fatty acid ratio and cancer // W. Rev. Nutr. Diet. 2003. V. 92. P. 133-151..
8. Khan M.N.A., Cho J.-Y., Lee M.-C. and other. Isolation of two anti-inflammatory and one pro-inflammatory polyunsaturated fatty acids from the brown seaweed *Undariapinnatifida* // J. Agric. Food. Chem. 2007. V.55. P. 6984-6988.
9. El-Nakeeb M.A., Jousef R.T. Antimicrobial activity of sodium cooper chlorophyllin // Pharmazie. 1974. V. 29. P. 48-50.
10. Nomura T., Kikuch M., Kubobera A., Kawakami Y. Proton-donative anti oxidant activity of fucoxanthin with 1,1-diphenil-2-picrylhydrazin (DPPH). Biochem. Mol. Biol. Int. 1997. V. 42. P. 361-370.
11. Jan X.J., Chuda Y., Suzuki M., Nagata T. Fucoxanthin as the major antioxidant in *Hizikia fusiformis*, a common edible seaweed // Biosci. Biotechnol. Biochem. 1999/ V/ 63/ N/ #/ P/ 605-607.
12. Shiratori K., Ohgami K., Ilieva I., Jin X.-H., Koyama Y., Miyashita K., Yoshida K., Kase S., Ohno S., Effects of fucoxanthin on lipopolysaccharide-induced inflammation in vitro and in vivo // Exp. Eye Res. 2005. V. 81. P. 422-428.
13. Патент РФ № 2233104, 09.12.2002. Н.М.Аминина, Т.И.Вишняевская, О.Н. Гургулева, А.В. Подкорытова. Способ комплексной переработки бурых водорослей с получением иодсодержащих полисахаридных продуктов // Патент России № 2233101. 2004.
14. Патент РФ № 93002017, 10.03.1995. С.Г. Батраков, С.В. Бондаренко, Т.К. Митрофанова, А.М. Сухоруков. Способ получения липидного концентрата из бурых водорослей // Патент России № 93002017. 1995.

15. Патент РФ № 2399298, 21.05.2009. Н.И.Герасименко, Н.Г.Бузарова, Э.П.Козловская. Способ переработки бурых водорослей // Патент России № 2399298. 2010.
16. Патент РФ № 2194525, 16.07.2001. Н.И.Герасименко, В.А.Компанцев, Н.Ш.Кайшева, И.И.Самокиш, Е.В.Компанцева. Способ получения биологически активных веществ из ламинарии для медицинских целей // Патент России № 2194525. 2002.
17. Патент РФ № 2142812, 21.04.1998. Н.И.Герасименко, В.В.Фомин, В.А.Вайштейн, И.Е.Каухова, Ю.А.Лимаренко. Способ комплексной переработки сухого сырья водорослей // Патент России № 2142812. 1999.
18. Патент РФ № 2070808, 27.12.1996. А.В.Подкорытова, Н.М.Аминина, Л.С.Зиминая, О.А.Кушева, Н.Ю.Константинова. Способ комплексной переработки бурых водорослей // Патент России № 2070808. 1996.
19. Патент РФ № 2360545, 26.02.2008. Н.И.Герасименко, Н.М.Шевченко, Т.Н.Звягинцева, Э.П.Козловская. Способ комплексной переработки бурых водорослей // Патент России № 2360545. 2009.
20. Патент РФ 2135518. Способ получения водорастворимых полисахаридов бурых водорослей / Звягинцева Т.Н., Шевченко Н.М., Попивнич И.Б. // БИ. №23.1999.
21. Облучинская Е.Д. Технология комплексной переработки бурых водорослей. Мурманский морской биологический институт Кольского научного центра РАН.
22. McMonogili, P. Mobile Phase Transport Properties of Liquefied Gases in Nearcritical and supercritical Fluid Chromatography // Anal. Chem., - 1983, - Vol. 55, - N 8, - p. 1370-1375.
23. E. Bjurklund, C. Spar-skilsson, W. Paul, T. Alan, P. Colin, in: P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole (Eds.), Encyclopedia of Analytical Science, Elsevier, Oxford, England, 2005, p. 597.
24. Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds / edited by Jose L.Martinez., 420, 2008.
25. Улесов, А.В. Вещества растительного происхождения в косметологии и современные способы их извлечения из натуральных объектов. -Харьков: ГНЦЛС, 2001.- 150 с.
26. ГОСТ 26185-84 Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. Дата издания 19.07.2010 переиздание. 34с.

27. Кутакова Н.А., Селянина С.Б., Селянина С.И. Анализ БАВ и древесной зелени: методические указания к выполнению лабораторных работ. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2002. – 33с.

СУБКРИТИЧЕСКАЯ ВОДА КАК СРЕДА ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ЗЕРЕН ЗЕЛЕННОГО КОФЕ

А.В. Лекарь¹, С.Н. Борисенко², М.А. Казьмина², А.А. Бичеров², О.В. Филонова², Сушкова С.Н.,² Борисенко Н.И.

