Baltic Supercritical 2013

16–21 сентября 2013 г.

VII Научно-практическая конференция
с международным участием

г. Зеленоградск, Калининградская обл.

SUPERCRITICAL 2013

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ:

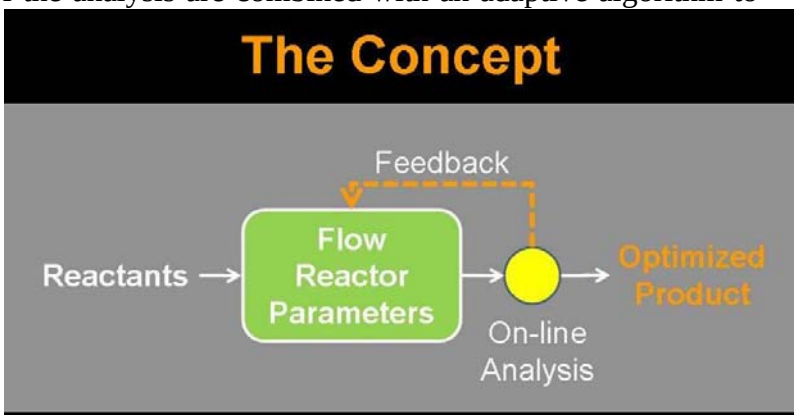
фундаментальные основы, технологии, инновации

ПЛ-1

SELF-OPTIMIZING AND OTHER CONTINUOUS REACTIONS

Martyn Poliakoff and Mike George
The School of Chemistry, The University of Nottingham, Nottingham, NG7 2RD,
martyn.poliakoff@nottingham.ac.uk

Our research group has been involved in the development of on-line monitoring of continuous reactions, particularly those involving supercritical fluid solvents [1]. Reactions have included hydrogenation, oxidation and acid-catalysed reactions [2]. Recently, we have focused on the reactions of singlet O_2 where the properties of supercritical CO_2 can give advantages over more conventional solvents in terms of both safety and reactor productivity [3,4]. We are also developing the use of on-line analysis for automated real time reaction optimisation in which the results of the analysis are combined with an adaptive algorithm to optimize a reaction [5, 6].



The process can be used to optimize a range of different parameters including maximizing yield or space time yield, and minimizing waste [7].

In this lecture, we will outline our more recent results including the use of FTIR to accelerate the optimisation process [8] as well as describing how the optimisation can be used to explore otherwise unexpected chemical reactions.

This lecture will include work by RA Skilton, JFB Bellamy, L Hitchen, RA Bourne, Z Amara, R. Horvath, We thank the EPSRC, Croda plc, the EU SYNFLOW project, Sanofi, the Gates Foundation and the University of Nottingham for supporting our work and Mark Guyler, Peter Fields and Richard Wilson for technical support.

References:

[1] see e.g. J. A. Darr and M. Poliakoff, *Chem. Rev.* (1999) *99*, 495-541.

[2] see e.g. X. Han and M. Poliakoff, *Chem. Soc. Rev.* (2012) *41*, 1428-1436.

[3] R. A. Bourne, X. Han, M. Poliakoff and M. W. George, *Angew. Chem. Intl Ed.* (2009) *48*, 5322-5325.

[4] J. F. B. Hall, X. Han, R. A. Bourne, M. W. George and M. Poliakoff, *Chem. Commun.*, (2012) *48*, 3073-3075.

[5] A. J. Parrott, R. A. Bourne, G. R. Akien, D. J. Irvine and M. Poliakoff, *Angew. Chem. Intl Ed.* (2011) *50*, 3788-3792; http://www.youtube.com/watch?v=ihKIfCJBQII, accessed June 23rd 2013.

[6] R. A. Bourne, R. A. Skilton, A. J Parrott, D. J. Irvine and M. Poliakoff, *Org. Proc. Res. Dev.* (2011) *15*, 932-938.

[7] D. N. Jumbam, R. A. Skilton, A. J. Parrott, R. A. Bourne and M. Poliakoff, *J. Flow Chem.* (2012) *1*, 24-27.

[8] R. A. Skilton, A. J. Parrott, M. W. George, M. Poliakoff and R. A. Bourne, *Appl. Spectrosc.* (2013) in the press.

ПЛ-2

INDUSTRIAL IMPLEMENTATION OF SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGY

Martinez J.L.

Thar Process, Inc., Pittsburgh, USA, jmartinez@tharprocess.com

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

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

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

ПЛ-3

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Музафаров А.М.[1,2], Быстрова А.В.[2]

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

[2] *ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, aziz@ispm.ru*

В докладе будут рассмотрены примеры и перспективы сверхкритических методов в приложении к полимерным материалам: полиимидам, полисилоксанам, фторсодержащим полимерам. В частности, использование сверхкритического CO_2 в процессах очистки полимеров медицинского назначения, импрегнирования (глубокой поверхностной обработки), а также чисто синтетические аспекты, а именно применение сверхкритических технологий в области полимеризационных и поликонденсационных процессов и для получения кремнеземных аэрогелей.

ПЛ-4

FUEL FROM RENEWABLE RESOURCES. SUPERCRITICAL FLUIDS TECHNOLOGIES: POTENTIAL AND CHALLENGES.

Varfolomeyev S.D.

The N.M. Emanuel Institute for Biochemical Physics of RAS

Faculty of Chemistry, The M.V. Lomonosov Moscow State University

The report discusses the major trends in fuel production from renewable resources, the potentials and implemented processes of using the supercritical fluid technologies to produce biofuels.

Analysis is given to the global dynamics of the exponential growth in biofuels production, the resource potential and constraints. Ligno-cellulosics and the waste products on their basis are the major raw stock reserves for production of biofuels. The conversion of lingo-cellulosic wastes can solve both energy and environmental issues.

We consider the full range of present-day technologies to produce biofuels, including the processes for production of biomethane, bioalcohol fuels, biodiesel, bio-oil and synthesis of petroleum, biogasoline and biological admixtures that enhance the quality of automotive fuels.

The mechanism of formation of methane by methane-producing microbial associations, the possibility of sending the process via methanogenic and acidogenic ways and the basics of getting biogasoline on this basis have been considered. The possibilities of application of supercritical fluid technology have been analyzed.

The limiting step of biofuels production is the process of depolymerization (hydrolysis) of biomass. The processes of hydrolysis of ligno-cellulosics in supercritical water have been discussed.

Etherification processes in biodiesel production are the most researched area of application of supercritical fluid technology. The processes of biodiesel production by conversion of microscopic algae lipids are discussed.

The possibilities and the basics of technology for new biofuels – bioketals and bioacetals, the creation on their basis of the bio-admixtures, that improve the quality of motor fuel, have been considered.

Advantages, disadvantages and constraints of using supercritical fluid technology in production of biofuels have been analyzed in detail.

КЛ-1

ЖИДКИЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА: «ЗЕЛЕНЫЙ» РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ СИНТЕЗА И МОДИФИКАЦИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

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

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

zlotin@ioc.ac.ru

Диоксид углерода – доступное, стабильное, нетоксичное и легко переводимое в жидкое (ж) и сверхкритическое (ск) состояние природное соединение, чрезвычайно привлекателен как альтернативный, не связанный с невозобновляемыми источниками углеводородов, растворитель в химии и химической технологии. Уже сейчас он применятся для получения различных классов органических соединений (карбоновых кислот и их производных, альдегидов, спиртов, аминов и др.). Однако, несмотря на его благоприятные свойства (негорючесть, устойчивость к окислителям, высокие значения коэффициентов диффузии и теплоемкости), имеется мало данных о синтезе в среде CO_2 нитросоединений, которые применяют для получения энергетических систем, лекарственных препаратов и мономеров.

Мы разработали способы синтеза нитраминов [1], нитрамидов [2] и нитроэфиров [3] нитрованием соответствующих аминов, амидов и спиртов различными нитрующими агентами (HNO_3, N_2O_5, нитроолеум, ацетилнитрат) в среде ж- и ск-CO_2. Предложенные методы, не уступая по эффективности известным, выгодно отличаются от них меньшей взрыво- и пожароопасностью и лучшими экологическими характеристиками. Таким путем получены, в частности, практически важные энергоемкие соединения (полинитрамины, полинитрамиды, нитроглицерин, нитроцеллюлоза) и лекарственные препараты (нитраты пентаэритрита и *D*-маннитола).

Осуществлены первые асимметрические органокаталитические реакции в ж-CO_2, в том числе катализируемые хиральными производными тиомочевины и квадратной кислоты реакции присоединения CH- и PH-кислот к α-нитроалкенам [4]. В предложенных условиях синтезированы ключевые интермедиаты для получения энантиомерно чистых лекарств (агонист рецепторов ГАМК (*R*)-баклофен, антиконвульсант (*S*)-прегабалин) и биоактивных аналогов β-аминофосфорной кислоты. При этом реакции в среде CO_2 в ряде случаев протекают быстрее и (или) требуют

меньшего количества ценного хирального катализатора, чем в органических растворителях.

Полученные результаты могут служить основой для разработки новых, безопасных для персонала и окружающей среды, процессов получения нитросоединений различного целевого назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 14.740.11.1615), Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований П-8) и РФФИ (гранты № 12-03-12012-офи-м и 13-03-12223-офи-м).

1. Кучуров И.В., Фоменков И.В., Злотин С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. С. 1995.
2. Kuchurov I.V., Fomenkov I.V., Zlotin S.G., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 2013. In press.
3. Kuchurov I.V., Fomenkov I.V., Zlotin S.G., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 67.
4. Nigmatov A.G., Kuchurov I.V., Siyutkin D.E., Zlotin S.G. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. P. 3502.

КЛ-2

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СКФ-КОЛЛОИДОВ

Баграташвили В.Н.

ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк

СКФ импрегнация полимерных материалов является эффективным методом их направленной функционализации, который может быть использован для решения широкого круга технологических и научных задач. Низкие величины вязкости и поверхностного натяжения, характерные для СКФ, позволяют им служить эффективным, средством доставки химических реагентов в области свободного объема в полимерах. При этом возможно использование как растворимых в СКФ веществ, так и агентов, не образующих с ск-CO_2 истинных растворов и даже наночастиц, когда, по существу, формируется СКФ коллоиды.

Процесс СКФ импрегнации включает стадии: 1) “набухания” полимера и «растворение» введенной в реактор навески в ск-CO_2; 2) транспорт «растворенного» агента (молекул или частиц) в истинном растворе или в СКФ коллоиде, и его стабилизация в объеме образца; 3) сброс давления CO_2 (до атмосферного) и температуры (до комнатной) с контролируемой скоростью и получение продукта.

В докладе рассмотрен ряд процессов эффективной функционализации полимерных и пористых материалов, основанных на использовании СКФ коллоидов, в том числе:

- дрейфовое СКФ внедрение люминесцентных наночастиц Si/SiO_{1-x} и CdSe в полимерные микрочастицы и пленки, позволяющее эффективно стабилизировать наночастицы в матрице полимера и значительно повысить фотохимическую стабильность их люминесцентных характеристик, и создание люминесцентных нанокомпозитов;

- СКФ матричная иммобилизация фотохромных молекул спироксазинов в полимерных различного типа, позволяющая за счет специфических конформационных перестроек, (реализуемых в условиях импрегнации полимеров спироксазинами в ск-CO_2 в коллоиде) получить исключительно долгоживущие возбужденные состояния молекул спироксазинов, а также не известные ранее электронные, в том числе, люминесцирующие состояния этих молекул;

- фотосенсибилизированное окисление синглетным кислородом в среде ск-CO_2 коллоида органических субстратов – антрацена и холестерина с использованием в качестве порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС) фторзамещенных тетрафенилпорфиринов, содержащих в *пара*-положении фенильных циклов углеводородные заместители с разной длиной цепи;

- низкотемпературная (T = 50^0-15^0C) очистка закоксованных биметаллических катализаторов риформинга Pt-Re/γAl_2O_3 раствором высококонцентрированного озона в среде ск-CO_2 коллоида;

- щадящая очистка зондов для сканирующей микроскопии в среде ск-CO_2 коллоида, позволяющая, не нарушая структуру зонда, удалять органические, загрязнения, восстанавливая исходные характеристики зонда;

- импрегнация ряда полимерных матриц стабильными нитроксильными радикалами 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила в среде ск-CO_2 коллоида, позволяющая получить исключительно высокие концентрации радикалов в матрице (3.5×10^{20} спинов/г) без их кластеризации;

- синтез и транспортная динамика плазмонных наночастиц, получаемых при лазерной абляции металлов в среде ск-CO_2 коллоида.

КЛ-3

СКФ ПЛАТФОРМА ФАРМАЦЕВТИКИ

Егоров А.М.

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

alex.m.egorov@gmail.com

«Зеленые дженерики» – направление развития фармацевтической индустрии для создания новых форм лекарственных препаратов, которые уже нашли широкое клиническое применение, но требуют дальнейшего улучшения их свойств: повышения эффективности действия, биодоступности, повышения биобезопасности, расширения спектра действия и пролонгации терапевтического действия.

Основным подходом к созданию препаратов пролонгированного действия является модификация биосовместимых и биодеградируемых полимеров активными физиологическими ингредиентами (АФИ). Микрокапсулы полимера, постепенно растворяясь, высвобождают молекулы АФИ, тем самым обеспечивая пролонгацию действия лекарственного препарата. В настоящее время для создания подобных препаратов используются, в основном, многостадийные синтезы, включающие сложные технологические процессы, использование большого количества органических растворителей. При использовании таких технологий полученные препараты содержат много различных примесей, а сами методы сопряжены с утилизацией большого количества отходов, неэкологичны и часто пожаро- и взрывоопасны.

В последние годы активно развивается новый технологический подход, основанный на использовании веществ в сверхкритическом флюидном (СКФ) состоянии. Чаще всего в фармацевтических производствах в качестве растворителя используется диоксид углерода в СКФ состоянии. Диоксид углерода химически инертен, негорюч, дешев, широко доступен в высокочистом состоянии. Критические параметры диоксида углерода легко достижимы (критическая температура 31 ^{o}C и критические давление 73 атм), и невысоки, что является неоспоримым преимуществом в работе с термолабильными фармацевтическими субстанциями. Для работы с полярным соединениями свойства сверхкритического диоксида углерода (ск-CO_2) могут быть модифицированы добавлением сорастворителей. Чаще всего для этой цели используются спирты (CH_3OH, C_2H_5OH и др.)

Одновременно ск-CO_2 обладает способностью пластифицировать многие полимеры при низких температурах, что особенно важно при создании комплексов с термочувствительными биологическими молекулами (ферменты, белки, ДНК и др.).

Полимеры набухают в ск-CO_2 и смешиваются с АФИ, а после быстрого удаления диоксида углерода при «сбрасывании» давления образуют микропористые частицы, которые импрегнированны различными лекарственными соединениями, обладающими в этих комплексах пролонгированным действием.

СКФ технологии позволяют получить микронизированную кристаллическую форму фармацевтических препаратов, причем размер частиц достаточно легко можно варьировать от микро- до нано-, изменяя параметры процесса диспергирования. Кроме того СКФ технологии позволяют получать субстанцию в определенном полиморфном состоянии. Полученные микро– или нанокристаллические порошки фармсубстанций могут быть использованы как в чистом виде (например, для создания ингаляционных препаратов), так и в сочетании с биодеградируемыми полимерами для создания систем адресной доставки или пролонгированных форм препаратов. В качестве полимеров наиболее широко распространены полилактиды и полигликолиды и их сополимеры.

Часто комплексные препараты на основе полимеров приобретают новые свойства: распределение в различных частях организма, ранее не доступных для субстанций, новые пути транспорта и связывания с белками крови, возможности для дополнительной модификации.

Наиболее востребованы такие технологии для получения новых лекарственных форм антибиотиков, противовоспалительных и противораковых препаратов, ферментов, пептидных гормонов и других физиологически активных веществ.

Еще одной широко применяемой СКФ технологией с использованием ск-CO_2 является экстракция физиологически активных соединений из растений и других биологических материалов с дальнейшим фракционированием экстракта или выделением индивидуального соединения. Полученные вещества используются в создании новых лекарственных препаратов, применяемых в практическом здравоохранении.

Важно, что СКФ экстракция легко поддается масштабированию от лабораторных, пилотных до производственных установок, что обеспечивает их широкое применение.

СКФ хроматография (СФХ) является новым направлением в аналитических и препаративных сепарационных процессах, которая используется для анализа и

выделения в чистом виде физиологически активных веществ. СФХ позволяет разделять сложные биологические смеси, выделять индивидуальные вещества, а также осуществлять анализ различных биологических жидкостей. К числу таких веществ относятся гормоны, различные липиды, небольшие пептиды, низкомолекулярные активные фармацевтические субстанции. Совмещая разделение с методами масс-спектрометрии, можно получить одновременно структурную информацию об исследуемых веществах. СФХ используется в полупрепаративном и препаративном масштабе для получения высокоочищенных веществ. СФХ методы значительно быстрее методов ВЭЖХ, требуют существенно меньшего использования органических растворителей, обладают высокой разделительной способностью.

Хотя использование СКФ технологий требует более сложного оборудования, в целом эти методы (благодаря замене органических растворителей на CO2, высокой и в ряде случаев уникальной разделяющей способности, а также возможности промышленного производства препаратов с высокой эффективностью и экологической безопасностью для окружающей среды) являются высокоперспективными для фармацевтической промышленности и медицинской диагностики. Технологическая платформа, основанная на широком использовании ск-CO_2 методов в фармацевтической науке и промышленности, является современным, перспективным и экологически безопасным направлением развития этой области.

КЛ-4

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СКФТ В ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Боголицын К.Г.

ФГБУН Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск

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

bogolitsyn@iepn.ru, k.bogolitsin@narfu.ru

Анализ публикаций в научных изданиях показывает устойчивую тенденцию активизации работ в применении сверхкритических флюидных технологий в решении различных научных, технологических и технических задач. Так, по данным Chemical Abstracts только за 2006-2013 гг. было отмечено более 7000 публикаций, при этом примерно третья часть работ посвящена применению СКОФТ для переработки возобновляемого растительного сырья и модификации биополимеров с получением широкого спектра целевых продуктов. Вместе с тем, разработка аргументированных, научно обоснованных подходов применения СКФТ основывается на фундаментальных исследованиях как структуры, функциональной природы и свойств биокомпозита, так и механизмах взаимодействий в сверхкритических средах. Особое значение приобретает и аналитическая сторона исследований, связанная с применением современного научного приборного парка (хроматомасс – спектроскопии, сверхкритической хроматографии и т.д.).

В представленном материале дан анализ современного состояния использования СКФТ для переработки растительного сырья. На основе фундаментальных подходов физической химии полимеров охарактеризована структура растительной лигноуглеводной матрицы как нанобиокомпозита, представлены данные по исследованию морфологии древесного вещества; обоснованы основные принципы применения СКФТ для переработки растительного сырья древесного и не древесного (в том числе морских биоресурсов) происхождения. Показаны возможности сверхкритической флюидной хроматографии при исследовании данных процессов и идентификации химических соединений.

УД-1

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ИЗОТЕРМЫ

Киселев М.Г, Опарин Р.Д, Кришталь С.П., Фролов А. И.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, mgk@isc-ras.ru

Уникальные физико-химические свойства жидкостей в сверхкритическом состоянии обусловлены особенностями их структуры, претерпевающих кардинальные изменения в области кривой насыщения и критической точки. Эти изменения характеризуются нелинейным поведением топологических характеристик молекулярных кластеров как функций параметров состояния. Сравнительное изучение механизмов их структурной перестройки в области критической изотермы является одним из ключевых аспектов в прогнозировании физико-химических свойств растворителей при сверхкритических параметрах состояния. В докладе обсуждаются кривые сосуществования аргона, алифатических спиртов (метанола, этанола, пропанола, бутанола), воды и аммиака. Показывается, что топологические характеристики связности кластеров имеют особенности в области критической изотермы. Обсуждается физический механизм перехода в сверхкритическое состояние и его связь с аномалиями физико-химических характеристик при этих параметрах состояния. Показано, что для ряда водородно-связанных растворителей зависимость среднего числа водородных связей от температуры имеет особенность около критической изотермы, а именно точку перегиба для воды, метанола и этанола, и локальный максимум для бутанола. Анализ распределения вероятностей образования водородных связей в зависимости от температуры показывает, что эта особенность связана с увеличением вероятности образования димеров и трехмеров в области критической изотермы.

УД-2

КРИТИЧЕСКИЕ И МАКСИМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ АЛКАНОВ

Нестерова Т.Н., Востриков С.В., Нестеров И.А., Назмутдинов А.Г.

Самарский государственный технический университет, Самара, vosser@mail.ru

Сверхкритические технологии играют важную роль в современной химической промышленности. Открываются новые перспективы использования флюидных сред в основном органическом синтезе, появляются работы, посвящённые процессам в субкритической и сверхкритической областях. Ключевой информацией при формировании таких технологий является фазовое поведение системы. Однако в современных работах по изучению критического состояния перестало уделяться внимание всей фазовой диаграмме. Затрагивается только область близкая к критической точке. Такое явление, как максимальная температура сосуществования жидкой и паровой фаз, остаётся за рамками исследований. В то же время, данное свойство может обозначить диапазон технологических параметров для реализации высокоэффективных технологий. Отсутствие экспериментально полученной фазовой диаграммы делает проблематичной оценку достоверности критической точки. Для смесей с большой разностью критических температур компонентов температуры фазовых переходов имеют сложную зависимость от плотности смеси, а результаты существенно зависят от техники эксперимента.

Нами выполнен анализ накопленных к настоящему времени экспериментальных данных по критическим и максимальным температурам бинарных смесей алканов. Показано, что объем их значителен, включает широкий спектр систем и может служить основой при оценке возможностей различных прогностических методов. Констатировано, что любой из них должен учитывать рост отклонений критической температуры смеси (T_{cm}) от аддитивности и смещение максимума T_{cm} в сторону большей концентрации легкокипящего компонента при увеличении различия в критических температурах компонентов.

Установлено, что все рассмотренные методы прогнозирования имеют тенденцию к снижению качества описания экспериментальных данных с увеличением разности в критических температурах компонентов смеси. Даны рекомендации по

использованию рассмотренных методов прогнозирования. Предложен подход к прогнозированию критических и максимальных температур бинарных смесей алканов, основанный на разности критических температур компонентов смесей и параметре бинарных взаимодействий Хигаси. Приведена оценка работоспособности предложенного метода.

УД-3

СПЕКЛ-КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ДИФФУЗИОННЫЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ СО СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Зимняков Д.А.[1], Чекмасов С.П.[1], Ушакова О.В.[1], Свиридов А.П.[2], Баграташвили В.Н.[2]

[1] *Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, zimnykov@mail.ru*

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

Явление спекл-модуляции лазерного излучения, многократно рассеянного структурно неупорядоченными системами «пористая среда – околокритический флюид», может быть использовано для анализа процессов взаимодействия между компонентами системы вблизи критической точки флюидного компонента на мезоскопическом уровне (на пространственных масштабах от единиц до сотен нанометров). Статистические и корреляционные характеристики спекл-структур, модулирующих рассеянный зондируемой системой лазерный свет, обладают высокой чувствительностью к малым вариациям плотности флюида в пористой матрице и к структурным изменениям матрицы. Это обусловлено эффектом аккумуляции случайных фазовых сдвигов распространяющихся в зондируемой среде парциальных составляющих рассеянного светового поля в последовательностях актов рассеяния на структурных элементах среды.

Анализ статистических и корреляционных характеристик спекл-модулированного лазерного излучения, рассеянного насыщенными околокритической двуокисью углерода полимерными пористыми слоями с неупорядоченной структурой, в процессе изменения термодинамических параметров системы был применен нами для исследования особенностей капиллярной конденсации жидкой фазы в мезопористых системах вблизи критической точки насыщающего компонента. Также были исследованы особенности релаксации механических напряжений пористой матрицы в процессе перехода системы из одного равновесного термодинамического состояния в другое. Применительно к анализу процесса капиллярной конденсации в мезопористой системе вблизи критической точки насыщающего флюида исследовались изотермические зависимости малоуглового диффузного пропускания лазерного излучения пористыми слоями от давления в системе [1]. Установлено, что значения

производной коэффициента пропускания слоя по давлению, определяемые в точках перегиба зависимостей «коэффициент пропускания – давление», выше критической точки определяются значением производной показателя преломления флюида по давлению в точках перегиба изотерм «плотность – давление», а ниже критической точки контролируются объемной долей жидкой фазы в мезопорах (Рис. 1).

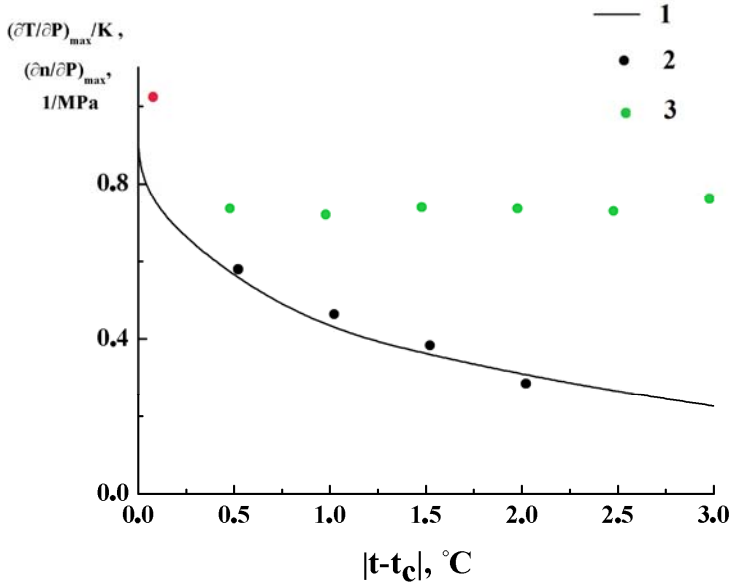


Рис. 1. Модельные значения производной флюида по давлению в сверхкритической области (1) и полученные из экспериментальных данных нормированные значения производной коэффициента пропускания по давлению в сверхкритической (2) и докритической (3) областях в зависимости от сдвига температуры относительно критической точки. Нормировочный коэффициент K определяется оптическими характеристиками и толщиной пористого слоя. Значение вблизи критической точки при t = 30.9°C отмечено особо.

Анализ экспериментальных данных позволил установить, что вблизи критической точки объемная доля конденсированной жидкой фазы в мезопорах в зависимости от давления определяется не величиной коэффициента поверхностного натяжения жидкой фазы, а его первой производной по температуре. Полученные результаты являются основой для развития новых методов диагностики дисперсных систем с околокритическими и сверхкритическими компонентами.

1. Zimnyakov D.A., Chekmasov S.P., Sviridov A.P., Ushakova O.V., Bagratashvili V.N. // Laser Physics Letters. V. 10. P. 45601.

УД-5

КАРС-ДИАГНОСТИКА ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА В ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Аракчеев В.Г.[1], Баграташвили В.Н.[2], Морозов В.Б.[1], Попов В.К.[2]

[1]*Физический факультет и Международный учебно-научный лазерный центр МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, morozov@phys.msu.ru*

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

Природные и синтетические нанопористые материалы и композитные структуры на их основе широко используются в современной науке и технологиях. Большой интерес представляют особенности поведения находящихся внутри пор и ограниченных наноразмерными структурами молекулярных флюидов. Условия нахождения в объеме, ограниченном размерами пор, и эффективного взаимодействия со стенками определяют существенные особенности состояния нанозамкнутых флюидов по сравнению с объемными. Соответственно, возникает потребность осуществления локальной невозмущающей диагностики молекулярной среды внутри нанокомпозитной системы, ее фазового состояния, особенностей фрагментации, характера взаимодействия со стенками пор, с поверхностью внедренных в поры наночастиц. Методы колебательной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), в частности, широко используются для исследования и диагностики молекулярных флюидов, в том числе, в околокритическом и сверхкритическом состоянии. Вполне естественно рассматривать КР-спектроскопию как эффективный инструмент изучения молекулярных флюидов в порах прозрачных наноматериалов [1, 2].

Спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) позволяет осуществлять измерения с высоким спектральным и пространственным разрешением, что делает ее особенно привлекательной для диагностики флюидов в объемных пористых образцах. В предыдущих наших работах при исследовании двуокиси углерода в порах синтетических нанопористых стекол в широкой области давлений было показано, что КАРС спектры имеют существенно неоднородный характер [3,4]. В порах диаметром несколько нанометров количество флюида, адсорбированного на стенках пор, может быть сравнимым с количеством газообразного или конденсированного флюида в объеме пор. Каждая фаза характеризуется определенным

значением спектральной ширины и сдвига, следовательно, состав многофазовой смеси можно определить на основе анализа структуры спектра. При температуре существенно ниже критического значения, основываясь на термодинамическом описании адсорбции и конденсации в порах, особенности спектрального поведения можно связать с параметрами среды (давление, плотность, температура и т.д.), а также с характеристиками пористого материала (распределение пор по радиусу, пористость, удельная поверхность и пр.) [4]. Вблизи критической температуры описание конденсации становится проблематичным, однако, анализ спектральных вкладов позволяет судить о наличии и количестве конденсированного флюида [5].

В настоящей работе спектроскопия КАРС использовалась для исследования фазового поведения в глубоких слоях пористых стекол, в том числе, в образцах с внедренными в поры наночастицами [6]. Для достижения большей чувствительности и улучшения локальности используемого метода использовалась неколлинеарная схема КАРС. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Проекты №№ 11-02-01309-а, 12-02-01067-а), Программой развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

1. Arakcheev V.G., Valeev A.A., Morozov V.B., Olenin A.N. // Laser Physics. 2008. V. 18. № 12. P. 1451.

2. Li D., Huang Y. // J. Ram. Spectr. 2011. V. 42. P. 1396.

3. Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Оленин А.Н., Попов В.К., Яковлев Д.В. // СКФТП. 2009. Т. 4. № 1. С. 57.

4. Andreeva O.V., Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Morozov V.B., Popov V.K., Valeev A.A. // J.Ram.Spectr. 2011. V. 42. № 9. P. 1747.

5. Arakcheev V.V., Morozov V.B. // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 397. P. 012061.

6. Rybaltovskii A.O., Bogomolova L.D., Jachkin V.A., Minaev N.V., Samoilovich M.I., Tsvetkov M.Yu., Tarasova V.V., Bagratashvili V.N. // Optical materials. 2011. V. 34. № 1. P. 169.

УД-6

ЭФФЕКТ РЕЗКОГО СНИЖЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ ПРИ БЫСТРОМ ИЗОБАРНОМ НАГРЕВЕ. НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Рютин С.Б., Скрипов П.В.

ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, ryutin.sergey@gmail.com

Исследование теплопереноса в СКФ представляет интерес для теплоэнергетики, где использование теплоносителя при сверхкритических параметрах позволяет существенно повысить к.п.д. оборудования. В теплоэнергетике сложилась неоднозначная ситуация – в мире десятки лет сотни ТЭЦ работают на сверхкритической воде и обсуждаются проекты ядерных реакторов, работающих на сверхкритической воде. В тоже время, не существует теории, способной объяснить все наблюдаемые в опытах режимы теплообмена [1]. Значимым для дальнейшего обсуждения итогом исследования процессов теплопереноса в СКФ при свободной и вынужденной конвекции является факт наличия пика теплоотдачи в околокритической и псевдокритической областях [1]. Цитируемые в [1] экспериментальные работы выполнены в квазистационарных режимах, то есть, при установившемся теплопереносе в опыте. Как правило, наличие этого пика связывают с экстремальным поведением теплоемкости. Однако, известен большой цикл работ по исследованию околокритического состояния вещества, выполненных в условиях орбитального полета [2]. Его результаты привели к выводу о ключевой роли особой гидродинамики вещества в околокритическом состоянии и чрезвычайно высокой склонности таких сред к движению. Интересно, что намного раньше подобное поведение околокритических сред было отмечено В.П. Скриповым: «Главная экспериментальная трудность состоит в подавлении или учете конвективного теплообмена, который очень легко возникает около критической точки…» [3]. С точки зрения постановки эксперимента, задача подавления конвекции может быть решена применением импульсных методик при временах нагрева меньших характерных времен развития конвекции. Такие опыты были нами проведены на установке управляемого импульсного нагрева тонкого проволочного зонда в режиме поддержания постоянной мощности, рассеиваемой на системе зонд – среда. Заход в область сверхкритических параметров осуществлялся по изобаре. Общие параметры опытов: диапазон давлений

составлял от $1{,}02 \cdot p_c$ до $(4 \div 6)p_c$, диапазон температур в импульсе – от комнатной до $1{,}6 \cdot T_c$. Продолжительность импульсного воздействия составляла 10 мс, значение мощности подбиралось для каждого вещества так, чтобы примерно 2/3 времени импульса вещество находилось при сверхкритической температуре. Зонд – платиновая проволока диаметром 20 мкм и длиной 1÷2 см. Достигаемые в опытах удельные мощности теплового потока находились в диапазоне (1÷10) МВт/м^2. Наблюдаемый при этом теплоперенос является практически чисто кондуктивным.

Общий итог экспериментов можно сформулировать так: при заходе в область сверхкритических температур, наблюдается резкое снижение интенсивности теплопереноса при проходе окрестности критической температуры, тем большее, чем значение давления ближе к критическому. Обнаруженный эффект наблюдается в диапазоне давлений $(1 \div 2{,}5)p_c$ и подобен для веществ, изученных в опытах. Отметим, что этот результат формально противоречат опытным данным, полученным в квазистационарных условиях. Выражаясь немного вульгарно, можно сказать, что в наших опытах обнаружен «провал теплоотдачи» [4-6] в отношении известного из квазистационарных опытов «пика теплоотдачи», причем при сопоставимых параметрах. В связи с этим, уместно сформулировать гипотезу, в соответствии с которой наблюдаемый в квазистационарных опытах пик теплоотдачи связан не с максимумом теплоемкости, а с быстрым развитием конвекции и, соответственно, конвективным теплопереносом, что связано с особыми гидродинамическими свойствами СКФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант No. 13-08-00428)

1. Pioro I.L., Duffey R.B. Heat transfer and hydraulic resistance at supercritical pressures in power engineering applications. NY: ASME Press, 2007. 334 P.
2. Полежаев В.И. Конвективные процессы и теплообмен в околокритических средах. Препринт 943. М.: ИПМ им. А.Ю. Ишлинского РАН. 2010. 178 С.
3. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. Изд-во Наука: М. 1972. 312 С.
4. Rutin S.B, Skripov P.V. // IJHMT. 2013. V. 57. Iss. 1. P. 126.
5. Рютин С.Б., Скрипов П.В. // СКФТП. 2013. Принята в печать
6. Rutin S., Smotritskiy A., Skripov P. // Abstracts of 18th Symposium on thermophysical properties. 2012. http://thermosymposium.boulder.nist.gov/pdf/Abstract_1481.pdf.

УД-7

КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПАРАЦЕТАМОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Опарин Р.Д., Дышин А.А., Киселев М.Г.

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

r.d.oparin@yandex.ru

Методом ИК-спектроскопии проведено исследование равновесия кристаллической фазы парацетамола, содержащей различные полиморфные модификации, с его раствором в сверхкритическом диоксиде углерода вдоль изохоры $1{,}35\rho_C$ (ρ_C — критическая плотность CO_2). Анализ полос ИК-спектров позволил определить распределение конформаций парацетамола, растворенного в скCO_2, как функции параметров состояния.

Парацетамол в первой полиморфной (моноклинной — форма I) модификации помещался на дно высокотемпературной ИК-ячейки высокого давления, ячейка заполнялась диоксидом углерода до достижения давления, соответствующего плотности CO_2 равной $1{,}35\rho_C$. Спектры парацетамола сначала регистрировались в условиях нагрева при температурах 70, 90, 110, 130, 150, 170, 175, 180°C, после чего система постепенно охлаждалась. В процессе охлаждения производилась регистрация спектров при тех же температурах. Далее следовало охлаждение ячейки до комнатной температуры с последующим выдерживанием в течение нескольких часов. Последовательно было проведено три цикла нагрева-охлаждения с параллельной регистрацией спектров. При каждой исследуемой температуре регистрация спектров осуществлялась непрерывно до достижения равновесной концентрации парацетамола, мониторинг которой проводился по изменению его характеристической линии ($\delta_{CNH}+\nu_{Ph}$).

Полученные результаты позволили установить, что в равновесной системе с ростом температуры концентрация парацетамола в фазе диоксида углерода возрастает на два порядка величины при нагреве от 70 до 170°C. Также было установлено, что с последующим охлаждением растворимость парацетамола при исследуемых температурах ниже температуры его плавления (168-172°C) достигала больших значений, чем в случае предыдущего нагрева. Анализ изменения спектральной полосы

$\delta_{CNH}+\nu_{Ph}$ парацетамола, растворенного в скCO_2 в условиях изохорного нагрева после выдерживания экспериментальной ячейки при комнатной температуре (второй и третий цикл нагрева-охлаждения), показал заметное увеличение концентрации парацетамола в среде сверхкритического CO_2 для той же системы, при тех же температурах, что и при первом цикле в интервале 70-150°C. Однако при достижении температуры, близкой к температуре плавления парацетамола и выше, величина растворимости практически не отличалась от ее значения при данной температуре в случае первого цикла нагрева-охлаждения.

Проведенный анализ спектров парацетамола в фазе сверхкритического диоксида углерода в области волновых чисел 1260-1460 см$^{-1}$ выявил заметные различия спектральных полос, полученных в интервале температур 70-150°C в условиях нагрева при первом цикле нагрева-охлаждения, а также при втором и третьем циклах. Данные различия связаны с перераспределением долей конформеров молекул парацетамола, растворенного в скCO_2. Это подтверждено результатами квантово-химических расчетов.

ДСК-исследование образцов донной фазы исходного парацетамола и парацетамола, подвергшегося перекристаллизации в изохорных условиях, показали, что в исходном состоянии донная фаза содержит парацетамол только первой полиморфной формы. При этом его профиль плавления представляет собой узкий пик с резким подъемом и относительно плавным спадом и имеет максимум при температуре ~172°C. После перекристаллизации данный профиль приобретает заметный пологий подъем, начинающийся при температуре 158-160°C, и имеющий максимум при температуре ~171°C. Однако его спад аналогичен спаду, имеющему место в случае исходной донной фазы. Подобная форма профиля плавления свидетельствует о существовании в донной фазе смеси двух полиморфных форм парацетамола, одна из которых орторомбическая (форма II).

Таким образом, появление новых конформеров в богатой CO_2 фазе связано с изменением полиморфного состава парацетамола в донной фазе, при этом количественное соотношение различных полиморфов донной фазы находит отражение в изменении количественного соотношения конформеров.

УД-8

СЛУЧАЙНАЯ ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И СЛУЧАЙНАЯ ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО СО2

Чайкина Ю.А.

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

jchaikina@yandex.ru

В предлагаемой работе проведен совместный анализ экспериментальных данных относительно околокритического уширения Q-полос ферми-диады двуокиси углерода [1] и точных (полученных из первых принципов неравновесной статистической теории) аналитических выражений для дисперсии плотности [2], конечных неравновесных локальных флуктуаций коллективной скорости молекул и их температуры [3,4].

Показано следующее.

При сверхкритической температуре 33˚C (критическая температура - 31.1˚C) и критической плотности 238 амага (1 амага соответствует плотности атмосферы при нормальных условиях) пространственный масштаб локальных флуктуаций плотности в CO_2-флюиде составляет ~3 нм. Характерная величина флуктуации плотности составляет ~8% от критического значения плотности (примерно 20 амага). Флуктуации температуры нагревают области с положительной флуктуацией плотности и охлаждают области с отрицательной флуктуацией плотности в среднем на ~2˚.

Тепловое движение молекул флюида дополняется их локальным случайным коллективным движением. Природа этого движения – диффузия между локальными объемами, уплотненными и разреженными флуктуациями плотности. Характерное значение случайной коллективной скорости составляет ~2% от тепловой скорости (около 7 м/сек). Локальное случайное коллективное движение в течение $5\cdot10^{-11}$ секунд переносит 15 молекул через сечение 10 нм² на расстояние 0.4 нм (на длину, практически равную диаметру молекулы CO_2), и затем случайным образом меняет направление.

Чрезвычайно интересным оказался переход от сверхкритического состояния к критическому состоянию. Согласно экспериментальным данным [1], он идет при постоянном значении дисперсии плотности, а значит, и при постоянном характерном значении флуктуации плотности (около 20 амага). Изменения происходят в локальной структуре флюида. Прежде всего, флюид претерпевает критическое уплотнение: 1%-е увеличение средней плотности над ожидаемой критической. Отрицательные

флуктуации плотности получают преимущество над положительными, что компенсирует избыток частиц, связанный с критическим уплотнением. И наконец, в пространственном масштабе более 20 нм дисперсия плотности теряет связь с размером локального объема, в котором проходит флуктуация (критические флуктуации плотности обретают масштабную инвариантность). Это значит, что локальные объемы *любых* линейных размеров, превышающих 20 нм, уплотняются и разрежаются флуктуациями плотности одинаково: примерно на 8%, что и обеспечивает белый цвет критической опалесценции.

Мы видим, что случайная локальная динамика сверхкритического CO_2 мало соответствует капельной модели: диффузии сферических капель в плотном газе. Правильнее было бы представлять этот флюид как ансамбль случайно ориентированных струек длины 0.4 нм и сечения 10 нм², с потоком вещества, равным примерно $2.5 \cdot 10^{-22}$ (см²·сек)$^{-1}$, и характерным временем жизни $5 \cdot 10^{-11}$ секунд.

Критическое уплотнение мы вполне можем интерпретировать как формирование критической капли бесконечного радиуса. Однако малая величина критического уплотнения по сравнению с характерной величиной флуктуации плотности (1:8) говорит о том, что главную роль в формировании критических особенностей CO_2-флюида играют сами флуктуации плотности.

Главное, что нам удалось доказать в отношении критических флуктуаций плотности CO_2-флюида – их масштабную инвариантность. Отсюда следует, что по крайней мере для критического состояния CO_2 наконец установлена справедливость гипотезы подобия, лежащей в основе современных теорий фазовых переходов второго рода.

Некоторые выводы можно сделать и о геометрии критического состояния. Условию масштабной инвариантности не удовлетворяет «ансамбль струек», но удовлетворяет фрактальный кластер. Подтвердить или опровергнуть это предположение мы могли бы, сравнив экспериментальные данные по релеевскому рассеянию в критическом CO_2 с расчетами по рассеянию света фрактальными кластерами.

1. Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Попов В.К. // СКФТП. 2010. Т .5. № 4. С. 32.

2. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика 3. Теория неравновесных систем. М.: УРСС. 2003.

3. Чайкина Ю.А. СКФТП. 2011. Т. 6. № 2. С. 4.
4. Чайкина Ю.А. СКФТП. 2012. Т. 7. № 1. С. 49.

УД-9

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИСТЕЧЕНИЯ СВЕРХ- И ОКОЛОКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В СОПЛАХ МИКРОННОЙ ГЕОМЕТРИИ

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

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, gilmutdinov@kstu.ru

В настоящей работе предложена математическая модель для описания гидродинамических процессов в потоках сверхкритических и околокритических флюидов на основе уравнений сохранения массы, импульса, энергии и кроссоверного уравнения состояния [1]. Поток сверхкритического раствора в расширительном устройстве постоянного сечения (Рис. 1) рассматривается в настоящей работе двухмерным, стационарным, осесимметричным, вязким и сжимаемым. Расчёт ведется в области капиллярного канала (1-2) и свободной струи (2-3).

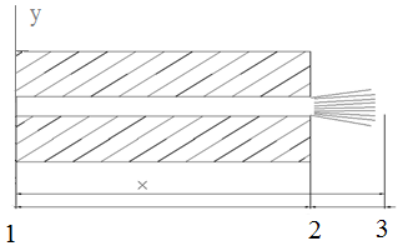


Рис. 1. Упрощенная схема расширительного устройства: 1-2 капиллярный канал, 2-3 свободная струя.

Для двухмерной (2D) осесимметричной геометрии потока, уравнение сохранения массы имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\rho\vartheta_x\right)+\frac{\partial}{\partial r}\left(\rho\vartheta_r\right)+\frac{\rho\vartheta_r}{r}=0 \qquad (5)$$

где ρ - плотность, x - осевая координата, r - радиальная координата, ϑ_x - осевая скорость и ϑ_r – радиальная скорость.

Уравнение сохранения импульса описывается в общем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{\vartheta}+\nabla\cdot(\rho\vec{\vartheta}\vec{\vartheta})=-\nabla p+(\nabla\bar{\tau})+\rho\vec{g}+\vec{F} \qquad (6)$$

где ρ - плотность, p - статическое давление, $\bar{\tau}$ - тензор напряжений и ~g и ~ F являются силой тяжести тела и внешней силой, зависящий от условий задачи. Для 2D

осесимметричной геометрии потока, осевые и радиальные уравнения сохранения импульса определяются в виде:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left(r\rho\vartheta_x\vartheta_x\right)+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\rho\vartheta_r\vartheta_x\right)=-\frac{\partial p}{\partial x}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left[r\mu\left(2\frac{\partial\vartheta_x}{\partial x}-\frac{2}{3}\left(\nabla\vec{\vartheta}\right)\right)\right]+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\mu\left(\frac{\partial\vartheta_x}{\partial r}+\frac{\partial\vartheta_r}{\partial x}\right)\right]+F_x \quad (7)$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left(r\rho\vartheta_x\vartheta_r\right)+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\rho\vartheta_r\vartheta_r\right)=-\frac{\partial p}{\partial x}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left[r\mu\left(\frac{\partial\vartheta_r}{\partial x}+\frac{\partial\vartheta_x}{\partial r}\right)\right]+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\mu\left(2\frac{\partial\vartheta_r}{\partial r}-\frac{2}{3}(\nabla\vec{\vartheta})\right)\right]$$
$$-2\mu\frac{\vartheta_r}{r^2}+\frac{2}{3}\frac{\mu}{r}\left(\nabla\vec{\vartheta}\right)+\rho\frac{\vartheta_z^2}{r}+F_r \quad (8)$$

где

$$\nabla\cdot\vec{\vartheta}=\frac{\partial\vartheta_x}{\partial x}+\frac{\partial\vartheta_r}{\partial r}+\frac{\vartheta_r}{r} \quad (9)$$

ϑ_x - осевая скорость, ϑ_r – радиальная скорость, μ - молекулярная вязкость.

Закон сохранения энергии описывается в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E)+\nabla\cdot\left(\vartheta\left(\rho\vec{E}+p\right)\right)=-\nabla\cdot\left(\sum_j h_j J_j\right)+S_h \quad (10)$$

В нашем случае уравнение энергии решается в следующей форме:

$$\nabla\cdot\left(\vartheta\left(\rho\vec{E}+p\right)\right)=\nabla\cdot\left(k_{eff}\nabla T-\sum_j h_j\vec{J}_j+(\bar{\tau}_{eff}\cdot\vec{v}\right) \quad (11)$$

где, k_{eff} –коэффициент диффузионного переноса, J_j - диффузионный поток, E- полная энергия, T-температура в Кельвинах.

Для описания термодинамических свойств чистого диоксида углерода было выбрано многопараметрическое уравнение состояния, которое является единым для жидкой газовой фазы и околокритической области и имеет вид:

$$\frac{P(\rho,T)}{\rho RT}=1+\delta\Phi_\delta^r \quad (12)$$

где P – давление, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, ρ – плотность, $\delta=\rho/\rho_c$ – безразмерная плотность, Φ – остаточная (неидеальная) часть свободной энергии Гельмгольца, которая рассчитывается из уравнения:

$$\Phi^r(\delta,t)=\sum_{m=1}^{7}a_m\delta^{i_m}t^{j_m}+\sum_{m=8}^{21}a_m\delta^{i_m}t^{j_m}\exp\left(-\delta^{k_m}\right)+\sum_{m=22}^{26}a_m\delta^{i_m}t^{j_m}e^{-\alpha_m(\delta-\epsilon_m)^2-\beta_m(t-\gamma_m)} \quad (13)$$

где $t=T_c/T$ – безразмерная температура. a_m, i_m, j_m, k_m, α_m, β_m, γ_m и Єm индивидуальные параметры для диоксида углерода.

В результате математического моделирования получены двухмерные поля температур, давления, скорости и плотности для микронного канала и свободной струи, которые позволяют рассчитать средний размер и функцию распределения частиц по размерам в процессах быстрого расширения сверхкритических растворов (RESS) и получения частиц из газонасыщенных растворов (PGSS).

1. Sun L. // Fluid Phase Equlibria. 2005. V. 233. P. 204.

УД-10

НОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ СКФ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Рыбалтовский А.О.

МГУ имени М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, alex19422008@rambler.ru

В настоящем докладе представлены результаты исследований коллектива авторов по фотоиндуцированному формированию различных структур из наночастиц серебра (НЧ Ag) в прозрачных диэлектриках, импрегнированных молекулами прекурсоров этих металлов. В отличие от большинства работ, проводимых в этом направлении, где использовалось импульсное нано- и фемтосекундное лазерное излучение, а легирование прекурсорами осуществлялось на стадии получения самого материала, в данных работах для формирования НЧ и структур из них использовалось низкоинтенсивное непрерывное лазерное излучение видимого диапазона длин волн, при этом, внедрение молекул прекурсора проводилось, в основном, путем пропитки материала в растворе сверхкритического диоксида углерода (СКДУ). Если для некоторых используемых полимерных матриц типа сшитого олигоуретанметакрилата (ОУМ) допускается возможность пропитки матрицы в спиртовых растворах, то в случае использования некоторых фторакрилатных полимеров (ФАП) или матрицы аэрогеля низкой плотности на основе SiO_2 использование СКДУ является единственно возможным вариантом для пропитки таких систем без структурного разрушения самого материала. Создание композитных материалов подобным способом представляет интерес с точки зрения рассмотрения новых процессов организации и самоорганизации различных структур из НЧ металлов в результате фотолиза молекул прекурсора в поле низкоинтенсивного непрерывного лазерного излучения, а сами полученные структуры могут найти свое применение, например, в сенсорике.

Один из первых экспериментов, реализованных нами в этом направлении, был связан с получением периодических структур из НЧ Ag в приповерхностном слое в пластинке ОУМ, импрегнированной прекурсором Ag(hfac)COD через раствор СКДУ [1]. При этом, проводилось облучение образца либо при наложении на поверхность пластинки специальной маски с периодическими прорезями, либо путем

проектирования на эту же поверхность периодического светового поля от криптонового лазера (517 нм), полученного с помощью интерферометрической системы.

Другой более интересный случай создания периодических структур из НЧ Ag был рассмотрен при воздействии непрерывного лазерного излучения с длинами волн 405, 473 и 532нм перпендикулярно поверхности импрегнированной тем же прекурсором пленки ФАП толщиной 100-200мкм [2]. В этой ситуации с помощью просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено формирование слоев из НЧ, которые располагались с определенными периодами в объеме данного материала. Период между сформировавшимися плоскостными структурами из НЧ зависел от длины волны падающего излучения и показателя преломления композитной среды. Здесь самоорганизация таких структур по нашим представлениям связана с образованием стоячих волн в толщине образца, которые в свою очередь создаются при возникновении «зеркал» из НЧ в приповерхностных слоях пленки, где концентрация молекул прекурсора при данном способе пропитки наибольшая.

Импрегнированные путем пропитки в растворах этанола или СКДУ соответствующими прекурсорами пластинки ОУМ, подвергаясь облучению от таких же лазерных источников, но вдоль их поверхности, обнаруживают при определенных условиях эффект филаментации (появление нитеобразных структур толщиной в десятки микрон и длиной до нескольких мм) в формировании НЧ в матрице по направлению лазерного воздействия [3]. Подобный эффект фотиндуцированного появления другой фазы вещества в виде филамента при низкоинтенсивном лазерном воздействии был обнаружен впервые и тоже связан с процессами самоорганизации НЧ в структуры при изменении геометрии распространения лазерного излучения за счет формирующихся микролинз и волноводов из НЧ вдоль направления излучения. Подобные филаментные структуры из НЧ Ag формировались и во время пропитки образцов аэрогеля в растворе СКДУ с прекурсором Ag(hfac)COD при воздействии на них излучения диодного лазера на 405нм. Детали эксперимента представлены в соответствующем стендовом докладе.

В импрегнированных этим же прекурсором образцах ОУМ при воздействии непрерывного лазерного излучения на 532 нм с интенсивностью 15-25 Вт/см^2 и длительностью экспонирования порядка десяти минут наблюдалось образование пленочных металлических структур на их поверхности [4]. Формирование таких структур связано с фототермическими эффектами перемещения атомов металла, молекул прекурсора к облучаемой поверхности образца.

1. Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.A., Rybaltovskii A.O., Minaev N.V., Tsypina S.I., Panchenko V.Ya., Zavorotnyi Yu.S. Laser Phys., V. 20, №1, P.139, 2010
2. Bagratashvili V.N., Rybaltovskii A.O., Minaev N.V., Timashev P.S., Firsov V.V., Yusupov V.I. Laser Phys. Lett., V.7, № 5, P.401, 2010
3. Bagratashvili V.N, Minaev N.V., RybaltovskiiA.O., a.V.I.Yusupov V.I. Laser Phys. Lett., V.8, №12, P.853-858, 2011
4. Рыбалтовский А.О, Илюхин С.С., Минаев Н.В., П.С.Тимашев П.С., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н. Российские нанотехнологии, 2013, в печати

УД-11

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CO_2 В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ: 1) ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ МИКРОЧАСТИЦ ПОЛИСТИРОЛА, НАСЫЩЕННЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ ПРЕПАРАТОМ; 2) СИНТЕЗ И НАНЕСЕНИЕ НА ПОДЛОЖКИ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Костин А.Ю., Бутаков А.А., Шатунова Е.Н.

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, buta@icp.ac.ru

Экспериментальные исследования проведены в лабораторных условиях на установке, включающей в себя последовательно соединенные лабораторную реакционную систему R250-2-BASE фирмы Waters Corporation (США), трубчатый реактор фронтальной полимеризации (разработан и изготовлен в ИПФХ РАН) и диспергирующее устройство, состоящее из термостатируемого клапана с набором сменных капилляров малого диаметра (50–200 мкм).

Отличительной особенностью проведенных исследований является то, что они одновременно в единой непрерывной технологической цепи объединяют в себе несколько современных и хорошо зарекомендовавших себя методов. А именно: проведение неизотермической (фронтальной) полимеризации в среде суб- и сверхкритического флюида [1, 2], синтез полимерных композиционных материалов методом полимеризационного наполнения [3], диспергирование продукта реакции в суб- и сверхкритическом состоянии путем быстрой декомпрессии через капилляр малого диаметра (RESS-процесс [4]).

В первой части доклада представлены результаты экспериментальных исследований процесса получения нанопористых микрочастиц особо чистого полистирола, насыщенного фармацевтической субстанцией бензилдиметилтетрадециламмония фторидом, применяемого в медикобиологической практике в качестве антисептического, противовоспалительного и противовирусного средства.

Во второй части доклада представлены результаты получения композиционного материала на основе полистирола и твердых микрочастиц в условиях полимеризационного наполнения в среде суб- и сверхкритического флюида с

последующим напылением образующегося продукта на металлические и пластиковые подложки с целью образования радиопоглощающих покрытий.

1. Бутаков А.А., Савченко В.И., Костин А.Ю. Способ непрерывного получения изделий из пенополистирола и установка для его осуществления. Патент РФ № 2385334, 2010.
2. Бутаков А.А., Костин А.Ю., Савченко В.И., Шатунова Е.Н. Способ получения пористых микрочастиц особо чистого полистирола как носителей биологически активных форм пролонгированного действия. Заявка на патент РФ. Приоритетная справка № 2011119954 от 19.05.2011.
3. Галашина Н.М. // Высокомолекулярные соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 640.
4. Tom J.W., Debenedetti P.G. // J. Acrosol Sci. 1991. V. 22. P. 555.

УД-12

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫХ НЕФТЕЙ

Радаев А.В., Кондратьев И.А., Батраков Н.Р., Сабиров Р.Ф., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, radaev_neftianik@mail.ru, i.a.kondratev@gmail.com, sabirz@kstu.ru

В настоящей работе исследуется процесс вытеснения трудноизвлекаемых нефтей с использованием сверхкритических (СК) флюидных систем. Этот процесс позволяет обеспечить разработку низкопроницаемых пластов, содержащих вязкую нефть. Для моделирования процесса вытеснения нефти создана экспериментальная установка [1], позволяющая проводить исследования вытеснения нефти сверхкритическими флюидными системами при термобарических условиях реальных пластов на насыпных моделях пористых сред и образцах кернов при давлении до 20 МПа и температуре до 100 ^{0}С, в широком интервале горно-геологических, физико-химических условий пласта-коллектора и режимных параметров вытесняющего агента.

На экспериментальной установке проведены опыты по исследованию зависимости коэффициента вытеснения нефти (КВН) от объема нагнетаемого в пласт CO_2 на изотермах 40, 60 и 80 ^{0}С в интервале давлений 7,5-12 МПа, пористости пласта 44,6%, проницаемости пласта 0,18-0,04 мкм^2, вязкости нефти в интервале 1-20 $мПа \cdot с$, результаты которых были обработаны с помощью теории подобия в виде обобщающей зависимости. Определены оптимальные режимы нагнетания сверхкритического диоксида углерода. Выявлены оптимальные объемы нагнетания диоксида углерода, превышение которых не приводит к существенному увеличению коэффициента вытеснения нефти.

С целью разработки технологии водогазового воздействия, позволяющего существенно сократить расход диоксида углерода и увеличить эффективность вытеснения нефти, экспериментальная установка [1] была модернизирована. Схема ее представлена на Рис. 1.

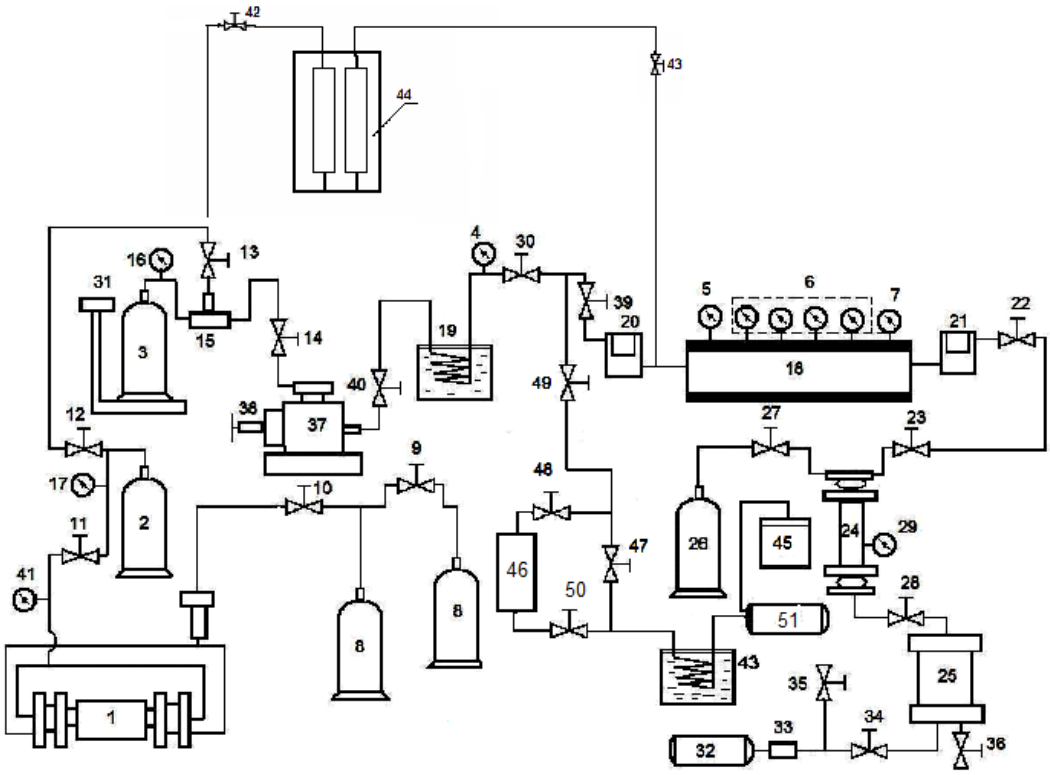


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1-компрессор мембранный; 2-баллон промежуточный; 3-баллон рабочий; 4, 5, 7, 16, 17, 29, 41-манометры образцовые; 6-блок манометров; 8-баллоны накопительные; 9-14, 22, 23, 27, 28, 30, 39, 40,42,43,47-50 - вентили высокого давления; 15-тройник; 18-кернодержатель; 19-термостат; 20, 21-гильза; 24-сепаратор; 25-сборник нефти; 26-баллон приемный; 31-весы электронные; 32-насос вакуумный; 33-сосуд разделительный; 34-вентиль напускной; 35-вентиль вакуумный; 36-вентиль сливной; 37-регулятор давления; 38-регулировочное устройство; 44 – узел донасыщения; 45 – узел перенабивки (вибростенд); 46-парогенератор; 51-насос плунжерный.

1. Радаев А.В., Батраков Н.Р., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н. // СКФТП. 2009. Т. 4. № 3. С 7.

УД-13

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Крутикова А.А.[1], Покровский О.И.[1], Паренаго О.О.[1], Лунин В.В.[2]

[1] *ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, alla.sviridova@gmail.com*

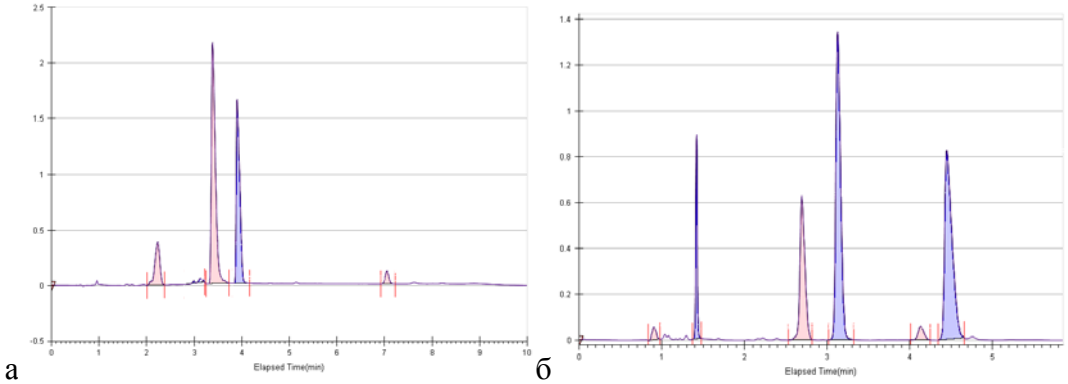
[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

Традиционным методом получения эфирных масел считается гидродистялляция, но в последнее время развивается новый метод для извлечения биоактивных и полезных компонентов из растительного сырья - это сверхкритическая флюидная экстракция, а также сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) [1-2]. Эфирные масла представляют собой смеси органических соединений, главные компоненты которых - терпены; возможно присутствие также алифатических и бензоидных соединений. Свойства эфирных масел зависят от вида растения, климата, почвы, времени и метода сбора, процессов выделения и хранения.

Сверхкритическая флюидная экстракция в отличие от паровой дистилляции позволяет получать экстракт растений, богатый более высококипящими эфирными маслами. СФХ с насадочными колонками зарекомендовала себя как надежный и экспрессный метод выделения и разделения биологически активных веществ [2] и может служить хорошей альтернативой газовой хроматографии, которая обычно используется для разделения эфирных масел. Это особенно важно для препаративной хроматографии, поскольку температура испарения и кипения дитерпенов и тритерпенов достаточно высока.

Для изучения механизмов разделения эфирных масел методом СФХ в качестве модельного образца мы выбрали масло герани. В исследовании использовали образцы масла герани производста ООО «Дива+», также образцы масла герани, полученные в нашей лаборатории методом сверхкритической флюидной экстракции из растений герани, собранных в Абхазии. Для количественной оценки содержания гераниола в образцах сверхкритических экстрактов гераниевого масла в качестве стандартного вещества использовали гераниол. Масло герани перед анализом растворяли в гексане и метаноле.

Скрининг разделения эфирного масла герани на различных неподвижных фазах осуществляли с использованием следующих сорбентов: Luna® C18, Viridis® BEH 2Ethyl Pyridine, Viridis® CSH Fluoro Phenyl, Luna PehylHexyl, Kromasil® DIOL, Luna® Hilic, Luna® NH2. Размер колонки Hypercarb был 150x4.6 mm; 5 µm. Все остальные колонки имели геометрию 250x4.6 mm, 5 µm. В качестве сорастворителя использовали изопропанол (iPrOH). Элюирование метанолом (MeOH) проводили в режиме градиента растворителя от 2 % до 25% в течение 10 минут. Наилучший результат был получен на графитовом сорбенте Hypercarb, а также на фторфенильном сорбенте Viridis® CSH Fluoro Phenyl. Хроматограммы приведены на рис.1



а б

Рис. 1. Разделение эфирного масла герани на а) Hypercarb (150x4.6 mm, 5µm), 100 bar, 25°C, 210 нм, 2%-25%MeOH б) Viridis® CSH Fluoro Phenyl (250x4.6 mm, 5µm, 100 bar, 25°C, 210 нм, 1% iPrOH.

Было отмечено влияние способа пробоподготовки на эффективность разделения гераниевого масла на разных неподвижных фазах. Так, наилучшим растворителем для пробоподготовки эфирного масла герани является гексан. Предположительно, это связано с тем, что молекулы гераниевого масла в более полярных растворителях, например, метаноле, образуют мицеллы.

Работа выполнена при поддержке гранта Отделения Химии РАН ОХ7.1

1. Masida H., Takesue M., Smith Jr. R.L. // J. of Supercritical Fluids. 2011. V. 60. P. 2.
2. Lesellier E. Bioanalysis. 2011. V. 3. № 2. P. 125.

УД-14

РОЛЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАЗДЕЛЕНИИ МЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ ПСОРАЛЕНА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Покровский О.И.[1], Устинович К.Б.[1], Крутикова А.А.[1], Паренаго О.О.[1], Лунин В.В. [1,2]

[1] *ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, oleg.pokrovskiy@igic.ras.ru*

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

В ходе разработки метода препаративного выделения лечебных фурокумаринов из экстрактов растений с помощью сверхкритической флюидной хроматографии мы обнаружили, что на сорбентах с привитыми ароматическими группами большое влияние на разделение фурокумаринов оказывают пи-электронные межмолекулярные взаимодействия. Так, в [1] было показано, что использование силикагелевого сорбента с привитыми пентафторфенильными, ПФФ, группами для разделения метоксипсораленов (МОПов) обеспечивает неожиданно высокую селективность и порядок элюирования компонентов, отличный от наблюдаемых при использовании полярных неароматических сорбентов. Важность учета пи-электронных взаимодействий при рассмотрении механизмов удерживания веществ на сорбентах с ароматическими группами неоднократно подчеркивалась в различных хроматографических исследованиях [2, 3], однако, влияние всех возможных видов таких взаимодействий на удерживание ароматических соединений и их проявление в различных подвижных фазах по-прежнему не изучены. В настоящей работе было проведено исследование роли пи-электронных взаимодействий в разделении трех метоксипроизводных линейного фурокумарина псоралена.

Были испытаны различные сорбенты с привитыми ПФФ группами, поскольку на них впервые было отмечено влияние пи-электронных взаимодействий на порядок элюирования МОПов. Сорбенты, на поверхности которых присутствуют только ПФФ-групп, одинаково ведут себя при использовании как протонного (метанол), и так и апротонного (ацетонитрил) сорастворителя в составе подвижной фазы (ПФ) сверхкритической хроматографии. Порядок элюирования при использовании таких сорбентов (tr(8-МОП) < tr(5-МОП) < tr(диМОП), рис. 1), по-видимому, определяется взаимодействием неподеленных пар атомов кислорода МОПов с пи-электронной

системой ароматических колец пентафторфенильных групп. Для 8-МОП реализация этих взаимодействий затруднена по стерическим причинами: метоксигруппа в 8-ом положении препятствует участию пиронового и фуранового кислородов в образовании подобных связей с ПФФ-кольцами. Кроме того, есть основания полагать, что в растворах метоксигруппа 8-МОП может образовывать внутримолекулярные водородные связи с фурановым и пироновым атомами кислорода [4]. Для диМОП характерны те же особенности, но имеющаяся в его структуре вторая метоксигруппа также может выступать центром сорбции, поэтому он удерживается на ПФФ-сорбентах дольше, чем 8-МОП. При этом соединение 5-МОП удерживается заметно сильнее двух других МОПов, так как в его структуре отсутствует стерическое препятствие к взаимодействию атомов кислорода ароматической структуры с пентафторфенильными фрагментами. Такое взаимодействие должно быть более энергетически выгодным по сравнению с аналогичным взаимодействие с участием метоксгрупп, так как внутрикольцевые атомы псораленов геометрически ориентированы в одном направлении и не имеют конформационной подвижности.

При замене диоксида углерода на гексан и разделении МОПов на тех же сорбентах в условиях ВЭЖХ порядок элюирования МОПов сохраняется, но при этом наблюдается заметный рост коэффициентов удерживания соединений 8-МОП и диМОП при довольно незначительном увеличении удерживания 5-МОП. Это приводит к тому, что при малых долях изопропанола в подвижной фазе ВЭЖХ (<10% объемных) диМОП и 5-МОП вообще не разделяются. При доле изопропанола выше 10% разделение происходит, но разрешение между этими двумя компонентами намного ниже, чем в СФХ. Мы полагаем, что эта разница в поведении может быть объяснена тем, что между CO_2 и пентафторфенильными группами существует межмолекулярное взаимодействие, нивелирующее один из механизмов удерживания МОПов на ПФФ. Специфическое удерживание на ПФФ-сорбентах обуславливается исключительно пи-электронными взаимодействиями. Возможны три типа таких взаимодействий с участием пентафторфенильных групп и МОПов: 1) пи-пи взаимодействие ароматических систем, 2) взаимодействие неподеленных пар атомов кислорода МОПов и пи-электронов ароматического кольца ПФФ и 3) взаимодействие неподеленных пар атомов фтора ПФФ и пи-электронов ароматической структуры МОПов. Известно, что фторорганические соединения обладают повышенной растворимостью в сверхкритическом CO_2 по сравнению с нефторированными аналогами [5], что традиционно объясняется наличием прочного мультипольного взаимодействия между

молекулами, содержащими группы C-F и диоксидом углерода, так как они обладают большим квадрупольным моментом. Мы полагаем, что при реализации СФХ на ПФФ значительное число атомов фтора вступают в некое мультипольное взаимодействие с молекулами CO_2, достаточно прочное, чтобы частично экранировать атомы фтора от взаимодействия с МОПами по третьему механизму. При замене CO_2 на гексан это экранирование пропадает, атомы фтора участвуют во взаимодействии с ароматическими системами МОПов, что приводит к появлению дополнительного удерживания. Для соединения 5-МОП этот эффект заметен в меньшей степени, так как в его удерживание больший вклад вносят взаимодействия неподеленных пар атомов кислорода ароматической системы и пи-электронов колец ПФФ.

Отдельным аспектом в изучении роли пи-электронных взаимодействий в разделении фурокумаринов в СФХ было применение графитового углеродного сорбента. Порядок элюирования трех МОПов с использованием такого сорбента идентичен таковому на ПФФ. Поскольку на сорбентах со структурой графита также невозможны никакие иные взаимодействия, кроме пи-электронных, то логично предположить, что вышеописанные взаимодействия определяют разделение МОПов и на этом типе неподвижных фаз. Примечательно, что этот сорбент обеспечивает очень сильное удерживание МОПов. Даже при 50%-ной объемной доле метанола в подвижной фазе СФХ не удается добиться выхода МОПов с сорбента. Только ввод значительного количества хлороформа в состав подвижной фазы позволяет достичь элюирования МОПов с графита, при этом времена удерживания в десятки раз выше, чем при использовании любых сорбентов на основе силикагеля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 11-02-01046.

1. Покровский О.И., Крутикова А.А., Устинович К.Б., Паренаго О.О., Мошнин М.В., Гончуков С.А, Лунин В.В. // СКФТП. 2013. Т. 8. № 1. С. 32.

2. Thevenon-Emeric G., Tchapla A, Martin M. // J. Chromatogr. 1990. V. 550. P. 267.

3. Reubsaet J.L.E., Vieskar R. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 841. P. 147.

4. Покровский О.И., Устинович К.Б., Паренаго О.О., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. N 8. С. 1.

5. Dardin A., DeSimone J.M., Samulski E.T. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 1775.

УД-15

ЛИШАЙНИКОВЫЕ β-ОЛИГОСАХАРИДЫ: ПОЛУЧЕНИЕ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СОСТОЯНИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ

Кершенгольц Б.М., Шеин А.А.

ФГБУН Институт биологических проблем криолитозоны СО РАН, Якутск,

kerschen@mail.ru

Структурными компонентами клеточных мембран слоевищ лишайников являются β-полисахариды, включая амино-β-полисахариды, близкие по строению к полимерам хитозана, так как лишайники - это симбиоз грибов и водорослей, а известно, что наиболее распространенная кристаллографическая модификация хитина (α-хитин) встречается в панцирях членистоногих и гифах некоторых грибов. Известен широкий спектр детоксикационной фармакологической активности β-гликозидных олигомеров хитозана (ОХ), их иммуномодулирующее действие, а также сходство структуры ОХ со структурой компонентов тканей человека (хрящевой, соединительной), прежде всего со структурой олигосахаридных компонентов гликокаликса клеточных мембран [1]. Вместе с тем, сырьевая доступность панцирей членистоногих существенно меньше, чем слоевищ лишайников.

β-гликозидные связи в лишайниковых β-полисахаридах (Л-β-ПС) могут гидролизоваться и при стандартной обработке слоевищ лишайников 50%-ной водно-этанольной смесью, но при этом содержание лишайниковых β-олигосахаридов (Л-β-ОС) в получаемом продукте составляет не более 1% по массе, так как β-гликозидные связи в природных β-полисахаридах очень плохо подвергаются гидролизу. Диоксид углерода в состоянии сверхкритического флюида (CO_2-СКФ), обладая критической плотностью 0,47 г/мл, вязкостью менее 10% и более чем в 10 раз повышенным коэффициентом диффузии, по сравнению со сжиженным CO_2, легко разрыхляет плотную структуру Л-β-ПС, делает β-гликозидные связи хорошо доступными для гидролиза под давлением. Одновременно с этим за счет разрыва межмолекулярных водородных связей в воде увеличивается ее гидролитическая активность в отношении уже разрыхленных полисахаридных структур. Подобраны оптимальные технологические условия обработки слоевищ лишайников рода *Cladina* в среде CO_2-СКФ с образованием Л-β-ОС (p=95 атм., t=45°C; выход Л-β-ОС

достигает 55-75 масс.% в конечном продукте). В этих условиях возможна экстракция содержащихся в лишайниковом сырье флавоноидов (антиоксидантов) и лишайниковых кислот антибактериального действия.

Создан биопрепарат «Ягель» [2], детоксикационное действие которого основано на способности Л-β-ОС хорошо всасываться в кровь и клетки организма, прочно связывать экзо- и эндотоксины во внутренних средах организма человека (кровь, лимфа, межклеточные жидкости, цитоплазма клеток), в том числе эндотоксины малой и средней молекулярной массы, образующиеся при воспалительных процессах любой этиологии (поэтому приём БАД «Ягель» показан при снижении функции печени любой этиологии), токсикозах беременности, обострениях аллергических состояний (гистаминовой интоксикации) и др., а также катионы тяжелых металлов, радионуклиды, токсичные компоненты газовых сред (CO, токсичные оксиды серы и азота), фенольные соединения, токсичные альдегиды и кетоны, канцерогены, липидные шлаки и выводить их из организма либо с мочой, либо с током лимфы в толстый кишечник. В частности, введение БАД «Ягель» в водочные изделия в соотношении 1:100 в целях детоксикации и профилактики алкогольных патологий позволяет снизить в 2-3 раза токсическое действие алкоголя при полном сохранении эйфорического эффекта; более чем в 20 раз уменьшить постинтоксикационный эффект, в 5-6 раз уменьшить скорость формирования наркоманической алкогольной зависимости [3]. Показано также снижение уровня молочной кислоты в крови при высокой физической нагрузке в 1,5-1,7 раза, что актуально для спортивной медицины. За счет близости структуры Л-β-ОС к структуре олигосахаридов гликокаликса внешнего слоя клеточных мембран 3-4 недельный приём БАД «Ягель» повышает секрецию инсулина β-клетками панкреаса в 1,8-1,9 раза [4], соответственно снижается в 1,8-1,9 раза уровень сахара и на 20-40% содержание гликозилированного гемоглобина при одновременном снижении доли липопротеидов низкой плотности на 18-37% в крови у больных сахарным диабетом II типа и β-холестерина у страдающих атеросклерозом [5]. Антитромбиновая активность препарата «Ягель» показана в Гематологическом научном центре РАМН (г. Москва). Наряду с выявленной антиатерогенной активностью это позволяет рекомендовать препарат «Ягель» в целях профилактики и купирования последствий тяжелейших сосудистых патологий, включая инсульты и инфаркты.

1. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение. Под редакцией К.Г.Скрябина, Г.А.Вихоревой, В.П.Варламова. - М.: Наука. 2002. 368 С.

2. Свидетельство о государственной регистрации Роспотребнадзором РФ в странах ЕВРАЗЭС №RU.77.99.11.003.E.051236.11.11 от 17.11.2011.
3. Кершенгольц Б.М., Журавская А.Н., Ремигайло П.А., Филиппова Г.В., Шеин А.А., Шашурин М.М., Хлебный Е.С., Кершенгольц Е.Б. Способ получения водки, обладающей пониженным токсическим и наркотическим эффектом. Патент РФ №2318407 от 10.03.2008.
4. Чуркина Е.В., Кершенгольц Б.М., Шаройко В.В. // Дальневосточный медицинский журнал. 2011. № 2. С. 67.
5. Гольдерова А.С., Кривошапкина З.Н., Миронова Г.Е., Яковлева А.И., Олесова Л.Д., Кершенгольц Б.М. // Якутский медицинский журнал. 2010. № 4. С. 73.

УД-16

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И АНАЛИЗ ХИТИНСОДЕРЖАЩИХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ АРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ

Бровко О.С.[1], Боголицын К.Г.[1,2], Ивахнов А.Д.[2], Паламарчук И.А.[1], Ульяновский Н.В. [1,2], Ладесов А.В.[2]

[1] *ФГБУН Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, brovko-olga@rambler.ru*

[2] *Северный Арктический федеральный университет, Архангельск*

Известно, что лишайники являются источником биологически активных веществ (БАВ) антибактериального действия, кроме того, клеточная стенка некоторых видов лишайников содержит хитинсодержащие биополимеры, что делает одновременное извлечение лишайниковых кислот и хитина перспективным. Основными сырьевыми источниками при промышленном получении хитина служат панцири промысловых морских ракообразных и грибы. Учитывая ценность и уникальность хитина и его производного хитозана, а также огромную сферу их практического использования, представляется актуальным изыскание иных доступных ресурсов получения хитина, в частности, лишайникового биосырья. Наиболее распространены лишайники в суровых климатических зонах в районах с сухим арктическим и субарктическим климатом.

Основную долю биомассы таллома лишайника (90-98%) составляет грибной компонент, кроме того, в слоевище лишайника имеются и симбиотирующие с грибом водоросли и/или цианобактерии. Клеточная стенка грибов содержит довольно большое количество хитина, который находится в ней в виде ковалентно-связанных хитин-глюкан-меланиновых или хитин-глюкановых комплексов (ХГК), участвующих в формировании лишайникового симбиоза. Состав комплекса биополимеров клеточной стенки зависит от источника происхождения.

Целью данной работы являлось изучение возможности выделения комплексов биологически активных веществ из лишайникового сырья с использованием сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) и их идентификация.

Объектами исследования являлись слоевища лишайников рода *Cladonia* и *Peltigera*, произрастающие на арктической территории (о. Русский Кузов, Белое море). Из-за нерастворимости хитина и участия в тесной ассоциации с другими веществами

для его выделения используют жесткие методы: последовательную кислотно-щелочную обработку. В своей работе мы провели сравнительный анализ образцов хитина и лишайниковых кислот, полученных двумя методами: с использованием СКФЭ и последовательной кислотно-щелочной обработкой при температуре 37 ^{0}С.

При использовании метода СКФЭ в условиях эксперимента варьировались давление и температура. В качестве растворителя, домывающего экстракт лишайниковых кислот, использовали ацетон; скорость подачи растворителя – 2 мл/мин. Показано, что увеличение температуры с 40 до 80 ^{0}С приводит к увеличению содержания сухих веществ в выделенном экстракте с 1 до 2% от массы сухого сырья, взятого на анализ. Идентификацию лишайниковых кислот, в частности, усниновой кислоты, проводили методом ВЭЖХ.

Выделенный нами хитин-глюкановый комплекс, как и хитин ракообразных, нерастворим в воде, органических растворителях, слабых кислотах и щелочах. Элементный анализ ХГК, полученного методом СКФЭ, показал более высокое содержание азота и углерода, в сравнении с кислотно-щелочной экстракцией, и более высокий выход конечных продуктов.

Строение выделенных хитин-глюкановых комплексов оценивалось методом ИК-спектроскопии. В качестве аналитических полос поглощения рассмотрены полосы амид I – 1652 см$^{-1}$, амид II – 1583 см$^{-1}$ и амид III – 1319 см$^{-1}$. Наличие в ИК-спектре полос поглощения: 3286 см$^{-1}$ (валентные колебания N–H группы, вовлеченной в водородную связь), 2930 см$^{-1}$ (валентные колебания С–Н-связей), 1148 см$^{-1}$ (антисимметричные колебания мостика С–О–С), 1035 см$^{-1}$ (собственные колебания экзоскелета в его пиранозной форме) свидетельствует, что выделенные образцы содержат хитин. Принципиального различия в ИК-спектрах хитина ракообразных и хитин-глюканового комплекса, выделенного из лишайников двумя методами, не наблюдалось.

Все вышеизложенное позволяет предложить метод СКФЭ в качестве технологии получения из лишайникового сырья биологически активных веществ различной природы без применения органических растворителей и кислотно-щелочных реагентов в одну технологическую стадию.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ-Север (11-03-98803 а) на оборудовании ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

УД-17

БИМОДАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Егоров А.Г.[1], Саламатин А.А.[1], Максудов Р.Н.[2]

[1] *Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань*

[2] *Казанский государственный технологический университет, Казань,*

maxoudov@kstu.ru

Проектирование сверхкритических экстракционных технологий требует построения адекватных математических моделей разрабатываемого процесса и последующих численных экспериментов на основе результатов лабораторных исследований. Настоящая работа является развитием наших построений, докладывавшихся ранее.

В настоящее время известны две принципиально разные модели, описывающие экстракцию: модель сужающегося ядра (модель SC) [1, 2] и модель «целых и разрушенных клеток» [3, 4]. Модель SC, записанная относительно неизвестных величин R - радиуса сужающегося ядра в частице и C - концентрации масла в каналах аппарата:

$$\theta_0 (a-R) R \frac{\partial R}{\partial t} = -aD(\theta_* - C), \quad R(0,z;a) = a$$

$$v\frac{\partial C}{\partial z} = -(1-m)\theta_0 \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{R}{a}\right)^3 f(a)\,da, \quad C(t,0) = 0,$$

лучше отражает физическую суть процесса при экстракции из молотого растительного сырья с высоким начальным содержанием экстрагируемых компонентов θ_0. Здесь t – время, z – пространственная координата, отсчитываемая от входного сечения вдоль оси аппарата, m – пористость зернистого слоя, v – скорость фильтрации флюида, a радиус сферических частиц слоя, D – коэффициент диффузии экстракта по каналам растительных гранул, θ_* – равновесная концентрация во флюиде. Через f обозначается плотность распределения частиц слоя по размерам. По определению величина $f(a)da$ представляет собой объемную долю частиц с размером от a до $a+da$.

Но эта модель не описывает двухстадийного характера экстракции, наблюдаемого в эксперименте с монодисперсным зернистым слоем: первый этап

линейного выхода экстракта, определяемый концентрацией θ_*, резко сменяется “нелинейным этапом” с низкой скоростью выхода. Такой вид кривой можно описать, вводя в рассмотрение бимодальную функцию распределения:

$$f(a) = \alpha f_1(a) + (1-\alpha) f_2(a),$$

которая подразумевает наличие в слое фракции частиц самого мелкого размера – т.н. “пыли”, неучтенной при фракционном анализе. Ее объемная доля составляет α, а распределение описывается функцией f_1; функция f_2 описывает распределение частиц основной, крупной, фракции.

Такое приближение позволило с высокой точностью описать известные экспериментальные данные по экстракции из различных видов растительного сырья, представленные в литературе. В результате численных экспериментов было показано, что для слоев с небольшим относительным изменением размера частиц достаточно рассматривать бидисперсное приближение, вводя в рассмотрение только две фракции: основную фракцию, размер a которой определяется в ходе анализа частиц по размерам, и фракцию «пыли». Тогда модель становится двухпараметрической, с параметрами α и D. Также, для бимодальных сред получены асимптотические формулы, хорошо описывающие процесс в начале второго этапа экстракции, который наблюдается в экспериментах.

1. Goto M., Roy B.C., Hirose T. // J. of Supercritical Fluids. 1996. V. 9. P. 128.
2. Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н. // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 5. С. 498.
3. Sovova H. // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. P. 409.
4. Reverchon E., Marrone C. // J. of Supercritical Fluids. 2001. V. 19. P. 161.

УД-18

НЕОБЫЧНЫЙ ПРИМЕР АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ БЕНЗАЗОЛ–SiO_2–*ск*MeOH.

Чибиряев А.М.[1,2], Кожевников И.В.[1,2], Мартьянов О.Н.[1,2]

[1] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

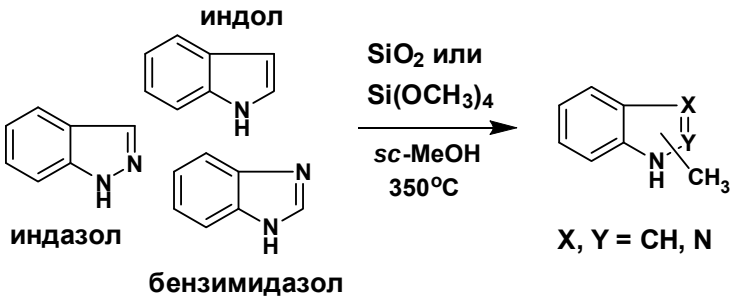
[2] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, chibirv@catalysis.ru*

Последние 10-15 лет выявили акцентированный интерес исследователей к применению сверхкритических флюидов (СКФ) в тонком органическом синтезе. Трудно переоценить важность новых фундаментальных знаний о поведении органических молекул в сверхкритической среде при высоких давлениях и/или температурах. Становлению научного направления и ускоренному развитию технологий, использующих сверхкритические флюиды, способствует возможность осуществления в СКФ гомогенных и гетерогенных каталитических реакций.

Наряду с прогнозируемыми химическими превращениями, иногда в СКФ реализуются совершенно неожиданные реакции, и такие примеры заставляют серьезно пересмотреть представления о потенциале сверхкритических флюидов. Так, недавно нами было показано, что Si-содержащие материалы могут реагировать при 350 °C с метанолом в сверхкритических или газофазных условиях, давая смесь метилортосиликатов по следующему общему уравнению:

$$SiO_2 + CH_3OH \rightarrow Si(OCH_3)_4 + (CH_3O)_6Si_2O + (\text{метил-олигосиликаты}) + H_2O$$

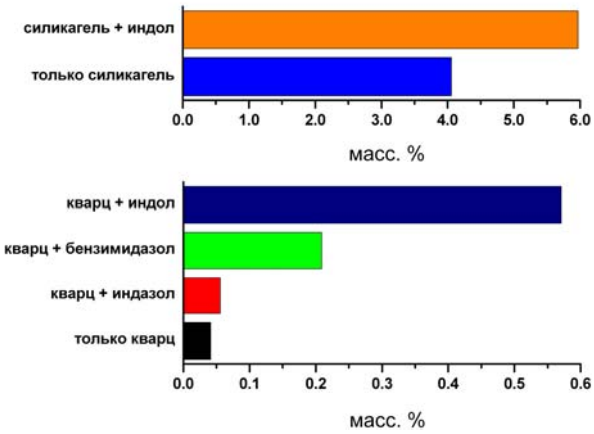
Основным продуктом всегда оказывается тетраметилортосиликат (ТМОС), и этот результат ранее не был отмечен ни российскими, ни зарубежными исследователями. Оказалось, что присутствие в реакционной смеси таких ароматических гетероциклических соединений, как бензазолы, способно значительно ускорить эту реакцию. Установлено, что указанные гетероциклы подвергаются реакции алкилирования сверхкритическим метанолом, и этот процесс катализируется оксидом кремния и ТМОС. Таким образом, выявлено взаимное согласованное влияние компонентов реакционной смеси:



бензазол за счет нуклеофиль-ного содействия способствует реакции метанола и SiO_2, в результате которого образуется ТМОС, сам бензазол при этом алкилируется метанолом, что катализируется тетраметоксисиланом (ТМОС).

Неожиданность наших результатов заключается в том, что каталитические свойства SiO_2 в различных химических реакциях изучены достаточно детально, особенно в роли носителей и подложек различных катализаторов. Однако, известно мало достоверных экспериментальных данных о собственной каталитической активности каких-либо Si-содержащих соединений, в частности тетраалкоксисиланов. К настоящему моменту имеются сведения лишь о нескольких примерах гомогенных каталитических реакций, в которых ТМОС в составе бинарной смеси с метанолом применялся в качестве эффективной метилирующей системы для серии 2-гидроксикарбоновых кислот [1, 2]. Каталитическая роль ТМОС в этих реакциях была убедительно доказана.

Полученные нами экспериментальные данные ставят под сомнение бытующее в среде химиков мнение о химической инертности SiO_2 и SiO_2-содержащих материалов, в частности при их использовании совместно с низшими спиртами при высокой температуре. Кварц, стекло Пирекс и широкопористый силикагель в сверхкритическом метаноле при 350 °C реагируют с растворителем-средой, давая ТМОС, который, в свою очередь, способен катализировать реакции органических соединений, в частности, алкилирование ароматических гетероциклов. Этот экспериментальный результат позволяет нам говорить о протекании т.н. «трёхкомпонентной автокаталитической реакции», когда непосредственный катализатор основного превращения образуется in-situ (в нашем случае – катализатор ТМОС из SiO_2 и MeOH), а процесс образования ТМОС ускоряется присутствием в реакционной смеси бензазола.



1. R.J. Ansell, S.A. Barrett, J.E. Meegan, S.L. Warriner, Chem. – A Eur. J. 13 (2007) 4654.
2. R.J. Ansell, J.E. Meegan, S.A. Barrett, S.L. Warrinner, Dalton Trans. (8) (2009) 1460.

УД-19

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Матвеева В.Г., Шиманская Е.И., Терещенков А.Ю., Долуда В.Ю., Демиденко Г.Н., Сульман М.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М.