¹Эколого-аналитический центр Южного Федерального университета, г. Ростов-на-Дону

²НИИ Физической и органической химии Южного Федерального университета, г. Ростов-на-Дону, sborisen@ipoc.rsu.ru

Предложена новая методика извлечения хлорогеновой кислоты в среде субкритической воды из зерен зеленого кофе. Показана эффективность извлечения целевых продуктов по сравнению с традиционным методом экстракции.

В последние годы в работах по фитохимии все большее внимание уделяется разработке методик извлечения из высших растений такого типичного представителя фенолкарбоновых кислот, как хлорогеновая кислота, которая в больших количествах содержится в прорастающих семенах подсолнечника и не обжаренных зёрнах кофе [1,2]. Широко обсуждаются перспективы использования хлорогеновой кислоты в производстве лекарств, продуктов питания, пищевых добавок и косметических средств.

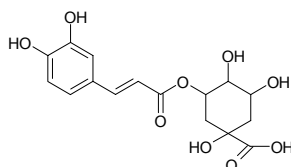


Рисунок 1. Структурная формула хлорогеновой кислоты, C₁₆H₁₈O₉

Разработана методика извлечения смеси изомеров хлорогеновой кислоты из зерен зеленого кофе в среде субкритической воды в статическом режиме. Проведено сравнение эффективности разработанного способа экстракции изомеров хлорогеновой кислоты из зерен зеленого кофе с традиционными методиками, и доказаны соизмеримость и технологическое преимущество нового метода. Для количественного определения содержания смеси полифенольных соединений в полученных экстрактах подобраны условия их хроматографического разделения и идентификации.

Для изучения количественного содержания хлорогеновой кислоты в экстрактах использовалась обращено-фазная хроматография на силикагеле с привитой фазой C18. Исследование выполнялось на приборе «Agilent-1200».

Для разделения смеси изомеров хлорогеновой кислоты из экстрактов зеленого кофе за основу была принята методика, предложенная в работе [3] по изучению состава полифенольных соединений в зеленых бобах кофе.

Традиционная экстракция полифенолов из зеленого кофе обычно включает несколько стадий [3,4]. Масса всех веществ выделенных традиционным методом составила 19,8% от массы загруженного сырья. Содержание изомеров хлорогеновой кислоты в сухом экстракте составляет 14,8%.

В качестве альтернативы длительной и дорогостоящей традиционной экстракции разработана методика экстракции хлорогеновой кислоты в среде субкритической воды. Разработанная методика является развитием подхода, предложенного в работах по экстракции биофлавоноидов в среде субкритической воды [5,6]. Масса всех веществ выделенных субкритическим методом составила 20.9% от массы загруженного сырья, из которых 16.9% составляют хлорогеновые кислоты. Показано, что эффективность извлечения целевых продуктов – изомеров хлорогеновой кислоты, в среде субкритической воды сопоставима с результатами традиционных методик экстракции, однако в 2-3 раза быстрее по времени.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-12141-офи-м-2011, гранта президента РФ МК-4425.2011 и гос. задания ВУЗам на 2012 год (проект 3.5193.2011) и программы BRNE.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Большая Советская энциклопедия. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.big-soviet.ru>
2. Дейнека, В.И. Хлорогеновая кислота плодов и листьев некоторых растений семейства Berberidaceae [текст] / Дейнека В.И., Хлебников В.А., Сорокопудов В.Н., Анисимович И.П. // Хим. растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 57–61.
3. Clifford, M.N. Hierarchical Scheme for LC-MSn Identification of Chlorogenic Acids [text] / Clifford M.N., Johnston K.L., Knight S., Kuhnert N. // Agric. Food Chem. – 2003. – V. 51. – P. 2900–2911.
4. Farah, A. Phenolic compounds in coffee [text] / Farah A., Dodadgelo C.M. // Plant Physiol. – 2006. – V. 18. – №1. – P. 23–26.

5. Лекарь, А.В. Извлечение биофлавоноида-кверцетина из растительного сырья в среде субкритической воды [текст] / Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Ветрова Е.В., Н.И.Борисенко, Минкин В.И. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 33-36.
6. Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Лекарь А.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. Ж. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т. 3. №2, 37-42 (2008).

ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ИЗ САБЕЛЬНИКА БОЛОТНОГО

А.В. Лекарь¹, С.Н. Борисенко², М.А. Казьмина², О.В. Филонова², Н.И. Борисенко¹

¹Эколого-аналитический центр Южного Федерального университета, г. Ростов-на-Дону

²НИИ Физической и органической химии Южного Федерального университета, г.

Ростов-на-Дону, sborisen@ipoc.rsu.ru

Проведен сравнительный анализ методов традиционного извлечения и экстракции в среде субкритической воды, при различных условиях, одного из представителей класса фенилпропаноидных соединений – хлорогеновой кислоты. Показана эффективность метода извлечения хлорогеновой кислоты в среде субкритической воды из сабельника болотного.

Сабельник болотный широко применяется в народной медицине. Комплекс фармакологических исследований показал, что сабельник обладает рядом ценных лекарственных свойств. Действующим началом, как правило, являются фенольные соединения, в том числе фенилкарбоновые кислоты. В последнее десятилетие, из соединений этого класса, интенсивно изучается хлорогеновая кислота (ХК) извлекаемая обычно из зерен кофе. Хлорогеновая кислота является ценным антиоксидантом, ингибитором опухолей (*in vitro*), может способствовать предотвращению сахарного диабета 2 типа [1], использоваться при лечении сердечнососудистых заболеваний, обладает антивирусным, антибактериальным и противогрибковым [2] эффектом, при относительно низкой токсичности и отсутствии побочных эффектов.

Данная работа нацелена на разработку методики экстракции хлорогеновой кислоты из сабельника болотного в среде субкритической воды для использования корневищ сабельника в качестве перспективного сырьевого источника ХК, при получении гепатопротекторных и иммуномодулирующих препаратов экологически чистыми методами [3,4].

Исследование проводили на приборах «Agilent-1200» и «MS Bruker Daltonic MicrOTOF-Q», на колонке «ZorbaxSB-C18» (2,1*150мм) 3,5μм. Масс-спектры экстрактов, полученных разными методами (в режиме детектирования отрицательных ионов) подтверждают наличие основного целевого компонента – хлорогеновой

кислоты, регистрируемой в масс-спектрах пиком депротонированной молекулы с m/z 353,1, а также сигнал с m/z 179,0, который характерен для кофейной кислоты и сигнал, который характерен для хинной кислоты с m/z 191,0.

Для сравнения эффективности разрабатываемых методов выполнена экстракция корневищ сабельника болотного традиционным методом:

В качестве альтернативы классической экстракции фенолкарбоновых кислот с применением токсичных органических растворителей в работе применен подход, использованный ранее авторами в работах по извлечению полифенолов [4,5] в среде субкритической воды.

Разработка метода экстракции корней сабельника болотного в субкритических условиях проводилась в двух вариантах: статическом [4] и динамическом (проточном) [5].

Для выбора оптимальных условий экстрагирования корневищ сабельника болотного субкритической водой в статическом режиме определены состав экстрагента, температура экстракции, соотношение сырье: экстрагент и время экстракции.

Для определения оптимальных условий экстракции субкритической водой в проточном режиме, изучена температурная зависимость выхода целевых продуктов от температуры проведения экстракции, добавления спирта, от скорости потока элюента.

Из сравнения количества хлорогеновой кислоты экстрагируемой из сабельника болотного различными методами (рис.1), можно сделать вывод, что в среде субкритической воды (в статическом и проточном) варианте извлекаются количества хлорогеновой кислоты, которые превышают количества извлекаемые традиционным методом в 1,4 и 1,1 раза, соответственно.

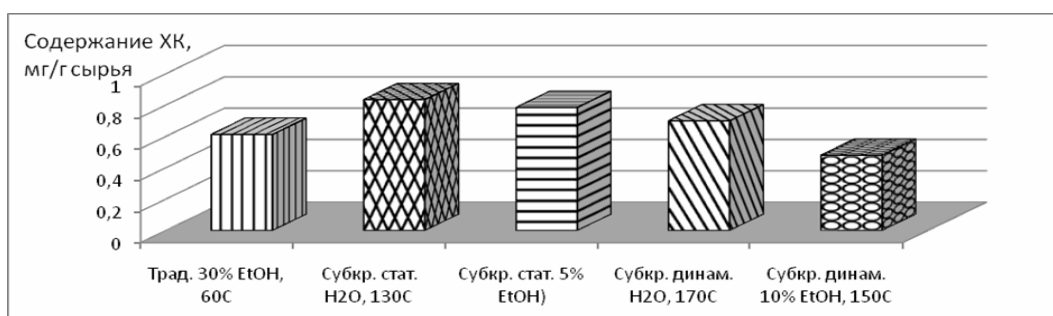


Рисунок 1. Количества хлорогеновой кислоты экстрагируемые из сабельника болотного различными методами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-12141-офи-м-2011, гранта президента РФ МК-4425.2011 и гос. задания ВУЗам на 2012 год (проект 3.5193.2011) и программы BRNE.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paynter, N.P. Coffee and sweetened beverage consumption and the risk of type 2 diabetes mellitus: the atherosclerosis risk in communities study [text] / Paynter N.P., Yeh H.C., Voutilainen S., Schmidt M.I., Heis G., Folsom A.R., Brancati F.L., Kao, W. H. L. // Am. J. of Epidemiology. – 2006. – V. 164. – № 11. – P. 1075–1084.
2. Morton, L.W. Chemistry and biological effects of dietary phenolic compounds: relevance to cardiovascular disease [text] / Morton L.W., Caccettah R.A.-A., Puddey I.B., Croft K.D. // Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology. – 2000. – V. 27. – № 3. – P. 152–159.
3. Галкин, А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях - универсальная среда для осуществления химических реакций [текст] / Галкин А.А., Лунин В.В. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 1. – С. 24-40.
4. Лекарь, А.В. Извлечение биофлавоноида-кверцетина из растительного сырья в среде субкритической воды [текст] / Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Ветрова Е.В., Н.И.Борисенко, Минкин В.И. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 33-36.
5. Филонова, О.В. Разработка методики экстракции дигидрокверцетина из древесины лиственницы в среде субкритической воды [текст] / Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Лекарь А.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т.3. – №2. – С. 37-42.

**ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ
ТИПА HZSM-5**

Кустов А.Л.,¹ Бенавенте Донайре П.С.^{1,2}

¹ Учреждение Российской академии наук Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва.

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

Аннотация:

Парциальное окисление бензола и толуола, до соответствующих фенолов закисью азота на цеолитном катализаторе типа HZSM-5 в сверхкритических условиях проводилось в проточном реакторе при температурах 300÷435°C, давлениях 60÷180 атм. При обычных условиях ведения реакции в газовой фазе активность катализатора значительно падает всего за несколько часов работы даже при небольших нагрузках за счет его дезактивации продуктами уплотнения. Проведение процесса в области сверхкритических флюидов способствует растворению и удалению продуктов уплотнения с поверхности катализатора. При этом селективность по фенолу составляет более 95%.

В последние годы активно развивается новое направление в катализе – проведение реакций в области сверхкритических флюидов. Исходя из определения, сверхкритическим флюидом СКФ называется такое состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки является сверхкритическим флюидом. Сверхкритические флюиды имеют высокую по сравнению с газами плотность, растворяющую способность, теплопроводность и характеризуются повышенной 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 [1-5].

Данное явление было рассмотрено на основе реакций окисления бензола и толуола в фенол.

Фенол и его производные относятся к числу важнейших продуктов крупнотоннажной химии. Современные мощности мирового производства одного только фенола достигают чуть более 8 млн. т в год.

Основным способом получения фенола на сегодняшний день является кумольный метод. Этим способом получают более 95 % всего производимого в мире фенола. Утилизация образующегося ацетона, не имеющего эквивалентного рынка сбыта, многостадийность и неэкологичность процесса являются серьезной проблемой кумольного способа получения фенола.

В качестве альтернативы кумольному методу выступает процесс прямого окисления бензола и его производных закисью азота в соответствующие фенолы. Газофазное окисление бензола в присутствии высококремнистых цеолитов типа ZSM-5 проходит с селективностью 90 % в условиях 4-8 кратного избытка закиси азота при температурах 380-420°C, однако обладает рядом недостатков. 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.

Проведена взаимосвязь между давлением, плотностью среды в области реакции и дезактивацией катализатора. Связь плотности и давления была установлена с помощью оптического волнового денситометра. Выявлено влияние сверхкритических условий на активность и стабильность работы катализатора.

При прямом окислении бензола в фенол в сверхкритических условиях было показано, что производительность катализатора HZSM-5 в 10 раз выше по сравнению со значением в газовой фазе, а после 2-3 часов реакции в сверхкритических условиях

данный катализатор выходит на стабильный режим работы, при этом его активность в несколько раз превышает уровень активности в газовой фазе.

В зависимости от условий процесса наблюдались различные пути протекания реакций. Так, в обоих случаях, увеличение времени контакта приводило к количественному образованию дифенила и терфенила, а при температурах выше 400°C происходило полное окисление субстратов до двуокиси углерода и, следовательно, к уменьшению выхода фенолов. В реакции окисления толуола наличие заместителя сильно сказалось на селективности по фенолам, поскольку при всех температурах процесс трансалкилирования конкурировал с гидроксилированием. А при оптимальных условиях были получены целевые продукты реакции. Для реакции с бензолом таковым являлся фенол, селективность по которому превышала 95% при температурах не более 400°C в широком интервале давлений 60÷180 атм., а для толуола – крезолы и фенолы при 395°C и 160 атм.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-07.

Литература

- [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. Рос. 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.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ С ПОМОЩЬЮ ПРЕПАРАТИВНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О. И. Покровский¹, О. О. Паренаго¹, В. В. Лунин^{1,2}

1 - Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва

2 - Химический факультет, Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Москва

Физико-химические особенности сверхкритических флюидов и смесей сжатых газов с органическими растворителями делают их привлекательной средой для проведения сепарационных процессов и, в частности, для применения в качестве подвижной фазы в хроматографии. В докладе будут приведены различные примеры увеличения производительности препаративных разделений с одновременным уменьшением их стоимости при использовании сверхкритической флюидной хроматографии для выделения физиологически активных веществ из экстрактов природного сырья.