Тверской государственный технический университет, кафедра биотехнологии и химии, Тверь, sulman@online.tver.ru

Сверхкритические флюидные технологии на сегодняшний день, несомненно, являются одним из перспективных направлений развития современной каталитической науки. Сочетая в себе свойства газа и жидкости при высоких давлениях, сверхкритические флюиды значительно интенсифицируют процессы массо- и теплопереноса, что соответственно приводит к увеличению скорости химических превращений, кроме того проведение процессов в сверхкритических условиях позволяет изменять направление химических реакций, а также получать новые продукты [1-5].

Среди каталитических процессов наиболее важными в практическом и теоретическом отношении являются каталитические реакции окисления-восстановления. В настоящее время с этими процессами приходится сталкиваться в ходе производства душистых веществ, лекарственных препаратов, витаминов, биологически активных соединений, а также процессах глубокого окисления токсичных органических соединений [1-5]. Селективность и продуктивность большинства окислительно-восстановительных процессов, проводимых с использованием традиционных каталитических технологий, не всегда достаточно высоки, и ограничены термодинамическими условиями проведения реакции и структурными особенностями каталитических систем, в связи с чем проведение каталитических процессов в сверхкритических условиях представляет значительный интерес.

Данная работа посвящена исследованию каталитического гидрирования нитробензола в присутствии Pd-содержащих катализаторов, а также процесса окисления 2-метилнафталина и 2-метилнафтола в среде сверхкритического диоксида углерода, в традиционных растворителях и в отсутствии растворителя. Выявлены

особенности протекания вышеуказанных процессов в среде сверхкритического диоксида углерода.

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

1. Fujita S., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M. // J. of Supercritical Fluids. 2011. V. 60. P. 106.
2. Petrov L., Kumbilieva K., Kirkov N. // Applied catalysis. 1990. V. 59. P. 31.
3. Downing R., Kunkeler P., van Bekkum H. // Catalysis Today. 1997. V. 37. P. 121.
4. Dao S., Qian W., Luo G., Wei F., Wang Y. // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 286. P. 30.
5. Vishwanathan V., Jayasri V., Basha P., Mahata N., Sikhwivhilu L., Coville N. // Catalysis communications. 2008. V. 9. P. 453.

УД-20

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ИЗОПРОПАНОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, ivitcheva@mail.ru

Исследование физико-химических условий синтеза и свойств новых неорганических и гибридных соединений и структур (наночастиц, пленок, покрытий и композиционных материалов) является фундаментальной проблемой современного материаловедения. Композиты на основе упорядоченного (2D, 3D) и неупорядоченного мезопористого кремнезема находят широкое применение в области катализа, создания люминофоров, магнитных, оптически активных материалов и устройств, медицинских препаратов

Для создания нанокомпозитов на основе упорядоченных опаловых матриц (ОМ) чаще используется ультразвуковое напыление металлов на планарные упорядоченные структуры, жидкофазное химическое осаждение, для инвертированных опалоподобных металлических структур – электролиз. Для создания трехмерных композитов на основе диэлектрических носителей и металлических и полупроводниковых наночастиц весьма эффективным является обработка солей и оксидов металлов, введенных в поровое пространство мезопористых носителей, спиртами (изопропанол, этанол) в суперкритических (СК) условиях.

Нами изучено взаимодействие солей и оксидов различных элементов (Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Eu и др. РЗЭ, Ru, Sb, Bi, Te) импрегнированных в опаловую матрицу с изопропанолом в области сверхкритических параметров состояния спирта. Экспериментально показаны возможности кристаллизации металлических и гетерометаллических наночастиц, твердых растворов, интерметаллидов подгруппы железа, халькогенидов и висмутидов металлов в ОМ [1-3]. На рис.1 показана микрофотография (СЭМ) 3D-композита на основе ОМ и наночастиц металлического никеля.

Методами РФА, ЯМР, ГЖХ, ГХ, ИК и др. изучены продукты окислительно-восстановительных реакций при получении нанокомпозитов на основе ОМ и

металлических наночастиц в СК изопропаноле. На основании экспериментальных данных и термодинамических расчетов по предполагаемым реакциям однозначно доказано, что восстанавливающим агентом в СК условиях является водород, который образуется при каталитическом окислении изопропилового спирта до ацетона.

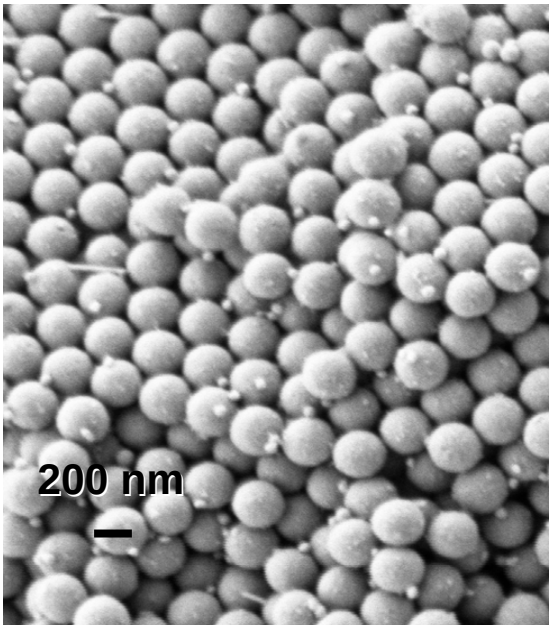


Рис.1 Микрофотография наночастиц металлического никеля в опаловой матрице

Катализатором процесса окисления изопропанола выступают ультрадисперсные оксиды d-элементов, введенные в поровое пространство упорядоченного композита. Осуществление процесса в реакторах высокого давления – автоклавах, (в замкнутой системе) приводит к восстановлению высокодисперсных оксидов до металлов или изменению кислородной стехиометрии высших оксидов до низших степеней окисления. Не смотря на то, что полученный водород может вступать и в реакцию гидрирования (или восстановления) ацетона (известно, что металлы являются катализаторами этого процесса), равновесие, судя по данным РФА композитов (получение металлических кристаллических фаз в ОМ) и хроматографическому исследованию газовой фазы (наличие водорода) из автоклава смещено в сторону гетерогенного каталитического окисления спирта.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-02-0825.

1. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Шворнева Л.И., Куцев С. В., Юрков Г.Ю. Наночастицы никеля, кобальта, меди и их твердых растворов в опаловых матрицах и мезопористых силикагелях.// Неорганические материалы. 2012. Т.48. № 3, с.346-354.

2. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Ашмарин А.А., Шворнева Л.И., Иванов В.К. Нанокомпозиты на основе опаловых матриц и металлических наночастиц подгруппы железа.// Журнал неорганической химии. 2012. Т.57 №11, с. 1419-1427.

3. Ivicheva S.N., Kargin Yu.F., Shvorneva L.I., Ivanov V.K., Popkov O.V., Yurkov G.Yu. Synthesis of MxChy (M = Co, Ni, Bi; Ch = Sb, Se, Te) Nanoparticles in opal matrix. // Topics in chemistry and material science, Vol. 6 (2011) pp. 193–196.

УД-21

АЦИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

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

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, ivahnov-tema@yandex.ru

Промышленное производство сложных эфиров целлюлозы в настоящее время получило широкое развитие, чему способствуют обширная сырьевая база и ряд специфических свойств этих волокон. Однако современное производство сложных эфиров целлюлозы (диацетатное, триацетатное волокно, ацетобутираты и бутираты) не лишено существенных экологических и технологических недостатков. Устранение токсичных растворителей и снижение расхода ацилирующих реагентов - актуальные проблемы производства.

Совершенствование существующих и разработка новых технологических процессов переработки возобновляемого природного сырья (целлюлозы) возможно только при обязательном учёте экологических проблем. Наиболее перспективным является использование сочетания преимуществ традиционных решений (использование «классических» реагентов) и сверхкритических (СК) флюидных технологий.

Синтез ацилатов целлюлозы протекает в гетерогенной среде - целлюлоза и её эфиры не растворимы в сверхкритическом диоксиде углерода. Механизм реакции ацилирования целлюлозы ангидридами различных органических кислот сходен, процессы ацилирования отличаются только скоростью ацилирования ввиду уменьшения химической активности в ряду ангидридов карбоновых кислот. Как и ожидалось, при ацетилировании целлюлозы уксусным ангидридом процесс протекал до стадии получения диацетата целлюлозы. Проведение бутирирования в отсутствии каталитических систем привело в сходных условиях к получению монобутирата. Синтез дибутирата целлюлозы в среде СК CO_2 возможен только при использовании в качестве катализаторов кислот Бренстеда и Льюиса. Из кислот Бренстеда наиболее оптимально использование концентрированной соляной кислоты (0.01 мл/г а.с.ц.). Среди кислот Льюиса наибольшую активность показал хлорид аллюминия (0.005 г/г а.с.ц.). Применение указанных катализаторов позволило получить дибутират

целлюлозы и триацетат целлюлозы при ацилировании целлюлозы масляным и уксусным ангидридами соответственно при давлении СК CO_2 250 атм и температуре 80 ^{O}C. Также каталитическим действием обладают карбонаты натрия и калия. При эквимолярном расходе данных карбонатов по отношению к целлюлозе, глубина ацетилирования одинакова, что позволяет сделать вывод о каталитическом действии карбонат-иона. В присутствии карбонатов реакция ацетилирования приводит к получению триацетата целлюлозы, бутирирования - к дибутирату целлюлозы.

Интересно отметить, что происхождение целлюлозы (при равных показателях её качества) не оказывает сильного влияния на глубину ацетилирования и свойства получаемого продукта. Так, сульфитная вискозная целлюлоза, бисульфитная целлюлоза и отбеленная предгидролизная сульфатная целлюлоза ацилировались в одинаковых условиях в равной степени (вводится в среднем две ацетильные группы на один глюкопиранозный остаток целлюлозы).

Наибольшее влияние на свойства получаемых ацилатов оказывает температура сверхкритического диоксида углерода. Проведение синтеза при температурах до 60 ^{O}C включительно, хотя и приводит к получению диацетата целлюлозы, однако его выход крайне низок (не более 180% от а.с.ц.). Вместе с тем увеличение температуры до 80 – 100 ^{O}C способствует нормализации параметра выхода (до 225-230% от а.с.ц.). Процесс бутирирования характеризуется сходной температурной тенденцией.

При проведении синтеза смешанного ацетобутирата под действием смеси уксусного и масляного ангидридов было отмечено преимущественное ацетилирование целлюлозы (степень ацетилирования 2, степень бутирирования 0.01-0.02). Для предотвращения указанных трудностей бутирированию был подвергнут препарат ацетата целлюлозы со степенью ацетилирования 0.15. При использовании в качестве катализатора концентрированной соляной кислоты удалось дополнительно ввести 0.2 бутирильных ацильных группировок на одно глюкопиранозное звено.

В ходе изучения процесса ацилирования целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода под действием ангидридов органических кислот можно сделать следующие выводы:

- Реакции ацилирования целлюлозы ангидридами органических кислот могут быть проведены как в отсутствие, так и в присутствии катализаторов.
- В отсутствие катализаторов ацетилирование приводит к получению диацетата целлюлозы, бутирирование – к монобутирату целлюлозы.

- В качестве катализатора могут быть использованы кислоты Бренстеда и Льюиса.
- Природа целлюлозы не оказывает существенного влияния на свойства получаемых ацилатов целлюлозы.
- На закономерности протекания процесса ацилирования преимущественное влияние оказывает величина температуры СК CO_2.

УД-22

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Устинович К.Б.[1], Паренаго О.О.[1], Савилов С.В.[2], Лунин В.В.[1,2]

[1] *ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН, Москва,*

ustinovich.k@gmail.com

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва*

На сегодняшний день химия наноразмерных материалов является одной из наиболее динамично развивающихся областей науки. Ее достижения становятся неотъемлемой частью повседневной жизни, находя применение в медицине, энергетике, катализе, химии полимеров и материаловедении. Нанодисперсные состояния многих веществ кардинально отличаются по своим свойствам от их макроскопических форм; при этом в одном материале порой удается совместить совершенно различные механические характеристики: одновременно увеличить твердость и пластичность, сохранив при этом легкость за счет добавления, например, углеродных нанотрубок (УНТ) в малых концентрациях. Композитные материалы на основе полимеров и неагломерировавших нанотрубок приобретают особые механические характеристики, а также могут потенциально использоваться как пластичная среда-носитель для микро- и наночастиц, внедрение которых обеспечивает появление уникальных электрических и магнитных свойств. Основная сложность на пути их создания - устранение агломерации при диспергировании углеродных нанотрубок и сохранение неагломерированного состояния при проведении термопластических превращений композита.

В настоящей работе решалась задача получения композитных материалов на основе полимеров и углеродных нанотрубок с помощью диспергирования суспензионных растворов нанотрубок методом SAS. В качестве исходных материалов использовались гранулированный поликарбонат (ПК) и три вида УНТ: классические, классические карбоксилированные и конические. С чистым ПК была проведена серия экспериментов по микронизации из хлороформного раствора с целью обнаружения оптимальных условий (Рис. 1). Для дальнейшей работы были выбраны параметры: 40ºС, 150 бар, концентрация ПК в растворителе (хлороформ) - 1.5 % масс.

Навеска нанотрубок в количестве 0.5 либо 1% от массы поликарбоната суспензировалась под действием ультразвука в заранее приготовленном растворе полимера в хлороформе, затем полученный раствор подвергался микронизации в оптимизированных условиях.

Рис. 1. Фотографии микронизата поликарбоната с добавкой нанотрубок в количестве 1% (слева), 0.5% (по центру) и 0% (контроль, справа).

Анализ полученных образцов композитов с помощью сканирующей электронной микроскопии дает основания предположить, что нанотрубки покрываются микрочастицами поликарбоната с образованием структуры типа "шиш-кебаб", средний размер частиц полимера, получаемых в указанных условиях, составляет около 0.5 мкм. Кроме того, на отдельных участках видны структуры, похожие на простое покрытие нанотрубок волокнами полимеров с образованием трубок диаметром примерно в два раза больше изначальных. Микроструктура полученного материала досконально не изучена; однако уже сейчас можно утверждать, что поставленная задача избежать агломерации нанотрубок при создании полимерного композита может быть решена с использованием метода SAS.

Работа поддержана президиумом РАН, грант 24П2.

УД-23

НОВЫЕ СУПЕРКРИТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ

Лермонтов С.А.[1], Малкова А.Н.[1], Юркова Л.Л.[1], Страумал Е.А.[1], Баранчиков А.Е.[2], Иванов В.К.[2,3], Губанова Н.Н.[4], Копица Г.П.[4]

[1] ФГБУН Институт физиологически активных веществ РАН, Москва

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

[3] Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

[4] НИЦ "Курчатовский институт", ФГБУ Петербургский Институт Ядерной Физики им. Б.П.Константинова, Санкт-Петербург,

lermon@ipac.ac.ru, malkova@ipac.ac.ru, yurkova@ipac.ac.ru, a.baranchikov@yandex.ru, van@igic.ras.ru, gubnn@lns.pnpi.spb.ru, kopitsa@lns.pnpi.spb.ru

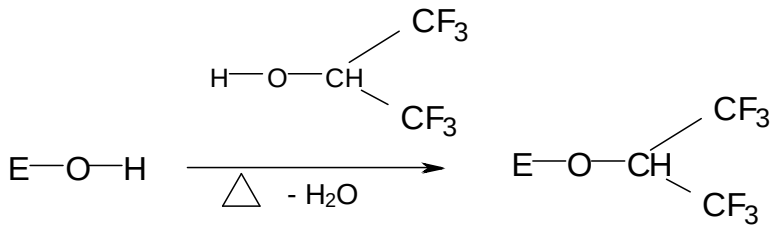
Аэрогели (АГ) – это класс уникальных твердых мезопористых материалов, обладающих очень низкой плотностью, большой удельной поверхностью, низкой теплопроводностью, высокой термической стабильностью и т.д. Основные материалы для получения аэрогелей – кремнезем (SiO_2), оксиды алюминия (Al_2O_3), железа (Fe_2O_3), циркония (ZrO_2), титана (TiO_2) и некоторые другие. Плотность аэрогелей может меняться в очень широких пределах – от 250 до 3-х кг/м^3. По структуре АГ представляют собой древовидную сеть из объединенных в кластеры наночастиц с размерами пор 10-100 нм и поверхностью до 1000 м^2/г. Аэрогели могут использоваться в качестве сорбентов, подложки для гетерогенных катализаторов, легких и эффективных теплоизоляторов, матрицы для запасания энергии и т.д.

Стандартные растворители для получения АГ методом суперкритической (СК) сушки - это диоксид углерода ($T_{кр}$ = 31 °C, $P_{кр}$ = 7.38 MPa) или спирты – метанол ($T_{кр}$ = 239.4 °C, $P_{кр}$ = 8.1 MPa), этанол ($T_{кр}$ = 243 °C, $P_{кр}$ = 6.38 MPa). Удаление растворителя при температуре, превышающей критическую температуру растворителя – обязательная стадия синтеза АГ. Поэтому $T_{кр}$ растворителя является очень важным параметром, определяющим условия сушки. Мы предположили, что гексафторизопропанол (ГФИП) ($T_{кр}$ = 182 °C, $P_{кр}$ = 3.02 MPa), диэтиловый ($T_{кр}$ = 193.4 °C, $P_{кр}$ = 3.61 MPa) и метилтретбутиловый (МТБЭ) ($T_{кр}$ = 224.1 °C, $P_{кр}$ = 3.44 MPa) эфиры могут быть хорошей альтернативой этанолу и метанолу. Кроме того, все новые растворители могут удалять воду из пор гидрогеля на стадии высушивания.

В данной работе мы впервые использовали ГФИП, диэтиловый и метилтретбутиловый эфиры в качестве растворителей для получения АГ методом суперкритической сушки. Нами получены аэрогели на основе оксидов кремния, алюминия и циркония и изучены их свойства.

Оказалось, что свойства полученных АГ существенно изменяются при замене растворителя этанола на ГФИП и эфиры. Так, значения удельной поверхности полученных в ГФИП (1000 $м^2/г$ для SiO_2, 750 $м^2/г$ для Al_2O_3 и 500 $м^2/г$ для ZrO_2) и эфирах (~ 1000 $м^2/г$ для SiO_2, ~ 750 $м^2/г$ для Al_2O_3 и ~ 450 $м^2/г$ для ZrO_2) аэрогелей примерно в два раза выше, чем значения удельной поверхности АГ, полученных в этаноле (400, 430 и 250 $м^2/г$ для SiO_2, Al_2O_3 и ZrO_2 соответственно).

Кроме того, на поверхности образцов АГ, полученных в ГФИП, содержится значительное количество фтора (соотношение F/E равно 0.64 F/Si, 1.64 F/Al и 3.56 F/Zr). Методом твердотельной ^{19}F ЯМР-спектроскопии было найдено, что химический сдвиг в АГ практически не отличается от химического сдвига индивидуального ГФИП. Сопоставление данных EDX и ЯМР-спектроскопии позволило нам предположить, что происходит модификация поверхности АГ с образованием связи $(CF_3)_2CH$-O-E (где E = Si, Al, Zr, Ti):



Таким образом, нами показано, что ГФИП и эфиры могут быть удобной средой для синтеза аэрогелей методом суперкритической сушки.

УД-24

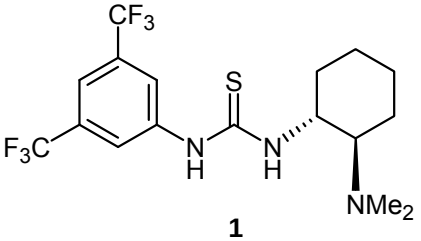
ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ С- И Р-НУКЛЕОФИЛОВ К α-НИТРОАЛКЕНАМ В СРЕДЕ ЖИДКОГО И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Кучуров И.В., Крючкова Е.В., Нигматов А.Г., Злотин С.Г.

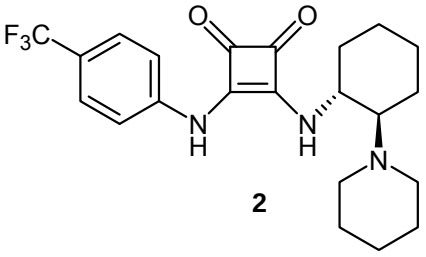
ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва,

kuchurov@ioc.ac.ru

Одним из наиболее перспективных методов «зеленой химии» является асимметрический органокатализ. В присутствии малых, не содержащих металлов, хиральных органических молекул (органокатализаторов) доступные прохиральные соединения превращаются в одну стадию в хиральные продукты, характеризующиеся высокой энантиомерной чистотой. Органокатализаторы эффективны в различных реакционных средах (органические растворители, вода и др.). В данной работе мы впервые успешно применили в качестве растворителя в органокаталитических реакциях (асимметрическое присоединение С- и Р-нуклеофилов к α-нитроалкенам) жидкий и сверхкритический (ск) диоксид углерода. В качестве катализаторов использовались бифункциональные соединения (**1**, **2**), содержащие в своей структуре третичные хиральные амины и тиомочевинную группу или структурный фрагмент квадратной кислоты:



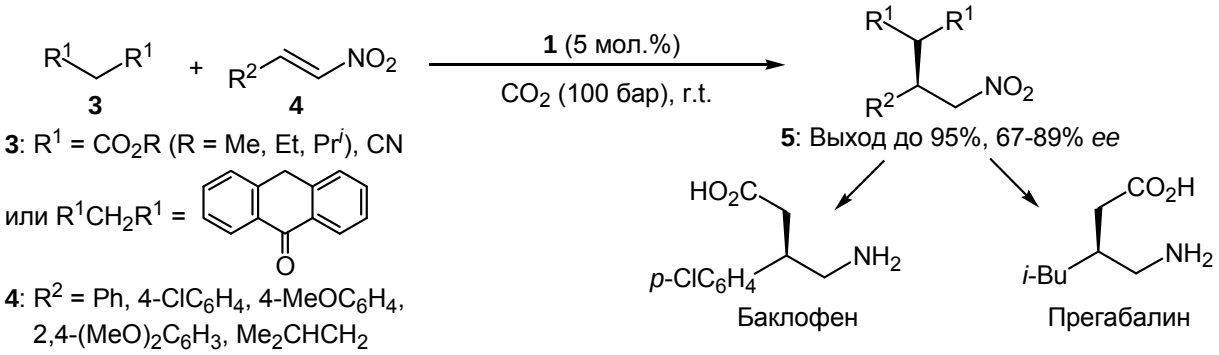
1



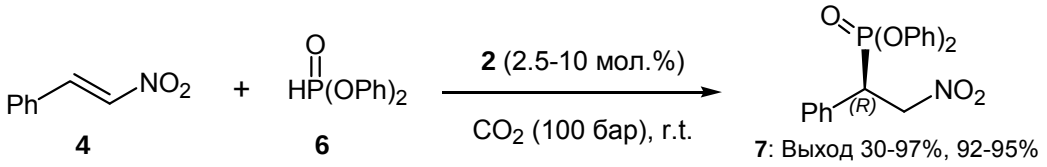
2

Выбор органокатализаторов **1** и **2** с третичной хиральной аминогруппой обусловлен их инертностью по отношению к диоксиду углерода. При этом тиомочевинная группа или структурный фрагмент квадратной кислоты обеспечивает фиксацию реагентов в переходном состоянии (так называемое «трехточечное связывание») и, следовательно, высокий уровень оптической чистоты (*ee*) продуктов **1**,**2**. С помощью катализируемых соединением **1** реакций асимметрического присоединения эфиров малоновой кислоты к α-нитроалкенам в среде жидкого и ск-CO_2

3 нам удалось синтезировать полупродукты для получения наиболее активного (*R*)-энантиомера мощного агониста рецепторов ГАМК Баклофен и (*R*)-энантиомера антиконвульсанта Прегабалин, применяемого в клинике в виде рацемата для лечения эпилепсии и невропатической боли:



Взаимодействием β-нитростирола (**4**) с дифенилфосфитом (**6**) в присутствии катализатора **2** в среде жидкого CO_2 получен β-нитрофосфонат (**7**) – ключевой предшественник фосфорных аналогов β-аминокислот, которые встречаются в природе и интенсивно исследуются как биологически активные вещества:



Выходы продуктов **5** и **7** и энантиоселективность реакций в жидком и ск-CO_2 сопоставимы с соответствующими параметрами реакций в толуоле, однако при этом упрощается выделение (декомпрессия) и очистка продуктов. Результаты работы могут быть полезны для создания новых высокоэффективных и безвредных для окружающей среды органокаталитических процессов получения энантиомерно чистых фармпрепаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 14.740.11.1615), Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований П-8) и РФФИ (грант № 11-03-12163-офи-м).

1. Takemoto Y. // Chem. Pharm. Bull. 2010. V. 58. P. 593.

2. Alemán J., Parra A., Jiang H., Jørgensen K.A. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. P. 6890.

3. Nigmatov A.G., Kuchurov I.V., Siyutkin D.E., Zlotin S.G. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. P. 3502.

УД-25

ТВЕРДОКИСЛОТНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Коклин А.Е.[1], Богдан В.И.[1,2]

[1] *ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

[2] *Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, akoklin@gmail.com*

Алкилирование изобутана C_4-олефинами является перспективным способом получения высокооктановых компонентов современных экологически чистых моторных топлив. Алкилат, состоящий из изооктанов, а также углеводородов C_5-C_7 и C_{9+}, является альтернативой оксигенатам и ароматическим соединениям, чье максимальное содержание в бензинах регламентировано постоянно ужесточающимися экологическими стандартами. Перспективное направление в развитии процесса алкилирования связано с использованием твердокислотных катализаторов. Однако их применение сдерживается быстрой дезактивацией в результате протекания побочных реакций. Один из подходов к решению данной проблемы заключается в использовании сверхкритических условий для проведения алкилирования, что способствует снижению скорости дезактивации и повышает продолжительность безрегенерационной работы твердокислотных катализаторов.

Целью данной работы стало изучение алкилирования изобутана бутенами на твердокислотных катализаторах в сверхкритических условиях и сравнение полученных результатов с алкилированием в традиционных условиях.

Эксперименты проводили с использованием лабораторной установки проточного типа в диапазоне температур 120–160°C и давлений 20–120 атм, объемная скорость подачи реакционной смеси 3 или 6 $ч^{-1}$. Соотношение изобутан/C_4-олефины (И/О) составляло 1.5, 14 и 29. В качестве катализаторов использовали H-формы ультрастабильных цеолитов Y с отношением SiO_2/Al_2O_3 равным 5.5, 10.5 и 32.5 (H-USY) и сульфатированный оксид циркония (SZ). Анализ продуктов реакции проводили методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Показано увеличение продолжительности работы катализаторов H-USY при переходе от традиционных жидкофазных условий алкилирования к сверхкритическим. Максимальная продолжительность полной конверсии бутенов на H-USY достигала 3.5 ч при 150°C и 120 атм. В начальный период реакции (конверсия бутенов 100%)

селективность образования изооктанов составляла 32–35%. При этом содержание C_8-углеводородов снижалось в следующем ряду: диметилгексаны > триметилпентаны > метилгептаны >> октены. При дезактивации цеолитных катализаторов наблюдали увеличение образования C_8-олефинов. Помимо алкилирования изобутана также протекала реакция олигомеризации с образованием более тяжелых углеводородов C_{9+} и их крекинг до C_5-C_7. Данные побочные процессы определяют селективность по C_8-углеводородам на уровне 30–40%. Увеличение содержание C_4-олефинов в исходной смеси (И/О = 1.5) приводило к доминированию реакции димеризации бутенов над алкилированием изобутана.

Наибольшую стабильность показал сульфатированный оксид циркония: при 150°C и 80 атм конверсия выше 90% сохранялась в течение эксперимента (5 ч). В этих же условиях дезактивация цеолитного катализатора начиналась через 1–2.5 ч в зависимости от объемной скорости подачи реакционной смеси. Необходимо отметить, что на оксидном катализаторе одновременно протекали процессы алкилирования изобутана и олигомеризации бутенов.

Данное исследование проведено при финансовой поддержке Министерства образования и науки (ГК № 14.740.11.0379), РФФИ (№№ 07-03-00299-а, 11-03-12190-офи-м). Авторы также признательны компании Chevron Energy Technology Company за предоставленные образцы катализаторов.

УД-26

КОНВЕРСИЯ ЛИПТОБИОЛИТОВОГО УГЛЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Федяева О.Н.[1], Востриков А.А.[1], Шишкин А.В.[1], Федорова Н.И.[2]

[1] *ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, fedyaeva@itp.nsc.ru*

[2] *ФГБУН Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово*

Истощение месторождений нефти, их неравномерное распределение и рост потребления нефтепродуктов инициируют создание новых экологически чистых технологий получения нефтезамещающего сырья. Основой развития таких технологий может стать конверсия углей в сверхкритической воде (СКВ).

В докладе представлены результаты исследования состава продуктов и кинетики конверсии липтобиолитового угля в потоке водяного пара и СКВ при равномерном (1°C/мин) нагреве реактантов от 300 до 470°C. Исследован уголь Барзасского месторождения (Кузнецкий бассейн) со следующими характеристиками: влажность 0.4%, зольность сухой массы 15.7%, брутто-формула органической массы $CH_{1.17}N_{0.005}S_{0.007}O_{0.04}$. Получены температурные зависимости выхода жидких и летучих продуктов и описаны механизмы и кинетика их образования. Установлено, что при 300-470°C из органической массы угля (ОМУ) образовалось 44.5% жидких продуктов, которые на ≈90% состояли из масел и смол. Выход летучих продуктов, в составе которых преобладали CO_2, CO, H_2S и низшие алканы, составил 14.1%. В результате гидролиза и термолиза мостиковых C–S связей ≈42% серы перешло из органических веществ в H_2S. Установлено, что образование масел, смол и асфальтенов протекает по механизму параллельных химических реакций с равными значениями эффективной энергии активации, а летучие продукты являются результатом последовательных превращений компонентов ОМУ в массиве и в растворе СКВ.

Участие молекул H_2O в термохимических превращениях ОМУ проявилось в приросте массы кислорода в продуктах и остатке конверсии. Исходя из изменения состава летучих продуктов, сделан вывод о том, что при T<415°C выход CO и CO_2 определялся деструкцией нативных кислородсодержащих групп ОМУ, при T>415°C – также реакциями парового реформинга $C+H_2O=CO+H_2$ и водяного газа $CO+H_2O=CO_2+H_2$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проекты №11-03-00388 и 12-08-00033) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (Проект №3.15).

УД-27

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ В СУПЕРКРИТИЧЕСКОМ ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьёва Г.П., Торбин С.Н.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, mardan@kge.msu.ru

Использование водного флюида в качестве реакционной среды позволяет проводить синтез мелкокристаллических материалов в экологически безопасных условиях и получать высокочистые продукты с малыми энергозатратами [1]. В числе синтезированных этим способом материалов авторами был разработан способ получения порошковой магнезиальной шпинели, МШ ($MgAl_2O_4$), с регулируемым размером кристаллов от 20 нм до 10 мкм. Механическая смесь оксида магния и гидроксида, оксигидроксида алюминия или оксида алюминия в автоклаве обрабатывается перегретым паром воды (надкритическим водным флюидом), затем пар удаляется, а готовый продукт (мелкокристаллическая магнезиальная шпинель) выгружается из автоклава. Для получения легированной шпинели в реакционное пространство добавляется соединение легирующего элемента. Мелкокристаллическая шпинель, легированная хромом или кобальтом может служить исходным материалом для выращивания крупных монокристаллов цветной благородной шпинели, которая используется в ювелирной промышленности.

Порошок легированной шпинели может также использоваться в качестве люминофора в светотехнической области: для светодиодов и люминесцентных ламп.

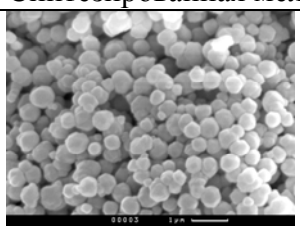
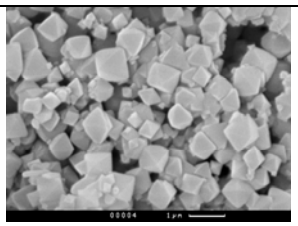
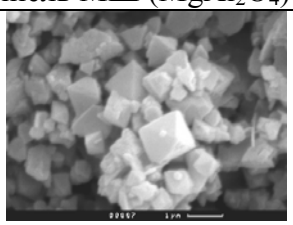
Керамика из магнезиальной шпинели предоставляет комбинацию ценных свойств – высокую температуру плавления, высокий предел прочности, устойчивость к химическому воздействию и низкие электрические потери, что делает её чрезвычайно важным огнеупорным, электроизоляционным и конструкционным материалом для металлургической, электротехнической и радиотехнической промышленности.

В последнее время значительно вырос интерес к прозрачной поликристаллической керамике из магнезиальной шпинели. Эта керамика имеет хорошее светопропускание в ближней ультрафиолетовой, видимой и, что особенно важно, в инфракрасной области оптического спектра, превышающее даже показатели сапфира и оксинитрида алюминия. Высокое оптическое пропускание в широком диапазоне частот позволяет использовать такую керамику в разнообразных изделиях

оптической, электронной, атомной и космической промышленности. Из оптической магнезиальной шпинели могут быть изготовлены прозрачные трубки для высокоинтенсивных источников света, подложки интегральных схем, обтекатели ракет, окна в различных оптических системах (например, для инфракрасных лазеров и космических аппаратов).

При изготовлении керамического изделия из смеси оксида алюминия и оксида магния для облегчения их спекания с образованием шпинели используются агрессивные фторидные соли и другие вредные соединения. Процедура изготовления включает ступенчатый прогрев шихты и горячее прессование при 1600°C. Такая технология энергозатратная и экологически неблагополучная. В настоящее время для повышения чистоты изделия предварительно синтезируют порошковую магнезиальную шпинель путем разложения смеси алкоксидов магния и алюминия и ступенчатого прогрева. Процесс протекает с выделением загрязняющих среду продуктов.

Предлагаемый нами метод [2] получения порошковой магнезиальной шпинели– сырья для производства керамики, позволяет избежать экологических осложнений и упрощает процедуру подготовки шихты для изготовления керамики, благодаря чему снижаются затраты на производственный процесс. На рисунках приведены микрофотографии образцов шпинели, полученной в водном флюиде при различных режимах.

Синтезированная мелкокристаллическая магнезиальная шпинель МШ ($MgAl_2O_4$)		
		
МШ синтезирована из смеси оксида магния и бемита (оксигидроксида алюминия) при T=400°C и давлении 26 МПа слабокислого водного флюида.	МШ синтезирована из смеси оксида магния и бемита (оксигидроксида алюминия) при T=400°C и давлении 26 МПа слабоосновного водного флюида.	МШ легированная кобальтом (1 масс % Co). Синтезирована из смеси оксида магния и гидроксида алюминия с добавкой нитрата кобальта при T=400°C и давлении водного флюида 21,5 МПа.

1. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. Ovchinnikova O.G. // ISHA NEWSLETTER. 2008. V. 3, №1. 2008. P. 12.

2. Danchevskaya M.N. Martynova L.F., Torbin S.N., Muravieva G.P. // High Pressure Research. 2001. V. 20. P. 109.

УД-28

О ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ ГЛУБИННЫХ ФЛЮИДОВ В ПРЕОБРАЗОВАНИИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Лифшиц С.Х.

ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РА, Якутск, s.h.lifshits@ipng.ysn.ru

В настоящее время много нефтяных залежей открыто на больших глубинах. В этих условиях под влиянием высоких давлений осадочные породы приобретают пластичность и достаточно быстро уплотняются, в результате чего уменьшается их пористость и проницаемость. Однако отмечаются различия по проницаемости для продуктивных по углеводородам и водонасыщенных пород на одной и той же стадии уплотнения [1]. Согласно «закономерности Чепикова» это связано с торможением уплотнения пород, заполненных углеводородами [1, 2]. Возникает вопрос, на каком этапе уплотнения пород формировалась нефтяная залежь? Происходило концентрирование углеводородов в залежь до того, как произошло уплотнение пород, или действуют некие механизмы, обеспечивающие большую проницаемость пород в случае заполнения их углеводородами.

Основными компонентами глубинных флюидов являются CH_4, CO_2, которые в условиях главной фазы нефтеобразования находятся в сверхкритическом состоянии. Вода может являться одним из компонентов глубинных флюидов, кроме того, она всегда присутствует в микропорах и микротрещинах пород. Для воды условия перехода в сверхкритическое состояние более жесткие, чем для CO_2. Однако вода легко растворяется в сверхкритическом флюиде, приобретая высокую химическую активность. Можно предположить, что при внедрении сверхкритического флюида в коллекторские породы, а это в основном песчаники и известняки, идет частичное растворение породы, ведущее к увеличению ее проницаемости а, возможно, и пористости. Для известняков – это растворение карбонатов до бикарбонатов, т.е. глубинный карст. В песчаных породах, по-видимому, идет преимущественное растворение перемычек, цементирующих зерна породы, что приводит к увеличению проницаемости коллектора. По мере падения давления и температуры обратимая реакция растворения карбонатов может сместиться в сторону их образования - из растворенного в воде бикарбоната начнут откладываться карбонаты, создавая непроницаемую перемычку, изолируя, замуровывая нефтяную залежь. Т.е. можно

предположить, что сверхкритический флюид помимо растворения органического вещества и его транспорта одновременно формирует коллекторские свойства пород.

Для подтверждения высказанного предположения были проведены эксперименты по изучению влияния сверхкритического диоксида углерода на миграционную способность органического вещества осадочной породы. Был отобран известняк. Для сверхкритической экстракции использовали фракцию 0.2 – 2 мм. Параллельно образцы породы той же зернистости и истертые до пыли подвергали хлороформенной экстракции. Результаты экспериментов показали, что после обработки породы сверхкритическим флюидом доступность содержащегося в ней органического вещества для экстракции хлороформом увеличилась почти в 10 раз. Выход хлороформенного экстракта стал приблизительно таким же, как и в случае использования в качестве объекта для экстракции истертой в пыль породы. В последнем случае отсутствуют диффузионные затруднения, связанные с проникновением растворителя в поры. Вероятно, в условиях сверхкритической среды происходит растворение перемычек, связывающих зерна в породе, и она становится более проницаемой. Как было показано ранее [3] в сверхкритическом диоксиде углерода преимущественно растворяется углеводородная фракция органического вещества пород. Несмотря на это, после сверхкритической обработки в составе хлороформенного экстракта доля углеводородной фракции даже увеличилась. В процессе сверхкритической экстракции могут протекать реакции гидролиза эфирных связей смолисто-асфальтовых компонентов и керогена. В результате, вероятно, высвобождаются подвижные битуминозные вещества, в том числе и углеводороды.

Таким образом, на примере сверхкритической экстракции образца осадочной породы показана способность сверхкритического флюида преобразовывать как само органическое вещество, так и породу, увеличивая ее проницаемость и улучшая тем самым ее коллекторские свойства.

1. Лебедев Б.А. Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.:Недра. 1992. 239 С.

2. Чепиков К.Р., Ермолова Е.И., Орлова Н.А. // ДАН СССР. 1959. Т. 125. № 5. С. 1097.

3. Лифшиц С.Х., Чалая О.Н. // СКФТП. 2010. Т. 5. № 2. С. 45.

УД-29

ФОРМИРОВАНИЕ И ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ С ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ

Балицкий В.С.[1], Балицкая Л.В.[1], Пентелей С.В.[2], Пиронон Ж.[3], Голунова М.А.[1]

[1] *ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, balvlad@iem.ac.ru*

[2] *Мессейн, Франция*

[3] *Университет Лотарингии, Нанси, Франция*

Осуществлено экспериментальное изучение генерирования углеводородов и их фазовых состояний при взаимодействии горючих сланцев Кашпирского (Поволжье) и Ленинградского месторождений с водными растворами при температурах до 500 °С и давлениях до 100 МПа. Опыты проводились в статических условиях с использованием автоклавов емкостью 280 мл. Одновременно в тех же автоклавах выращивались кристаллы кварца с многочисленными водно-углеводородными включениями (Рис. 1). Изучение продуктов экспериментов битуминологическими методами позволило оценить интенсивность генерирования различных углеводородов в процессе опытов, а наблюдения *in situ* за включениями при их нагревании и охлаждении – проследить за поведением и изменениями состава и фазового состояния флюидов.

Согласно полученным данным, процесс генерирования углеводородов начинается с выделения метана и легколетучих углеводородов при температурах 180–240 °С. В интервале температур 350–380 °С процесс достигает максимума, а при более

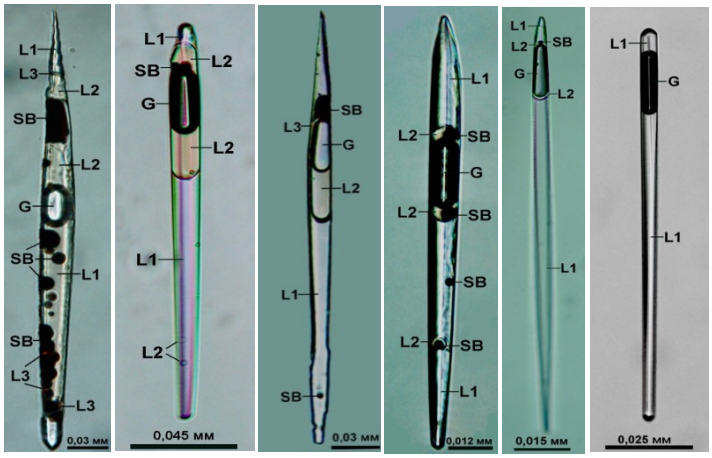


Рис. 1. Газо-жидкое водное (снимок справа) и многофазные водно-углеводородные включения с различными объемными соотношениями фаз в кварце, выращенном в слабощелочных растворах при температуре 330 °С и давлении насыщенного пара. L1 – водная фаза, L2 – фаза нефтеподобных углеводородов, G – газовая, в основном метановая фаза, SB – твердые битумы.

высоких температурах начинает затухать и практически прекращается при 550–600 °С в связи с истощением углеводородного потенциала породы. Водно-углеводородные флюиды при температурах ниже 320–380 °С характеризуются гетерогенным состоянием и включают водную, нефтеподобную и газовую, в основном метановую, фазы, а также твердые битумы. Гетерогенное состояние флюида доказывается присутствием в одновременно образованных включениях различных по составу и объемному соотношению фаз (Рис. 1). В трехфазных включениях с содержанием жидких углеводородов менее первых об. % при повышении температуры до 280–330 °С (плотность флюида по водной фазе 0,75–0,83) вначале исчезает газовая фаза. Это приводит к образованию жидкого двухфазного водно-углеводородного флюида (Рис. 2). В существенно углеводородном флюиде при повышении температуры до 350–380 ºС исчезает (растворяется) водная фаза, а в существенно водном – углеводородная фаза с переходом системы в гомогенное состояние.

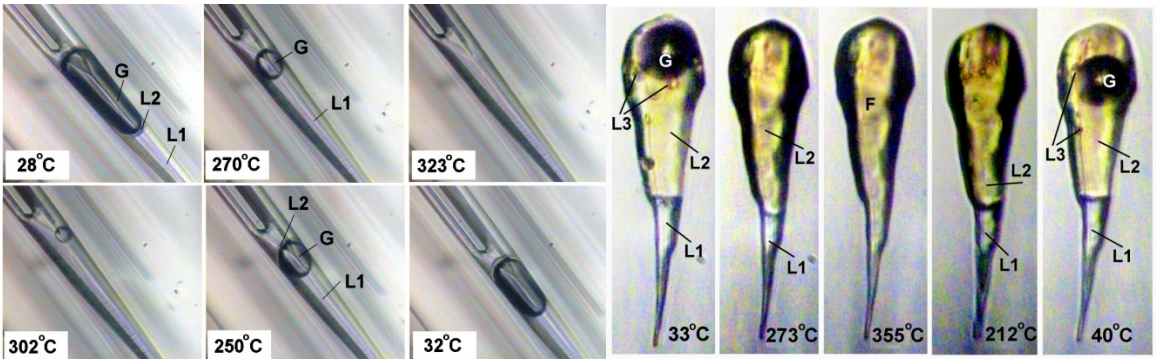


Рис. 2 Последовательное исчезновение при нагревании и появление при охлаждении фаз в многофазных водно-углеводородных включениях. В термограмме слева наблюдается гомогенизация флюида при 323 °С жидкую существенно водную фазу, а в термограмме справа гомогенизация происходит при более высокой температуре (355 °С) в жидкую, но существенно углеводородную фазу.

При температурах выше 330 °C, особенно в интервале 350–450 °C, углеводороды в присутствии воды подвержены интенсивному крекингу с образованием более легких углеводородных фракций и остаточных твердых битумов.

УД-32

СТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ С ОДНИМ ЛЕТУЧИМ КОМПОНЕНТОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДНЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ

Валяшко В.М.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Valyashko@mail.ru

Для получения общей картины фазовых превращений в системах, состоящих из компонентов разной летучести, при до- и сверхкритических параметрах будут рассмотрены основные типы *флюидных фазовых диаграмм* (где присутствуют лишь газовые, жидкие и СК флюидные равновесия) и *полных фазовых диаграмм* (описывающих как флюидные ненасыщенные равновесия, так и равновесия с участием твердых фаз). С этой целью будут использоваться топологические схемы фазовых диаграмм, которые не зависят от химической природы компонентов и наглядно демонстрируют подобие фазового поведения в органических, неорганических, водно-органических и водно-солевых системах.

Анализ расчетных и экспериментальных данных показывает, что наиболее исчерпывающую систематику бинарных систем, состоящих из летучего и нелетучего компонентов, удается получить методом топологический трансформации фазовых диаграмм.

Объединение двух бинарных подсистем с одним общим летучим компонентом ведет к возникновению тройных систем, фазовые превращения в которых могут быть предсказаны с использованием метода непрерывной топологической трансформации. Анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований позволяет сформулировать некоторые общие характеристики фазового поведения в тройных системах при до- и сверхкритических параметрах, включая,

- условия возникновения/исчезновения областей расслаивания различных типов;
- особенности явлений гетерогенизации гомогенных сверхкрических флюидов;
- детали перехода метастабильного расслаивания в стабильные равновесия;
- появление новых версий нонвариантных критических равновесий;
- взаимосвязь температурного экстремума на моновариантной критической кривой насыщенных растворов (DCE) с аномальной формой изотерм растворимости.

Работа была выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 11-03-12157офи-м и № 12-03-00567а, а также гранта РАН № 8П3.

УД-33

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЛАКТИДА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА

Тимашев П.С., Попов В.К.

ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк, timashev.peter@gmail.com

Биодеградируемые полимеры ряда полилактидов широко применяются в промышленности (пленки, ленты, упаковочный материал и т.д.) и фармацевтике (лекарства пролонгированного действия). Такие полимеры при деградации подвергаются гидролизу и, разлагаясь, не оказывают влияния на окружающую среду. В фармацевтике использование таких полимеров в качестве носителя активных компонентов (антибиотиков, нестероидных противовоспалительных препаратов и т.д.), позволяет осуществлять адресную доставку лекарств в определенные органы и ткани и контролировать скорость высвобождения активных компонентов из матрицы. При этом технологии, применяемые в настоящее время для создания таких лекарственных форм, обладают рядом существенных недостатков (механическое и термическое воздействие, использование токсических растворителей и т.д.) приводящих к ухудшению их свойств (токсичность, структурная нестабильность и др.) и удорожанию готовых лекарственных форм. Одним из возможных направлений решения этих проблем является использование сверхкритических флюидных (СКФ) технологий для создания и модифицирования лекарственных форм на основе алифатических полиэфиров. При этом одними из наиболее важных аспектов создания таких лекарственных форм, являются особенности внутренней структуры, а также механическая прочность биорезорбируемых полимеров после их СКФ обработки, поскольку именно эти параметры будут определять биодоступность и скорость высвобождения лекарственных веществ. Представленная работа посвящена исследованию различными физико-химическими методами изменений микро- и наноструктуры и свойств, происходящих с полилактидом (ПЛ) после воздействия на него сверхкритического диоксида углерода (ск-CO_2). Образцы ПЛ были получены двумя различными путями: методом вспенивания в среде ск-CO_2 и методом PGSS (Particles from Gas-Saturated Solutions или формированием частиц из насыщенного газом раствора). Методами атомно-силовой микроскопии и наносклерометрии было показано, что в результате

вспенивания в ск-CO_2 структура полилактида не подвергается серьезным изменениям, а для частиц, полученных методом PGSS, происходят существенные изменения надмолекулярной структуры полимера. Можно отметить, что для частиц полученных методом PGSS, по данным наносклерометрии, происходил рост твердости более чем на 30 процентов. При этом изменения механических характеристик и тепловых эффектов (тепловыделение), регистрируемых методом дифференциально-сканирующей калориметрии, также указывают на структурные перестройки, происходящие в полимере при обработке его методом PGSS.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-12185, 13-03-00429, 13-03-12046 офи-м).

УД-34

РОЛЬ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ СК-CO_2

Соловьева А.Б.[1], Тимашев С.Ф.[2]

[1] *ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, anna@polymer.chph.ras.ru*

[2] *ФГУП НИФХИ имени Л.Я. Карпова, Москва*

Полимерная матрица при импрегнировании ее функционально-активными соединениями в среде СК-CO_2 является активной системой, допустимые структурные перестройки которой в процессе релаксации после снятия повышенных давления и температуры в значительной мере могут определять функциональные свойства получаемого материала. Важную роль в процессе импрегнирования может играть наличие в химической структуре матрицы фрагментов, способных образовывать с химическими группировками вводимых соединений координационные связи, способствующие реализации новых функциональных свойств системы. При этом в полной мере может проявляться специфика среды СК-CO_2, состоящая в создании условий для реализации максимально допустимого химического конформационного соответствия взаимодействующих фрагментов, в том числе, с участием молекул «мостиковых» соединений, специально вводимых в систему в ряде случаев при импрегнировании. Основная особенность таких процессов, протекающих по «концертному» механизму, и реализующихся через образование единого переходного состояния [2]. При этом последующий разрыв химических связей в группе связанных атомов и образование новых химических связей происходят согласованно и одновременно, состоит в более низкой энергии активации, нежели это происходило бы в обычных условиях в растворителе, образующим сольватные оболочки у реагирующих соединений. Полагается, что высокий уровень согласованности таких процессов должен обусловливать их стереоспецифичность, тем самым ограничивая круг концертных реакций органических соединений. Причем в сверхкритических средах достижение «наиболее выгодных конфигураций» становится возможным из-за отсутствия эффектов сольватации взаимодействующих фрагментов. Одной из причин концертного механизма рассматриваемых процессов может быть феномен «повязанности» или «запутанности» (*entaglement*) электронных подсистем в

формирующихся многоцентровых переходных состояниях [2]. Фактически в условиях СК-среды реализуется «эффект клетки», когда окружающая взаимодействующие молекулы или фрагменты макромолекул среда практически «не мешает» образовывать новые связи и наиболее выгодные конформации. В докладе на ряде примеров формирования фотоактивных материалов при импрегнировании полимерных матриц разной природы фотохромными спиросоединениями иллюстрируются высказанные выше соображения общего характера.

1. Догонадзе Р.Р., Ульструп Е., Харкац Ю.И. Теория концертных реакций протонного переноса в полярной среде // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 3. С. 640-643.
2. Haddon R.C., Chow S.-Y. Hybridization as a metric for the reaction coordinate of the chemical reaction. Concert in chemical reactions // Pure and Appl. Chem. 1999. V. 71. N 2. P. 289-294.

УД-35

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe, ВНЕДРЕННЫХ В ПОРОШКООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Заворотный Ю.С.[1], Минаев Н.В.[2], Попов В.К.[2], Рубашная Д.С.[1], Рыбалтовский А.О.[1], Тимашев П.С.[2], Баграташвили В.Н.[2]

[1] МГУ имени М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, uncleura@raven.phys.msu.ru

[2] ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк

Полимерные композитные материалы на основе квантовых точек (КТ) селенида кадмия (CdSe) находят широкое применение в различных биомедицинских исследованиях, например, в качестве флуоресцентных меток в экспериментах *in vitro.* Одним из перспективных подходов к созданию таких материалов является внедрение КТ CdSe в полимерные микрочастицы с помощью сверхкритического диоксида углерода (СКДУ). В настоящей работе экспериментально реализовано диффузионное внедрение КТ CdSe в среде СКДУ в микрочастицы полимерных порошков различного химического состава и дисперсности: политетрафторэтилен (ПТФЭ, размер частиц 1-2мкм) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, размер частиц ≥ 20мкм). Разработанная технология синтеза нанокомпозитных полимерных порошков включает в себя: набухание полимерных микрочастиц в СКДУ; диффузионное внедрение КТ в свободный объем микрочастиц; выход CO_2 из микрочастиц в процессе сброса давления; промывку извлеченного из реактора полимерного порошка в n-гексане с целью удаления КТ, сорбированных на поверхности микрочастиц и финальную сушку образцов.

Анализ фотолюминесцентных (ФЛ) характеристик полученных экспериментальных образцов проводился с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (США), где в качестве источника возбуждения использовалась импульсная ксеноновая лампа, либо лабораторный спектральный комплекс со светодиодным источником возбуждения с длиной волны λ=380 нм. При этом, для сравнения использовались результаты, полученные на высушенных КТ, предварительно нанесенных на стеклянную пластинку.

Непосредственно после внедрения КТ, спектры ФЛ полученных образцов демонстрируют полосы, у которых, в процессе промывки полимерных порошков в n-гексане, происходит сдвиг максимума в коротковолновую область и уменьшение ширины. Эти эффекты обусловлены сорбцией и агрегацией определенной части КТ на поверхности микрочастиц в процессе импрегнации и их последующим удалением при промывке. Было установлено, что эффективность внедрения КТ в полимерные микрочастицы снижается с увеличением размеров КТ. При этом была отмечена более высокая эффективность их внедрения в матрицу ПТФЭ по сравнению с ПЭНП. Это обстоятельство, скорее всего, связано с практически полной аморфностью внутренней структуры ПТФЭ. Кроме того, установлено, что, обнаруженная (помимо основной полосы ФЛ в районе 520 нм) компонента вблизи 490 нм принадлежит неконтролируемой фракции КТ очень малых размеров (порядка 2 нм), которая присутствует в их исходных растворах в толуоле.

Установлены особенности поведения люминесцентных полос КТ в полученных порошках при их термообработке на воздухе в диапазоне температур 20-150°C. Эти особенности определяются, главным образом, физико-химической природой полимерных матриц и зависят от проявления в них механизмов агрегации КТ и окислительных процессов с участием кислорода. Показана возможность создания порошкообразных композитов на основе ПТФЭ с возможностью перестройки волны их ФЛ в диапазоне до 50 нм путем термообработки исходных композитных образцов.

Воздействие УФ излучения (λ=380нм) на эти композиты приводит к известному эффекту стимулирования роста интенсивности ФЛ на начальном этапе облучения, а затем ее спаду на последующих этапах. На примере образцов ПЭНП было продемонстрировано, что эффект роста интенсивности полосы ФЛ является обратимым. Он частично исчезает при длительной выдержке образца без доступа света и затем снова возникает при повторном облучении. Сам же характер эффекта фотостимулированного изменения полосы ФЛ у КТ CdSe в значительной степени зависит от химического состава окружающей ядро наночастицы защитной оболочки, в данном случае - слоя гексадециламина. Таким образом, при определенных условиях УФ-излучение может стимулировать уничтожение тушащих центров, а при других - генерировать их создание в оболочке или внешних слоях КТ CdSe.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№11-02-12087-ОФИ-м, №11-02-12041- ОФИ-м).

УД-36

ИМПРЕГНАЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА В НАУЧНО - ИСТОРИЧЕСКОМ АСПЕКТЕ

Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ernest@ineos.ac.ru.

Импрегнация по своей разработанности и практическому применению является вторым после экстракции научным направлением в области сверхкритических флюидов (СКФ).

В докладе в хронологическом порядке прослеживается возникновение и развитие области импрегнации металлокомплексов в полимерные и неорганические матрицы в СК CO_2. Описаны феноменологическая и расчетная модели кинетики импрегнации, аномальная импрегнации в СК среде. Анализируются современные проблемы и существующие до сих пор «белые пятна» в этой области такие, как возможность точного расчета конечной концентрации функциональной добавки (ФД) в матрице, обеспечение и контроль полноты восстановления металла, летучесть прекурсоров как индивидуальных веществ и влияние на нее матрицы, механизмы распада прекурсоров и проблема полного удаления лиганда, ограниченность ассортимента растворимых в СК CO_2 комплексов, максимально достижимые концентрации металлов в матрице в случае слабо растворимых прекурсоров, ограниченная статистика коэффициентов распределения, роль морфологии и химического строения в импрегнации, а также влияние пористости матрицы, размера и распределения по размеру ее пор на соответствующие характеристики образующихся супрамолекулярных структур (металлополимерных и неорганических композитов), устойчивость наночастиц к последующей обработке в зависимости от количества и прочности координационных связей металла с матрицей.

В заключении доклада обсуждается альтернативный метод импрегнации, появившийся несколько лет назад в патентной литературе.

В докладе сделан вывод о том, что импрегнация в полимерные и неорганические матрицы в СК средах пока еще не стала технологией, для чего необходимы более точные количественные данные о всех факторах, влияющих на конечные результаты этого многопараметрического процесса.

Работа поддержана Российской Академией наук (гранты ОХНМ по Программам ОХ-06, ОХ-07, ОХ-04, ОХ-2 и Программой Президиума РАН П-8).

УД-38

ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ ПРИ СОЗДАНИИ ЭФФЕКТИВНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdS/CdSe

Хайрутдинов В.Ф., Хомяков Е.Г., Осипова В.В., Габитов Ф.Р., Галяметдинов Ю.Г., Гумеров Ф.М.

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Kvener@yandex.ru

Проведены исследования по диспергированию чистого поликарбоната и поликарбоната, допированного квантовыми точками CdS/CdSe – ядро/оболочка, осуществленного в диапазоне давлений 8,0÷25МПа при температурах T=313,15K и 358,15K с использованием метода SAS.

При выборе режимных параметров осуществления процесса диспергирования поликарбоната по методу SAS имела место ориентация на соответствующие области фазовых диаграмм бинарных систем «поликарбонат - дихлорметан», «поликарбонат-диоксид углерода», «дихлорметан - диоксид углерода» [1-4] и тройной системы «поликарбонат - дихлорметан - сверхкритический диоксид углерода».

Морфология и средний размер полученных частиц приведены на Рис. 1 в виде фотографий АСМ.

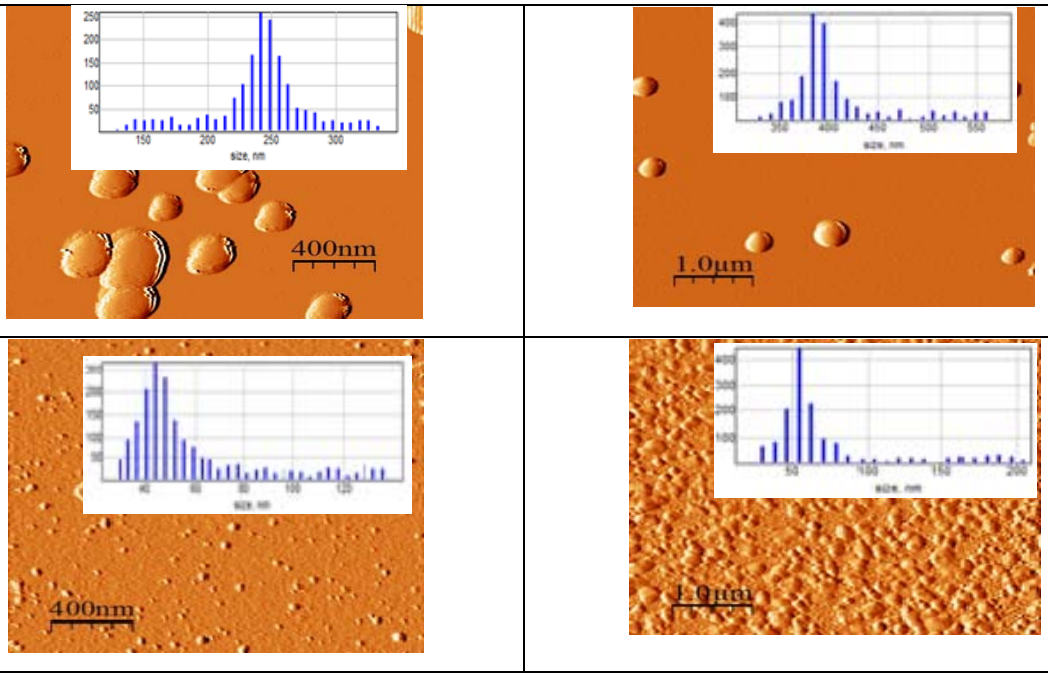


Рис. 1. АСМ микрофотографии и распределение по размерам частиц в опытах

диспергирования системы «поликарбонат - КТ CdSe/CdS» по методу SAS.

В опытах изменялся один из параметров, а остальные оставались постоянными, что позволило определить влияние каждого конкретного параметра на размер и дисперсность частиц.

Согласно полученным результатам (рис. 2) кривые зависимости среднего размера частиц от давления, при двух различных температурах, одинаковым образом характеризуются присутствием максимума.

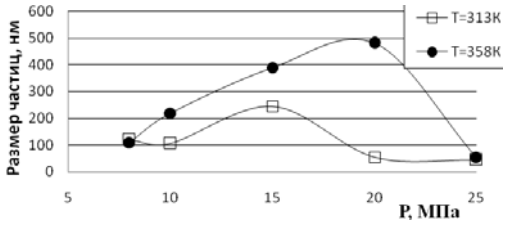


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц от давления (3% концентрация поликарбоната в дихлорметане, диаметр сопла 200 мкм): □ - T=313K и ● - T=358K

Распределение частиц «поликарбонат - КТ CdSe/CdS» по размерам (рис.2) указывает на то, что в исследованном диапазоне давлений (исключая окрестность крайних точек) с увеличением температуры средний размер частиц увеличивается. Такое же поведение было характерно и для случая диспергирования чистого поликарбоната [1].

Очень важным показателем эффективности примененного подхода инкапсулирования КТ CdSe/CdS в поликарбонате по технологии SAS является сохранение оптических свойств КТ в полученных нанокапсулах, о чем свидетельствуют спектры фотолюминесценции. Наблюдается батохромный сдвиг пика ФЛ составляющий 5нм, что говорит о незначительной степени агломерации КТ в полимерной матрице.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-08-12090-офи-м-2011, за что авторы исследования выражают благодарность.

1. Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М., Ле Нейндр Б., Воробьев Е.С. // СКФТП. 2011. Т. 6. № 3. С. 62.
2. Gonzalez A.V., Tufeu R., Subra P. // J.Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 492.
3. Lazzaroni M.J., Bush D., Brown J.S., Eckert C.A. // J.Chem.Eng.Data. 2005. V. 50. P. 60.
4. Tsinvintzelis I., Missopolinou D., Kallogiannis K., Panayiotou. // J.Fluid Fhase Equilibria. 2004. V. 224. P. 89.

УД-39

УВЕЛИЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Кузнецова И.В, Сунгатуллин И.А., Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н, Гришанова И.А, Абдуллин И.Ш.

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, irina301086@gmail.com

Одним из материалов с высокими техническими свойствами, перспективными для разработки композиционных материалов, является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). СВМПЭ обладает высокой стойкостью к агрессивным химическим веществам, за исключением окисляющих кислот, характеризуются предельно низким поглощением влаги и очень низким коэффициентом трения. На основе этого полимера создаются композиционные материалы с высокой ударной прочностью. Создание композиционных материалов на основе СВПМЭ расширяет границы его использования. Основным недостатком СВМПЭ, с точки зрения его использования в композитах, является поверхностная инертность, которую можно устранить увеличением пористости поверхностных слоев полимера и внедрением в него наночастиц. Одним из способов получения пористости и импрегнации частиц является обработка полимера в среде сверхкритического диоксида углерода. Для исследования в данном направлении была создана экспериментальная установка и проведены экспериментальные исследования.

Для проведения обработки образцов в среде сверхкритического диоксида углерода была использована модернизированная установка фирмы Thar (Рис.1).

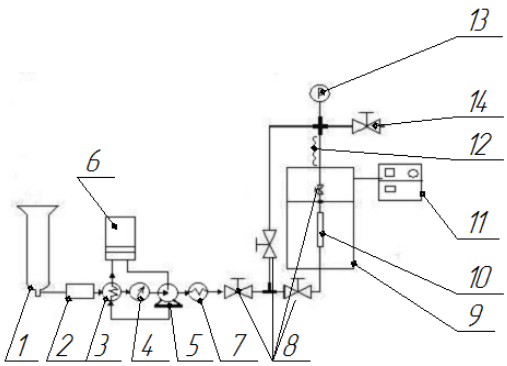


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – баллон с CO_2, 2 фильтр-осушитель, 3 – теплообменник охлаждения, 4 – расходомер, 5 – насос высокого давления, 6 – термостат, 7 – электронагреватель, 8 – вентиль, 9 – воздушный термостат, 10 – экспериментальная ячейка, 11 – блок

управления температурой и давлением, 12 – нагреватель, 13 – манометр, 14 – дроссельный вентиль.

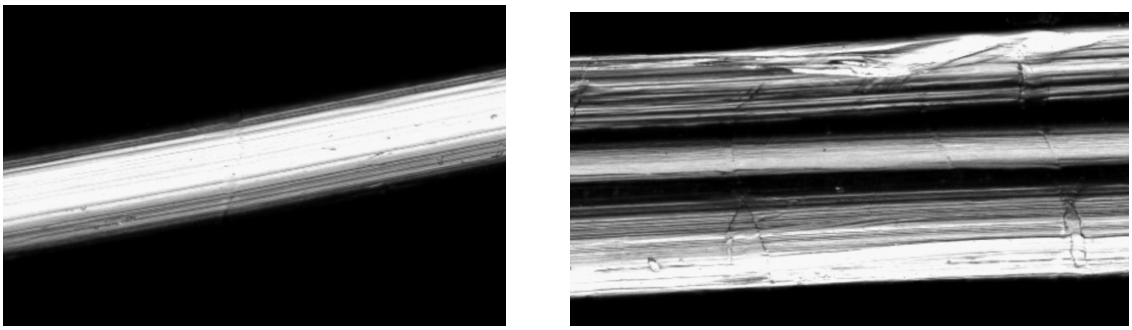
В качестве метода анализа использовался микроскопический метод исследования на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (ЛСМ) марки LEXT OLS 4000 (производство фирмы Olympus), пористость определялась пикнометрическим методом, механические свойства определялись на разрывной машине марки РМ 50. Параметры проведения процесса и результаты экспериментов приведены в Табл. 1.

Табл. 1. Значение пористости СВМПЭ, обработанного сверхкритическим CO_2

№ п/п	Наименование образца	Температура выдержки в СКФ, ^0C	Давление выдержки в СКФ, Мпа	Время выдержки в СКФ, час	Объем пор, 10^{-2} * $см^3$		Пористость, %	
					исх	модиф	исх	модиф
1	Волокно D 800	90	30	6	1,615	1,970	5,250	9,185
2	Ткань на основе волокон D 800	90	30	7	0,013	0,636	0,012	0,428
3	Dyneema (гидрофильные)	90	30	6	0,12	0,79	0,3	1,9

Данные, представленные в таблице, показывают, что значения пористости после модификации образцов увеличивается, причем в ткани пористость увеличивается на порядок. Анализ изображений исходных и модифицированных поверхностей филаментов волокон свидетельствует об увеличении диаметра последних (происходит увеличение их степени набухания), а в тканях полотняного переплетения наблюдается значительное уменьшение межволоконного пространства.

На Рис. 2. представлено изображение волокна до обработки и после обработки в сверхкритическом CO_2.



а б

Рис. 2. ЛСМ-изображения исходного (а) и модифицированных (б) филаментов D 800 (× 2138).

Результаты исследований показывают увеличение пористости, что говорит об эффективности обработки СВМПЭ в среде сверхкритического диоксида углерода.

УД-40

NOVEL APPLICATIONS OF ULTRAPERFORMANCE CONVERGENCE CHROMATOGRAPHY (UPC²)

Boiteux H.[1], Fountain K.J.[2]

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

[2] *Waters Corporation, 34 Maple Street, Milford, MA 01757, USA*

Gas and liquid chromatography have undergone several improvements since their respective inceptions in order to help solve complex analytical separation problems. However, the need still remains for analytical scientists to improve laboratory efficiency and productivity, while cutting costs and adhering to green technology initiatives. In the mid 1960s, Professor Calvin J. Giddings stated that the future of gas chromatography would be the "convergence" with traditional liquid chromatography to realize the benefits of both. In 2011, Waters introduced the ACQUITY UPC² system, which is the embodiment of this convergence principle, thus creating a new category of separation science.

Convergence chromatography using the ACQUITY UPC² system utilizes carbon dioxide and common organic solvents such as methanol (and other alcohols) and acetonitrile to achieve separation speeds never seen before in chromatography. This combined with the ability to use both normal and reversed-phase columns allow for an unparalleled range of separation selectivity to address many common analytical separation challenges faced today in many laboratories.

This seminar will first introduce the operating principles for convergence chromatography, as well as describe the unique features of the ACQUITY UPC² system and column chemistries. We will then demonstrate the use of the ACQUITY UPC² system for a variety of applications, most notably ones that demonstrate the ability of the system to simplify the laboratory workflow, separate structurally similar compounds, and provide an orthogonal mode of separation for full characterization of samples.

УД-41

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД

Шаповалов Ю.А., Югай В.А., Немыкина А.В., Шаповалов Д.Ю.

РГП «Казахский научно-исследовательский институт экологии и климата» МООС РК, yu.shapovalov@mail.ru

Антропогенное воздействие на природу вызывает ухудшение качества атмосферы, воды, деградацию почвы, обеднение и изменение видового состава флоры и фауны, негативно отражаясь на процессах сохранения и естественной регенерации природных ресурсов. В связи с этим в мире был принят ряд природоохранных документов по защите окружающей среды (ОС): Стокгольмская Конвенция о стойких органических загрязнителях (СОЗ); Киотский протокол об изменении климата по снижению выбросов парниковых газов, в частности, диоксида углерода (CO_2) в атмосферу. В настоящее время в мире остро встала проблема замены грязных «коричневых» технологий, для которых характерна низкая эффективность и высокая энергозатратность, на новые – экологически безопасные «зеленые» технологии, лишенные этих недостатков. В отличие от стран постсоветского пространства, еще не определивших экологически безопасные пути технологического развития, в Европейском союзе (ЕС) вопрос внедрения «зеленых» технологий решается путем принятия Директив. Директива об интегральном предотвращении загрязнения и контролю 96/61/ЕС (ИПЗК) накладывает на субъекты промышленной и сельскохозяйственной деятельности требования к их обязательному лицензированию на основе базовых требований, а также наилучших имеющихся технологий (НИТ). НИТ отвечают наиболее эффективной современной стадии развития определенных технологий в рамках предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ с минимальным воздействием их на ОС. Внедрение НИТ по территории ЕС стимулирует развитие новых методик и технологий. К такой экологически безопасной технологии, отвечающей высоким требованиям НИТ, относят - сверхкритическую флюидную технологию (СКФТ), которая применяется и может быть использована в различных секторах промышленного производства. СКФТ на основе сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2) используются в пищевой, фармацевтической, парфюмерно-косметической промышленности. Активно проводятся исследования по применению

СКФТ в химии полимеров, металлургии, биотехнологии, переработке биоматериалов, при получении биодизельного топлива в нефтехимии и нефтедобыче и др.

Предлагается [1,2] создать высокотехнологичную карбоновую инфраструктуру, включающую подземное хранилище СК-CO_2 (CO_2 на глубине более 1,8 км существует в СК-CO_2) и надземные промышленные предприятия, работающие на основе СКФТ. Кроме того, с помощью СК-CO_2 возможно увеличение нефтеотдачи пластов, а также дополнительная добыча нефти из уже выработанных нефтяных месторождений путем экстракции нефти СК-CO_2 из пропитанных нефтью пород, формирующих месторождение. Таким образом, карбоновая инфраструктура позволяет одновременно решать задачи повышения эффективности производств и сокращения выбросов CO_2 путем захоронения его в подземные хранилища.

К важным экологическим проблемам относят уничтожение хлорорганических и фосфорорганических пестицидов, утилизацию тяжелых металлов, промышленных, радиоактивных, медицинских отходов, боевых отравляющих веществ. В связи с этим чрезвычайную актуальность по переработке токсических веществ представляет технология экстракции этих веществ СК-CO_2, а также их уничтожение методом сверхкритического водного окисления (СКВО). По последнему способу токсические органические вещества превращаются в безвредные CO_2 и H_2O; азотсодержащие органические соединения и аммонийные соединения разлагаются с выделением N_2; хлор, фтор, фосфор и сера из органических веществ образуют кислотные остатки, а при добавлении соответствующих катионов выделяются в виде солей.

Одним из важных элементов эколого-аналитического контроля является идентификация и количественное определение токсических веществ в сложной смеси химических соединений. Решение этой задачи возможно при предварительной обработке анализируемых образцов, например, почвы, донных отложений, жидкости сверхкритическими флюидами (СКФ). Пробоподготовка образцов СКФ обеспечивает высокую степень извлечения анализируемых веществ до 98-100% при продолжительности экстракции не более 30 мин. Метод сверхкритической пробоподготовки является мощным инструментом экологического контроля, который легко сочетается с современными инструментальными физико-химическими методами анализа хромато-масс-спектрофотометрией, газовой и жидкостной хроматографией.

1. Тулекбаев Е.Т., Шаповалов Ю.А. // Нефть и газ. 2011. Т. 63. № 3. С. 84.
2. Шаповалов Ю.А. // Нефть и газ. 2011. Т. 66. № 6. С. 53.

УДМ-1

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРООКСАЗИНОВ, СКФ-ИМПРЕГНИРОВАННЫХ В ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Черкасова А.В.[1], Глаголев Н.Н.[1], Баграташвили В.Н.[2], Соловьева А.Б.[1]

[1]*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, anastasiya-cherk@mail.ru*

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

Ранее нами было обнаружено, что в процессе импрегнации в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2) термопластичных полимеров индолиновыми спирооксазинами (ИСО) фрагменты макромолекулярной цепи поликарбоната (ПК), содержащего бисфенольные группы, могут образовывать с окрашенной «плоской» формой **B** спироантрооксазина донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда, что приводит к длительной стабилизации в матрице ПК формы **B** фотохрома с максимумом поглощения в области 600 нм. Следует отметить, что окрашенная форма **B** ИСО со временем жизни ≤ 1 сек обычно образуется при фотовозбуждении спиросоединений в растворе (рис.1).

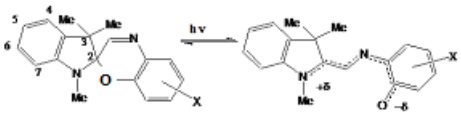


Рис.1 Неокрашенная (**A**) и окрашенная (**B**) формы молекулы индолиновых спирооксазинов.

Однако, при СКФ-импрегнировании галогенсодержащих полимеров (ПВХ и фторполимера, Ф-42) САО в среде СК-CO_2 в полимерной матрице стабилизируется стереоизомер окрашенной формы ИСО - **Bx** с максимумом поглощения при 535 нм.

Настоящая работа посвящена изучению функциональных свойств индолиновых спирооксазинов, импрегнированных в термопластичные полимеры в среде сверхкритического диоксида углерода в присутствии электронодонорных (ЭД) соединений.

В ходе работы было обнаружено, что наличие ароматических ЭД-соединений (толуол, дибутилфталат - ДБФ и диоктилфталат - ДОФ) в процессе СКФ-импрегнации

полимерных матриц ИСО может не только менять содержание САО и СНО в полимерах (за счет пластифицирующего действия ЭД-соединений на полимеры), но и оказывать влияние на формы спиросоединений, в которых они локализуются в матрицах полимеров. Алифатические ЭД-соединения, в свою очередь, повышают содержание импрегнированного САО в полимерах, не влияя на форму введенного спиросоединения. В частности, при СКФ-введении спироантрооксазина в пленку Ф-42 в присутствии ДБФ САО локализуется в матрице в виде нескольких форм: исходной неокрашенной формы **А** САО, «синей» окрашенной формы **В**, и стереоизомера **Вх** («красной» окрашенной формы) в соотношении 7:2:1, соответственно. В то же время добавление толуола (0,8; 2,5 и 3,4 %об) при СК-введении САО в Ф-42 не влияет на форму **Вх,** в виде которой САО обычно (т.е. в отсутствие добавок) стабилизируется в данном полимере. Однако при содержании толуола 1,7 %об. САО в матрице Ф-42 локализуется как в «синей» окрашенной форме **В**, так и в «красной» форме САО – **Вх**, а после удаления ЭД-соединений (СКФ-экстракцией) форма **В** САО полностью переходит в форму **Вх**. Таким образом, СКФ-введенная «синяя» форма **В** САО в образце Ф-42/САО/толуол обнаруживается только при определенном соотношении САО и толуола в реакторе, что, возможно, связано в этом случае со «встраиванием» толуола в донорно-акцепторные комплексы спироантрооксазина с фрагментами макромолекул Ф-42. В то же время ДБФ практически не влиял на форму САО, введенного в ПВХ, увеличивая только его содержание в матрице. СКФ-импрегнация ПВХ САО в присутствии толуола приводила к исчезновению формы **Вх** при содержании толуола в СК-реакторе выше 3,4 %об. Следует отметить, что СК-введение САО в ПВХ в отсутствие ЭД-соединений приводило к стабилизации в матрице форм **А**, **В** и **Вх**. Совокупность полученных данных, свидетельствующих о разном характере влияния ароматических ЭД-соединений на формы САО, локализующиеся при СК-введении в Ф-42, ПВХ и ПК, возможно, обусловлена разной прочностью связей в комплексах с переносом заряда ИСО-полимер, образующихся при взаимодействии функциональных группировок макромолекул с фрагментами спиросоединений в процессе удаления СК-CO_2 и возможностью «встраивания» в такие комплексы электроно-донорных соединений (толуол, ДБФ), использованных в процессе импрегнации. Образование таких комплексов, как предполагается, приводит к стабилизации стерически более выгодной мероцианиновой формы **В** (нестабильной в обычных условиях) в полимерах с донорно-акцепторными группировками в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-02-31926 мол_а и 11-03-12-074 офи-м.

УДМ-2

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИМПРЕГНАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ СТАБИЛЬНЫМИ НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Копылов А.С.[1], Радциг В.А.[1], Глаголев Н.Н.[1], Баграташвили В.Н.[2], Соловьева А.Б.[1]

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

kopylov.a.s.86@gmail.com

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

Среди различных процессов, успешно реализуемых в сверхкритических флюидных (СКФ) средах весьма перспективными являются СКФ-технологии получения и функционализации разнообразных полимерных материалов для широкого круга применений [1]. Введение в полимеры функционально активных органических и металлоорганических соединений весьма эффективно осуществляется в процессе СКФ-импрегнации с использованием сверхкритической двуокиси углерода (ск-CO_2). Он способен растворять многие низкомолекулярные вещества и пластифицировать полимеры различной природы, что используется для получения полимерных композиционных материалов.

Для исследования изменения структуры полимеров при СКФ-импрегнации и особенностей распределения введенных низкомолекулярных соединений в полимерной матрице в данной работе методом ЭПР изучены особенности процесса импрегнации полимеров разного строения стабильными нитроксильными радикалами. Выбор в качестве объекта исследования парамагнитных частиц позволил контролировать с помощью метода ЭПР количество, характер пространственного распределения и свойства радикалов, вошедших в полимерную матрицу.

Использовали стабильный нитроксильный радикал – 2,2,6,6– тетраметил- 4-оксипиперидин-1-оксил (ТМОПО), который вводили в полимерные пленки сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (Ф-42) (толщиной 0,1-0,9 мм), поливинилхлорида (ПВХ) (0,2-0,4 мм), поликарбоната (ПК) (0,5 мм), полиметилметакрилата (ПММА) (0,15 мм) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД) (0,1 мм). Температура процесса составляла 85-90^{0}С, давление – 16-17 МПа, время импрегнации в указанных условиях - 30 минут, объем реактора - V≈60 см^3. Описание установки и методика СКФ-импрегнации приведены в работе [2].

Стабильные радикалы, введенные в полимерную матрицу, регистрировали методом ЭПР (при 300 или 77 К). Количество радикалов определяли сравнением с эталонным образцом $CuSO_4*5H_2O$, контролируя их изменение со временем хранения. ЭПР-спектры нитроксильных радикалов получали на ЭПР-спектрометре ИХФ-20 (частота ВЧ-модуляции 100 кГц).

Было обнаружено, что количество радикалов, вошедших в пленки, менялось в зависимости от исходной массы ТМОПО. При этом, вероятно, устанавливается равновесие между концентрациями радикалов в реакторе и в матрице, причем в полимерных матрицах концентрация радикалов существенно превышает их содержание в реакторе. Природа этого эффекта остается пока не до конца понятной.

Отметим, что в случае импрегнации полимеров ТМОПО радикалы распределяются равномерно по всему объему пленки при любом исходном количестве ТМОПО в реакторе, а также независимо от толщины образца (в исследованном диапазоне масс и толщин), т.е. возникает гомогенное распределение. Следует подчеркнуть, что общее количество радикалов, введенных в исследованные полимеры СКФ-импрегнацией, определяется в первую очередь природой самой полимерной матрицы.

Полученные экспериментальные данные о вращательной подвижности нитроксильных радикалов, введенных в полимерные пленки, их спектры оптического поглощения, а также факт их частичного вымывания при повторной СКФ-обработке дают основание полагать, что радикалы ТМОПО слабо взаимодействуют с полимерной матрицей, однако возможность введения в данные полимеры большого количества ТМОПО (до 15% по массе) предполагает существование определенного сродства радикала и полимера.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-03-12-074 офи м)

1. Баграташвили В.Н., Заворотный Ю.С., Попов В.К., Рыбалтовский А.О., Цыпина С.И., Чернов П.В. // Перспективные материалы. 2002. № 1. С. 35.

2. Свиридова А.А., Соловьева А.Б., Рыбалтовский А.О., Тимофеева В.А., Кривандин А.В., Шаталова О.В., Глаголев Н.Н., Зархина Т.С., Баграташвили В.Н. // СКФТП. 2006. Т. 1. № 2. С. 13.

УДМ-3

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА В СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Шураев М.В., Таразанов С.В., Воронин И.О.

Самарский государственный технический университет, Самара, mdgeik@gmail.com

Экологические требования, предъявляемые к современным моторным топливам, предусматривают существенное снижение содержания в них ароматических углеводородов и сернистых соединений. Кроме того, повсеместно принимаются меры, ограничивающие использование метил-трет-бутилового эфира – наиболее распространенной октаноповышающей добавки к бензинам. Разработка новых методов синтеза высокооктановых и экологически безвредных компонентов моторных топлив - весьма актуальное направление исследований. Одним из таких методов служит олигомеризация легких алкенов с последующим гидрированием получаемых продуктов. В качестве сырья для олигомеризации используют легкие алкены, полученные в процессах пиролиза и крекинга нефтяного сырья, а также при переработке природного газа по технологиям процесса Фишера-Тропша. Основными катализаторами олигомеризации являются кислоты, такие как: холодная серная кислота, фосфорная кислота на кизельгуре, диоксиды кремния и алюминия, активированные природные глины и др. Промышленное осуществление процесса на твердокислотных катализаторах в традиционных условиях затрудняется быстрой их дезактивацией и невысоким выходом целевых продуктов.

На данный момент проведены исследования в сверхкритических и традиционных газожидкостных условиях на гетерополикислотах и оксиде вольфрама, нанесенных на диоксид титана, модифицированных цеолитах и хлорированном алюмоплатиновом катализаторе, Н-форме ультрастабильных цеолитов, сульфатированном диоксиде циркония. Информация по ним имеется в литературе.

Нами изучается олигомеризация изобутилена с использованием сульфокатионитов перспективных марок. Выполнен сопоставительный анализ экспериментальных и литературных данных по осуществлению процесса в присутствии растворителей различной природы и без растворителя, в системе жидкость-газ при низких давлениях и в субкритических условиях. Результаты эксперимента и анализа будут доложены на конференции.

УДМ-4

ПРОЦЕССЫ ФОТООКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И СТЕРОИДНЫХ ОЛЕФИНОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Шершнев И.В.[1], Глаголев Н.Н.[1], Брагина Н.А.[2], Соловьева А.Б.[1]

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

[2] МГУТХТ имени М.В. Ломоносова, Москва, shershnev.ilya@gmail.com

Сверхкритический диоксид углерода (СК-CO_2), из-за длительного времени жизни синглетного кислорода $^1O_2$ ~ 5 мсек [1] (по сравнению с большинством органических растворителей), является перспективной средой для проведения фотокаталитического окисления различных ароматических и стероидных олефинов, в том числе холестерина, с целью получения ценных полупродуктов для производства андрогенных гормональных препаратов. Перспективными фотокатализаторами окисления биоорганических субстратов синглетным кислородом $^1O_2$ могут оказаться фторзамещенные порфирины, эффективно продуцирующие $^1O_2$ и обладающие повышенной растворимостью в среде СК-CO_2.

Работа посвящена изучению фотокаталитической активности фторзамещенных тетрафенилпорфиринов (ТФП) в среде СК-CO_2 для разработки процессов окисления олефинов синглетным кислородом.

Были синтезированы фторсодержащие порфирины, в том числе несущие углеводородные заместители в *пара*-положениях фенильных макроциклов (**1-7**).

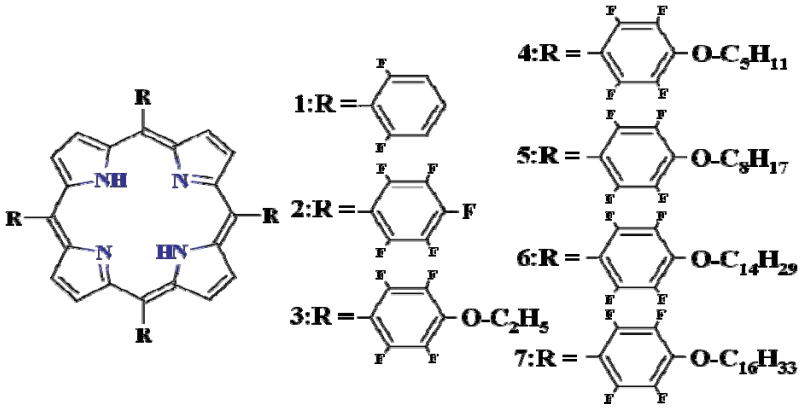


Рис.1. Структурные формулы синтезированных тетрафенилпорфиринов

В качестве тестовой реакции для определения квантового выхода и эффективности сенсибилизаторов в генерации $^1O_2$ в среде СК-CO_2 использовали фотоокисление антрацена. Процесс проводили в реакторе с прозрачными стенками, объемом 2 см^3 при температуре 50°С, давлении 10 МПа (парциальное давление O_2 0,13 МПа). Показано, что с ростом цепи углеводородных заместителей в *пара*-положениях фенильных циклов порфиринов фотокаталитическая активность ТФП увеличивается. Наибольшей фотокаталитической активностью в процессе окисления антрацена обладал порфирин (**7**), несущий гексадецильные заместители.

Было исследовано влияние концентрации тетрафенилпорфиринов на эффективность фотокаталитического окисления антрацена в среде СК-CO_2. Наибольшая скорость процесса наблюдалась при концентрации ТФП - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (К=$2{,}8 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$) для порфирина (**7**) и $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (К=$1{,}7 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$) для порфирина (**2**), где К- константа скорости реакции окисления антрацена.

Впервые в среде СК-CO_2 была осуществлена реакция и идентифицированы продукты фотокаталитического окисления холестерина. Процесс проводили в специально сконструированном реакторе, снабженном магнитной мешалкой и световодом для подключения лазера. В качестве сенсибилизаторов использовали порфирины (**2**) и (**7**). Начальным продуктом фотоокисления холестерина, как было показано, является 5α гидроперекись холестерина, которая превращается затем в более стабильный продукт - 7α-гидроперекись-3β-гидрокси-холест-5-ен, аналогично тому, как это происходит при жидкофазном сенсибилизированном порфиринами фотоокислении холестерина и других стеринов [2]. Образование и структура полученной гидроперекиси подтверждались данными ТСХ, ^{1}Н-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Таким образом, в присутствии растворимых в СК-CO_2 фторзамещенных тетрафенилпорфиринов, фотоокисление холестерина протекает с образованием типичных продуктов жидкофазного фотоокисления синглетным кислородом в присутствии ТФП.

1. Okamoto M., Tagaki T., Tanaka F. // Chem. Lett. 2000. № 29. P. 1396.
2. Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Кирюхин Ю.И. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 3. С. 548.

УДМ-5

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ ИЗ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

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

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

Одним из методов получения наноразмерных объектов сложного состава является процесс получения частиц из газонасыщенных растворов (Particles from Gas Saturated Solutions – PGSS). Принцип процесса PGSS заключается в быстром понижении температуры сверхкритического раствора ниже точки плавления растворенного вещества благодаря сбросу начального давления. Быстрое охлаждение вызывает гомогенную кристаллизацию в объеме раствора.

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

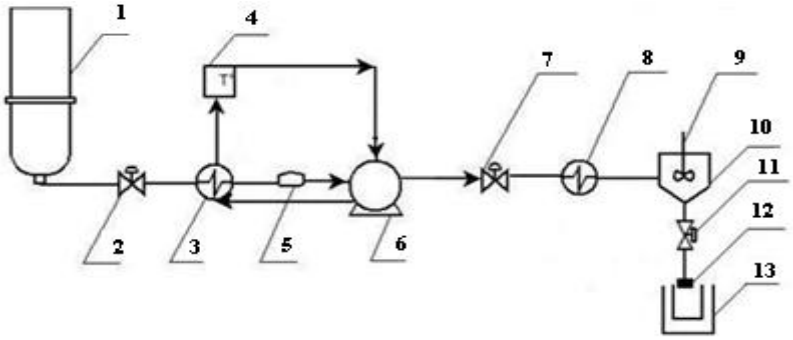


Рис. 1. Экспериментальный стенд для получения композиционных частиц методом PGSS:

1 - баллон CO_2; 2, 7, 11 - вентили; 3- теплообменник охладитель; 4 - термостат; 5-расходомер; 6-насос высокого давления; 8-теплообменник на нагрев (электронагреватель); 9- мешалка; 10- насытитель; 12 - устройство расширения; 13-камера расширения.

Полученные в данной работе композиционные частицы были проанализированы на рамановском микроскопе inVia фирмы Renishaw (Рис. 2) методом DCLS (Direct Classical Least Squared).

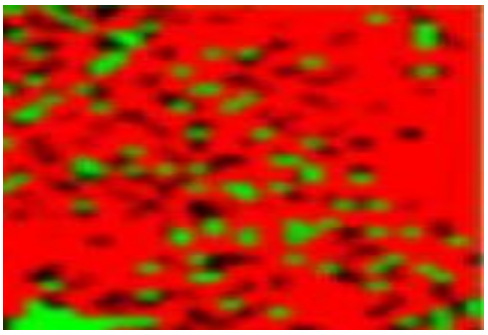


Рис. 2. Фотография композиционных частиц, выполненная на рамановском микроскопе

Из Рис. 2 видно, что мы получили гетерогенную структуру сложного состава. Так, серая область соответствует ПЕГ 4000, черные и белые частицы соответствуют ибупрофену внутри и на поверхности полимера.