При переработке природного сырья с целью получения препаратов для фармации, косметологии, сельского хозяйства и проч. всегда стоит задача поиска оптимальных методов выделения химических веществ с нужной чистотой и эффективностью из сложных смесей. Первичные методы сепарации, такие как экстракция, перегонка, сорбция и другие далеко не всегда могут обеспечить требуемую селективность извлечения целевого продукта, особенно если речь идет о получении высокочистой продукции. Практически всегда при необходимости выделить целевое вещество в индивидуальном виде после проведения первичной очистки осуществляется тот или иной вариант препаративной хроматографии. Большинство интересных биологически активных соединений, выделяемых из растительного либо животного сырья - нелетучие или термолабильные вещества, для их очистки применяются различные виды жидкостной хроматографии (ЖХ) - высокоскоростная и высокоэффективная противоточная хроматография, центрифужная разделительная хроматография, нормально-фазовый (НФ) либо обращенно-фазовый (ОФ) режимы высокоэффективной адсорбционной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и т.д. Основными недостатками этих методов являются невозможность совмещения высокой производительности с высокой селективностью. Высокоселективные адсорбционные

методы, такие как НФ или ОФ ВЭЖХ, редко обладают высокой производительностью. Высокопроизводительные методы противоточной распределительной хроматографии часто характеризуются невысокой селективностью и не могут использоваться для разделения близких по химической структуре веществ. Таким образом, ВЭЖХ остается основным методом получения особо чистых веществ при сепарации биотехнологической продукции и экстрактов растительного и животного сырья сложного состава.

Помимо низкой производительности, использование ВЭЖХ сопряжено с генерацией больших количеств сложно рекуперлируемых жидких стоков, а также со сложностями высвобождения конечной продукции из водно-органических смесей, часто содержащих неорганические соли. Одним из путей устранения этих сложностей, получающим все более широкое распространение в препаративной практике, является использование сверхкритических флюидов или сжатых газов в качестве подвижной фазы хроматографической системы вместо жидкостей. Плотности и вязкости сверхкритических флюидов (СКФ), как правило, существенно меньше, чем у традиционных жидких хроматографических растворителей, но в то же время СКФ - еще достаточно плотная субстанция, чтобы обладать растворяющей способностью. С другой стороны, коэффициенты диффузии растворенных в СКФ веществ обычно на порядок выше жидкостных при сравнимой растворимости. Сочетание этих свойств делает сверхкритические флюиды чрезвычайно привлекательной средой для проведения транспортных и сепарационных процессов. За счет более низкой плотности и вязкости СКФ можно элюировать через сорбенты одного и того же зернения со скоростью в 3-5 раз выше, чем традиционные растворители. Более высокие же коэффициенты диффузии растворенных веществ обеспечивают сохранение эффективности разделения веществ при росте продольной скорости течения подвижной фазы. Более того, если в качестве СКФ в хроматографии используется вещество, при нормальных условиях являющееся газом, то это сильно упрощает процесс постхроматографического выделения очищенного продукта, так как большая часть подвижной фазы автоматически испаряется при сбросе давления после детектора.

Как и в остальных областях использования сверхкритических флюидных технологий (СКФТ), наиболее распространенным рабочим веществом в сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) является диоксид углерода (CO_2). Его растворяющей способности недостаточно для осуществления всех разделений, для которых целесообразно применение СФХ, поэтому в современной СФХ в

подавляющем большинстве приложений подвижная фаза состоит из смеси CO_2 и жидкого соразтворителя. В качестве последнего используются низшие спирты, ацетонитрил, ТГФ, ацетон и прочие растворители.

В большинстве случаев в СФХ используются полярные сорбенты - чистый силикагель, аминная, диольная, 2-этилпиридиновая, нитрильная и др. Таким образом, режим разделения, осуществляемый в данном случае, ближе всего к нормально-фазовому. Однако благодаря управляемым свойствам сверхкритических флюидов, неограниченной смешиваемости CO_2 с метанолом и ряду иных особенностей в СФХ возможно использование и неполярных сорбентов (C18, C8, C4, фенилгексильных, пентафторфенильных и т.д.), что позволяет реализовывать также и режимы удерживания, подобные неводным обращенно-фазовым в ВЭЖХ. Кроме того, эти свойства СФХ позволяют использовать в разделениях тонкие эффекты, возникающие благодаря проявлению более слабых межмолекулярных взаимодействий, чем водородные связи, роль которых является определяющей в случае наличия воды в подвижной фазе в режиме ОФ (сольвофобные эффекты) либо в случае полярных сорбентов в НФ (силикагель, аминная, диольная и иные фазы).

Долгое время препаративная СФХ использовалась в основном для расщепления рацемических смесей синтетических фармсубстанций при проведении доклинических и клинических испытаний кандидатов в фармпрепараты. Однако вышеперечисленные особенности СФХ делают ее перспективной техникой и для разделения натуральных экстрактов сложного состава. В докладе будет приведен ряд примеров, иллюстрирующих возможности применения сверхкритической флюидной хроматографии для выделения физиологически активных веществ из природного сырья и ее преимущества перед жидкостной хроматографией. Будут рассмотрены особенности применения полярных и неполярных сорбентов в СФХ, технические аспекты сбора фракций при использовании подвижной фазы под давлением, ряд приемов динамического модифицирования хроматографической системы, позволяющих расширить сферу применимости данного вида хроматографии до ионогенных органических соединений. Также будут показаны дополнительные возможности, возникающие при сочленении ОФ-ВЭЖХ и СФХ ввиду ортогональности этих хроматографических техник.