В настоящей работе проведена серия экспериментов по получению композиционных частиц методом PGSS. Эксперименты проводились при параметрах системы: диапазон давлений от 15 до 35 МПа, температуре насыщения $T_н$=313 К, температура устройства расширения $T_{у.р.}$=343 К. График зависимости среднего размера композиционных частиц ибупрофена - полиэтиленгликоля 4000 от давления на изотерме Т=313 К с разными диаметрами канала расширения изображен на Рис. 3.

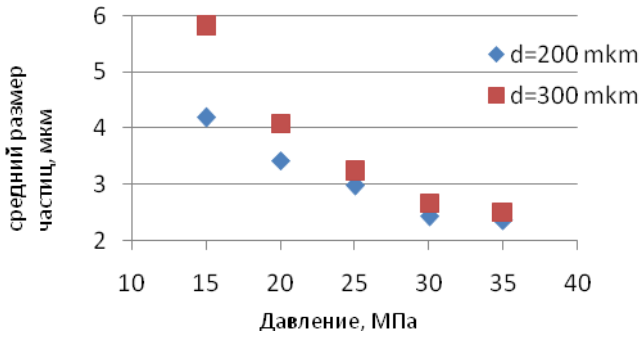


Рис. 3 Зависимость среднего размера композиционных частиц ибупрофен - полиэтиленгликоль 4000 от давления на изотерме Т=313 К с каналами различной геометрии

Из полученных экспериментальных данных видно, что с увеличением давления и температуры насыщения средний размер частиц уменьшается. Это объясняется тем, что с увеличением термодинамических параметров увеличивается параметр пересыщения, следовательно, образуется больше критических центров зародышеобразования. Так же видно, что с увеличением диаметра канала расширения при низких термодинамических параметрах средний размер частиц увеличивается

значительно, а при высоких параметрах влияние диаметра канала расширения становится незначительным.

1. Гильмутдинов И.М. Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М. // СКФТП. 2008. № 1. С. 43.

2. Гильмутдинов И.И., Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.М., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н. // Вестник КГТУ. 2013. В печати.

УДМ-6

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Кустов А.Л.[1], Бенавенте Донайре П.С.[1], Коклин А.Е.[1], Богдан В.И. [1,2]

[1] *ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, kyst@list.ru, vibogdan@gmail.com*

Алкилфенолы, а в первую очередь крезолы, являются наиболее востребованными производными фенола для различных химических производств. Разнообразные фенолы широко применяются при получении смол, пластификаторов, ПАВ, полимерных соединений, ядохимикатов, полупродуктов для синтеза физиологически активных веществ и медикаментов. В промышленности алкилфенолы получают алкилированием фенолов с использованием в качестве алкилирующих агентов олефинов, реже спиртов и алкилгалогенидов. В настоящее время остро стоит проблема поиска новых методов получения фенолов, отвечающих мировым экологическим стандартам и обладающих малым количеством отходов.

Гетерогенно-каталитическое окисление бензола закисью азота в качестве окислителя в фенол изучалось в газофазных условиях в работах [1-4]. Однако существенным недостатком газофазного окисления ароматических соединений является быстрая дезактивация катализатора в результате протекания побочных процессов смоло- и коксообразования в жестких реакционных условиях. В этой связи особое значение приобретает поиск эффективных методов повышения стабильности работы катализаторов.

Одним из относительно новых направлений в современном катализе является проведение процессов в сверхкритических флюидах. Ранее были показаны преимущества проведения гетерогенных каталитических реакций в сверхкритических условиях [5–11]. Так, активность, производительность и стабильность работы катализаторов окисления в сверхкритических условиях значительно выше, чем в условиях газофазной реакции.

В настоящей работе изучались реакции парциального окисления бензола, толуола и ряда других ароматических соединений в соответствующие фенолы с использованием катализаторов на основе H-формы цеолита ZSM-5 (соотношение Si/Al

= 25). Показана возможность парциального окисления ароматических соединений закисью азота в сверхкритических условиях. Реакции исследовались в широком диапазоне давлений и температур. Показано влияние времени контакта на продукты реакций. Во всех реакциях выявлены факторы и условия, влияющие на протекание основной и побочных реакций. Была выявлена взаимосвязь между давлением, плотностью среды в области реакции и дезактивацией катализатора. Связь плотности и давления была установлена с помощью оптического волнового денситометра. Измерена плотность среды непосредственно во время каталитической реакции, до и после прохождения через слой катализатора. Выявлено влияние сверхкритических условий на активность и стабильность работы катализатора.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант РФФИ № 11-03-12190-офи-м и № 12-03-31516 мол_а).

1. Iwamoto M., Hirata J., Matsukami K., Kagawa S. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 903.
2. Suzuki E., Nakashiro K., Ono Y. // Chem. Lett. 1988. P. 953.
3. Заявка на авт. Свид. №4445646 от 22.02.1988.
4. Pat. № 5001280. USA. 1988.
5. Baiker A. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 453.
6. Darr J.A., Poliakoff M. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 495.
7. Богдан В.И. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 84.
8. Богдан В.И. Казанский В.Б. // Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 43.
9. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. // СКФТП. 2006. Т. 1. № 2. С. 5.
10. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 6. С. 841.
11. Богдан В.И., Кустов А.Л., Глухов Л.М., Каленчук А.Н., Кустов Л.М., Белецкая И.П. // СКФТП. 2012. Т. 7. № 3. С. 37.

УДМ-7

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРИ ПОМОЩИ ПРОТИВОТОЧНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Лепёшкин Ф.Д.[1], Крутикова А.А.[1], Паренаго О.О. [1], Лунин В.В.[1,2]

[1] *ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, fedor.lepeshkin@gmail.com*

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

Фракционирование смесей эфиров жирных кислот, полученных этерификацией рыбьего жира, методом противоточной СФЭ является альтернативой существующим методам разделения подобных смесей. К таким способам можно отнести адсорбционную хроматографию, метод молекулярной дистилляции, методы ферментативного гидролиза, и ряд других – все они характеризуются либо чрезвычайной дороговизной процесса, либо низкой эффективностью выделения целевых соединений. Метод противоточной СФЭ не использует органических растворителей, т.е. получаемый продукт не требует дальнейшей специальной очистки; ввиду невысоких температур процесса позволяет извлекать термолабильные соединения. Кроме того, такие параметры процесса, как температура и давление, оказывают очень сильное влияние на химико-технологический процесс, делая его чрезвычайно гибким, как относительно получаемой продукции из одного типа сырья, так и относительно переработки различного сырья на одной и той же установке.

В работе при помощи противоточной сверхкритической флюидной экстракции проводили фракционирование смеси этиловых эфиров жирных кислот, полученных этерификацией рыбьего жира. Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) играют важную роль в структурно-функциональной организации мембран и синтезе «супергормонов» (лейкотриенов, тромбоксанов и простагландинов). Кроме того, нарушение соотношения поступающих в организм ПНЖК ω-6/ω-3 (к кислотам ω-6 относятся линолевая и арахидоновая, к ω-3 - линоленовая), негативно влияет на липидный состав крови и атерогенный потенциал. Эти ПНЖК не синтезируются организмом, и поэтому необходимо их употребление в рационе питания человека. Основной природный источников эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот - рыбий жир. В работе были найдены оптимальные параметры процесса их экстракции из переэтерифицированного рыбьего жира. В качестве оптимальных параметров

подразумеваются те, в которых происходит максимально полное выделение эфиров эйкозапентаеновой и докозапентаеновой кислот. Для нахождения оптимальных условий извлечения данных фракций была создана математическая модель процесса и проведены соответствующие расчеты.

Фракционирование смеси этиловых эфиров ПНЖК с помощью СФЭ жидкости может стать прекрасной альтернативой данным методам, сочетая высокую эффективность выделения и невысокую стоимость процесса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 12-03-31769-мол_а.

УДМ-8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ ФЕНОЛОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

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

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, kosyakov@mail.ru

Фенольные соединения *п*-оксифенильного, гваяцильного и сирингильного рядов широко распространены в природе, участвуют в процессах метаболизма растений, являются прекурсорами в биосинтезе ароматических биополимеров (лигнина и лигнанов), выступают в качестве продуктов деградации лигнина в окружающей среде и в технологических процессах переработки древесины. В связи с этим, актуальной является разработка высокоэффективных методов разделения и количественного определения данных соединений, к которым, прежде всего, относятся методы высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Учитывая большое различие в полярности родственных лигнину фенолов и наличие соединений с близкими временами удерживания, их разделение в режиме традиционной обращенно-фазовой ВЭЖХ требует больших затрат времени и применения градиентного элюирования с изменением состава растворителя в широком диапазоне. Преодоление указанной проблемы возможно при использовании сверхкритической флюидной хроматографии, характеризующейся высокой скоростью анализа и уникальной селективностью разделения различных соединений.

В качестве объектов исследования выбраны коммерчески доступные фенолы производства Sigma-Aldrich и Fluka, моделирующие основные структурные фрагменты природных лигнинов: фенол (I), гваякол (II), эвгенол (III), ацетованилон (IV), ванилин (V), феруловая кислота (VI), сиреневый альдегид (VII), бензойная кислота (VIII), ванилиновая кислота (IX), сиреневая кислота (X), ацетосирингон (XI), вератрол (XII), ванилиновый спирт (XIII). Хроматографический анализ проводился с использованием сверхкритического флюидного хроматографа Acquity UPC^2 (Waters, США), оснащенного диодноматричным спектрофотометрическим детектором. Разделения проводились при температуре 55˚С на колонках Acquity UPC^2 BEH и Acquity UPC^2 CSH Fluoro-Phenyl, 3x150 мм, с размером частиц 1.7 мкм. В качестве модификатора сверхкритического флюида использовался метанол (HPLC grade, Merck) с добавкой 1%

муравьиной кислоты для подавления диссоциации кислотных групп аналитов. Детектирование проводилось при длине волны 280 нм со спектральным разрешением 4.8 нм. Скорость потока подвижной фазы составляла 0.8 мл/мин.

В ходе исследований подобраны оптимальное значение давления сверхкритического флюида на выходе из колонки (140 атм), влияющего на элюирующую силу подвижной фазы, а также состав элюента. Показано, что на неполярных неподвижных фазах полное разделение смеси может быть достигнуто при использовании градиента концентрации метанола в диапазоне 0-9% (Рис. 1). При этом наилучшие результаты разделения достигаются при использовании пентафторфенильной неподвижной фазы, обеспечивающей более высокую селективность за счет π-π взаимодействий с ароматическими соединениями.

На основе 3σ-критерия рассчитаны пределы обнаружения исследуемых соединений, имеющие порядок 1 мг/л.

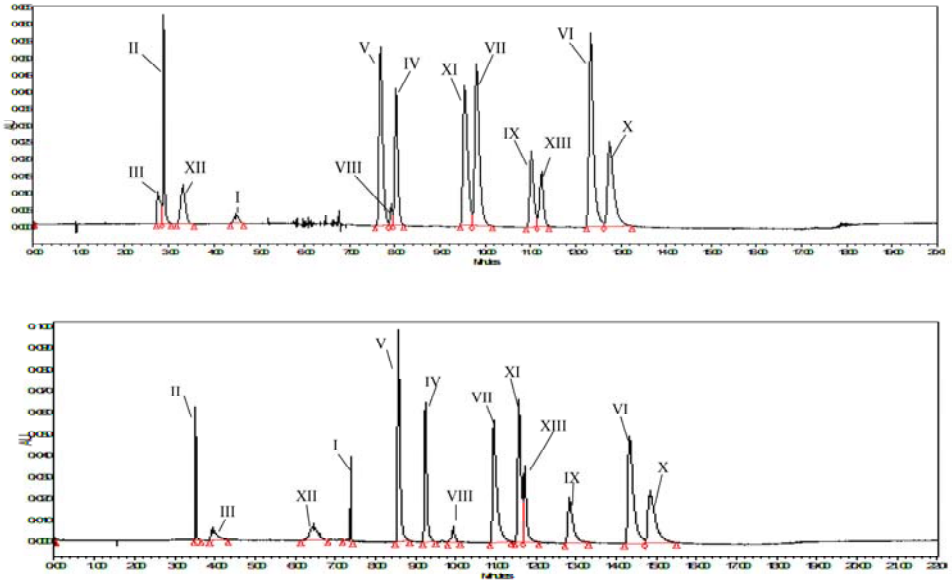


Рис. 1. Хроматограммы модельной смеси фенолов, полученные на неподвижных фазах BEH (вверху) и Fluoro-Phenyl (внизу)

Таким образом, сверхкритическая флюидная хроматография является реальной альтернативой традиционной ВЭЖХ при определении природных фенолов и может быть успешно использована для целей экологического контроля, а также анализа технологических растворов и сточных вод лесохимической промышленности.

Работа выполнена в ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

УДМ-9

СИНТЕЗ ПАН-ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ УГЛЕВОЛОКНА МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO_2.

Шляхтин А.В.[1], Нифантьев И.Э.[1,2], Леменовский Д.А.[1], Попов В.К.[3]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, shlyahtinav@mail.ru*

[2] *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Москва*

[3] *ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк*

В последние годы бурно растет интерес к использованию материалов на основе углеродного волокна в связи с его высокой прочностью, термической и коррозийной устойчивостью, низкой плотностью [1]. Технология производства углеволокна включает термообработку т.н. прекурсоров, наиболее употребительными из которых являются сополимеры на основе акрилонитрила (АН) – ПАН-прекурсоры [2]. В процессе термообработки выделяется много теплоты, и для предотвращения резких скачков тепловыделения в состав ПАН-прекурсора добавляют небольшие количества (1-2%) таких сомономеров, как итаконовая кислота (ИК) [3]. Кроме того, в ПАН-прекурсор входит 1-2% метилакрилата (МА) для внутренней пластификации [3].

Даже самые современные технологии получения ПАН-прекурсора используют полимеризацию в среде такого «незеленого» растворителя, как ДМСО. При этом, регенерация непрореагировавшего мономера и растворителя вносит существенный вклад в суммарную стоимость продукта. В ходе настоящей работы создан оригинальный ПАН-прекурсор и разработаны научные основы «зеленой» технологии его производства в среде сверхкритического CO_2.

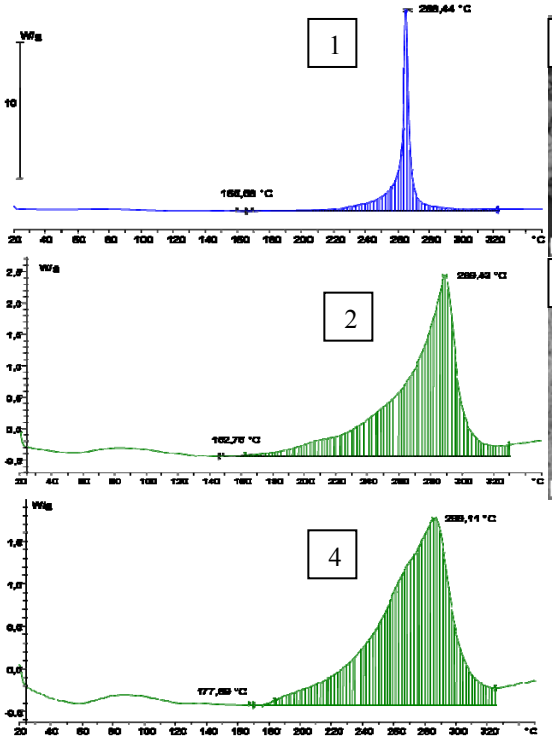
В рамках данной работы исследован синтез тройных сополимеров АН/МА(2%)/итаконат(1%) в среде CO_2 и подобраны условия, в которых полимеризация протекает с выходами 50÷70% (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики образцов, полученных в среде CO_2.

Образец	Исходный состав, мол. %			$\overline{M_\eta} \times 10^3$	Выход, %
	АН	МА	ИК/производное		
1	100	–	–	95.5	70
2	97	2	ИК, 1	165	65
3	97	2	метилитаконат, 1	95.5	56
4	97	2	этилитаконат, 1	136	61
5	97	2	н-октиламид, 1	82.7	53

Показано, что включение в состав сополимеров итаконовой кислоты и ее производных несколько снижает выход продукта по сравнению с синтезом гомополимера. Вместе с тем, выход ПАН-прекурсоров **2-4** является приемлемым, а значения молекулярных масс полученных ПАН-прекурсоров соответствуют ожидаемым значениям.

Для оценки эффективности влияния сомономеров на сглаживание процесса тепловыделения образцы **1** – **5** были исследованы методом ДСК. Образцы **2-5** действительно имеют более «размытый» по температуре пик тепловыделения, чем образец **1,** не содержащий сополимеризованного итаконата, и являются потенциально более подходящими для проведения термоциклизации, по сравнению с чистым ПАН (рис. 1).



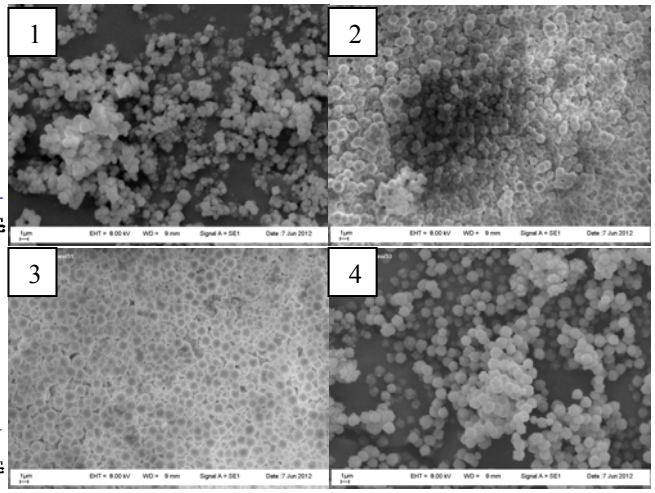


Рис. 1. ДСК-кривые полимеров **1**, **2** и **4**. Рис. 2. SEM-изображения полимеров **1**, **2, 3** и **4**.

Образцы **1** – **5** также были исследованы методом SEM (рис. 2). Показано, что полимеры, полученные в ходе настоящей работы, являются монодисперсными и имеют правильную сферическую форму с диаметром частицы порядка 1 мкм, что способствует высушиванию образцов и отделению их от побочных продуктов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-12126 ОФИ-М.

1. Yusof N. // Int. J. Chem. Env. Eng. 2010. V. 1. № 2. P. 79.

2. Mahmod D.S.A. // J. Appl. Polymer Science. 2011. V. 121. P. 2467.

3. Sun T. // J. Appl. Polymer Science. 2010. V. 118. P. 462.

УДМ-10

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ, ОСУЩЕСТВЛЯЕМОЙ В СКФ-УСЛОВИЯХ

Мазанов С.В.[1,2], Канаев А.В.[1], Усманов Р.А.[2], Гумеров Ф.М.[2]

[1] *University Paris-Nord, LSPM CNRS, Париж, Франция*

[2] *ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, serg989@yandex.ru*

В настоящее время актуальны исследования по получению биодизельного топлива методом трансэтерификации растительного масла сверхкритическим метанолом или этанолом [1, 2]. Было выявлено, что одним из факторов, снижающих эффективность (скорость) реакции трансэтерификации, проводимой в сверхкритических флюидных условиях, является малая поверхность контакта фаз, обусловленная крайне малой смешиваемостью растительных масел со спиртами. Одним из путей увеличения скорости реакции трансэтерификации является применение катализаторов в виде диоксидов металлов. Данные катализаторы, которые в дальнейшем могут применяться для получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях, можно получить с помощью «золь-гель» метода.

«Золь-гель» метод основан на способности хелатных комплексов образовывать с ионами металлов низкомолекулярные олигомеры. На первой стадии «золь-гель» процесса формируется химический состав продукта (химическая форма вещества и соотношение компонентов), который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора - золя. При его нагревании происходит дальнейшая полимеризация и образуется вязкая смола (гель) и далее при разложении получается оксидный порошок. С помощью «золь-гель» метода получают оксидные, гомогенные системы, а их дальнейшая модификация приводит к формированию наночастиц соответствующего материала в матрице [3].

В лаборатории University Paris Nord, LSPM (г. Париж, Франция) был применён метод, который относится к числу «золь-гель» процессов, так называемая алкоксотехнология. Данная технология основана на получении порошков (или тонких пленок) при медленном гидролизе смеси растворов алкоголятов металлов [4]. Метод

перспективен для получения небольших количеств очень чистых и гомогенных порошков, а также волокон и пленок. Этот метод основан на реакциях полимеризации неорганических соединений и включает следующие стадии: приготовление раствора (в качестве растворителей служит алкоголь - Alk, т.е. спирты разной природы); образование геля; сушка; термообработка.

«Золь-гель» процесс позволяет успешно получать катализаторы в виде наночастиц диоксидов металлов, которые будут применяться для повышения эффективности процесса получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях после их предварительного гранулирования. На кафедре ТОТ КНИТУ создана установка по получению биодизельного топлива в непрерывном режиме.

Главным отличием от работ, представленных ранее, является наличие каталитического участка реактора, в котором предполагается размещать оксиды различных металлов в виде гранул, которые, в свою очередь, должны увеличить скорость протекающей реакции и конверсию. Общий вид каталитического участка реактора приведен на Рис. 1:

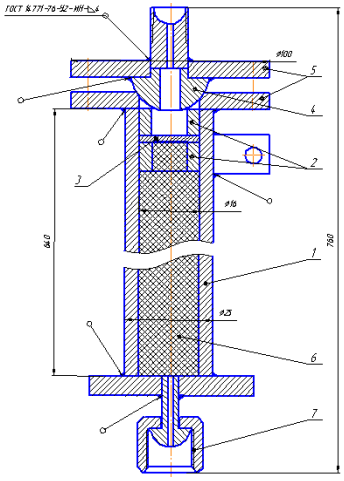


Рис. 1. Каталитический участок реактора.

1 – труба нержавеющая;

2 – втулка;

3 – фильтр;

4 – уплотнительная линза;

5 – присоединительные фланцы;

6 – гранулированный катализатор;

7 - соединительный штуцер.

Каталитический участок реактора решено установить после реактора, исходя из изученных ранее статей. Она представляет собой нержавеющую трубку, диаметром 25 мм.с толщиной стенки 4,5 мм. С обоих концов она запаяна фланцами. Снизу к фланцу приварен соединительный штуцер, который соединяет каталитический участок реактора с самим реактором. С другого конца во внутреннее отверстие трубы вдето 2 втулки, между которыми зажат фильтр, не позволяющий катализатору проходить далее по каналу. Вторая втулка прижата уплотнительной линзой, которая, в свою очередь, запаяна к фланцу. Втулки легко извлекаются для того, чтобы можно было выгрузить

или загрузить катализатор. Нагрев осуществляется посредством нагрева от понижающего трансформатора.

1. Газизов Р.А., Усманов Р.А., Бикташев Ш.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // Вестник ТГТУ. 2010. № 2. С. 221.
2. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Дворецкий С.И., Таров В.П., Рязанцева И.А., Малахов К.С. // Вестник ТГТУ. 2009. Т. 15. № 3. С. 63.
3. Исмагилов З.Р. // Успехи химии. 2009. № 9. С. 942.
4. Davis B.H., Ganesan P. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1979. № 18. С. 191.

УДМ-11

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ РАПСОВОГО МАСЛА, ПРОВОДИМОЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

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

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, agabitova@inbox.ru.

Продукт реакции трансэтерификации, проводимой в сверхкритических флюидных условиях на проточной установке, описанной нами в докладе прошлогодней конференции [1], не соответствует стандартам биодизельного топлива, в связи с тем, что при изготовлении биодизеля используется этанол в избыточном количестве. Это приводит к тому, что в продукте реакции содержится некоторое количество свободного этанола, а также свободный глицерин [2, 3]. Возникает необходимость очистки продукта реакции, для соответствия его ГОСТам и международным стандартам биодизельного топлива. Для удаления свободного этанола нами применяется роторный тонкопленочный испаритель с косозубыми скребками (Рис. 1). Полученный этанол повторно используется для проведения реакции трансэтерификации.

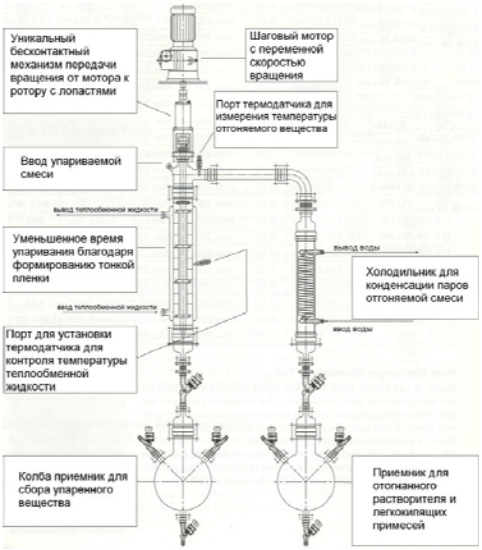


Рис. 1. Схема тонкопленочного испарителя со змеевиковым конденсатором.

Осуществляется моделирование процесса разделения продукта реакции трансэтерификации рапсового масла, проводимой в сверхкритических флюидных

условиях. Для моделирования был выбран программный продукт Aspen Plus 11.1, удовлетворяющий всем условиям данного процесса. Технологическая схема представлена на Рис. 2.

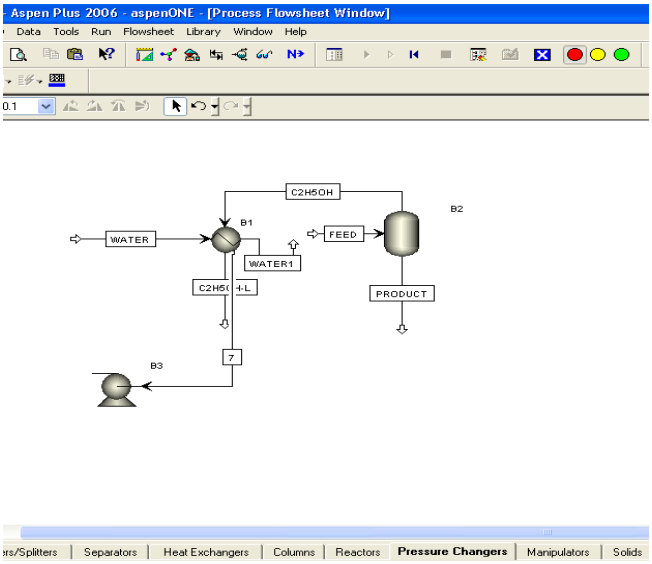


Рис. 2. Технологическая схема установки для разделения продукта трансэтерификации.

Начальные параметры процесса установлены экспериментальным путем, как оптимальные. Коэффициенты теплоотдачи и теплопередачи рассчитываются, исходя из геометрии аппаратов, а также расхода спирто-эфирной смеси. В качестве модели для расчета констант равновесия была выбрана модель Peng-Robinson. Таблица полученных результатов представлена на Рис. 3 и 4.

Рис. 3. Таблица результатов Aspen Plus.

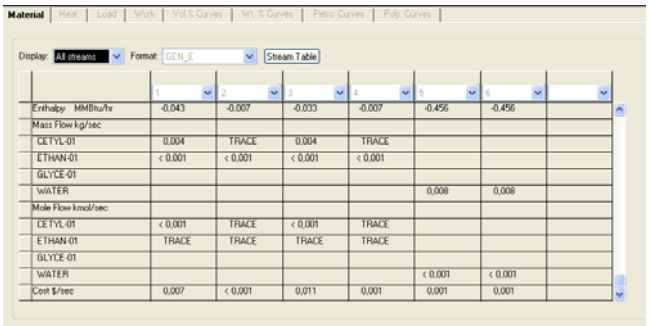


Рис. 4. Таблица результатов Aspen Plus (продолжение).

Получена высокая сходимость результатов моделирования, в дальнейшем планируется моделирование пилотной установки по очистке биодизельного топлива.

1. Габитова А.Р., Габитов Р.Р., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. Материалы Всероссийской школы – конференции молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем. Экстракция растительного сырья». Архангельск. 2012. С. 28.
2. Газизов Р.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Никитин В.Г., Сабирзянов А.Н. Тезисы докладов I Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России». Ростов-на-Дону. 2004. С. 35.
3. Газизов Р.А., Усманов Р.А., Бикташев Ш.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // ВКТУ. 2010. № 2. С. 221.
4. Удыма П.Г. Пленочные испарители. М.: Моск.Энерг.Институт. 1985. С. 58.

УДМ-12

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЛКЕНАМИ C_3-C_4 В СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Востриков С.В., Нестерова Т.Н., Таразанов С.В., Шакун В.А.

Самарский государственный технический университет, Самара, vosser@mail.ru

Алкилирование ароматических соединений низшими алкенами имеет большой энергетический потенциал, который в настоящие время не используется. Реализация данного ресурса возможна при осуществлении процесса в субкритической области. При этом существенно возрастают скорости превращений, появляются возможности для использования катализаторов нового поколения, которые не доступны существующим технологиям. Улучшаются экономические показатели производства, снижается экологическая нагрузка на воздушный и водный бассейны.

На примере алкилирования бензола пропиленом нами было показано [1], что переход к субкритическим технологиям не только возможен, но и приведёт к увеличению выхода продукта за счёт снижения термокаталитической деструкции компонентов. В данном исследовании на примере алкилирования бензола и толуола алкенами C_3-C_4 показаны основные закономерности процесса в субкритических условиях с использованием катализаторов различной природы.

Эксперимент проводился в стеклянных реакторах смешения. В зависимости от условий процесса температурный режим выбирался либо адиабатический, либо изотермический. Анализ реакционной массы выполнялся методом газо-жидкостной хроматографии.

Показано, что в субкритических условиях реакции протекают практически мгновенно. При этом реакционная способность компонентов настолько высока, что позволяет использовать макропористые сульфокатиониты в качестве катализаторов. Были получены зависимости выхода целевого продукта от времени контакта и соотношения реагентов, а также даны рекомендации по реализации технологий алкилирования в субкритических условиях.

1. Востриков С.В., Нестеров И.А., Сосин С.Е.,. Нестерова Т.Н., Таразанов С.В. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12, № 4. С. 664.

УДМ-13

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ПЕНТАОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Смирнова К.А., Фомичев В.В., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В.
МГУТХТ имени М.В. Ломоносова, Москва, smirnova_xenia@mail.ru, dvdrobot@mail.ru

Технология сверхкритического антисольвентного осаждения (Supercritical AntiSolvent, или SAS) - метод диспергирования, используется для получения микро- и нано- форм веществ путем распыления раствора данного вещества в среду сверхкритического флюида. Эта технология основана на способности сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2) выступать в роли осадителя полярных веществ из полярных растворителей. Обязательным условием для успешной реализации метода являются растворимость растворителя во флюиде и практически полная нерастворимость микронизируемого вещества в СК-CO_2 [1].

Метод SAS применяется для микронизации широкого круга фармацевтических субстанций [2]. Метод начинает находить применение и для получения неорганических функциональных материалов. Например, пентаоксидов ниобия и тантала, которые используют в качестве катализаторов в органическом синтезе и в производстве конденсаторов, работающих в широком температурном интервале от -55^{0}С до 125^{0}С [3].

Сообщение посвящено изложению результатов работ по получению ультра дисперсных, рентгеноаморфных высших оксидов ниобия и тантала в рамках указанного метода.

Исходные вещества (предшественники) M_2 (OMe) $_{10}$ (M= Nb,Ta) получали анодным растворением металлов в обезвоженном метиловом спирте[4].

Получение порошков пентаоксидов ниобия и тантала методом SAS проводили с помощью лабораторной системы диспергирования SAS-50 компании TharProcess Inc. Растворителем служил метиловый спирт класс «ОСЧ».

Порошки пентаоксидов ниобия и тантала, полученные таким образом, охарактеризованы методами ДТА, ИК-спектроскопии, РФА, химического анализа. Показано, что термическая обработка порошка пентаоксида тантала при температуре 660-690 ^{o} С приводит к кристаллизации оксида Т(γ) -Ta_2O_5 модификации, а обработка порошка пентаоксида ниобия при температуре 500-600 ^{o}С приводит к кристаллизации

оксида ТТ(δ)Nb_2O_5 модификации. Измерения размеров частиц полученных порошков пентаоксидов ниобия и тантала проведены на лазерном анализаторе серии LS фирмы Beckman Coulter ;и составляют для пентаоксида тантала Т(γ) -Ta_2O_5 60-80 нм и для ТТ(δ)Nb_2O_5-180-200 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке российского фонда фундаментальных исследований (№12-03-00699-а)

1. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // СКФТП. 2006. том 1. № 1. 27.

2. Паспорт системы диспергирования, 119 с.

3. Serjak W.A., Starck H.C., Seyeda H., Cymorek C.G., Starck H.C. // T.I.C. BULLETIN. 2002. V. 110, P. 3.

4. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I., Karpov L.Ya. // Metal Alkoxides. Chemistry Handbook. Kluwer Academic Publishers, 2001 p. 562

УДМ-14

ОЧИСТКА АСМ-ЗОНДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СРЕДЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Аксенова Н.А.[1], Тимашев П.С.[2], Соловьева А.Б.[1], Баграташвили В.Н.[2]

[1] *ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, naksenova@mail.ru*

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

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) используется для определения рельефа поверхностей различного типа с разрешением от единиц нанометров. Ключевым элементом сканирующего зондового микроскопа, определяющим разрешение получаемых изображений, является АСМ-зонд (кантилевер), представляющий собой конструкцию с прямоугольным основанием (с размерами 3-4 мм) и выступающей из него балкой шириной примерно 30 мкм и длиной от 80 до 150 мкм. В процессе работы игла, находящаяся на балке, при взаимодействии с измеряемым образцом адсорбирует на себя частицы различной природы. При этом происходит значительное ухудшение качества получаемых изображений. Существующие на сегодняшний момент методы очистки АСМ-зондов имеют ряд недостатков. В частности, при жидкостной очистке высока вероятность облома балки из-за капиллярных сил, а очистка ультрафиолетом может приводить к локальной деструкции поверхности зонда и напыления на нем.

В представленной работе предложен новый метод щадящей очистки АСМ-зондов в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO_2). Показано, что обработка сверхкритическим диоксидом углерода позволяет удалять искусственное органическое загрязнение, не нарушая структуру зонда, причем характеристики зонда становятся сравнимыми с исходными. Также показано, что АСМ-изображения калибровочных решеток, полученные с использованием очищенных в ск-CO_2 кантилеверов, по сравнению с аналогичными изображениями, полученными с использованием исходных новых зондов, более четкие, границы объектов на них не размыты и количество «артефактных» полос снижено.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 13-03-12011-ОФИ-м и №13-03-00429).

СТ-1

НОВЫЕ МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Шабалин Д.Г., Ворошилов И.Л., Изотов А.Д.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, panasyuk@igic.ras.ru

Утилизация твердых бытовых и промышленных отходов является важнейшей экологической проблемой. Существующие сейчас способы борьбы с огромным и постоянно увеличивающимся потоков отходов – сжигание и захоронение не только интенсивно загрязняют как атмосферу, так и поверхность нашей планеты, но и близки к своем насыщению, когда эти процессы будут экологически невозможны.

В связи с этим представленный материал посвящен разработке новых экологически безопасных методов утилизации отходов.

В работе рассмотрены три группы отходов: использованные изделия из полиэтилентерефталата (пищевые бутылки, некондиционные преформы, канистры и др.), древесные опилки и лигнин, являющийся отходом производства целлюлозы, бумажная макулатура, картон и другие целлюлозосодержащие материалы, в том числе использованная денежная масса.

Предложен способ переработки отходов ПЭТФ в порошкообразный продукт [1]. Способ заключается в обработке исходного материала в автоклаве при температуре 160- 200ºС и давлении 1.5-4 атм. Такие мягкие условия термообработки приводят к частичной деструкции материала с образованием хрупкого порошка, который в отличие от исходных необработанных изделий, легко подвергается измельчению вплоть до наноразмеров. Порошок с размером частиц 5-20мкм растворяется в растворах щелочей в том числе в растворах гидроокиси аммония с образованием терефталатов. Аммонийные терефталаты являются исходными веществами для получения терефталатов 2-3-ей групп, которые, обладая пористой структурой, способны поглощать азот и инертные газы, а также могут использоваться в качестве адсорбентов, катализаторов, наполнителей для строительных материалов и др.

Для использования опилок в качестве топлива необходимо повысить содержание углерода (содержание углерода в хвойных опилках С= 50%). Показано, что при обработке опилок в автоклаве при температуре 200^0С и давлении насыщенного пара

воды (21-23атм.) образуется карбонизат с содержанием углерода до 70%. Обработка в водном флюиде при температуре 380 - 400^{0}С приводит к обогащению по углероду до 88%. Выход карбонизата – 50% от веса опилок. Полученный материал хрупкий и легко подвергается дроблению в обычных мельницах. Карбонизат с размером частиц 5-15 мкм может использоваться в качестве топлива в виде водно-углеродной суспензии, транспортируемой по трубопроводам непосредственно к ТЭС. Достоинством метода является возможность использования стандартных автоклавов большого объема (до 30м^3), применяемых в производстве силикатного кирпича.

Модифицированные опилки могут использоваться также как достаточно универсальные наполнители. Показано, что обработка опилок раствором оксихлорида алюминия и дальнейшая термическая обработка приводит к образованию волокнистого оксида алюминия. Благодаря низкой теплопроводности (0.05-0.06 Вт/мК) материал может быть использован в качестве универсального наполнителя. В частности, были получены порошки гамма-оксида алюминия с низкой насыпной плотностью (0.53-0.69г/см^3) и теплопроводностью (0.050-0.059Вт/м К), значение удельной поверхности составляло удельную 147м^2/г.

Разработан способ утилизации целлюлозосодержащих отходов: макулатуры, использованной денежной массы и др. Способ заключается в переводе исходного материала в вязкую суспензию (распушивание), смешении ее с мелкодисперсным порошком оксида (алюминия, кремния и др.), формовании, сушке при температуре 100 -120°С. Были получены негорючие блоки с низкой теплопроводностью 0.044-0.063 Вт/мК, и плотностью 0.5 г/см^3, которые могут быть использованы для создания теплоизолирующих панелей для ненесущих строительных конструкций.

1. Патент РФ № 2384592 «Способ переработки отходов полиэтилентерефталатов в порошкообразный продукт». Зарегистрирован 20 марта 2010г.

СТ-2

ОЧИСТКА КОМПОНЕНТОВ ИЗ НЕФТЕНОСНЫХ ПОЧВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКФ CO_2

Асадов М.М.[1], Рамазанова Э.Э.[2], Шабанов А.Л.[2]

[1] *Институт химических проблем НАНА*

[2] *НИИ «Геотехнологические проблемы Нефти, Газа и Химия», Баку,*

mirasadov@gmail.com

Рассмотрены термодинамические условия растворимости твердых веществ и жидкостей в СКФ. Проанализированы поведения критических линий систем, содержащих диоксид углерода и *н*-алканы. Показано, что увеличение числа нелетучих компонентов ведет к гетерогенизации СКФ при температурах, значения которых выше значений критических параметров летучего компонента. Построена зависимость степени извлечения нефти и нефтепродуктов из нефтесодержащих почв от продолжительности экстракции СКФ CO_2.

Экстракция разнообразными флюидными растворителями полезных компонентов из природного и техногенного сырья является важным процессом. Нефть и нефтепродукты являются приоритетными загрязнителями природной среды. В настоящей работе в опытах по экстракции веществ из нефтесодержащих почв использовали доступный и дешевый CO_2, который легко перевести в СКФ состояние. CO_2 не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и является составной частью атмосферного воздуха, а также не загрязняет окружающую среду.

Извлечение нефтепродуктов из нефтеносных почв с использованием СКФ CO_2 проводились следующим образом. Результаты опытов приведены на Рис. 1 и 2. В металлический экстрактор, соединенный с газовым баллоном CO_2, холодильником и насосом, погружали 100 г нефтесодержащей почвы. Содержание нефти в почве составляло 3.5 г. Из газового баллона в экстрактор подавали CO_2. Предварительно с использованием холодильника и насоса высокого давления CO_2 приводили в сверхкритическое флюидное состояние путем регулирования температуры и давления (251–252 К и 7.1–7.5 МПа). В сепараторе газ отделялся от продуктов экстракции и направлялся повторно на стадию экстракции. В процессе экстракции было выделено 3.395 г нефти. Очищенная почва была удалена из экстрактора. В однопериодной

экстракции такой результат (97 %) достигается при продолжительности процесса 60 мин.

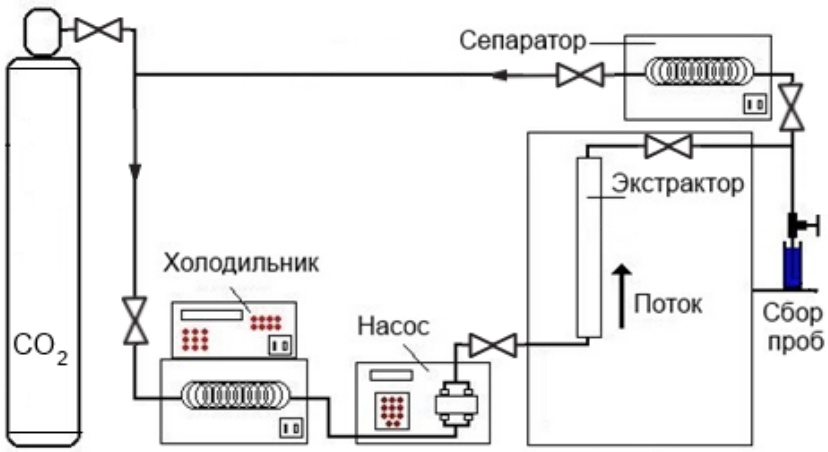


Рис. 1. Технологическая схема извлечения нефтепродуктов из нефтеносных почв с использованием СКФ CO_2.

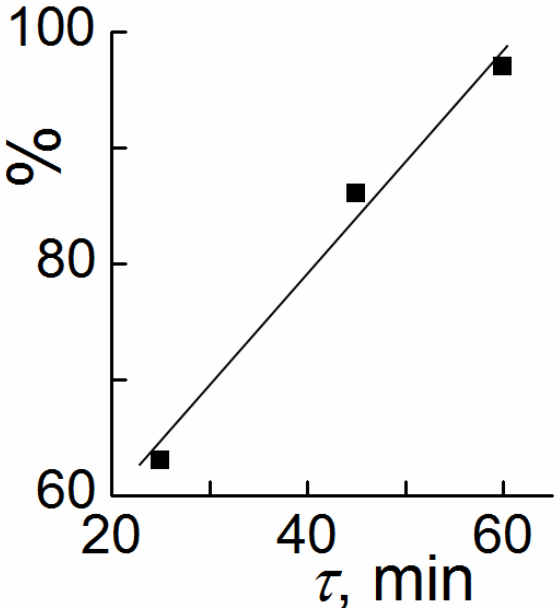


Рис.2. Зависимость степени извлечения нефти и нефтепродуктов из нефтесодержащих почв от продолжительности экстракции СКФ CO_2. T = 25 К и давление p = 7.4 МПа.

Таким образом, установлено, что способ флюидной экстракции позволяет повысить степень извлечения нефти и нефтепродуктов из нефтесодержащих почв. При этом обеспечивается безопасность процесса за счет создания экологически чистой безотходной технологии.

СТ-3

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ ГЕЛЕЙ В СК-CO_2 И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Балахонов С.В.[1], Старостин Л.Ю.[2], Вацадзе С.З.[2], Чурагулов Б.Р.[2]

[1] *Факультет Наук о Материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,*

balakhonov@inorg.chem.msu.ru

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

В последние годы химики-материаловеды всего мира озадачены поиском новых материалов для высокопроизводительных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Эти химические источники тока (ХИТ) сейчас применяются в большинстве электронных устройств: мобильных телефонах, планшетных компьютерах, ноутбуках, навигаторах, игровых консолях и др. Кроме того, в настоящее время во всем мире (в первую очередь, в США, Европе и Японии) активно развивается совершенно иная отрасль, где также требуются литий-ионные (и литий-воздушные) аккумуляторы – создание гибридных автомобилей и электромобилей. В данной области ЛИА хорошо подходят для запасания и выделении электроэнергии, поскольку они могут быть легко адаптированы к условиям работы электромобиля. На сегодняшний день уже несколько мировых гигантов автомобилестроения представили свои концепты гибридных автомобилей.

Для разработки литий-ионного аккумулятора высокой емкости, мощности и плотности энергии одной из важнейших задач является поиск подходящего материала катода, от которого в бóльшей степени будет зависеть производительность аккумулятора в целом. Помимо всех прочих, в качестве одного из вариантов такого материала рассматривается аэрогель состава VO_x. Тому есть несколько причин: во-первых, эти аэрогели обладают высокой емкостью (часто в несколько раз выше своих конкурентов); во-вторых, благодаря наличию большого количества микро- и мезопор, а также частицам с размерами 10^0–10^2 нм, снимаются кинетические ограничения процессов интеркаляции / деинтеркаляции Li^+ (диффузия катионов лития происходит очень быстро благодаря тонким стенкам аэрогеля). Однако, как выяснилось, получить аэрогель VO_x с высокой площадью поверхности на практике не так просто. В связи с этим, <u>целью настоящей работы</u> является разработка методик синтеза аэрогелей в

сверхкритических средах, а также диагностирование физико-химических показателей получающихся образцов.

Настоящая работа посвящена, во-первых, получению и исследованию аэрогелей VO_x в различных условиях методом сверхкритической сушки, а во-вторых, проблеме нанесения активного материала (в нашем случае – аэрогеля VO_x) на сетку токосъемника с целью получения «плотного» контакта, сохраняющего стабильность в процессе циклирования.