УСКОРЕННАЯ СУБКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КАРОТИНОИДОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, А.Д. Ивахнов, К.Г. Боголицын

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г.Архангельск

Найдены оптимальные условия ускоренной автоматической экстракции каротиноидов из растительного сырья субкритическим ацетоном с целью последующего хроматографического анализа. Проведено сравнение предложенного метода с классической экстракцией и экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода.

Каротиноиды представляют собой один из важнейших классов природных соединений, содержащихся в растительном сырье, и находят широкое применение в качестве антиоксидантов, натуральных красителей, компонентов косметических препаратов и лекарственных средств [1].

В связи с этим особую актуальность приобретает разработка эффективных и экспрессных методов контроля содержания каротиноидов в сырье, основанных прежде всего на хроматографическом и хромато-масс-спектрометрическом анализе [2].

Экспрессность хроматографического определения каротиноидов определяется прежде всего пробоподготовкой, заключающейся в экстракции растительного сырья различными растворителями. Классический метод, основанный на кипячении образца с петролейным эфиром или ацетоном, требует больших затрат времени [3]. Вследствии этого большой интерес представляет внедрение в аналитическую практику таких современных методов экстракции как сверхкритическая флюидная экстракция (SFE) и ускоренная экстракция органическими растворителями в субкритических условиях (ASE).

Целью настоящей работы является сопоставление классического метода экстракции каротиноидов с SFE, с использованием сверхкритического диоксида углерода, и ASE, с использованием в качестве экстрагента субкритического ацетона.

В качестве объекта была выбрана морковь сорта Шантэ, выращенная в Архангельской области в 2010 году. Свежее тщательно вымытое и измельченное сырьё было высушено при 40 °С до влажности около 2,6%. Фракция 0,5 – 1 мм составляла

80% по весу. Образцы сохранялись в плотных полиэтиленовых пакетах в темноте при температуре 5 °С.

Сверхкритическая флюидная экстракция выполнена с использованием установки СКФ-400 изготовленной в Институте аналитического приборостроения (С. – Петербург, Россия). Навеску сырья (1 г) помещали в автоклав, объемом 10 мл. Заполняли автоклав CO₂ при давлении 74 атм. Прогрев автоклава осуществляли в течение 10 минут, после чего через автоклав прокачивали 50 мл СК CO₂ (предварительно нагретого), выпуская экстракт через кварцевый капилляр (диаметр 50 мкм) в приёмный сосуд с ацетоном. В ходе опытов варьировали параметры температуры (40, 60, 70, 80°C) и давления (100 – 350 атм, шаг 50 атм.).

Автоматическая ускоренная экстракция проводилась на установке ASE 350 (Dionex, США). В ячейку объемом 10 мл помещалась навеска измельченного образца массой 1 г, смешанная с 1 г диатомитовой земли. Экстракция проводилась при температурах 80, 100, 150 и 200°C при давлении 100 атм. Параметры экстракции: растворитель – ацетон, 5 мин нагрев ячейки, 5 мин выдерживание образца при заданной температуре, промывка после выдерживания 10 мл ацетона, один цикл экстракции. Полученный экстракт доводили ацетоном до 50 мл в мерной колбе.

Определение каротиноидов проводили методом ВЭЖХ с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, США) колонка LiChrospher RAN 250-3 мм, размер частиц 5 мкм, термостатирование при 40°C. Объем инъекции 10 µл, скорость потока 0,5 мл/мин. Разделение проводили в изократическом режиме, состав подвижной фазы: 83% ацетонитрила, 17% 50 мМолярный раствор ацетата аммония в изопропаноле. В качестве детектора использовали диодно-матричный детектор Agilent 1260 DAD. Детектирование вели при длине волны 450 нм, с непрерывной записью спектра в диапазоне 300 – 600 нм, с шагом 1 нм. Время анализа составляло 15 мин.

Пример полученной хроматограммы представлен на рисунке.