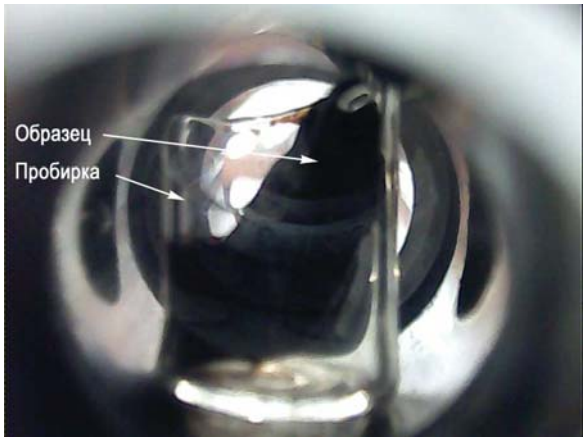


Рис. 1. Наблюдение в режиме реального времени за процессами, происходящими в реакционной камере.

Благодаря уникальной установке, принадлежащей НОЦ по сверхкритическим флюидам (Химфак МГУ), удалось визуально в режиме реального времени (Рис. 1) изучить процессы, происходящие непосредственно в сверхкритической камере при использовании СК-CO_2 – сжижение, переход в сверхкритическое состояние, кавитацию при стравливании и др.

Знания, полученные в результате экспериментов по сверхкритической сушке в СК-CO_2, мы перенесли и на другие органические растворители: ацетон, н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан. Для проведения сверхкритической сушки в этих растворителях была задействована другая установка – экспериментальный комплекс компании Parr™. Фазовый состав полученных таким образом аэрогелей описывается оксидами ванадия в различных степенях окисления (VO_2, V_6O_{13}, V_3O_7, V_2O_5). Морфология представляет собой агломераты вытянутых или планарных частиц размером ~5–200 нм с порами различного диаметра (2–1000 нм).

Кроме того, используемый экспериментальный комплекс позволил нам осуществить эксперименты по нанесению аэрогеля на сетку токосъемника в / из сверхкритической среды (в том числе, при помощи технологии RESS) с целью получения готового катода.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-03-31316-мол_а, 10-03-00463-а и 11-03-12101-офи-м-2011.

СТ-4

МОДИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Бирюкова М.И.[1], Бурмистров И.Н.[2], Вопилов Ю.Е.[3], Юрков Г.Ю.[1,4], Гороховский А.В.[2], Бузник В.М.[1,4]

[1] ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

[2] Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов

[3] МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

[4] ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

Тетратитанаты калия с чешуйчатой структурой используются в качестве структурирующего наполнителя с фрикционными свойствами для приготовления пластичных смазок на основе минеральных масел, а также в виде твёрдых порошковых смазок. В случае применения полититаната калия существенно снижается износ деталей и повышаются предел текучести смазки и температура перехода в текучее состояние, однако на первых этапах использования эти материалы обладают высоким задиром, что ограничивает их интенсивное применение. Для уменьшения задира возможно использование покрытий на основе политетрафторэтилена.

Целью представляемой работы являлась демонстрация возможности создания композиций на основе полититаната калия (ПТК) и фторпарафинов, извлекаемых из ультрадисперсного политетрафторэтилена «Форум» (УПТФЭ) с помощью углекислого газа в сверхкритическом состоянии. Показано, что полученные композиционные материалы могут быть использованы в качестве добавок к техническим маслам в качестве антифрикционных добавок, обеспечивающих уменьшение силы трения.

Образцы изучены с помощью ПЭМ, СЭМ, РФА. Проведены трибологические испытания полученных композитов. На основе результатов физико-химических исследований показано, что фторпарафины на поверхности волокнистого полититаната калия образует наноразмерный поверхностный слой, чем улучшает его трибологические характеристики. Проведённые исследования композитов показали, что по своим трибологическим свойствам наиболее перспективна композиция на основе химически устойчивого волокнистого ПТК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №12-08-31317, №11-08-00015а, программы фундаментальных исследований РАН 8-П и отделения химии и наук о материалах 7-ОХ.)

СТ-5

СПЕКТРОСКОПИЯ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КВАРЦА, ВЫРАЩЕННОГО В ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ И РАСТВОРАХ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Бондаренко Г.В.[1], Балицкий Д.В.[2], Балицкий В.С.[1]

[1] *ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка,*

bond@iem.ac.ru

[2]*Balitski Consultancy, Messein, France*

Целью проводимых исследований являлось уточнение механизмов и форм захвата водного флюида растущими кристаллами кварца. Очевидно, что наиболее успешно эта цель может быть достигнута при выращивании кристаллов кварца в заданных контролируемых условиях и комплексном изучении этих кристаллов методами спектроскопии ИК- поглощения и комбинационного рассеяния света, а также высокотемпературного отжига [1, 2, 3]. В связи с этим мы осуществили выращивание кристаллов кварца гидротермальным методом температурного перепада в широком диапазоне температур и давлений на монокристальных кварцевых стержнях ZX-, ZY- и z ориентации в тяжелой воде (D_2O) и ее смесях с обычной водой. В ряде опытов растворы усложнялись различными минерализаторами, такими как NaOH, Na_2CO_3, LiCl, NaCl, KCl, LiF, NaF, KF и NH_4F, взятыми отдельно или в различных комбинациях. Предполагалось, что присутствие указанных минерализаторов позволит более контрастно выявить механизмы и формы захвата минералообразующего флюида.

Выращивание кристаллов кварца проводилось в жаропрочных автоклавах емкостью 25, 50 и 100 мл при температурах до 800°C и давлениях до 180 МПа, а также в установках высокого газового давления при температурах до 900 – 1200°C, в которых использовались золотые и платиновые ампулы емкостью до 10 мл. Из выращенных кристаллов были изготовлены полированные пластинки толщиной от 0,5 до 2 мм. Регистрировались спектры пластинок кварца и флюидных включений, захваченных кварцем при его росте.

Было выращено и исследовано более 50 кристаллов кварца весом от нескольких до 80 г.

В них установлено присутствие двухфазовых (газ-жидкость) и трехфазовых (газ-жидкость-минерал-"узник") включений, молекулярной воды и структурных примесей в

виде OH-, HF- и DF- дефектов. Показано, что при выращивании кристаллов кварца в растворах, содержащих тяжелую воду в широком диапазоне концентраций, соотношение D_2O/H_2O во флюидных включениях соответствует таковым в исходных растворах. Вместе с тем присутствие тяжелой воды в самом кварце наблюдается только в образцах, выращенных при самой высокой концентрации дейтерия, и только в секторе роста отрицательной тригональной призмы <-x>. В этом случае в спектрах наблюдается наложение полос, относящихся к колебаниям D_2O на полосы обертонных колебаний кварца. Присутствие в растворах D_2O даже незначительной примеси H_2O за счет конституционной воды минерализаторов, приводит к ее захвату кристаллами и формированию в них OH- дефектов.

Установлено также, что при использовании в растворах D_2O и $D_2O + H_2O$ в качестве минерализатора фторида аммония, в кварце кроме OH- и HF- дефектов формируются OD- и DF- дефекты, отчетливо фиксируемые по характерным полосам поглощения в области 2400 2700 см$^{-1}$.

1. Синтез минералов. Т. 1. Монография, коллектив авторов ВНИИСИМС, Александров. 2000. 142 С.

2. Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М.: Недра. 1978. 178 С.

3. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Рудницкая Е.С., Тютнева Г.К., Успенская А.Б. // ДАН. 1970. Т. 192. № 1. 155 С.

СТ-6

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ АЛКАЛОИДА ГЛАУЦИНА В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Лекарь А.В. [1], Борисенко С.Н. [2], Филонова О.В. [2], Борисенко Н.И. [1], Максименко Е.В. [2]

[1] *Эколого-аналитический центр Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону*

[2] *Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону, sn.borisenko@gmail.com*

Разработка экологически чистых методик экстракции и синтеза фармацевтических субстанций в среде субкритической воды требует информации о термической устойчивости исходных растительных метаболитов и их возможных производных. В настоящей работе изучен растительный метаболит глауцин. Глауцин выделяют из мачка желтого (Glaucinum flavum). Глауцин является противокашлевым препаратом центрального действия. Входит в состав промышленно выпускаемых противокашлевых препаратов бронхолитин и брохитусен. В растениях глауцин присутствует в двух формах: (+)-глауцин- основной алкалоид и (-)-глауцин- минорный, с присутствием которого связывают побочное действие (гипотензивный эффект). Ранее нами показано, что в среде субкритической воды глауцин может превращаться в дес-глауцин, представляющий собой производное фенантрена [1]. Дес-глауцин, как и глауцин, обладает выраженным противокашлевым действием, но у дес-глауцина не обнаружено побочного гипотензивного эффекта, и он в 1,5 раза менее токсичен, чем глауцин. Использование дес-глауцина в качестве лекарственного препарата ограничивается отсутствием эффективных методов его получения. Поиск эффективных способов получения дес-глауцина и его производных в среде субкритической воды, представляется перспективным направлением с огромным инновационным потенциалом.

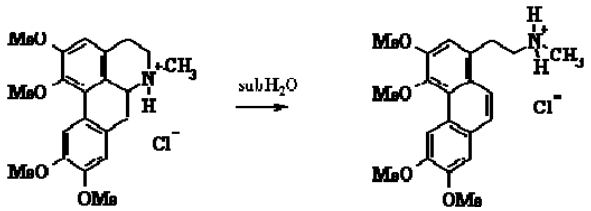


Рис. 1. Схема получения дес-глауцина из глауцина в среде субкритической воды.

Термоустойчивость глауцина определялась как остаточная концентрация глауцина в среде субкритической воды в интервале температур (от 100°С до 260°С). Показано, что остаточная концентрация глауцина убывает с возрастанием температуры при одновременном увеличении количества дес-глауцина (см. Рис. 1). Полученные данные могут найти применение при разработке высокоэффективных технологий получения дес-глауцина и фармсубстанций на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания ВУЗам на 2013 год (проект 3.5193.2011) и гранта РФФИ 11-03-12141-офи-м-2011.

1. Борисенко С.Н. // СКФТП. 2009. Т. 4. № 3. С. 3.

СТ-7

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ СЕМЯН КУЛЬТУРНЫХ РАСТЕНИЙ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Великородов А.В.[1], Тырков А.Г.[1], Ковалев В.Б.[1], Носачев С.Б.[1], Пучков М.Ю.[2]

[1] *Астраханский государственный университет, Астрахань, avelikorodov@mail.ru*

[2] *Всероссийский научно-исследовательский институт орошаемого бахчеводства, Камызяк*

Методом сверхкритической флюидной экстракции (экстрактор SFE-500 M1, фирма THAR) получены образцы растительных масел из семян арбуза, тыквы, дыни и хлопчатника. Изучена зависимость выхода растительного масла от степени измельченности семян и показано, что оптимальным является размер частиц 1-3 мм.

Установлены оптимальные условия экстракции: время экстракции 50 минут, давление 300 атм., температура 40°С, скорость потока диоксида углерода 40 г/мин, что позволило увеличить выход масел до 22.5% (для арбуза, тыквы, дыни) и 40.5% (для хлопчатника).

Химический состав полученных образцов масел исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent с библиотекой 40 тыс. химических соединений, количественное определение компонентов масла проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Shimadzu Q12010 с масс-селективным детектором после превращения жирных кислот в соответствующие метиловые эфиры при обработке диазометаном. Эфирный раствор диазометана получали из N-нитрозо-N-метилмочевины по известной методике [1]. Для идентификации использовали библиотеку масс-спектров NIST02. Хроматографирование осуществляли на колонке MIDN-1 (метилсиликон, твердосвязанный).

Установлено, что химический состав растительных масел представлен широким спектром ненасыщенных и насыщенных жирных кислот (соотношение 4.1:1), высшими и полициклическими спиртами.

В докладе приведен полный химический состав растительных масел, полученных из семян арбуза, тыквы, дыни и хлопчатника.

1. Беккер Г., Домшке Г., Фангхенель Э. Органикум. М.: 1979. Т. 2, 248 С.

СТ-8

ОСОБО ЧИСТАЯ КЕРАМИКА – ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕЙКОСАПФИРА

Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Шабалин Д.Г., Ворошилов И.Л., Белан В.Н.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва, voroshilov@ igic. ras.ru

Разработан метод получения керамических заготовок из смеси особо чистых мелкокристаллического корунда и мелкодисперсного гидраргиллита. Были исследованы процессы, происходящие при гидротермальной обработке при 200°С указанной смеси. Показано, что на первом этапе обработки происходит образование наноразмерного бемита с размером кристаллов 400 – 600 нм. в виде игольчатых кристаллов, переплетение которых приводит к образованию «глиноземного цемента». Нанокристаллы бемита обволакивают кристаллы корунда с образованием плотной структуры. В зависимости от состава смеси, плотность заготовки изменяется от 2.1 до 2.3 г/см^3. Содержание основного вещества составляет 99,997 масс%. Увеличение времени обработки приводит к разделению фаз и образованию слабо агрегированного порошка бемита. Метод позволяет получать, как монолитные заготовки различного профиля, так и заготовки для тиглей, шестерен, изделий с резьбой и др.Отличительной особенностью метода, по сравнению с традиционными методами получения заготовок путем прессования или шликерного литья, является возможность получения высокочистых блоков, поскольку в автоклаве осуществляется значительная очистка по отношению к исходным продуктам, а также получение заготовок различного профиля, в том числе достаточно сложного.

При прокаливании в вакуумной печи в течение часа при 1700°С плотность заготовок увеличивалась до значения 3,4 г/см^3 - 3,5 г/см^3

Рис. 1. Керамические заготовки полученные при гидротермальной обработке смеси гидраргиллит - корунд

СТ-9

СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ГИДРИРОВАНИЯ АСФАЛЬТИТА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

Востриков А.А.[1], Антипенко В.Р.[2], Федяева О.Н.[1]

[1] *ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, vostrikov@itp.nsc.ru*

[2] *ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск*

Ожижение природных и синтетических битумов в сверхкритической воде (СКВ: T>374°C, P>22.1 МПа) может стать одним из перспективных методов производства нефтезамещающего сырья. При СКВ конверсии битумов протекают взаимосвязанные процессы растворения и термолиза органических веществ, приводящие к образованию жидких и летучих продуктов и обедненного водородом остатка. В [1, 2] показано, что доля остатка может быть существенно уменьшена (увеличена глубина конверсии) при добавлении к битуму Zn или Al. В этом случае реализуются сопряженные процессы термолиза высокомолекулярных компонентов битума и их гидрирования водородом, образующимся при окислении металлов сверхкритической водой. При этом Zn или Al окисляются СКВ по механизму образования наночастиц ZnO и Al_2O_3.

В докладе представлены результаты исследования конверсии асфальтита (брутто-формула $CH_{1.23}N_{0.017}S_{0.037}O_{0.01}$) в потоке СКВ при 400°C, 30 МПа без и при добавлении Zn и Al. Показано, что атомное отношение H/C в летучих и жидких продуктах и в остатке СКВ конверсии асфальтита без добавок металлов равно соответственно 2.38, 1.36 и 0.88. Добавление к асфальтиту Zn или Al обеспечило *in situ* генерацию водорода и гидрирование асфальтита. При добавлении Al атомное отношение H/C в летучих и жидких продуктах увеличилось до 3.06 и 1.38 соответственно, а в остатке уменьшилось до 0.74. Исходя из баланса водорода получено, что степень гидрирования асфальтита при добавлении Al выше, чем при добавлении Zn.

Установлено, что в результате химического участия молекул H_2O в конверсии асфальтита количество кислорода в продуктах и остатке конверсии стало больше, чем в исходном асфальтите. Этот эффект усилился при добавлении металлов: количество кислорода от его исходного количества только в CO_2 и CO составило 74, 334 и 186% без добавок металлов и при добавлении Al и Zn соответственно. Столь значительное

увеличение выхода CO и CO_2 при добавлении металлов обусловлено локальным повышением температуры за счет теплового эффекта реакций окислении Zn (2.2 МДж/кг) и Al (17.6 МДж/кг) сверхкритической водой. Добавление цинка привело к ≈50% десульфуризации асфальтита за счет реакции H_2S с Zn и ZnO.

Ранее в [1, 2] показано, что состав жидких продуктов СКВ конверсии синтетического битума (брутто-формула $CH_{1.56}N_{0.01}S_{0.007}$) при добавлении Zn отличался от продуктов, полученных при добавлении Al: добавление Zn привело к увеличению выхода кислородсодержащих смол, а при добавлении Al в составе жидких продуктов преобладали масла. При конверсии асфальтита с добавлением Zn и Al компонентный состав жидких продуктов оказался близким. Мы объяснили это различием исходных составов битума и асфальтита: битум на 94.7% состоял из масел и смол, а асфальтит содержал 69.2% асфальтенов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проекты №11-03-00388 и 12-08-00033) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (Проект №3.15).

1. Федяева О.Н., Востриков А.А., Сокол М.Я., Федорова Н.И. // СКФТП. 2012. Т. 7. № 4. С. 16.
2. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. // J. Supercritical Fluids. 2012. V. 72. P. 100.

СТ-10

ЭЛЕКТРОСПИННИНГ ПОЛИМЕРОВ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ В СК-СО2

Кротова Л.И., Миронов А.В., Попова А.В., Попов В.К.

ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк,

scftlab@gmail.com

Биорезорбируемые, высокопористые полимерные матрицы заданной формы, структуры и морфологии являются одними из наиболее востребованных базовых элементов современной регенеративной медицины. Для формирования необходимых структур применяются самые различные физические и химические процессы, от введения порообразователей и их последующего вымывания из объёма пористых матриц до эффекта «вспенивания» материалов, в том числе и воздействие на пластифицированные полимеры электростатическими полями высокой напряжённости – электроспиннинг – метод, являющийся на сегодняшний день одним из наиболее перспективных для получения микро- и наноразмерных биорезорбируемых волокон и матриц на их основе.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по получению матриц на основе тонких волокон из пластифицированных в сверхкритическом флюиде полиэфиров. В качестве материалов были использованы полилактиды различной молекулярной массы (PDL02, PDL04 Purac, Голландия) и полилактогликолид (PDLG7502 Purac, Голландия). Эксперименты проводились на специально сконструированной экспериментальной установке объединяющей в себе автоклав высокого давления с сопутствующим оборудованием для пластификации полимера сверхкритическим диоксидом углерода, сопла для инжекции пластифицированной массы и систему для создания электростатического напряжения от 0 до 20 кВ между соплом и подложкой-коллектором. При создании сверхкритических условий температура в автоклаве никогда не превышала 40^0С, а давление варьировалось от 6 до 10 МПа.

В результате показана возможность получения и микро- и нановолокнистых структур при инжекции пластифицированного в СКФ полиэфира. Полученные полиэфирные волокна была изучены методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и КР-спектроскопии. Наличие сильных электростатических взаимодействий приводит к образованию на металлической подложке-коллекторе

нитей со средним размером от десятков нанометров до сотен микрометров, из которых и формируются полимерные матрицы с высоким соотношением поверхности к объему. Установлено, что увеличение вязкости пластифицированного полиэфира (связанное с выбором образцов различной молекулярной массы и состава) приводит к увеличению диаметра волокон. При повышении давления пластификации вспенивание полимера в процессе дегазации при отверждении приводит к образованию более развитой поверхности материала. Увеличение напряжённости электростатического поля так же приводит к уменьшению размеров получаемых волокон. Сравнение КР-спектров исходных и обработанных полимеров показал, что в процессе переработки полимеры не подвергаются существенным изменениям.

Таким образом, предложенный метод позволяет создавать и направленно регулировать структуру волокнистых материалов на основе биосовместимых полиэфиров без использования токсичных растворителей и высоких температур, что делает его пригодным для создания материалов медико-биологического назначения.

СТ-11

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА ОКСИД АЛЮМИНИЯ АКТИВНЫЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Галимова А.Т.[1], Гавариев А.Н.[1], Сагдеев А.А.[1], Гумеров Ф.М.[2]

[1] ФГБОУ ВПО КНИТУ Нижнекамский химико-технологический институт (филиал), Нижнекамск

2 ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

С целью регенерации катализатора оксид алюминия активный, используемого на ОАО «Нижнекамскнефтехим» в процессе реакции дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) с превращением его в стирол, создана экспериментальная установка, позволяющая реализовать сверхкритический флюидный экстракционный (СКФЭ) процесс. Данная экспериментальная установка, имеющая возможность использования как чистого, так и модифицированного флюидного экстрагента, защищена патентом на полезную модель РФ [1].

Для определения изменения массы катализатора, а соответственно и количества извлеченных дезактивирующих веществ, производилось его взвешивание до и после эксперимента на электронных весах «САРТО ВЛТ-150-П».

Процесс регенерации катализатора оксид алюминия активный проведен при температуре 150 °С и диапазоне давлений 10÷30 МПа. Результаты исследования представлены на Рис. 1.

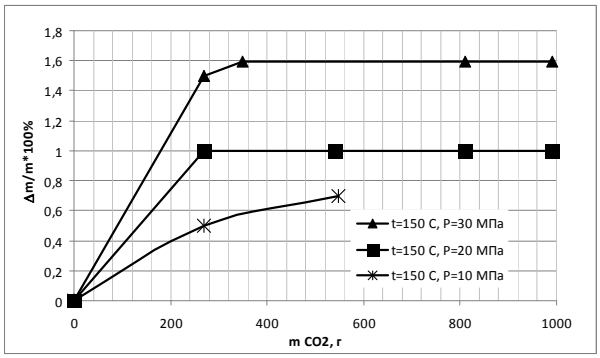


Рис. 1 Изменение массы катализатора в процессе его регенерации в зависимости от массы использованного экстрагента (чистый CO_2)

Как видно из Рис. 1, наблюдается уменьшение первоначальной массы катализатора, что указывает на принципиальную возможность регенерации

катализатора обсуждаемым методом. Больший эффект может быть достигнут при изменении режимных параметров, а также за счет физико-химической природы экстрагента, прежде всего модификацией той или иной полярной добавкой. К тому же, метод сверхкритической флюидной экстракции в процессе регенерации не вызывает разрушение структуры катализатора, которое имеет место в случае традиционного процесса регенерации катализатора.

Кроме того, в рамках данного исследования проведены измерения селективности, то есть способности протекания химической реакции в определённом направлении, а именно свойство получать те продукты реакции, на которые направлена химическая реакция, с определенной степенью конверсии регенерированного катализатора на установке для исследования процессов парофазной дегидратации МФК.

Активность катализатора характеризует изменение скорости реакции при введении в реакционную систему катализатора. Иногда как меру активности катализатора используют энергию активации, степень превращения реагента (конверсию), выход продукта реакции, время или температуру реакции, при которых достигается определенная степень превращения. В данном случае критерием оценки активности катализатора оксид алюминия активный служила степень превращения МФК (конверсия МФК) и селективность по стиролу.

В состав фракции МФК входят высококипящие продукты, общая сумма которых определяется как тяжелый остаток. В составе тяжелого остатка присутствуют соединения (эфир МФК, фенилэтанол) способные в ходе реакции превращаться в стирол или МФК. Поэтому в экспериментах по испытанию катализаторов наряду с конверсией МФК оценивали также и конверсию тяжелого остатка.

Результаты проверки конверсии МФК и селективности катализатора оксид алюминия активный представлены в Табл. 1.

Табл. 1 Значения конверсий МФК и тяжелого остатка, селективности образования стирола

	Свежий катализатор	Отработанный катализатор	Регенерированный катализатор
	1–10 часов работы	1–10 часов работы	1–10 часов работы
Конверсия МФК, %	99,80	99,69	99,77
Конверсия тяжелого остатка, %	75,01	69,85	70,44
Селективность образования стирола	100	86,99	93,97

(на разложенный МФК), % мол.			
Селективность образования стирола (на разложенный МФК и тяжелый остаток), % мол.	103,9	90,70	97,69

Результаты исследования процесса регенерации катализатора оксид алюминия активный в среде сверхкритического диоксида углерода позволяют сделать вывод о возможности успешного проведения процесса регенерации данным методом.

Достигнутое значение конверсии МФК на регенерированном катализаторе, а, значит, и восстановленная его активность свидетельствуют об эффективности СКФЭ-процесса в задаче извлечения деактивирующих веществ с поверхности катализатора оксид алюминия активный.

1. Сагдеев А.А., Каюмов Р.А., Галимова А.Т. Патент РФ №. 99340. 20.11.2010. БИ .№ 32.

СТ-12

БИОСОВМЕСТИМЫЕ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ФЛЮИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И МЕТАЛЛО-ПАРОВОГО СИНТЕЗА

Васильков А.Ю.[1,2], Галлямова А.А.[1], Ионова А.Н.[1], Наумкин А.В.[1], Саид-Галиев Э.Е.[1], Хохлов А.Р.[1,2]

[1] *ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва, alexandervasilkov@yandex.ru*

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

Впервые комбинацией флюидной технологии и металло-парового синтеза (МПС) получены наносистемы Au, Ag и Cu с природными полимерами: хитозаном и коллаген-хитозановым композитом (коллахит). Создание металлсодержащих полисахаридов проведено по оригинальной методике, предусматривающей формирование в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO_2) нанопористых материалов, в которые затем вводили наночастицы металлов, полученных методом МПС.

Металлокомпозиты на основе хитозана получали пропиткой полисахарида, предварительно модифицированного в СК CO_2 для увеличения его площади поверхности и создания наноструктурированной морфологии, органозолем, содержащим наночастицы металла.

Анализ поверхности системы Au/коллахит методом РФЭС показал (см. Рис. 1), что в спектре Au 4f могут быть выделены два состояния.

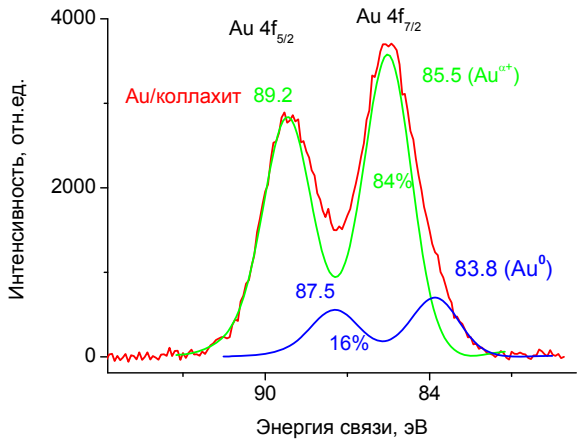


Рис 1. Фотоэлектронный спектр Au 4f образца Au/коллахит

Одно из них – металлическое с энергией пика Au $4f_{7/2}$ 83.8 эВ, а другое - частично окисленное с Au $4f_{7/2}$ 85.5 эВ с относительными концентрациями 16% и 84% соответственно.

Рентгенодифракционные исследования продукта модифицирования коллахита коллоидным раствором Ag/изопропанол показали (см. Рис. 2), что размер частиц, рассчитанный исходя из ширины дифракционного максимума при $2\theta = 38.1^{o}$, близок к 9 нм. Импрегнация в коллаген-хитозановый композит в СК CO_2 комплекса CODAg[hfacac] и его восстановление позволяет получить Ag–содержащий продукт с размером металлических частиц 2.2 нм (см. Рис. 2).

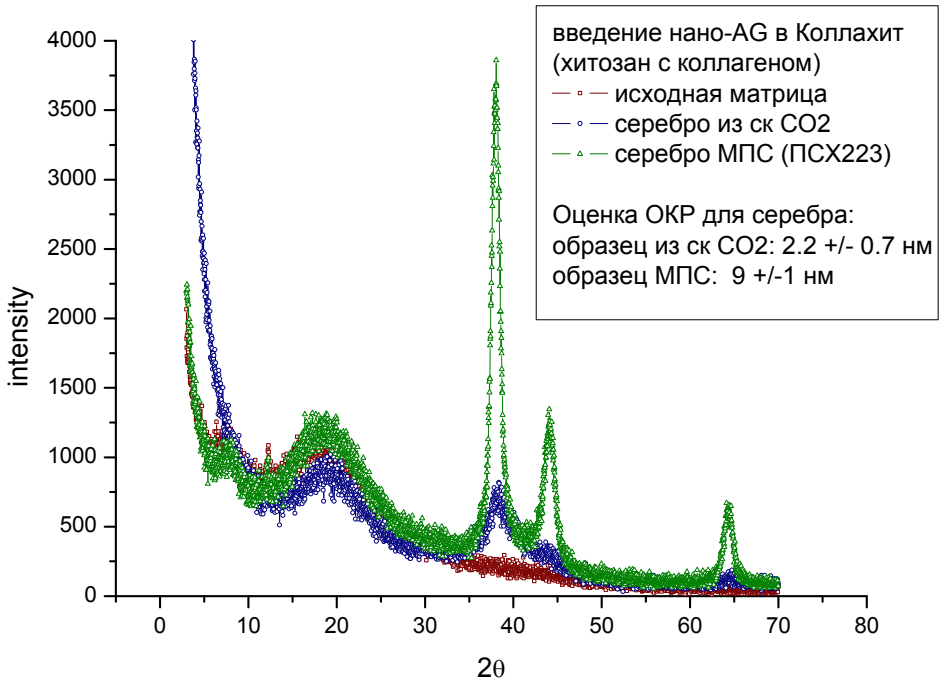


Рис. 2. Дифрактограмма нанокомпозита Ag/коллахит, полученного с использованием МПС и СК CO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00298), программы ОХНМ № 6 и Государственного контракта № 2012-1.5-12-000-2003.

СТ-13

РАСТВОРИМОСТЬ КОФЕИНА В $скCO_2$ И СМЕСИ $скCO_2$ – МЕТАНОЛ В РАМКАХ МОДЕЛИ ASL. РАСЧЕТ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Голубев В.А., Дышин А.А., Ходов И.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, vag@isc-ras.ru

Выбор среды для проведения процессов экстракции органических веществ очень часто падает на сверхкритический CO_2. Его преимущества в большинстве случаев очевидны и хорошо известны. Иногда для повышения растворяющей способности $скCO_2$ его применяют совместно с со-растворителями. В качестве со-растворителей в подавляющем большинстве случаев используются предельные одноатомные спирты.

Для разработки процессов экстракции из сверхкритических растворителей необходимо тщательное изучение растворяющей способности как чистых сверхкритических растворителей, так и их смесей. Однако, число выполненных к настоящему времени экспериментальных исследований по растворимости органических неэлектролитов в сверхкритических смесях весьма ограничено. Теоретические модели в данной области также пока разработаны явно недостаточно; для корреляции данных по растворимости неэлектролитов в смешанных сверхкритических растворителях используются в основном различные модификации модели Гильдебрандта или эмпирические формулы, включающие несколько подгоночных параметров.

В настоящей работе на основе модели ASL (Associated Solution + Lattice) была рассчитана растворимость кофеина в смешанном растворителе $скCO_2$ – метанол. Логарифм коэффициента активности растворенного вещества S в данной модели представляет собой сумму трех вкладов: химического, который учитывает межмолекулярную ассоциацию в растворе; комбинаторного – учитывающего различия в размерах молекул компонентов раствора и остаточного – учитывающего универсальные межмолекулярные взаимодействия. Химический и комбинаторный вклады рассчитываются на основе теории ассоциативных равновесий. Для вычисления остаточного вклада использовался дырочный вариант решеточной модели Гуггенгейма. Параметрами модели являются константы равновесия реакций ассоциации, геометрические характеристики молекул компонентов и бинарные параметры взаимодействия.

Константы ассоциации были найдены из результатов спектроскопических исследований. Геометрические параметры были определены с использованием таблиц Бонди.

Результаты расчета свидетельствуют о том, что модель ASL способна предсказывать растворимость неэлектролитов в сверхкритических бинарных системах. Проведенные расчеты показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-03-00775-а.

СТ-14

СТРУКТУРА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПОЛЯРНЫМИ СОРАСТВОРИТЕЛЯМИ: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА КАРА-ПАРРИНЕЛЛО

Гурина Д.Л., Одинцова Е.Г., Антипова М.Л., Петренко В.Е.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, gdl@isc-ras.ru

Самым популярным и широко используемым соединением среди сверхкритических (СК) флюидов является диоксид углерода. Невысокие критические параметры $T_{кр.}$=304.2 K, $P_{кр.}$=7.38 МПа, нетоксичность, негорючесть обеспечивают определенные удобства в применении его как растворителя и экстрагента в различных областях промышленности: при проведении химических реакций в СК среде, в производстве и обработке полимеров, экстракции, очистке материалов и регенерация сорбентов. Растворяющая способность чистого сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2) по отношению к веществам различной природы неравноценна. Чтобы достичь лучшей растворимости полярных соединений, его модифицируют добавками малого количества (до 0.15 м.д.) сорастворителя. Как правило, в этом качестве используются вода и низкомолекулярные спирты. Выбор определенного сорастворителя позволяет селективно растворять соединения различной природы, увеличивает чувствительность растворяющей способности СК CO_2 к малым изменениям температуры и давления [1–4].

Проведено численное моделирование сверхкритического диоксида углерода и его смесей с полярными сорастворителями: водой, метанолом и этанолом (концентрация 0.125 м.д.) при двух температурах 318 K и 348 K и ρ=0.7 г/см3. Методом ab initio молекулярной динамики Кара-Парринелло рассчитаны атом-атомные функции радиального распределения, распределения косинусов межмолекулярных углов в первой и второй координационных сферах, характеризующие геометрию ближайшего окружения молекул CO2, и траектории движения молекул сорастворителей. На основании последних сделаны выводы о форме нахождения полярных веществ в СК CO_2 и о степени их взаимодействия. Показано, что вода, в отличие от спиртов, проявляет более выраженную склонность к агрегации в среде СК CO_2, увеличивающуюся с ростом температуры. Молекулы метанола и этанола, наоборот, с ростом температуры распределяются в объеме растворителя равномерно и в большей

степени взаимодействуют с CO_2. Кроме того, по результатам исследования можно заключить, что микроструктура диоксида углерода лишь незначительно меняется при введении сорастворителей. Поэтому повышенная растворимость целого ряда веществ в модифицированном СК CO_2 объясняется тем, что активным участником процесса сольватации является полярный сорастворитель, а роль диоксида углерода заключается в том, что он обеспечивает среду сверхкритического флюида.

1. Besnard M., Tassaing T., Danten Y. // J. Mol. Liq. 2006. V.125. № 2-3. P. 88.
2. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2007. 336 С.
3. Reddy S.N., Madras G. // Fluid Phase Eq. 2011. V. 310. № 1-2. P. 207.
4. Reddy S.N., Madras G. // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 63. P. 105.

СТ-15

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ ЖИДКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

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

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

a.guskov@gmail.com

Нитроцеллюлоза является крупнотоннажным химическим продуктом, который применяется в производстве бездымных порохов, лакокрасочных изделий, целлулоида, мембран для иммобилизации белков и гибридизации нуклеиновых кислот. В промышленности ее получают нитрованием целлюлозы смесью азотной и серной кислот. Существенным недостатком этого метода является необходимость использования большого (30-50-кратного) избытка нитрующего агента. Кроме того, побочно образуются сульфаты целлюлозы, которые необходимо разлагать после завершения реакции, что ведет к увеличению количества отходов.

Нами предложен экологически чистый метод нитрования целлюлозы в среде жидкого диоксида углерода оксидом азота (V), либо его смесями со 100%-ной азотной кислотой (Рис. 1). В предложенных условиях из хлопкового, льняного, конопляного и древесного сырья получены соответствующие образцы нитроцеллюлозы с практически количественным выходом и содержанием азота 12.4 – 14.0 массовых % [1].

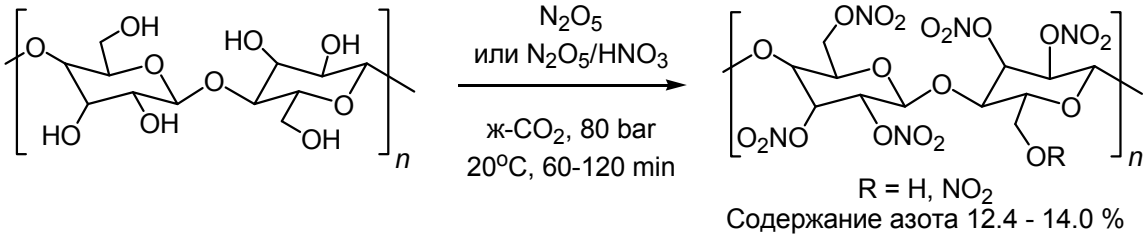


Рис. 1. Схема нитрования целлюлозы в среде жидкого диоксида углерода.

По сравнению с известными методами получения нитроцеллюлозы, предложенный способ требует меньшего (3÷16-кратного) избытка нитрующего агента и менее взрывоопасен из-за разбавления реакционной массы инертным диоксидом углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа фундаментальных исследований П-8) и РФФИ (гранты № 11-03-12163-офи-м и № 12-03-12012-офи-м).

1. Кучуров И.В., Злотин С.Г., Фоменков И.В., Гуськов А.А. Заявка на патент РФ №2013105106, приоритет от 07.02.2013.

СТ-16

ТЕПЛООТДАЧА С ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА В ОКОЛО- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ

Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я.

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

molebin@itp.nsc.ru

Интерес к фундаментальным исследованиям теплообмена в сверхкритических водных (СКВ) флюидах стимулируется все более широким использованием СКВ в электрогенерирующих устройствах [1], в производстве наноструктурированных материалов [2], для конверсии низкосортных топлив и утилизации отходов [3]. Особый интерес вызывает теплообмен, сопряженный с гетерогенными химическими реакциями в СКВ и, прежде всего, на границе металл / флюид. Ранее нами было исследовано формирование наночастиц оксидов вольфрама [4], циркония [5], железа [6] в СКВ и описана кинетика соответствующих реакций.

В данной работе исследован свободно-конвективный тепломассообмен металлических проводников из W, Zr, Fe в СКВ при 25 MPa и изменении температуры от 300 до 923 K, в том числе, в условиях окисления металлов и синтеза наночастиц оксидов. Эксперименты проводились в горизонтальном трубчатом реакторе с осесимметрично расположенным проволочным металлическим тепловыделяющим элементом (ТВЭ). Температура ТВЭ определялась по измерениям его электрического сопротивления на основании предварительной тарировки в инертной атмосфере. Тепловой напор на ТВЭ создавали пропусканием через него импульса постоянного электрического тока (3-15 A). Рост температуры металла не превышал 30 K, что позволило линеаризовать уравнения теплопередачи и использовать выражения для эффективных удельных коэффициентов теплоотдачи в виде:

$$\alpha_1 = I^2 R^* / (T_{R,\infty} - T_{R,0})\, S, \qquad (1)$$

$$\alpha_2 = C_p/(\tau^* S). \qquad (2)$$

Здесь I – электрический ток через ТВЭ; R и S – электрическое сопротивление и площадь поверхности ТВЭ, $T_{R,0}$ – температура ТВЭ до подачи импульса тока (равная температуре флюида), $T_{R,\infty}$– температура, установившаяся при протекании тока; C_p –

теплоемкость ТВЭ; τ - характерное время нагрева ТВЭ. Пример полученной зависимости $\alpha(T)$ показан на Рис. 1 вместе с величинами α, рассчитанными по известному эмпирическому соотношению

$$\mathrm{Nu} \equiv \alpha \cdot d/\lambda = 0.47(\mathrm{Gr}\cdot\mathrm{Pr})^{1/4}, \qquad (3)$$

где Nu, Gr, Pr – числа Нуссельта, Грасгофа и Прандтля; λ – коэффициент теплопроводности флюида; d – диаметр ТВЭ.

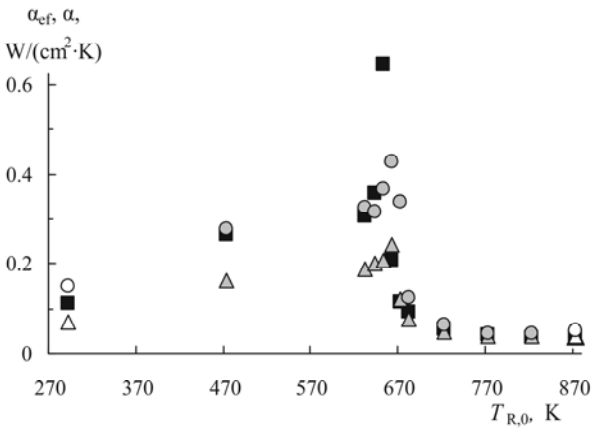


Рис. 1. Температурные зависимости эффективного коэффициента теплоотдачи ТВЭ из вольфрама, полученные по формулам (1) (●) и (2) (▲) и с помощью эмпирической зависимости (3) (■), светлые (○) и (Δ) соответствуют измерениям после образования на проволоке (d=1 мм) наноструктурированного слоя оксида WO_3.

Установлено, что при СКВ окислении на поверхности ТВЭ синтезируются наночастицы WO_3, ZrO_2 и MoO_2, размер и морфология которых определяется условиями реализации процесса.

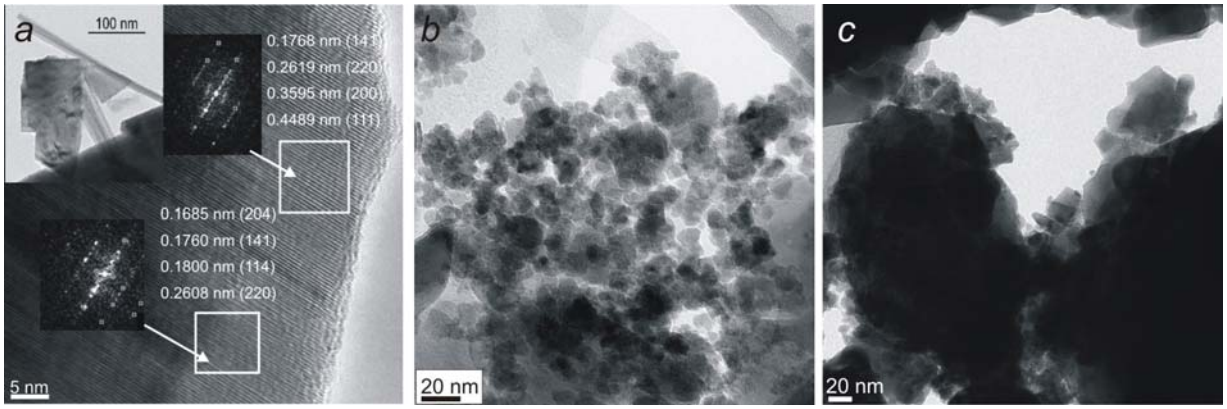


Рис. 2. Полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа снимки (ТЕМ-изображения) образцов окисленных сверхкритической водой вольфрама (a), циркония (b) и молибдена (c) при свободно-конвективном тепломассообмене.

1. Fazio C., Alamo A., Almazouzi A. // J. Nuclear Materials. 2009. V. 392. P. 316.
2. Sui R., Charpentier P. // Chemical Reviews. 2012. V. 112. P. 3057.
3. Федяева О.Н., Востриков А.А. // СКФТП. 2012. Т. 7. № 1. С. 64.

4. Востриков А.А., Шишкин А.В., Федяева О.Н., Сокол М.Я. // Известия АН. Серия химическая. 2010. № 11. С. 2109.
5. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 17. С. 1.
6. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. Зайковский А.В. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 20. С. 88.

СТ-17

ИМПРЕГНАЦИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

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

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

[2] ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка,

aad@isc-ras.ru

Исследование импрегнации однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в различные полимеры актуально в связи перспективами применения получаемых таким способом композитов в фотонике, электрохимических устройствах и т.д. Подобные композиты, даже при незначительной концентрации нанотрубок, существенно изменяют физико-химические свойства полимеров: механическую и термическую стабильность, проводимость, люминесцентные характеристики. Хорошо известно, что одним из эффективных путей импрегнации нанообъектов в полимеры является обработка полимеров их растворами при сверхкритических (ск) условиях состояния.

Особенностью данного исследования было необходимое условие высокой оптической прозрачности полимера в области длин волн 1400-2000 нм, что определило выбор полиметилметакрилата. Свойства данного полимера хорошо известны, и поэтому мы можем изучать влияние как импрегнированных нанотрубок, так и сверхкритических растворителей на свойства полиметилметакрилата. В качестве среды для проведения процесса импрегнации был выбран сверхкритический CO_2, имея в виду широко известный ряд его преимуществ. Известно, что при взаимодействии скCO_2 с полиметилметакрилатом полимер набухает, образуя разветвленную сетку пор, что было использовано для оптимизации процедуры получения композита. В ходе ранее проведенных исследований были определены составы устойчивых во времени суспензий одностенных углеродных нанотрубок. Эти суспензии вводились в полиметилметакрилат и обрабатывались сверхкритическим CO_2. Структуру получившихся образцов и ее зависимость от начальных условий изучали методом микроскопии. Для анализа полученных образцов были использованы методы ИК– и Raman–спектроскопии. С помощью ИК-спектроскопии определяли изменения в пространственной структуре полимера. Показано, что обработка полимера скCO_2 приводит к конформационным изменениям в полимере. Raman-спектроскопия является

чувствительным методом для анализа структуры. Исходя из этого, методом Raman-спектроскопии проводилось послойное сканирование образцов с импрегнированными нанотрубками для исследования глубины и степени проникновения ОУНТ.

В результате проведенных исследований было выявлено влияние растворителя и нанотрубок на характеристики полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 11-03-00586-а и 11-03-00122-а.