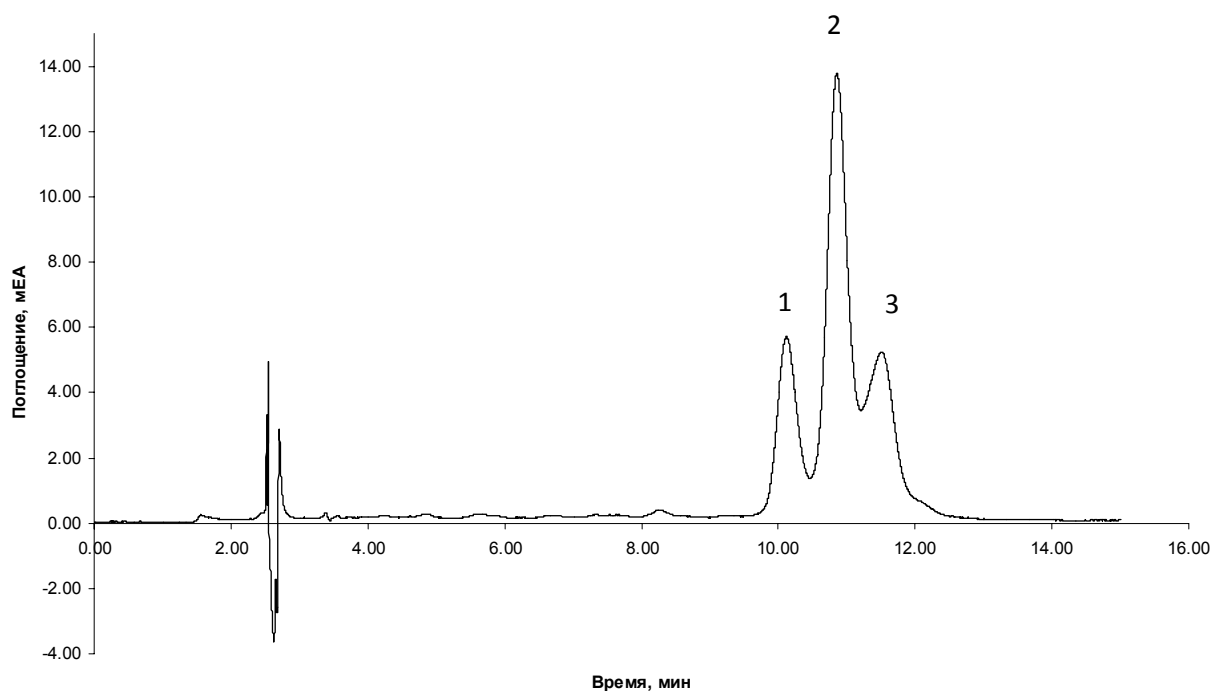


Рисунок – Пример хроматограммы каротиноидов (1 – α -каротин, 2 – β -каротин, 3 – γ -каротин).

Все величины, показывающее содержание α , β и γ – каротинов в экстрактах моркови, полученных методами SFE и ASE, нормализованы к содержанию этих веществ в экстрактах, полученных классическим методом, где концентрация каждого из трех веществ принята за единицу.

Наибольшая степень извлечения каротиноидов методом SFE наблюдается при 350 атм. и температуре 80°C, что соответствует содержанию α – каротина 0,07, β – каротина 0,08 и γ – каротина 0,04. Это свидетельствует о недостаточной растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода без сорастворителей по отношению к каротиноидам либо возможности деградации каротиноидов в среде сверхкритического флюида.

Полученные данные по эффективности экстракции ASE представлены в таблице.

Таблица – Эффективность экстракции методом ASE.

Каротиноид	Температура экстракции, °C (количество циклов экстракции)					
	80 (1)	100 (1)	150 (1)	200 (1)	150 (2)	200 (2)
α – каротин	0,16	0,18	0,32	0,63	0,32	1,27
β – каротин	0,16	0,19	0,29	0,49	0,29	0,84
γ – каротин	-	0,04	0,19	0,83	0,23	2,45

Анализ полученных данных показывает, что метод ускоренной экстракции субкритическим ацетоном является наиболее экспресным и эффективным, обеспечивающим наиболее полное извлечение каротиноидов и превосходящим как классическую экстракцию, так и экстракцию сверхкритическим диоксидом углерода. Повышение температуры и количество циклов экстракции способствует увеличению степени извлечения каротиноидов, однако при температурах выше 200°C наблюдается существенное осмоление материала, что ограничивает дальнейшее повышение температуры. Таким образом, при анализе каротиноидов оптимальными условиями следует признать температуру 200°C и общую продолжительность проведения процесса не менее 10 минут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. New research on antioxidants / D. Marín and P. García (editors). New York: Nova Science Publishers. 2008. 300 p.
2. High performance liquid chromatography in phytochemical analysis / M. Waksmundzka-Hajnos, J. Sherma (editors). Boca Raton: CRC Press. 2011. 977 p.
3. Delia B. Rodriguez-Amaya. A guide to carotenoid analysis in foods / Washington: ILSI Press. 2001. 65 p.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	СТР.
ПРОГРАММА ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ	4
<i>С.Г.Злотин, И.В.Кучуров, И.В.Фоменков, В.А.Тартаковский</i> ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА	12
<i>А.В.Кулинич, А.Д.Алехин, О.И.Билоус, Ю.Л.Остапчук, Е.Г.Рудников</i> УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ НА ОСНОВЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОЙ МОДЕЛИ ГАЗА ФЛУКТУАЦИЙ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА	13
<i>А.В.Фурсова, В.В.Лепилкин, Н.В.Господинова, А.С.Красильщиков, Л.А.Мирошниченко, П.А.Гуриков, Е.Н.Офицеров</i> СКФЭ КАК ЭЛЕМЕНТ ТЕХНОЛОГИИ АМАРАНТОВОГО МАСЛА	15
<i>Ш.А.Бикташев, Л.Я.Яруллин, Ф.М.Гумеров, Ф.Р.Габитов, Р.А.Усманов, И.М.Абдулагатов, B. Willson</i> ЭКСТРАКЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ МИКРОВОДОРОСЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО СО₂-ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА	20
<i>С.В.Востриков, Т.Н.Нестерова</i> ПРОБЛЕМЫ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР СМЕСЕЙ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ	24
<i>А.Р.Габитова, Р.Р.Габитов, Р.А.Усманов, Ф.М.Гумеров</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ СМЕСИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА И РАПСОВОГО МАСЛА НА ВЕЛИЧИНУ КОНВЕРСИИ ПРИ НИЗКИХ МОЛЯРНЫХ СООТНОШЕНИЯХ В ХОДЕ РЕАКЦИИ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ, ПРОВОДИМОЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ, В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В РЕАКТОРЕ ПРОТОЧНОГО ТИПА	28
<i>И.И.Гильмутдинов, И.В.Кузнецова, А.А.Мухамадиев, И.М.Гильмутдинов, А.Н.Сабирзянов</i> ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ БЫСТРЫМ РАСШИРЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ	33
<i>Е.А.Левин</i> ПЕРСПЕКТИВА ДОБЫЧИ ЙОДА ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД УЗБЕКИСТАНА (THE PROSPECT OF EXTRACTION OF IODINE FROM THE WATER RESERVOIR IN UZBEKISTAN)	39
<i>И.В.Кузнецова, И.И.Гильмутдинов, И.М.Гильмутдинов, А.А.Мухамидиев,</i>	

<i>А.Н.Сабирзянов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МЕТИЛПАРАБЕНА И ИБУПРОФЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂	45
<i>С.В.Макаев, В.М.Валяшко</i> ЯВЛЕНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ПРОТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ	49
<i>А.М.Островская, Н.М.Бирюкова</i> ЭКСТРАКЦИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ВОЛОДУШКИ ЗОЛОТИСТОЙ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ	52
<i>А.К.Кипчакбаева, Б.К.Ескалиева, Г.Ш.Бурашева, Н.А.Айса</i> СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ CO₂-ЭКСТРАКЦИЯ РАСТЕНИЙ РОДА <i>CLIMACOPTERA</i> (КЛИМАКОРТЕРА) <i>S.KORSHINSKYI</i> (К.КОРЖИНСКОГО)	56
<i>К.А.Сагдеев, Р.Ф.Галлямов, А.Т.Галимова, Ф.М.Гумеров</i> СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ В ЗАДАЧАХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	58
<i>М.В.Давыдкин, В.А.Балакирев</i> СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ – ОБЛАСТЬ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ	62
<i>А.А.Крутикова, О.И.Покровский, О.О.Паренаго, В.В.Лунин</i> РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ МЕТОКСИПСОРАЛЕНОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	66
<i>А.Д.Ивахнов, Т.Э.Скребец, К.Г.Боголицын</i> НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СК CO₂	70
<i>А.С.Амосова, А.Д.Ивахнов, Т.Э.Скребец, К.Г.Боголицын</i> ВЫДЕЛЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ	75
<i>К.Г.Боголицын, П.К.Каплицын</i> ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ АРКТИЧЕСКИХ МОРЕЙ	79
<i>А.В.Лекарь, С.Н.Борисенко, М.А.Казьмина, А.А.Бичеров, О.В.Филонова, С.Н.Сушкова, Н.И.Борисенко</i> СУБКРИТИЧЕСКАЯ ВОДА КАК СРЕДА ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ЗЕРЕН ЗЕЛЕННОГО КОФЕ	87

<i>А.В.Лекарь, С.Н.Борисенко, М.А.Казьмина, О.В.Филонова, Н.И.Борисенко</i> ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ИЗ САБЕЛЬНИКА БОЛОТНОГО	90
<i>А.Л.Кустов, П.С.Бенавенте Донайре</i> ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ТИПА HZSM-5	93
<i>О.И.Покровский, О.О.Паренаго, В.В.Лунин</i> ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ С ПОМОЩЬЮ ПРЕПАРАТИВНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	96
<i>Н.В.Ульяновский, Д.С.Косяков, А.Д.Ивахнов, К.Г.Боголицын</i> УСКОРЕННАЯ СУБКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КАРОТИНОИДОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	99

Научное издание

**Всероссийская школа – конференция молодых учёных
«Сверхкритические флюидные технологии
в решении экологических проблем. Экстракция
растительного сырья»**

Материалы Всероссийской школы – конференции молодых учёных

Сдано в набор . Подписано в печать . Формат . Бумага типографская.
Печать офсетная. Усл. печ. л. . Уч.–изд. л. . Тираж 50. Заказ № .