СТ-18

ИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОРУНДА В СКВФ

Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ivakin@kge.msu.ru

Исследовано образование мелкокристаллического корунда (α-Al_2O_3) из гидраргиллита (гидроксида алюминия) в среде сверхкритического водного флюида (СКВФ) при 400°С и давлении 28,6 МПа в присутствии добавки частиц дробленого монокристалла α-Al_2O_3 (электрокорунда). Целью исследований было определение влияния поля внесенных в реакционную среду кристаллических частиц на формирование кристаллов корунда из порошкового гидроксида алюминия. Смесь гидраргиллита с частицами (зёрнами) электрокорунда помещалась во вкладыш автоклава, вода наливалась на дно автоклава ниже вкладыша. При нагревании автоклава гидраргиллит превращался в бемит в парах воды, корунд образовывался из бемита в среде СКВФ. Размер и морфология синтезированных кристаллов изучались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) “JSM-639OLA”. Распределение по размерам кристаллов в образцах корунда определялось с помощью анализа СЭМ-изображений: подсчитывались размеры около 1000 кристаллов и строилась зависимость плотности вероятности от размера частиц. Затем методом компьютерной деконволюции определялось число и характеристики фракций, составляющих синтезированный полидисперсный порошок.

Гидраргиллит превращается в α-оксид алюминия при взаимодействии с СКВФ благодаря квазиравновесному дегидроксилированию с промежуточным образованием бемита (AlOOH) по твёрдофазному механизму с цепным зародышеобразованием [1,2]. Роль СКВФ заключается также в увеличении твёрдофазной подвижности компонентов превращения [2]. Оксид алюминия, образующийся в СКВФ из бемита, наращивается на частицах электрокорунда, а также формируется в виде новых кристаллов. Установлено, что присутствие частиц электрокорунда приводит к ускорению образованию корунда за счёт увеличения скорости зародышеобразования. В конце процесса кристаллы из наращенных частиц электрокорунда и вновь образовавшиеся в их окружении кристаллы корунда имеют одинаковую морфологию, но внесение добавки влияет на

распределение кристаллов продукта по размерам (Рис. 1). Продукт синтеза состоит из фракции наращенных зёрен электрокорунда и трёх или двух фракций вновь образовавшихся кристаллов. С ростом количества добавки вместо 3 образуется 2 фракции новых кристаллов, а также уменьшаются число и размеры этих кристаллов. В интервале добавки электрокорунда (0,05-0,845% от массы гидраргиллита) число новых кристаллов на одно зерно электрокорунда уменьшается от 2,78 до 0,154, а доля оксида алюминия от всего, образовавшегося в СКВФ из бемита, и наращенная на электрокорунде, увеличивается от 0,87 до ~1. Сделан вывод, что наращивание частиц корунда в процессе превращения происходит за счёт захвата части зародышей, образующихся в окружающем слое бемита. Толщина слоя собирательного наращивания для частиц электрокорунда со средним размером 2,82±0,019 мкм составляет 16,34 мкм. Из оставшихся зародышей корунда, а также образующихся на большем удалении от растущей частицы, формируются новые кристаллы корунда более мелких фракций.

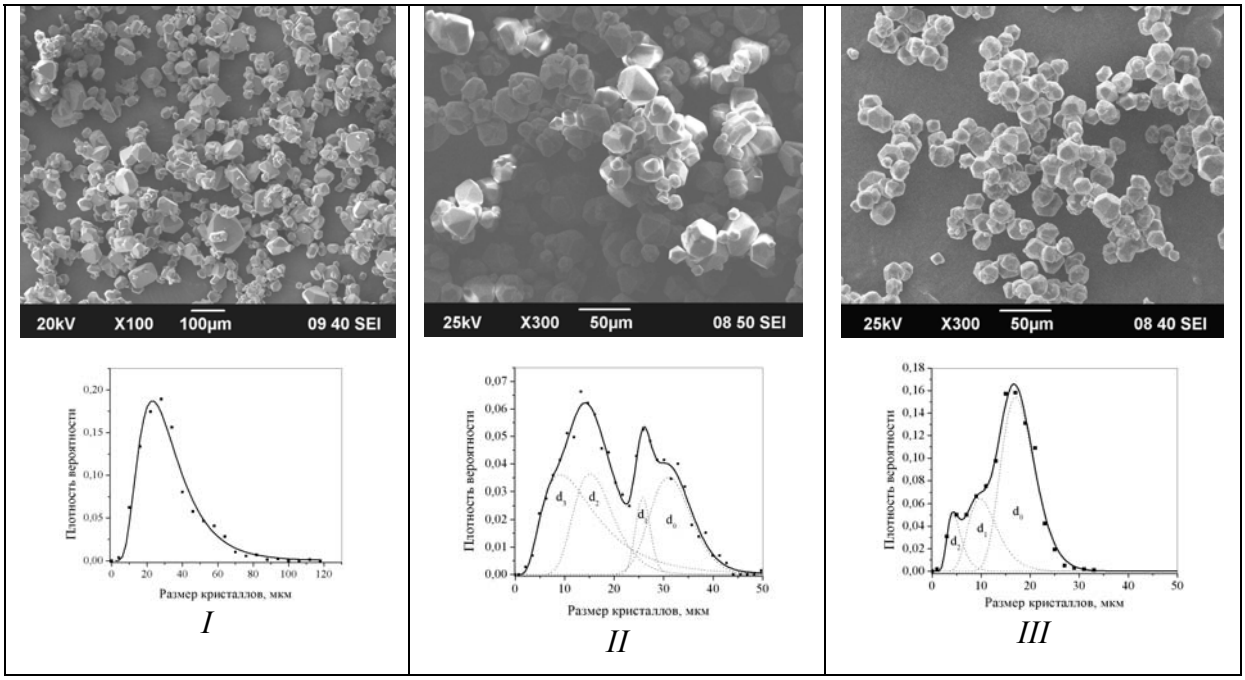


Рис. 1. Морфология и распределение по размерам кристаллов корунда, синтезированного из гидраргиллита без добавки (*I*) и с добавкой электрокорунда М5 в количестве 0,05% (*II*) и 0,3% (*III*): d_0 – фракция кристаллов корунда из наращенных частиц добавки, d_1 - d_3 – фракции вновь образовавшихся кристаллов корунда

1. Ивакин Ю.Д., Зуй А.И., Муравьева Г.П., Данчевская М.Н. // Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 4. С. 258.

2. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьева Г.П., Крейсберг В.А. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2008. Т. 3. № 4. С. 11.

СТ-19

КОНФОРМАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ ИБУПРОФЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Ивлев Д.В., Киселев М.Г.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, dvi@isc-ras.ru

В настоящее время особое значение в фармакологической промышленности имеет разработка форм лекарственных соединений, имеющих высокую растворимость и биодоступность. Одной из характеристик, влияющих на эти свойства, является конформационное многообразие в конденсированной фазе. В этой работе конформационное многообразие ибупрофена было изучено в вакууме, воде и сверхкритическом диоксиде углерода (скCO_2). СкCO_2 исследовался как альтернативный растворитель для получения хорошо растворимых полиморфных модификаций ибупрофена. Полиморфизм ибупрофена недостаточно изучен к настоящему времени. Недавно [1] Дероле с соавторами нашли вторую полиморфную модификацию ибупрофена (II) в дополнение к известной кристаллической структуре (I). Растворимость модификации II в воде и водных растворах заметно выше растворимости полиморфа I, что дает основание предполагать увеличение его биодоступности. Изменение конформационного многообразия ибупрофена как функция параметров состояния растворителя может приводить к изменению его полиморфной модификации в процессе кристаллизации из сверхкритического раствора. Исследование этой особенности и являлось основной целью настоящей работы. В работе было проведено молекулярно-динамическое моделирование ибупрофена в CO_2 в интервале температур от 40 до 80^0C при плотности CO_2 равно 1,3 критической плотности CO_2 продолжительностью 200 нс. Конформационное многообразие ибупрофена было рассчитано методом метадинамики вдоль четырех различных диэдральных углов. В результате сканирования было обнаружено шесть различных конформаций, энергии которых варьируются в пределах 20 кДж·моль$^{-1}$. Популяции конформаций определялись из распределения Больцмана. Их изменение вдоль изобары 250 бар показало наличие точки инверсии при температуре 60^0C, что позволило выдвинуть предположение об изменении полиморфной модификации ибупрофена при кристаллизации из скCO_2 выше этой температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-00122-а и 11-03-12027-офи-м-2011.

1. Derollez P., Dudognon E., Affouard F., Dande F., Correia N., Descamps M. // Acta Cryst. 2010. B 66. P. 76.

СТ-20

ТЕРМОРАДИАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР ИЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНКАХ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРАМИ СЕРЕБРА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Илюхин С.С.[1], Минаев Н.В.[1], Рыбалтовский А.О.[2], Тимашев П.С.[1], Цветков М.Ю.[1], Юсупов В.И.[1], Багратаишвили В.Н.[1]

[1] ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк, sergey@ilyukhin.ru

[2] НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Изучение динамики формирования наночастиц благородных металлов в прозрачных диэлектриках актуально в связи с созданием функциональных композитных материалов (нанореакторы, устройства памяти, сенсорика, оптика) с использованием фото- и термоиндуцированных процессов разложения молекул прекурсора, предварительно внедренных в матрицу этих материалов. В частности, результаты таких исследований могут быть полезны при создании оптических фильтров или подложек на основе полимерных матриц для SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy).

В этой работе рассмотрены кинетические процессы изменения величины пропускания прозрачных полимерных пленок олигоуретанметакрилата (ОУМ), легированных прекурсорами серебра через диффузионное внедрение в среде сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2) и с помощью спиртовых растворов. Разложение внедренных молекул прекурсора с образованием наночастиц серебра (НЧ Ag) осуществлялось при воздействии непрерывного лазерного излучения с $\lambda_{изл}$ = 405 или 532 нм на насыщенные прекурсором серебра пленки.

При проведении опытов по изучению кинетики образования структур из НЧ Ag в образцах плёнок ОУМ, регистрировалась интенсивность прошедшего через нее излучения, с помощью одномерной ПЗС-линейки. Измерения проводились на установке, в состав которой входили источники лазерного излучения, держатель образца, ПЗС-линейка с нейтральными светофильтрами и компьютер с программой для обработки полученных данных.

Методами абсорбционной спектроскопии установлено, что импрегнация плёнок ОУМ прекурсором Ag(hfac)COD как через СК CO_2, так и через спирт, и последующее облучение лазером ($\lambda_{изл}$ = 405 нм или 532 нм) приводит к образованию НЧ Ag внутри облучаемой области с полосой плазмонного резонанса (ПР) при 430-450 нм. В случае использования $\lambda_{изл}$ = 532 нм наблюдается появление длинноволнового «хвоста» с максимумом в районе 650 нм. Его появление в обоих случаях (при импрегнации молекул прекурсора через спирт и с помощью СК CO_2), связано с образованием (особенно при использовании среды СК CO_2) хорошо выраженной металлической плёнки из НЧ Ag и их агрегатов. Это обуславливает значительно более сильные изменения полосы пропускания, чем в случае использования спиртового раствора Ag(hfac)COD, где этот «хвост» имеет меньшую интенсивность. По данным атомно-силовой микроскопии в районе облучённого пятна с металлической плёнкой на поверхности, наблюдается формирование крупных (до 0,5 мкм) агрегатов из НЧ Ag, которые в ряде случаев представляют упорядоченные образования, состоящие из слипшихся НЧ Ag (30-40 нм) в виде призм. В случае воздействия $\lambda_{изл}$ = 405 нм на поверхности образцов ОУМ металлические плёнки не образуются, т. е. не происходит формирования крупных НЧ Ag и их агрегатов.

Средняя концентрация молекул используемого прекурсора Ag(hfac)COD в среде СК CO_2 была в 10 раз меньше, чем в случае спиртового раствора, однако интенсивность полосы ПР, при использовании СК CO_2 в качестве растворителя прекурсора, оказалась в 1,5 раза выше, чем при использовании спиртового раствора. Это означает, что наиболее эффективным способом внедрения металлоорганического прекурсора Ag(hfac)COD в плёнки ОУМ является применение СК CO_2 в качестве растворителя.

Полученные структуры из НЧ благородных металлов на поверхности полимерных пленок можно рассмотреть с точки зрения их применения в качестве новых SERS - подложек для различных аналитических исследований. С применением тестовых молекул красителя Родамин 6Ж, нанесенных в виде высушенной капли на такие структуры, обнаружен эффект усиления некоторых линий комбинационного рассеяния этого красителя более чем на два порядка. При этом, в качестве зондирующего использовалось лазерное излучение с $\lambda_{изл}$ = 633 нм. Терморадиационное образование поверхностных структур из НЧ Ag наиболее эффективно проявляется при использовании лазерного излучения с $\lambda_{изл}$ = 532 нм; механизм формирования таких структур рассмотрен в этой работе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11-02-12087-ОФИ-м и гранта президента РФ № МК-6798.2013.9.

СТ-21

СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ ВОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОТХОДА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА

Каюмов Р.А.[1], Гумеров Ф.М.[2], Усманов Р.А.[2], Сагдеев А.А.[1], Галимова А.Т.[1]

[1] *Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО КНИТУ, Нижнекамск*

[2] *ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань*

Проведено исследование растворимости компонентов водного стока (отхода эпоксидирования олефинов) в СК-CO_2 в целях формирования термодинамических основ СКФ-экстракционного метода их извлечения. Реализован СКФЭ-процесс применительно к данному промышленному стоку и проанализированы составы полученных экстрактов. Результаты исследования позволяют сделать вывод о возможности успешного извлечения таких компонентов стока, как этилбензол, метилфенилкарбинол, фенол и ацетофенон. В то же время задача выделения молибдена экстракционным методом является проблематичной ввиду относительно низкой растворимости металлоорганического комплекса на его основе в СК-CO_2. По этой причине была проведена серия экспериментов с целью определения растворимости солей молибдена в сверхкритической воде. В эксперименте использовалась соль молибдата натрия (Na_2MoO_4), которая хорошо растворяется в воде при нормальных условиях. При сверхкритических условиях осаждается более 90% солей молибдена (Рис. 1).

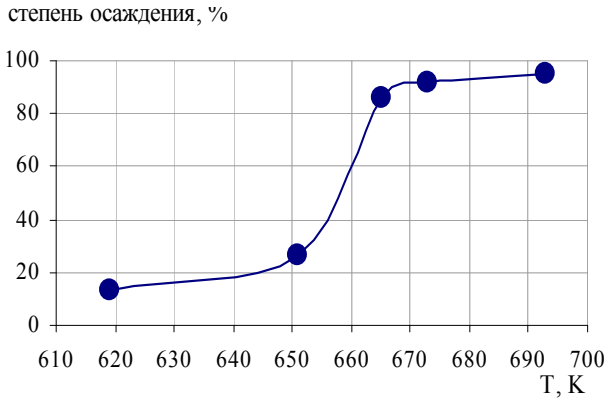


Рис. 1. Осаждение молибдата натрия в сверхкритической воде

Для оценки влияния давления и температуры на окисление отхода проведены эксперименты по сверхкритическому водному окислению (СКВО) статическим методом при различных давлениях и постоянной температуре, а также различных температурах и постоянном давлении.

Оценочным параметром эффективности окисления было принято химическое потребление кислорода (ХПК). Результаты экспериментов представлены на Рис. 2 и 3.

С увеличением давления скорость радикальных реакций между ароматическими фрагментами возрастает, в связи с чем скорость окисления значительно снижается.

В результате реакции окисления на дне ячейки образовался осадок. В зависимости от параметров процесса количество осадка варьировалось в диапазоне 10 - 20% от массы загруженного отхода. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа осадка в нем содержалось 2,1% молибдена (в пересчете на чистый металл).

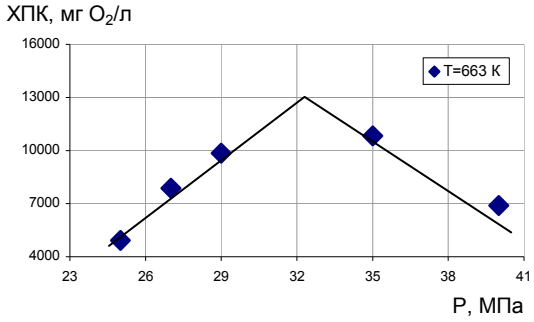


Рис. 2 Зависимость ХПК жидкой фазы после окисления неразбавленного отхода при постоянной температуре (*T*=663 К)

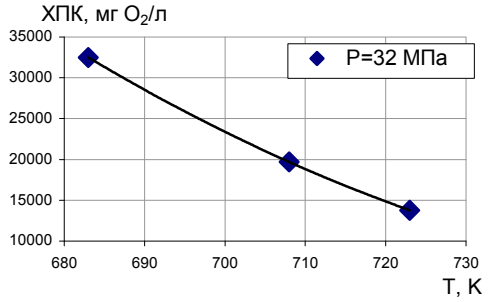


Рис. 3 Зависимость ХПК жидкой фазы после окисления неразбавленного отхода при постоянном давлении (*P*=32 МПа)

Окисление отхода в среде сверхкритической воды имеет значительное преимущество перед термическим обезвреживанием вследствие уменьшения количества выбросов в атмосферу, улучшения качества обезвреживания, возможности рецикла обезвреженной воды. При соответствующем составе отхода возможно использование тепла экзотермической реакции для внутренних нужд производства. В то же время для более полного окисления отхода в условиях стехиометрического содержания кислорода необходимо снижение концентрации ароматических углеводородов, в частности, фенолов, для предотвращения образования радикалов. Снижение концентрации возможно за счет разбавления отхода водой или рецикла (рециркуляция окисленной воды), а так же за счет удаления ароматических углеводородов из отхода перед подачей в реактор.

Разбавление отхода – наиболее простой метод снижения концентрации ароматических углеводородов, однако он потребует увеличения размеров реактора, мощности насосов, пропускной способности трубопроводов. Удаление ароматических

углеводородов экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода перед подачей в реактор - наиболее оптимальный метод подготовки исходного сырья.

Соли металлов, в том числе молибдена, содержащиеся в отходе в процессе СКВО переводятся в безопасный и удобный для последующего использования вид.

Проведенные эксперименты показали возможность реализации процесса СКВО для утилизации промышленных стоков с целью выделения ценных неорганических соединений и получения воды, пригодной для вторичного использования в производстве.

СТ-22

ЭКСТРАКЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА ИЗ ПОЧВ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Хвиюзов С.С.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангелск, uluanovskii_n@mail.ru

Несмотря на тенденцию перехода к более экологичным углеводородным ракетным топливам, до сих пор активно эксплуатируются ракеты-носители, использующие в качестве топлива 1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ, гептил). В связи с этим, особую актуальность приобретает разработка эффективных методов определенияНДМГ. Несмотря на достигнутый прогресс, значительную проблему представляет исследование твердых образцов и, прежде всего, торфяных болотных почв, которые эффективно связывают гидразины.

Перспективы развития методов экспрессного извлечения НДМГ из почв связаны с использованием суперэкстрагентов, к которым относятся сверхкритические флюиды и, в первую очередь, сверхкритический диоксид углерода как наиболее доступный, дешевый и безопасный из них.

В качестве объекта исследования выбран верховой торф, характерный для Архангельской области. Для проведения экспериментов использован лабораторный комплекс оборудования, состоящий из шприцевого насоса высокого давления СФЭ-400 (ИАнП РАН, Россия), блока управления, термостатируемой экстракционной стальной ячейки объемом 10 мл и системы сбора экстракта с капиллярным рестриктором (кварцевый капилляр диаметром 50 мкм).

Учитывая высокую летучесть 1,1-диметилгидразина и основываясь на результатах предварительных экспериментов с введением НДМГ в пустую экстракционную ячейку, для достижения гарантированного полного улавливания несимметричного диметилгидразина на выходе из рестриктора использовали четырехступенчатую систему поглощения, состоящую из последовательно соединенных поглотителей Полежаева, заполненных 0,02 М раствором серной кислоты. При этом первый поглотитель подогревался до температуры 50-60°С во избежание замерзания жидкости при расширении углекислого газа, а остальные помещались в смесь воды и льда при температуре около 0°С.

В экстракционную ячейку вносили 1,0-1,2 г воздушно-сухого торфа, 100 мкл водного раствора 1,1-диметилгидразина концентрацией 1,0-1,5 г/л и, при необходимости, 4 мл сорастворителя, после тщательного перемешивания выдерживали в течение 15 минут при заданном давлении и температуре в среде сверхкритического диоксида углерода и проводили экстракцию. Содержание 1,1-диметилгидразина в экстрактах определяли методом ионообменной хроматографии с амперометрическим детектированием.

Ввиду гидрофильности несимметричного диметилгидразина и способности к хемосорбции на лигногуминовых веществах торфа, применение чистого диоксида углерода в качестве экстрагента является крайне неэффективным и коэффициент извлечения целевого компонента не превышает 1%. В связи с этим, нами исследована возможность повышения растворяющей способности сверхкритического флюида за счет введения сорастворителей. Показано, что наибольшая степень извлечения (10-20%) достигается при использовании в качестве модификатора свойств СК флюида ацетона, способного образовывать гидразоны при взаимодействии с NH_2-группами.

Изучены зависимости степени извлечения НДМГ из известкованного торфа от давления в системе при варьировании температуры и давления.При этом оптимальными параметрами являются давление 200 атм и температура 120°С (рисунок 1).

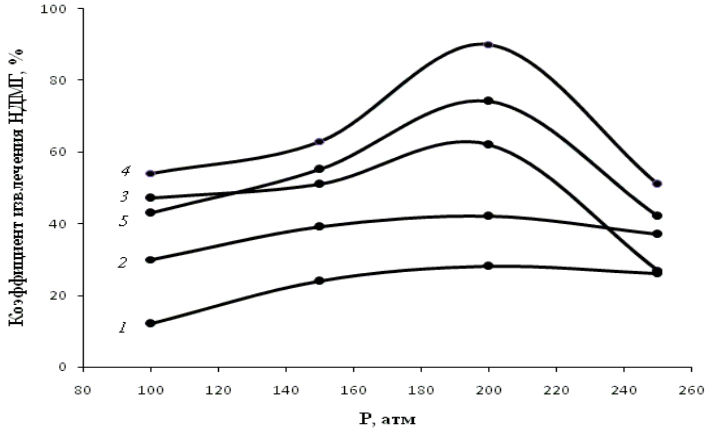


Рисунок 1 – Зависимости степени извлечения НДМГ из известкованной почвы сверхкритическим диоксидом углерода (модификатор – ацетон, ГТБА) от давления при различных температурах экстракции: 1 - 30°С, 2 - 60°С, 3 - 100°С, 4 - 120°С, 5 – 140°С.

Установлено, что на степень извлечения наибольшее влияние оказывает кислотность природного торфа. Повышение pH за счет добавления извести и введение во флюид щелочи приводит к переходу НДМГ в молекулярную форму и увеличению растворимости в экстрагенте. При этом удается извлечь до 90% 1,1-диметилгидразина.

Работа выполнена в ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

СТ-23

ФОРМИРОВАНИЕ МИНЕРАЛ-ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТОГЛИКОЛИДОВ И НАТУРАЛЬНЫХ КОРАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА “ACROPORIDAE” В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Кротова Л.И.[1], Попов В.К.[1], Свиридова И.К.[2], Сергеева Н.С.[2]

[1] *ФБГУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк, krollar@yandex.ru*

[2] *ФГБУ "МНИОИ им. П.А. Герцена" Минздрава России, Москва.*

Разработка и создание новых материалов для замены поврежденных или отсутствующих фрагментов скелета, а также направленной регенерации биотканей в онкологии, ортопедии и черепно-челюстно-лицевой хирургии являются сегодня одними из наиболее интенсивно развивающихся направлений биомедицинского материаловедения. Особый интерес представляют собой биорезорбируемые минерал-полимерные композиты (МПК), предназначенные для формирования из них пористых трехмерных структур для тканевой инженерии [1]. Эти структуры, действуя как аналог естественного внеклеточного матрикса, обеспечивают пролиферацию и дифференцировку мультипотентных стромальных клеток, которые в совокупности с необходимыми морфогенетическими протеинами могут инициировать и контролировать процесс формирования требуемого типа ткани.

Одним из перспективных подходов к решению задачи создания вышеуказанных матриксов является разработка “сухих” (без использования органических растворителей) и низкотемпературных (35-40°C) процессов формирования с помощью сверхкритических флюидов (СКФ) [2].

В качестве исходных материалов для получения нетоксичных композиционных минерал-полимерных матриксов нами были выбраны мелкодисперсный порошок (диаметр частиц ~ 100 мкм) полилактогликолида PDLG75-07 (лактид/гликолид = 75:25, M_w ~ 100кДа) производства компании “Purac”, Голландия) и микрочастицы натуральных кораллов семейства Acroporidae (НК) различной дисперсности (от 20 до 1000 мкм) в весовом соотношении 3:1.

Для формирования композитных образцов биорезорбируемых матриц требуемой формы и плотности были изготовлены тефлоновые пресс-формы, которые после предварительно обезжиривания, отмывки и сушки наполняли заранее приготовленной

смесью измельченного коралла с полимером и уплотняли с помощью зажима из нержавеющей стали. Обойма из нескольких пресс-форм помещалась в камеру высокого давления. По достижении заданной температуры внутри камеры (40°C), увеличивали давление CO_2 до значения 10 МПа и выдерживали систему в этих условиях 1 час. Затем, постепенно (в течение 30 минут) сбрасывали давление до атмосферного значения и оставляли остывать камеру до комнатной температуры, после чего извлекали из нее пресс-формы. В результате процессов СКФ пластификации смеси полимера с порошками НК различной дисперсности и их последующего вспенивания внутри пресс-форм при сбросе давления CO_2 происходила эффективная гомогенизация исходной смеси и порообразование в объеме композитной матрицы. Кроме того, также происходило удаление растворимых в ск-CO_2 технологических примесей и низкомолекулярных олигомеров полимолочной и полигликолиевых кислот. Для изучения морфологии поверхности и внутренней структуры цилиндрических образцов МПК использовались методы оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Эксперименты *in vitro* по исследованию биологических свойств изготовленных методом СКФ синтеза образцов МПМ были выполнены на 2-х клеточных моделях: линии иммортализованных нормальных фибробластов человека (ФЧ) и культуры мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК) подкожной жировой ткани человека.

Результаты исследований *in vitro* показали, что полученные образцы МПК на основе полилактогликолида PDLG75-07 и частиц натуральных кораллов семейства «Acroporidae» различной дисперсности нетоксичны для культур ФЧ и ММСК и обладают выраженными матриксными свойствами, обеспечивающими прикрепление, длительную пролиферацию клеток и их эффективную колонизацию поверхности образцов. Все это характеризует разработанные МПК как системы перспективные для создания на их основе различных тканеинженерных конструкций для замещения дефектов и направленной регенерации костной ткани.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-00729).

1. Шумаков В.И., Севастьянов В.И. // Здравоохранение и медицинская техника. 2003. № 4. С. 30.

2. Howdle S.M., Watson M.S., Whitaker M.J., Popov V.K., Davies M.C., Mandel F.S., Wang J.D., Shakesheff K.M. // Chem.Commun. 2001. P. 109.

СТ-24

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕТЕФТАЛАТА ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ПАРАФИНАМИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П.

ФГУБН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, tyk@isc-ras.ru

В связи с большой востребованностью гидрофобных текстильных материалов технического и бытового назначения актуальной является задача получения поверхностно модифицированных полиэтилентерефталатных тканей с эффектом несмачиваемости поверхности. Этот текстильный материал, являясь гидрофобным по своей природе, произведенный в виде текстильных волокон, не удовлетворяет требованиям гидрофобности: капли воды, попавшие на материал, моментально впитываются. Все известные способы гидрофобизации с использованием препаратов на основе фторированных углеводородов в качестве пропитывающего агента предполагают использование суспензий или эмульсий, которые образуют на поверхности синтетических волокон слабо связанные с ней толстые конденсированные слои. Устранение указанного недостатка возможно при нанесении гидрофобизирующего вещества из раствора. В этом случае отпадает необходимость использования специально синтезируемых комплексных препаратов, содержащих эмульгаторы. На более ранних этапах исследования в качестве материала для образования гидрофобизирующего покрытия нами использовался ультрадисперсный низкомолекулярный политетрафторэтилен (ПТФЭ) торговой марки «Форум», удовлетворительно растворяющийся в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO_2) [1].

В данном исследовании в качестве модификатора использован хорошо растворяющийся в СК CO_2 фторпарафин. Проведена обработка полиэфирной ткани из среды СК CO_2 фторсодержащим парафином. Установлены оптимальные параметры проведения процесса.

Показано, что фторсодержащее гидрофобное соединение осаждается на внешней поверхности каждого отдельного волокна, из которого состоит текстильный материал, образуя новую модифицированную поверхность. При этом текстильный материал

остается «дышащим», как и первоначальный, т.к. его волокнистая структура не изменяется.

Для модифицированных образцов с помощью ИК-спектроскопии (метод МНПВО) и атомно-силовой микроскопии оценены химический состав и структура образующегося покрытия. Степень гидрофобности ткани охарактеризована величиной краевого угла смачивания (θ) и величиной водопоглощения. Оценено водопоглощение при многократном воздействии на образец. Традиционными для текстильной химии методами определены эксплуатационные характеристики нанесенного покрытия (устойчивость к истиранию, стиркам, химчисткам).

1. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Хорев А.В., Бузник В.М., Никитин Л.Н. // Химические волокна. 2010. № 2. С. 1.
2. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение. Под ред. В.М. Бузника. Томск: НТЛ. 2009. 192 С.

СТ-25

ПРОЦЕССЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ В ПРОТОЧНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМАМИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ.

Макаев С.В., Валяшко В.М.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, makaev@gmail.com

Метод сверхкритического водного окисления (СКВО) используется для уничтожения органических отходов путем их разложения и окисления в сверхкритических водных растворах при температурах 450-550°C и давлениях 200-300 бар. При разложении органических соединений с использованием СКВО часто образуются неорганические кислоты, которые необходимо нейтрализовать из-за их высокой коррозионной активности, особенно в гидротермальных условиях. Растворимость в сверхкритической воде образующихся при этом солей (таких, как сульфаты, карбонаты и фосфаты щелочных металлов), а также подобных солей **2-го** типа уже существующих в сточных или загрязненных водах крайне низка, что является характерным признаком соединений **2-го** типа. Кристаллизация этих солей ведет к закупориванию проточных систем СКВО и является основным препятствием широкого практического использования этой перспективной СК технологии уничтожения вредных органических отходов и очистки сточных вод. Для устранения закупорки проточных установок применяются несколько дорогостоящих методов, таких как использование высоких скоростей потока или реакторов с охлаждаемым пристеночным пространством [1].

Нами [2, 3] предложен метод устранения кристаллизации солей **2-го** типа путем добавки к исходному раствору солей **1-го** типа, которые хорошо растворяются в воде при повышенных температурах, а их водные растворы являются гидротермальным растворителем солей **2-го** типа. Исследования проводились в сконструированном в нашей лаборатории проточном реакторе при различных скоростях потока (5-2,5 мл/мин), температурах ≤ 450-500°C и давлениях 250-300 атм. В качестве модельных использовались системы K_2SO_4–KCl–H_2O, K_2SO_4–K_2CO_3–H_2O, Na_2SO_4–NaCl–H_2O. В большинстве систем при скорости потока 5 мл/мин максимальная концентрация солей **2-го** типа, при которой ещё не возникает закупорка реактора, составляет ~0.10-0.15 %

мол. В то же время, при добавлении ~1 % мол. соли **1-го** типа наблюдается свободный проток для раствора, содержащего вплоть до ~0.3 % мол. соли (либо смеси солей) **2-го** типа, т. е. необходимо трех-четырехкратное превышение концентрации соли **1-го** типа (точное значение зависит от природы солей). При уменьшении скорости потока до 2.5 мл/мин для устранения закупоривания реактора требуется уже семи-десятикратное превышение концентрации соли **1-го** типа. Точные значения зависят от природы солей, например, при концентрации 0.13 % мол. Na_2SO_4 потребовалось 1.11-1.21 % мол. NaCl, чтобы устранить закупоривание реактора при скорости 2.5 мл/мин.

На примере системы Na_2SO_4–NaCl–H_2O исследовали влияние добавок этанола и этиленгликоля (до 5 % мол.), имитирующих загрязнение водно-солевых растворов органическими примесями, на закупорку реактора в процессах СКВО. Было показано, что при добавлении органических соединений требуется большая концентрация соли **1-го** типа для сохранения свободного протока смеси. Для обоих соединений потребовалось увеличение концентрации NaCl до 1.28 % мол. при неизменной концентрации Na_2SO_4 (0.13 % мол.). Органические примеси в этих условиях разлагаются, и нами был проведен анализ образующихся газов.

На этой же модельной системе были проведены эксперименты с использованием перекиси водорода (до 18 % мол.) как окислителя органических примесей. Измерения осложнены сильной коррозией материала реактора, а также тем, что разложение и окисление в этом случае происходят значительно быстрее и сопровождаются бурным газообразованием, приводящим к скачкам давления и температуры в ходе опыта. Данные о концентрации, при которой устраняется закупорка реактора, сильно варьируются, но можно заметить, что для гарантированного устранения закупорки требуется примерно восьмикратное превышение концентрации NaCl над концентрацией Na_2SO_4.

1. Marrone P.A., Hodes V., Smith K.A., Tester J.W. // J. Supercrit. Fluids. 2004. V. 29. P. 289.
2. Valyashko V.M., In: “Steam, Water, and Hydrothermal Systems: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry”, eds. Tremaine P.R., Hill P.G., Irish D.E., Balakrishnan P.V. Ottawa: NRS Research Press. 2000. P. 727.
3. Макаев С.В., Битохов Т.М., Кравчук К.Г., Урусова М.А., Валяшко В.М. // СКФТП. 2010. Т. 5. № 4. С. 75.

СТ-26

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ЛОКАЛЬНЫЙ СОСТАВ В СМЕСИ ВОДА – ТРЕТ-БУТАНОЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕГРАЛОВ КИРКВУДА-БАФФА

Макаров Д.М., Егоров Г.И.

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

dmm@isc-ras.ru

Водные растворы трет-бутилового спирта (ТБС) имеют на многих физических свойствах аномальное поведение в области низких концентраций ТБС. Такие макроскопические отклонения могут быть связаны с различными микроскопическими эффектами и не всегда легко определить, основываясь только на термодинамических свойствах, какие именно структурные особенности являются источником определенного макроскопического поведения. Хорошим дополнением к анализу макросвойств является применение подходов статистической механики. Целью данной работы является анализ влияния давления на локальный состав в смесях вода–ТБС с использованием теории Кирквуда-Баффа.

Экспериментально полученные нами ранее PVTx-свойства смеси вода–трет-бутанол в интервале температур 278-323 К и давлений 1-1000 бар позволил определить интегралы Кирквуда–Баффа G_{WT}, G_{WW}, G_{TT}, (где индекс *W* - вода, а *T* – трет-бутанол), из которых были получены параметры локального состава n_{WT}, n_{WW}, n_{TT} . Эти параметры напрямую связаны с предпочтительной сольватацией и показывают избыток (или недостаток) молекул *W* (для n_{WT}) и *T* (для n_{TT}) вокруг центральной молекулы *T* по сравнению с их числом при полностью неупорядоченном распределении в пространстве.

При нормальных условиях наблюдается значительное превышение избытка молекул воды вокруг подобного типа молекул по сравнению с молекулами трет-бутанола в локальном окружении своих молекул ($n_{WW} > n_{TT}$). Появление давления в системе значительно сокращает эти избытки локальных составов. Это свидетельствует о том, что давление оказывает разрушающий эффект на микрогетерогенность в изученной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК - 1288.2013.3, гранта РФФИ 12-03-97525 р_центр_а.

СТ-27

ОПТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В АЭРОГЕЛЯХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Минаев Н.В.[1], Рыбалтовский А.О.[2], Фирсов В.В.[2], Паренаго О.О.[3], Данилюк А.Ф.[4], Баграташвили В.Н.[1]

[1] ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк, minaevn@gmail.com

[2] МГУ имени М.В.Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва

[3] ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

[4] ФГБУН Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Перспективным методом получения наночастиц (НЧ) благородных металлов и объемных структур из них в прозрачных пористых материалах, в том числе нанопористых стеклах и аэрогелях на основе SiO_2, является разрабатываемый нами метод их лазероиндуцированного формирования при диффузионном насыщении образцов в среде сверхкритического диоксида углерода (СКДУ) растворенными прекурсорами этих металлов. Разработанная нами установка позволяет осуществлять многосторонний оптический мониторинг процессов формирования НЧ в среде СКДУ. Основу установки представляет собой многофункциональный модульный реактор высокого давления, который в зависимости от поставленных задач позволяет проводить различные физико-химические процессы в среде СКДУ. При этом, благодаря наличию взаимозаменяемых отдельных блоков, автоклав может легко трансформироваться из одного вида в другой, наиболее подходящий для текущих задач. Конструкция позволяет проводить эксперименты в среде СКДУ при давлениях до 250атм и температурах до 80-100^{0}С, а рабочий объем автоклава может варьироваться от 10 до 80см^3, а при необходимости в нем осуществляется перемешивание внутреннего объема с помощью якоря магнитной мешалки. Часть экспериментов проводилась в другом реакторе высокого давления более простой конструкции, в котором в качестве средств измерения спектров поглощения использовались оптоволоконные зонды, установленные в стандартные порты реактора высокого давления.

В настоящей работе представлены результаты по лазероиндуцированному формированию НЧ серебра в образцах аэрогеля [1] с плотностью 0.16г/см^3 при импрегнации молекул Ag(hfac)COD, растворенных в СКДУ при температуре 50^{0}С и давлении 20 МПа. Учитывая особенности высокопористой матрицы аэрогелей с низкой плотностью, в такие структуры невозможно вводить примеси путем их пропитки в обычных органических растворителях, поскольку в силу достаточно высоких (по сравнению с СКДУ) коэффициентов поверхностного натяжения происходит разрушение материала.

В качестве источников облучения использовались твердотельные полупроводниковые лазеры с длинами волн λ = 405, 473 и 532нм, излучение которых мощностью 50-200мВт через сапфировые окна пропускалось через образец, размещенный во внутреннем объеме реакторов. Процесс формирования структур из НЧ Ag можно было контролировать в режиме in situ посредством регистрации спектров поглощения образца аэрогеля непосредственно в реакторе высокого давления, измерения интенсивности лазерного излучения, прошедшего через образец, а также контролировать визуально с помощью цифрового микроскопа.

На образцах были получены структуры в виде пятен коричневатого оттенка, уходящих вглубь образца на несколько мм, спектр поглощения которых соответствует НЧ Ag с плазмонным поглощением в районе 410-430нм. При подробном исследовании были обнаружено, что пятна состоят из отдельных тонких нитей - филаментов, которые наблюдались нами ранее в импрегнированных кварцевых стеклах типа Vycor и других пористых материалах при воздействии непрерывного лазерного излучения [2]. Формирование плазмонных структур в случае воздействия излучения с λ=405нм происходит значительно эффективнее, чем при использовании излучения с другими длинами волн. Эти структуры хорошо сохраняются после окончания процесса импрегнации при обычном комнатном освещении. При этом, для сохранения четкой картины в этом случае не требуется удаления неразложившихся молекул прекурсора, поскольку их остатки покидают поры в матрице аэрогеля в момент окончания процесса импрегнации. В результате в нем остаются только «тяжелые» наночастицы. Таким образом, в настоящей работе показана возможность получать структуры из НЧ Ag в оптической матрице аэрогеля низкой плотности с помощью лазерного фотолиза молекул металлоорганического прекурсора, вводимых в аэрогель с помощью СКДУ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 11-02-12087-ОФИ-м и 12-08-31467-мол-а).

1. Buzykaev A.R., Danilyuk A.F., Ganzhur S.F., Kravchenko E.A., Onuchin A.P. // Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. V. 433. 1999. P. 396.
2. Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovskii A.O., Yusupov V.I. // Laser Phys. Lett. 2011. V. 8. № 12. P. 853.

СТ-28

МИНИ-ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Минаева С.А., Минаев Н.В., Миронов А.В.

ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк, minaevn@gmail.com

Представляется результат работы, выполняемой в рамках «творческого союза» Троицкого отделения Института Проблем Лазерных и Информационных Технологий РАН, Научно-образовательный центр по сверхкритическим флюидам (НОЦ СКФ) Химического Факультета МГУ и Института Общей и Неорганической Химии РАН - современной типовой мобильной мини-лаборатории для исследования физико-химических процессов с использованием сверхкритических флюидов (СКФ) miniLab, на базе которой можно осуществлять широкий набор СКФ процессов: синтез новых материалов, в том числе, наночастиц и нанокомпозитов; процессы экстракции; процессы модификации пористых и полимерных материалов; химические реакции и др.

В последнее время, в связи с бурным развитием сверхкритических технологий, возникает необходимость в ознакомлении и обучении специалистов в области СКФ. Для внедрения в образовательный процесс учебных заведений специальных программ, связанных с изучением и практической работой со СКФ, назрела необходимость в готовом комплексе оборудования, на котором можно проводить как демонстрационные, так и реальные, исследовательские эксперименты или методическую научную работу.

Промышленность не выпускает подобных мини-лабораторий, в которых можно проводить различные физико-химические процессы с использованием СКФ, а крупные лаборатории не подходят из-за своей узкой специализации и сложности проведения параметризации конкретного процесса. Имеется лишь набор отдельных компонентов (приборов, элементов высокого давления), либо пилотные и промышленные установки, предназначенные для реализации какого-то определенного технологического процесса. Настоящая разработка призвана заполнить имеющуюся нишу лабораторных СКФ установок.

СКФ мини-лаборатория создавалась на основе самых современных промышленных компонентов. Современные возможности CAD-систем позволили

заранее спроектировать все элементы установки и получить готовый продукт в полном соответствии с ее 3D-моделью. При создании мини-лаборатории используется набор стандартных, надежных и коммерчески доступных элементов высокого давления. Использование современных промышленных компонент системы автоматизации в сочетании с прецизионными цифровыми датчиками обеспечивают необходимую точность измерений и высокую надежность работы, что немаловажно при работе с высоким давлением. Это делает ее универсальной и отвечающей современным запросам по надежности, точности и безопасности. Сенсорный дисплей, размещенный на установке, используется для централизованного управления мини-лабораторией и комфортного отображения всей необходимой информации с органов управления с помощью оригинального программного обеспечения. Стоит отметить, что сенсорный дисплей не является единственным органом управления – все необходимые элементы управления также имеются и на блоках управления, размещенных в установке, позволяя работать автономно. Также имеется возможность дистанционного контроля и управления установкой, что позволяет использовать ее для продолжительных экспериментов в течение нескольких дней. Предлагаемая установка содержит все необходимое для базовых экспериментов, и при этом, что очень важно, она легко дополняется или модифицируется под конкретную задачу. Система является открытой и пригодной для последующей модификации и создания на ее основе более сложных решений, например, можно проводить исследования многих конкретных СКФ процессов в лабораторных условиях для дальнейшего масштабирования СКФ технологий на пилотных и промышленных установках.

Концепция установки подразумевает:

- готовый продукт "из коробки" для автономной мобильной работы, позволяющий проводить демонстрационные эксперименты с СКФ, лабораторные работы для обучения студентов, а также исследования физико-химических процессов с использованием СКФ.
- модульность системы, как в целом, так и отдельных ее компонент (например, реакторов высокого давления), с возможностью быстротой настройки и оптимизации под конкретную задачу или эксперимент.
- возможность подключения широкого набора научного исследовательского оборудования (в первую очередь для спектрального анализа), используемого как в образовательном процессе, так и в научных исследованиях.

В настоящее время созданы и успешно эксплуатируются несколько прототипов данной установки.

СТ-30

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА МЕТОДОМ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛА

Мифтахова Л.Х.

Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», Нижнекамск, miftahova-lina@rambler.ru

Биодизель – экологически чистый вид топлива, получаемый из растительных масел и используемый для замены обычного дизельного топлива. Сырьем для производства биодизельного топлива могут быть растительные масла и животные жиры. С химической точки зрения биодизель представляет собой смесь эфиров жирных кислот. При его производстве используют процесс трансэтерификации масел и жиров, которые вступают в реакцию с низшими спиртами. Схематично реакцию трансэтерификации можно представить следующим образом (рис. 1):

$$\begin{array}{l} CH_2-O-C(O)-R \\ | \\ CH-O-C(O)-R \\ | \\ CH_2-O-C(O)-R \end{array} + 3CH3-OH \leftrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3R-CO-O-CH_3$$

Рис. 1. Суммарное уравнение реакции трансэтерификации при взаимодействии триацилглицерина и метанола.

Схему реакции метанолиза (процесс трансэтерификации триацилглицерина и метанола) можно представить в общем виде:

Стадия 1. *триацилглицерин + метиловый спирт* $\Leftrightarrow$ *диацилглицерин + метиловый эфир высшей алифатической кислоты*

Стадия 2. *диацилглицерин + метиловый спирт* $\Leftrightarrow$ *моноацилглицерин + метиловый эфир высшей алифатической кислоты*

Стадия 3. *моноацилглицерин + метиловый спирт* $\Leftrightarrow$ *глицерин + метиловый эфир высшей алифатической кислоты*

Традиционные способы получения биодизеля с использованием щелочных и кислотных катализаторов имеют существенные недостатки – необходимость отделения продукта реакции от катализатора и побочных продуктов, а также большую

длительность процесса. Альтернативой с экономической точки зрения является реализация процесса трансэтерификации в сверхкритических средах. Химическая кинетика трансэтерификации в сверхкритических (СК) средах делится на три области: медленная (<280ºС), переходная (280÷330ºС), быстрая (>330ºС). В зависимости от температуры реакционной смеси меняется и стадийность процесса. Наиболее точной является модель двухстадийного процесса в переходной области температур реакционной смеси. Константа скорости реакции трансэтерификации выбиралась на основании имеющихся литературных данных. Модель термодинамического поведения реагентов при высоких давлениях (19÷40 МПа) и температурах (200÷400ºС) была соотнесена с моделью RK-Soave EOS Method. Часть процесса, которая характеризуется низкими значениями давления, протекает в дистилляционной колонне для отделения больших количеств метанола из реакционной смеси, выходящей из реактора, использовались смеситель для рецикла неиспользованного метанола, дистилляционные колонны для очистки метиловых эфиров и глицерина и блок разделения метиловых эфиров и глицериновой фазы. Для описания процессов при давлениях, близких к атмосферному, были использованы модели UNIQUAC и UNIFAC-LL. В зависимости от молярного соотношения масла к спирту (1:38;1:40;1:42;1:50), температуры реакционной смеси менялось и время реакции (от 7 до 45 минут), и степень конверсии. График зависимости степени конверсии от температуры изображен на Рис. 3.

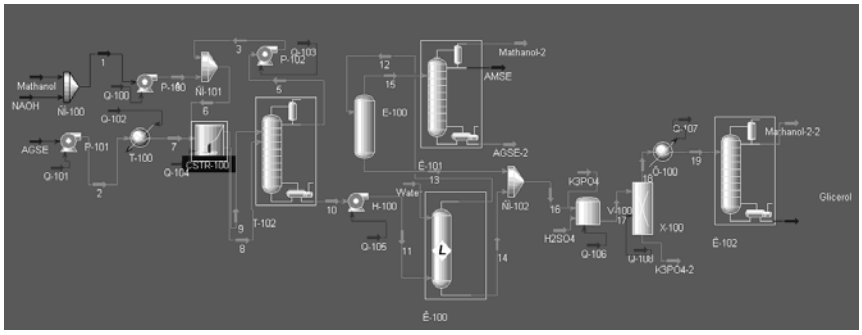


Рис. 2. Схема моделируемой установки

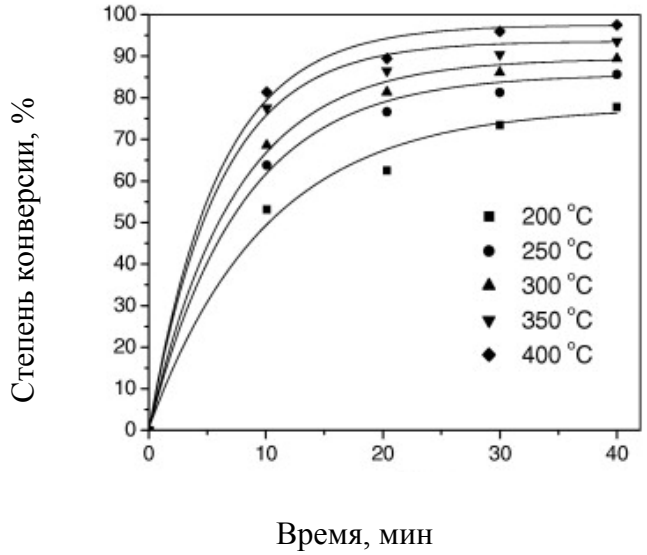


Рис. 3. График изменения степени конверсии в зависимости от температуры исходной смеси при давлении 25 МПа.

СТ-31

НОВЫЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАПОРИСТЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Николаев А.Ю. [1], Никитин Л.Н. [1], Васильков А.Ю.[1,2], Васильев В.Г.[1], Хохлов А.Р.[1,2], Rudaz C.[3], Будтова Т.В.[3]

[1] ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, nikolaev@polly.phys.msu.ru

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

[3] Mines ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matèriaux – Cemef Umr Cnrs, Sophia-Antipolis, France

Синтезированы новые гибридные наноматериалы на основе высокопористой «аэроцеллюлозы», получаемой в сверхкритическом диоксиде углерода, содержащие, наряду с пористым полисахаридом, армирующие органические или неорганические системы. «Аэроцеллюлоза» в данных материалах является пористой системой, предназначенной для модифицирования и стабилизации в ней различных функциональных добавок (лекарственные препараты, металлические наночастицы, проводящие полимеры и др.).

Были приготовлены образцы гелей-прекурсоров для биосовместимых ультрапористых нанокомпозитов целлюлозы, крахмала и пектина. Целлюлозу растворяли в 7-10% NaOH в воде. Образование геля для системы полисахарид/NaOH/вода происходит в течение длительного времени или при нагревании. Кукурузный крахмал с высоким содержанием аминозы был желирован при нагревании в воде и охлаждении для получения пористого геля. Пористые материалы на основе пектина были приготовлены терможелированием. Полученный материал был рекристаллизован при пониженной температуре в течение 12ч., и таким образом был получен частично полупрозрачный гель.

Полученные прекурсоры затем подвергались сушке в СК-CO_2 в течение 12ч при 40°C, 150 атм и скорости протока 20-100 г/ч. Модифицированием СК-CO_2 гелеобразных целлюлозосодержащих композиций сформирована нанопористая поверхность полимера, в которую с помощью СК-CO_2 были введены наночастицы Ag и Cu. Получение наночастиц Ag и Cu в СК-CO_2 осуществляли введением комплексов 1,5-(циклооктадиен)-1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетоната серебра с последующим

восстановлением в водороде. На Рис. 1 представлена соответствующая экспериментальная установка.

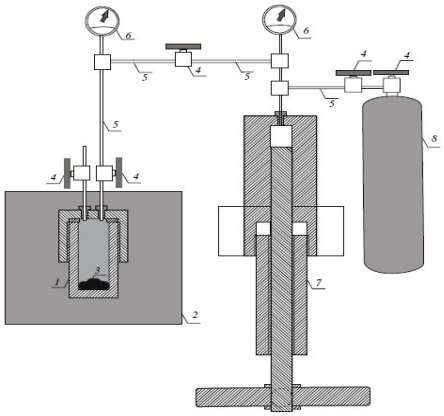


Рис. 1. Установка для получения СК-CO_2. (1) - реакционная кювета (объем 12 мл), (2) - термостат, (3) - образец, (4) - система вентилей, (5)- система капиллярных линий, (6) – манометры, (7) - генератор давления (High Pressure Equipment Co., США), (8) - баллон с CO_2.

Измерены модули упругости набухших образцов в воде и ацетоне. Установлено, что при нагружении набухших образцов в них не развивается процесс течения, т.е. деформация является обратимой. Величина модуля упругости в воде составляет 220 кПа, при замене воды ацетоном равновесная степень набухания целлюлозы уменьшается, что приводит к возрастанию модуля упругости более чем в два раза (540 кПа).

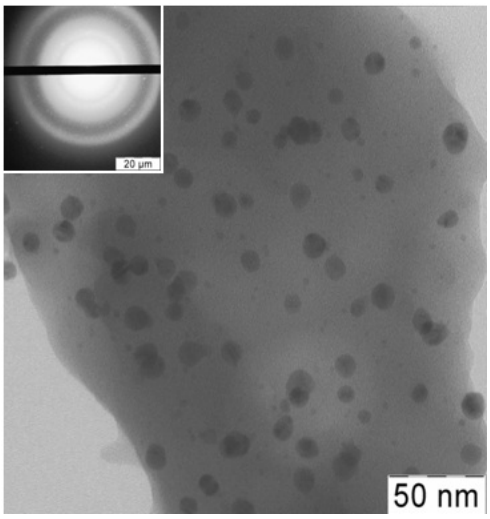


Рис. 2. ПЭМ-микрофотография системы Ag/«аэроцеллюлоза»,полученной с использованием СК-CO_2.

Из Рис. 2 следует, что наночастицы Ag со средним размером 10 нм равномерно распределены в поверхностном слое образца «аэроцеллюлозы».

С помощью специальной программы рассчитали размер частиц металлов: для серебра он составил 16.6 нм. Также было выяснено, что введение металла приводит к некоторому снижению величины степени кристалличности, т.е. к разупорядочиванию структуры целлюлозы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Соглашения с Министерством образования и науки №8643.

СТ-32

КОРУНД С СОДЕРЖАНИЕМ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА НА УРОВНЕ 99,997 – 99,998 % МАСС., ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕЙКОСАПФИРА

Панасюк Г.П., Азарова Д.А., Шабалин Д.Г., Ворошилов И.Л., Белан В.Н.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, panasyuk@igic.ras.ru

Из продажного гидроксида алюминия при гидротермальной обработке, в зависимости от свойств исходного сырья и параметров процесса (гидротермальной среды, температуры и давления в автоклаве) был получен бемит с различным размером кристаллов (от 300 нм до нескольких микрон). Для различного состава реакционной среды температура обработки не превышала 200°С. Время гидротермальной обработки не превышало суток. При обработке в кислой среде образуется бемит игольчатого габитуса с размером частиц 400 – 600 нм, в нейтральной среде образуется бемит изометрического габитуса с размером кристаллов 1 – 3 микрона, в щелочной среде образуется бемит пластинчатого габитуса с размером частиц в несколько микрон.

При термопаровой обработке бемита в автоклаве в водном флюиде при температуре 400 - 420°С образуется корунд с фиксируемыми гранями. В зависимости от исходного материала (бемита, полученного в нейтральной, кислой или щелочной среде) образуется корунд с различным размером и габитусом кристаллов и довольно узкой кривой распределения по размерам кристаллов. Для бемита, полученного в кислой среде, размер кристаллов составляет менее одного микрона, в нейтральной среде 1-2 микрона, в щелочной среде 2-10 микрон.

Бемит, полученный в кислой среде непосредственно являет достаточно чистым. Бемит, полученный в нейтральной и щелочной средах, более загрязненный, однако достаточно хорошо чистится при обработке в 5% растворе соляной кислоты. Наиболее перспективным является бемит, полученный в кислой среде. После кислотной обработки на воздухе содержание основного вещества в нем находится на уровне 99,998 %. При этом термопаровая обработка не приводит к его загрязнению. Кислотная обработка на воздухе осуществлялась на созданной в ИОНХ барботажной установке производительностью до 10 кг в день

Для получения корунда был использован также продажный бемит производства компаний «Sasol» и «Nabaltec», который хорошо кристаллизуется и в течение суток при 400°C полностью переходит в корунд. Для получения корунда с заданным размером необходимо предварительное дробление бемита. Поскольку бемит является достаточно мягким материалом, его дробление до наночастиц может быть легко осуществлено в ультразвуковой или барботажной установках.

Разработан новый метод быстрого получения наноразмерного бемита. В качестве исходного сырья использовался продажный золь гидроксида алюминия производства компании «Sasol», в котором содержание оксида алюминия составляло 15%. Обработка золя проводилась в автоклаве при температуре 300°C в течение 2-х часов. При этом со 100% выходом образовывался бемит с размером кристаллов 300 – 400 нм, из которого при термопаровой обработке в автоклаве при 400°C был получен корунд с приблизительно таким же размером кристаллов.

СТ-33

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПИРОЛИЗНОГО БЕНЗИНА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Сагдеев К.А.[1], Галлямов Р.Ф.[1], Сахапов Н.Х.[1], Сагдеев А.А.[1], Гумеров Ф.М.[2]

[1] Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО КНИТУ, Нижнекамск

[2] ФГБОУ ВПУ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

Пиролизный бензин, представляющий собой фракцию углеводородов C_5-C_9, является ценнейшим продуктом, получаемым при пиролизе прямогонного бензина в печах пиролиза ОАО «Нижнекамскнефтехим». Ценность данного бензина заключается в наличии в нем ароматических углеводородов, включая бензол и бензолобразующие соединения. Однако из-за присутствия в пиролизном бензине большого количества непредельных углеводородов и сероорганических соединений требуется его специальная очистка, которая осуществляется в две стадии. Первый этап заключается в полном удалении нестабильных компонентов пиролизного бензина (диолефинов, алкенилароматики, соединений стирола) и частичном удалении олефинов посредством селективного гидрирования на палладиевом катализаторе LD-265. Второй этап предусматривает глубокую очистку ароматической фракции C_6-C_8 от олефинов совместно с гидрообессериванием методом селективного гидрирования на никель-молибденовом (LD-145) и кобальт-молибденовом (HR-406) катализаторах [1].

В процессе селективного гидрирования диолефинов, олефинов и гидрообессеривания, протекают неблагоприятные реакции, такие как поликонденсация, термическая и каталитическая полимеризация нестабильных соединений. В результате этих побочных реакций на активной поверхности катализаторов образуются коксовые отложения, значительно снижающие активность и межрегенерационный период работы катализаторов.

Для удаления коксовых отложений с катализаторов 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 регенерация с помощью кислородсодержащего газа или термическая обработка острым паром является многостадийным, трудоемким и энергозатратным процессом.

Одним из перспективных методов, на наш взгляд, является регенерация закоксованных катализаторов в процессе сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ). Такие исследования применительно к катализаторам селективного гидрирования в последние годы уже проводились авторами ряда работ [2-4].

Целью настоящей работы является исследование регенерации закоксованных катализаторов селективного гидрирования пиролизного бензина (LD-265, LD-145, HR-406) методом СКФ-CO_2 экстракции.

Образцы отработанных закоксованных катализаторов получены с предприятия ОАО «Нижнекамскнефтехим» с реакторов гидрирования при их замене по истечении рабочего цикла.

Процесс регенерации катализаторов проводился с использованием чистого СК-CO_2 при температурах 70 и 150 ºС и давлениях 10, 15 и 20 МПа. При этом наблюдается уменьшение первоначальной массы катализаторов (до 2,5%), что указывает на принципиальную возможность удаления отложений кокса. Качественный анализ загрязняющих соединений дезактивированных катализаторов проведен на ИК-Фурье спектрометре Vector 33 с оборудованной приставкой НВПО. 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÷723 $см^{-1}$ и алкилбензолов - 698÷703 $см^{-1}$, которые значительно влияют на каталитическую активность катализаторов (Рис. 1, 2).

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.

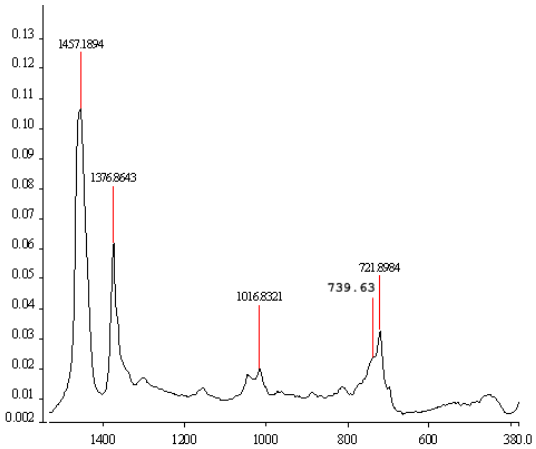


Рис 1. ИК-спектры дезактивирующих соединений катализатора HR 406.

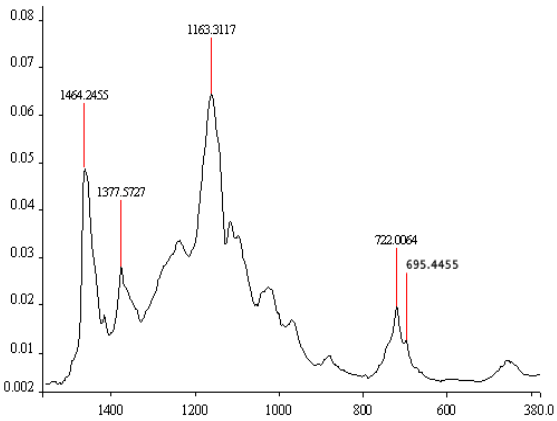


Рис 2. ИК-спектры дезактивирующих соединений катализатора LD 145.

Таким образом, удаление дезактивирующих соединений с поверхности катализаторов при помощи сверхкритического CO_2 подтверждает возможность использования сверхкритического флюидного экстракционного процесса в целях регенерации катализаторов. Больший 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 (Pd, Ni, Co, Mo) вследствие уноса, который, как правило, имеет место в случае традиционного процесса регенерации катализаторов.

1. Технологический регламент цеха 2107 ОАО «Нижнекамскнефтехим».

2. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. // СКФТП. 2006. Т. 1. № 2. С. 64.

3. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // СКФТП. 2009. Т. 4. № 2. С. 20.

4. Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // СКФТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 52.

СТ-34

ВОПРОСЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ И МАКСИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗ ДЛЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЛКАНЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

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

Самарский государственный технический университет, Самара, vosser@mail.ru

Имеющиеся в литературе данные по критическим температурам смесей алканов с ароматическими соединениями крайне ограничены и насчитывают информацию только для 20 смесей, в основном это системы с бензолом. Однако смеси такого состава имеют практическую ценность не только для создания суб- и сверхкритических технологий алкилирования, но и в качестве источника фундаментальной информации для понимания межмолекулярных взаимодействий, имеющих место в критической области. Ни для одной из представленных в литературе смесей не имеется информации о максимальной температуре. Связано это с процедурой эксперимента, когда критическая точка находится в изохорных условиях, и фазовая диаграмма экспериментально не определяется. При этом необходимая степень заполнения ампулы подбирается так, чтобы мениск появлялся в середине ампулы. На наш взгляд такая аргументация не может являться достаточной для подтверждения достижения критических свойств. Для пополнения базы данных о критических и максимальных температурах смесей алканов с ароматическими соединениями нами были изучены бинарные смеси, содержащие н-пентан, н-гексан, н-октан, н-ундекан, бензол, толуол, изопропилбензол и 2-метилбифенил.

Прогнозирование критических и максимальных температур таких смесей осложнено изменением соотношения критических температур и объёмов компонентов. Так, например, если смесь бензол+(C_1-C_4), то алкан имеет и критическую температуру, и объём меньше, чем у бензола. Для системы бензол+(C_5-C_7) у алкана критический объём больше, чем у бензола, а критическая температура меньше. При дальнейшем движении по гомологическому ряду алканов получим, что и критическая температура и объём у алкана больше, чем у бензола. При этом отклонение от аддитивности критической температуры смеси в зависимости от состава будет сначала положительным (смеси с C_1-C_4), потом отрицательным (C_5-C_8), а затем опять

положительным (C_9 и выше). С учётом особенностей поведения смесей алканов с ароматическими углеводородами нами рассмотрены возможности некоторых методов прогнозирования их критических и максимальных температур. Даны рекомендации по использованию рассмотренных методов.

СТ-35

ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОКАПСУЛ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАСШИРЕНИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРА В ВАКУУМ И ГАЗОВУЮ СРЕДУ

Гордиенко В.М.[1], Лазарев А.В.[2], Татаренко К. А.[2], Тимофеев М.А[3], Трубников Д.Н[1]

[1] *Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,*

kiratatarenko@yandex.ru

[3] *НИИЯФ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

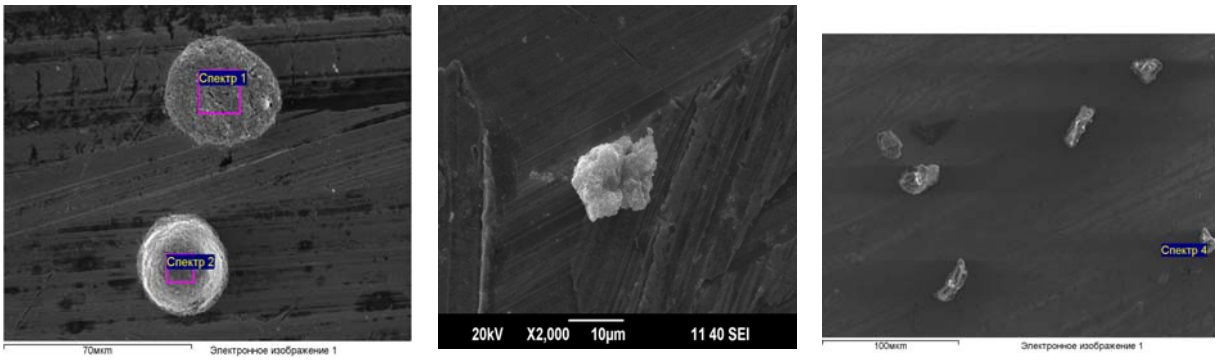
Микрокапсулирование нанопорошков применяется для фармацевтических, медицинских, пищевых и других целей. В последнее время расширяется область использования сверхкритического диоксида углерода в различных методах микрокапсулирования, одним из которых служит метод быстрого расширения сверхкритического раствора в газовую среду, так называемый метод RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), в котором сверхкритический раствор проходит через сопло, образуя стационарную сверхзвуковую струю. Цель данной работы – исследовать условия получения микрокапсул диоксида титана в качестве лазерных мишеней для взаимодействия с фемтосекундными лазерными импульсами. Основные требования к таким лазерным мишеням: высокая плотность вещества мишени и низкая плотность окружающей среды мишени. Таким требованиям отвечают импульсные струи, образованные при расширении сверхкритического раствора в вакуум или газовую среду. По аналогии с методом RESS назовем импульсный метод PulRESS (Pulsed Rapid Expansion of Supercritical Solutions).

Для реализации импульсного метода создан генератор микрокапсул с наночастицами металлов или их окислов, основу которого составляют микрореактор высокого давления “Andorra”, Premex, импульсный клапан General Valve, компрессор Nova Swiss, камера распространения импульсной струи и скиммер Beam Dynamics. Сверхкритические растворы готовили в микрореакторе высокого давления (максимальное давление 300 атм, объем 60 мл) с контролем давления с точностью 1 атм и температуры с точностью 0.1^0 С. Микрореактор снабжен тремя вентилями для напуска газа, сброса давления и подачи вещества, а также механической мешалкой. Для контролируемого теплового режима микрореактор был помещен в медный массивный

блок, нагреваемый посредством контролируемого нагревателя IKA HCT basic. Эксперименты проводились при условиях образования сверхкритического раствора, а именно, температуре 40^0 С и давлении 160 атм. Источником струи служил импульсный электромагнитный клапан с временем открытого состояния 200-500 мкс. Клапан сохраняет работоспособность до давлений 200 атм при температуре до 200^0 С. Клапан соединен с микрореактором трубопроводом высокого давлении. Во всей конструкции создаются условия идентичные условиям в микрореакторе. Сверхкритический раствор состоит из диоксида углерода (70.4 % вес.), этанола (27.1 % вес.), PEG 6000 (полиэтиленгликоль) (2.2 % вес.) и наночастиц диоксида титана размером 21 нм (0.3 % вес.).

Микрокапсулы, осажденные из струи на подложки из меди и алюминия, исследовались на сканирующих электронных микроскопах JEOLJSM-6490LV и LEO-1430VP с разрешением 10 нм. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определен элементный (химический) состав сформированных микрокапсул.

Определены характерные размеры микрокапсул TiO_2 в PEG и их нормализованный состав в атомных % при различных давлениях в камере распространения импульсной струи. Показано, что при давлении ниже 0.25 атм микрокапсулы практически не образуются (Рис. 1).



(а) (б) (в)

Рис. 1. Изображения микрокапсул TiO_2 в PEG при различных давлениях в камере напуска: (а) 0.5 атм, (б) 0.175 атм и (в) 0.125 атм.

Дальнейшее понижение давления приводит к переходу из состояния «глобулы» в состояние «клубок», что в свою очередь в значительной степени уменьшает содержание наночастиц оксида в капсуле. Проведен анализ экспериментальных

результатов с учетом кластерообразования в импульсной струе. Предложен способ создания локальной плотности для дополнительного охлаждения полимера в струе. Работа поддержана РФФИ, грант 11-02-12197-офи-м.

СТ-36

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ РАЦЕМИЗАЦИИ НАТИВНОГО ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Телешев А.Т.[1], Мишина Е.Н.[1], Паренаго О.О.[2], Устинович К.Б.[2], Покровский О.И.[2], Перепелкин М.В.[3]

[1] - Московский педагогический государственный университет, химический факультет, Москва

[2] - ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва,

[3] - ООО «Флавитлайф», Москва

Дигидрокверцетин (ДГК) - 2,3-дигидро-3,5,7-тригидрокси-2-[3′,4′-дигидроксифенил]-4Н-1-бензопиран-4-он - известный природный флавоноид, обладающий мощной антиоксидантной активностью. Активность ДГК обусловлена специфичностью пространственного расположения функциональных групп в молекуле этого флавоноида, а также наличием оптически активных углеродных центров. Нарушение структурного соответствия и рацемизация приводит к потере нативных свойств ДГК, и в общем случае при этом следует ожидать изменений в его биологической активности. В связи с этим методы получения ДГК требуют особых условий, исключающих искажение его структуры, рацемизацию и появление примесей, склонных к взаимодействию с ДГК. Подтверждением нативности ДГК служат данные различных физико-химических методов исследования вещества, среди которых следует особо выделить хиральную хроматографию.

Нами проведены поляриметрические исследования образцов ДГК, экстрагированных из древесины сибирской лиственницы. Для ДГК, полученного согласно [1], выявлено положительное значение $[\alpha]_D^{18}$:+20° (MeOH, c 1), что находится в соответствии с данными [2]. Установлено, что кипячение в растворах деионизированной воды, в 0.01 н растворах соляной и уксусной кислот в течение 2-х часов не приводит к потере оптической активности экстрактивного ДГК. Аналогичный результат получен при УФ-облучении. Рацемизация не зарегистрирована при использовании кипящего чистого и подкисленного изопропилового спирта. Однако следует отметить, что в жестких условиях экстракции – в процессе 5-ти часовой обработки кипящим изопропанолом древесины лиственницы и после очистки

экстрагированного ДГК - получается продукт, характеризующийся меньшей величиной $[\alpha]_D^{18}$ +12° (MeOH, c 1). Результат данного наблюдения, по-видимому, связан с тем, что ДГК в длительном процессе экстрагирования при повышенной температуре может подвергаться действию ионов металлов, среди которых, по содержанию в древесине, выделяется кальций. Так, содержание некоторых зольных элементов в древесине лиственницы составляет, % ат: O – 48, Ca – 24, Fe – 9, Mg – 6. Для подтверждения влияния ионов кальция на оптические свойства ДГК нами проведена обработка флавоноида оксидом кальция в среде изопропанол-вода, взятых в объемном соотношении 13:7, при pH 7,5. Установлено, что нагревание раствора ДГК при 82°C приводит к падению оптической активности. Скорость рацемизации зависит от содержания кальция в растворе (рис.1). Продукт рацемизации после отгонки растворителя был выделен из раствора и перекристаллизован.

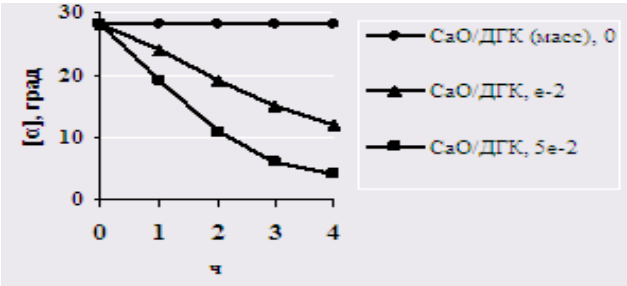
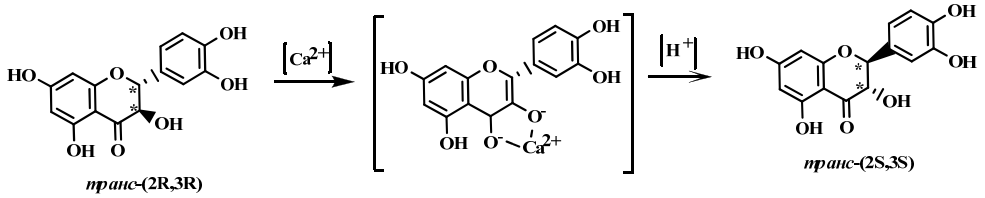


Рис. 1. Влияние ионов кальция на оптическую активность ДГК. Для исходного ДГК $[\alpha]_D^{18}$ +28° (i-PrOH-вода, 13:7 об., c 5).

Схематически процесс рацемизации ДГК под влиянием ионов кальция через промежуточную фенольную форму можно представить следующим образом:



Для подтверждения факта рацемизации ДГК был проведен анализ исходного препарата и препарата, прошедшего обработку ионами кальция, с помощью хиральной хроматографии. Среди всех методов разделения смесей энантиомеров с помощью хроматографии сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) общепризнанно является наиболее эффективным методом. Использование полисахаридных сорбентов в качестве неподвижных фаз в хиральной СФХ - самый распространенный и эффективный подход к поиску методов разделения энантиомеров низкомолекулярных соединений, в частности полифенолов, к которым относится и ДГК [3]. В настоящей работе был создан аналитический метод разделения всех 4-х возможных оптических изомеров ДГК. Подходящим хиральным селектором, позволяющим добиться

разделения 4-х изомеров в СФХ, оказалась трис-(3,5-диметилфенил)-карбамоилцеллюлоза, для анализа использовался сорбент Kromasil Cellucoat на ее основе. Для подавления тейлинга (уширения правого фронта) хроматографических пиков, возникавшего, по-видимому, вследствие частичной ионизации аналита в подвижной фазе, в сорастворитель добавляли 0.5% трифторуксусной кислоты. На рисунке 2 приведены хроматограммы исходного и рацемизированного препаратов ДГК. Пик на 13-ой минуте отвечает нативному изомеру ДГК (2R,3R).

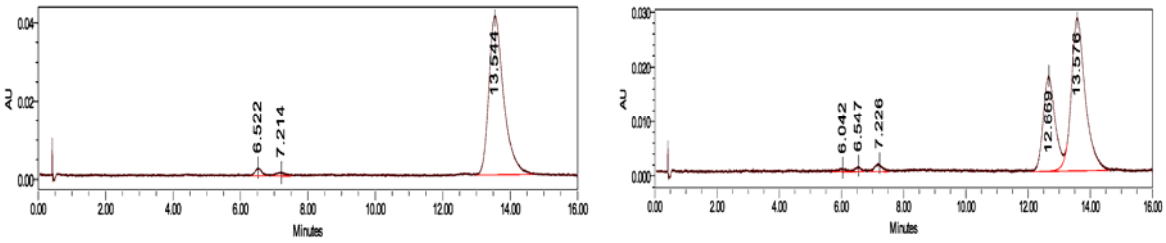


Рис. 2. Аналитическое разделение рацемической формы ДГК методом сверхкритической флюидной хроматографии. Сорбент Kromasil CelluCoat 100-3 150x4.6. Подвижная фаза CO_2/(MeOH+0.5%ТФУ) 85/15 v/v. Давление 150 атм, температура 25°C.

Полученные в настоящей работе результаты следует учитывать при разработке технологии и анализе чистоты ДГК.

1. Нифантьев Э.Е., Телешев А.Т., Коротеев М.П., Казиев Г.З. Способ комплексной переработки древесины лиственницы. Пат. РФ. №2361871. 2009.

2. Тихонов В.П., Колесник Ю.А., Шматков Д.А., Макаров В.Г., Зенкевич И.Г. Способ выделения биологически активных изомеров дигидрокверцетина. Пат. РФ 2308267. 2006.

3. Gaggeri R, Rossi D., Collina S., Mannucci B., Baierl M., Juza M. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 5414.

СТ-38

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

Урусова М.А.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, urusova@igic.ras.ru

Рассмотрены особенности фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах с двумя пограничными подсистемами соль-вода, относящимися к различным типам (1-му и 2-му) или только ко 2-му.

Системы 1-го типа характеризуются непрерывным возрастанием растворимости соли с увеличением температуры и существованием критических явлений (г=ж) только в ненасыщенных растворах. Системы 2-го типа отличаются наличием двух критических точек в насыщенных растворах, p (г=ж-тв) и Q ($ж_1$=$ж_2$-тв), которые являются конечными точками существования двух- и трехфазных областей (г-ж(-тв) и $ж_1$-$ж_2$(-тв)), между которыми (в температурном интервале T_p - T_Q) возможно только равновесие фл-тв, и ни при каких давлениях не происходит разделение флюида на такие две фазы, как г-ж или $ж_1$-$ж_2$. Параметры критической точки p во всех системах близки к критическим параметрам чистой воды, параметры точки Q характеризуются существенно более высокими значениями температуры, давления и концентрации раствора, которые заметно различаются в разных системах.

В трехкомпонентных системах флюидные равновесия распространяются от двойной подсистемы 2-го типа (например, K_2SO_4-H_2O в системе K_2SO_4-KCl-H_2O или Na_2CO_3-H_2O в системе Na_2CO_3-Na_2WO_4-H_2O) или от обеих пограничных систем 2-го типа (как в системах K_2SO_4-$KLiSO_4$-H_2O и Li_2SO_4- $KLiSO_4$-H_2O) в область тройных составов. Границами их существования являются трехфазные поверхности г-ж-тв или $ж_1$-$ж_2$-тв с критическими явлениями г=ж-тв или $ж_1$=$ж_2$-тв. С ростом температуры область существования таких флюидных равновесий сокращается, при этом возможны два варианта их завершения: 1 - сверхкритические флюидные растворы исчезают по достижении T_Q (при отсутствии газово-жидких равновесий в тройной системе при этой температуре), и 2 – флюидные равновесия сохраняются до некоторой температуры выше T_Q, когда происходит объединение двух трехфазных областей $ж_1$(г)-$ж_2$-тв, распространяющихся от двух пограничных двойных систем.

В рассматриваемых тройных системах, в насыщенных растворах, существуют критические кривые различной природы - г=ж-тв и $ж_1$=$ж_2$-тв, исходящие из одноименных критических точек p и Q двойных систем 2-го типа. Критические кривые $ж_1$=$ж_2$-тв, начинающиеся в точках Q, должны завершиться в конечных точках расслаивания тройных систем $ж_1$=$ж_2$-г-тв. Они могут обладать температурным максимумом как в системах с пограничными подсистемами различного типа (1-го и 2-го, например, K_2SO_4-KCl-H_2O), так и одинакового (2-го, например, K_2SO_4-$KLiSO_4$-H_2O). Критические кривые г=ж-тв, начинающиеся в точках p, либо завершаются равновесием г=$ж_1$-$ж_2$-тв, либо объединяются с критическими кривыми $ж_1$=$ж_2$-тв при максимальной температуре.

В трехкомпонентных системах с одной солью 2-го типа критическими явлениями обладают насыщенные растворы только этой соли. В системах с двумя солями 2-го типа имеют место критические явления в присутствии как одной, так и другой соли.

Работа была выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 11-03-12157офи-м и № 12-03-00567а, а также гранта РАН № 8П3.

СТ-39

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДА ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД

Гумеров Ф.М., Усманов Р.А., Абдуллин И.Ш., Шарафеев Р.Ф.

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, usmanoff@gmail.com

Предметом данного исследования является отход процесса эпоксидирования, реализованного на ОАО «Нижнекамскнефтехим». Особенностью данного процесса является использование в качестве катализатора молибдена в виде металлокомплекса (каталитический молибденовый комплекс, далее КМК) в жидкой фазе. В процессе переработки и разделения реакционной массы соли молибдена, образовавшиеся в результате разрушения КМК, концентрируются в стоках.

Утилизация данного отхода является важной задачей, поскольку содержащиеся в нем компоненты представляют большую ценность для химических производств как сырье, а молибден интересен как активное вещество в катализаторах и в других сферах народного хозяйства.

Для решения задачи извлечения молибдена и углеводородов, являющихся сырьем для нефтехимического производства, в настоящей работе речь идет о сочетании процесса сверхкритической флюидной экстракции углеводородов с процессом сверхкритического водного окисления (СКВО) с последующим осаждением молибдена в рамках СКВО процесса и концентрирования ВЧИ разрядом. Для исследования растворимости компонентов отхода использовалась установка сверхкритической флюидной экстракции. Установка и результаты были описаны ранее [1].

Для реализации процесса сверхкритического водного окисления использовалась установка, представляющая собой ячейку высокого давления объемом 32 мл, помещенную в нагревательную печь. Данная экспериментальная установка позволяет реализовывать процесс СКВО промышленных сточных вод в статическом режиме в диапазоне давлений от 23 МПа до 60 МПа при температурах $\leq$ 800 К [2]. Авторами была также создана проточная установка СКВО сточных вод в непрерывном режиме (Рис. 1) [3].

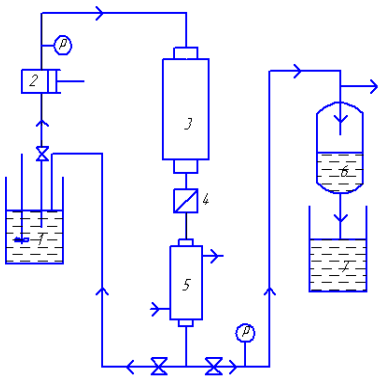


Рис. 1. Схема пилотной проточной установки СКВО: 1. - емкость для смешения стоков с окислителем; 2. - насос высокого давления; 3. - реактор; 4. - фильтр твердого осадка; 5. - конденсатор; 6. - газо-жидкостной сепаратор; 7. - сборник жидкого продукта.

Зависимость ХПК от температуры процесса СКВО стоков на проточной установке непрерывного действия представлена на Рис. 2.

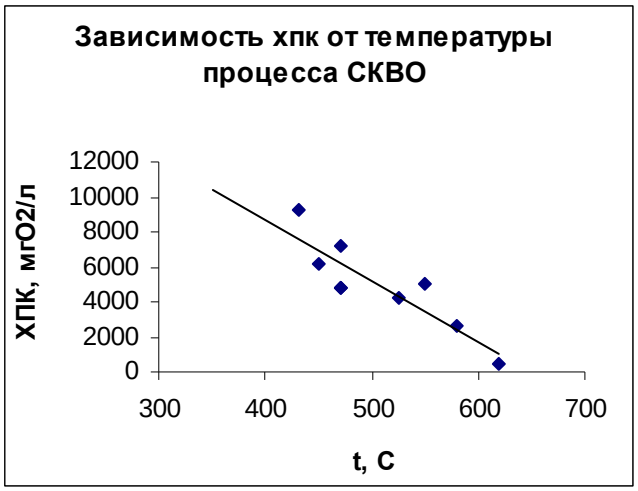


Рис. 2. Зависимость ХПК от температуры процесса СКВО стоков при Сст.=20%, Р=300 бар.

В результате опытов наименьшее ХПК = 400мг O_2/л было получено при Т=893К, Р=300 бар (допустимое для технической воды ХПК=1000 мг O_2/л). Авторами статьи были проведены пробные опыты по концентрированию ценных металлов из сухого осадка процесса СКВО с помощью высокочастотной индукционной плазмы. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон. Диапазон расхода газа – от 0 до 0.2 г/с. Частота генератора – 1.76 МГц. Мощность в разряде варьируется от 0.5 до 2.5 кВт, давление от 13 до 133 Па [4].

Результаты анализа приведены в Табл. 1. Образец 1 – состав порошка после процесса СКВО. Образец 2 – состав порошка после обработки плазмой. Установлено, что при воздействии плазмы значительно возрастает содержание Zn, Mo, и уменьшается концентрация Mn, Cr ,Ni, Fe .

Отметим, что содержание Mo после пропускания через сгусток возросло в 1.7 раз.

Табл. 1. Элементный анализ порошка, пропущенного через плазменный сгусток

Образец	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Ti	S
1	6,3	3,7	0,6	52,5	3,2	6,0	1,4	24,8	-	0,1
2	6,6	2,3	0,2	35,4	1,3	6,3	4,3	42,8	0,8	-

Объяснить полученные результаты можно с помощью физической модели, сущность которой заключается в следующем. Любое тело, помещенное в плазму, заряжается относительно нее отрицательно. Однако, при использовании ВЧ электромагнитного поля, кроме двойного слоя (толщина которого составляет 10 мкм) около тела (которое в таком разряде становится дополнительным электродом), возникает слой положительного заряда (СПЗ), а потенциал тела относительно плазмы достигает 100 В. Причиной увеличения потенциала является выпрямление ВЧ напряжения на СПЗ, который является плазменным диодом [5].

В СПЗ формируются потоки низкоэнергетических ионов с энергией от 30 до 100 эВ и плотностью ионного потока до 25 А/м^2. При столкновении с поверхностью ионы передают приобретенную энергию и энергию рекомбинации атомам кристаллической решетки твердого тела. Этой энергии частиц достаточно для диссоциации как органических молекул, так и некоторых веществ, в соединения которых входят атомы металлов.

1. Каюмов Р.А., Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Петухов А.А., Гумеров Ф.М. // СКФТП. 2012. Т. 7. № 1. С. 3.

2. Gumerov F.M., Kayumov R.A., Usmanov R.A., Sagdeev A.A., Abdullin I.Sh., Sharafeev R.F. // Am. j. of analytical chem. 2012. In press.

3. Габитов Р.Р., Захарчук В.Ю., Павлов В.А., Усманов Р.А. // Вестник КТУ. Т. 15. № 15. 2012. С. 190.

4. Abdullin I.Sh., Zheltukhin V.S., Sagbiev I.R., Shaekhov M.F. // Modification of Nanolayers In Radiofrequency Plasma of Low Pressure. Kazan. KSTU. 2007.
5. Abdullin I.Sh., Bykanov A.N., Gafarov I.G., Ibragimov O.E., Sharafeev R.F. // High Energy Chemistry. Vol. 46. No. 4. 2012. pp. 271.

СТ-40

АНАЛИЗ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В СИСТЕМАХ "ПОРИСТАЯ МАТРИЦА - СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД" МЕТОДОМ СПЕКЛ-КОРРЕЛОМЕТРИИ ПОЛНОГО ПОЛЯ

Чекмасов С.П., Зимняков Д.А.

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Саратов, schekmasov@gmail.com

Исследование процессов нестационарного массопереноса при взаимодействии сверхкритических флюидов (СКФ) со структурно неупорядоченными пористыми средами имеет важное значение для развития технологий импрегнации и экстракции с использованием сверхкритических сред. Движение флюида в пористой матрице при переходе системы из одного равновесного термодинамического состояния в другое контролируется не только процессом его фильтрации, зависящим от распределения плотности флюида в матрице, его вязкости и проницаемости матрицы, но также и процессом вязкоупругой релаксации матрицы. Анализ влияния значимых факторов на динамику перераспределения насыщающего флюида в пористой среде при изменении термодинамического состояния системы не только является основой для выбора оптимальных условий взаимодействия СКФ со средой в зависимости от решаемых технологических задач, но и способствует развитию фундаментальных представлений о микроскопической динамике сжимаемых сред в дисперсных системах.

Нами проведены экспериментальные исследования процесса релаксации напряжений в системах «пористая среда – околокритическая жидкость» и «пористая среда – сверхкритический флюид» при скачкообразном изменении давления в системе с использованием метода спекл-коррелометрии полного поля. Разработана феноменологическая модель релаксации, учитывающая влияние на время релаксации как термодинамических и гидродинамических характеристик флюида, так и вязкоупругих свойств пористой матрицы. В экспериментах с пористыми полимерными слоями установлено, что время релаксации системы существенно превышает время гидродинамической релаксации плотности флюида в матрице, определяемое критерием достижения равновесной плотности СКФ в объеме матрицы. При этом время релаксации напряжений немонотонно зависит от температуры, достигая максимального

значения при некоторой характеристической температуре, зависящей от начального давления в системе.

СТ-41

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И МОЛИБДЕНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДАМИ H_2O И H_2O/CO_2

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

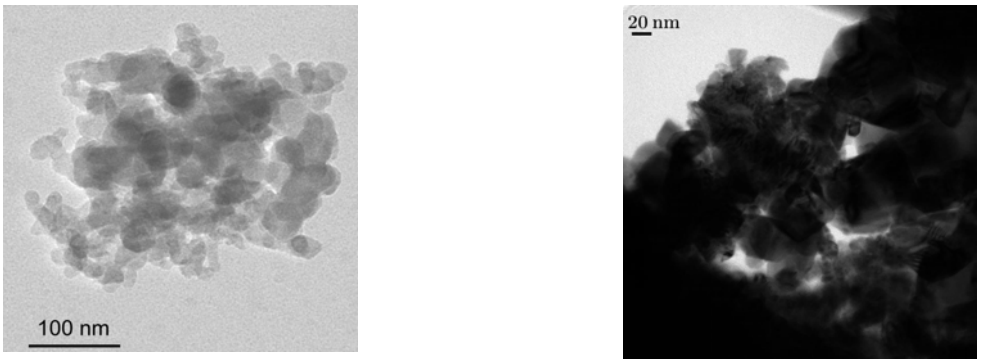
ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, vostrikov@itp.nsc.ru

Ранее нами установлено, что при окислении массивных образцов Zn [1], Al [2], Zr [3, 4] и W [4, 5] сверхкритическими флюидами (СКФ) H_2O и H_2O/CO_2 образуются наночастицы оксидов металлов и горючие газы (низшие алканы, спирты, формальдегид). В настоящей работе исследовано окисление пористых частиц железа (средний диаметр 0.55 мм) СКФ H_2O и H_2O/CO_2 и пластин молибдена (толщина 0,2 мм) СКФ H_2O при разных значениях температуры и давления. Практический интерес к результатам таких исследований вызывают проблемы коррозионной стойкости материалов энергетических установок, работающих с природными источниками СКФ H_2O и H_2O/CO_2 [6], и тепловых и атомных электростанций [7], использующих СКФ H_2O, а также получение наночастиц с заданными свойствами [8, 9].

Взаимодействие железа и молибдена с СКФ H_2O и H_2O/CO_2 реализовано в трубчатых реакторах из коррозионностойкой стали на экспериментальном стенде, описанном в [1]. Основной фазовый состав окисленных образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «ThermoARL». Размеры и структуру образовавшихся частиц исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (TEM) «JEM-2200FS». Состав и относительное содержание летучих продуктов взаимодействия металлов с СКФ определяли после опыта с помощью масс-спектрометра MC7303.

Окисление железа СКФ H_2O проведено при T = 673, 723, 773, 823, 873 К и начальном давлении СКФ $P \approx 30$ МПа методом впрыска СКФ в нагретый реактор с частицами железа, равномерно распределёнными на дне ячейки. В каждом опыте получены наночастицы магнетита Fe_3O_4 (рис. 1*a*) и крупные агломераты (размером до 1 мкм) из сросшихся наночастиц. При T = 873 К обнаружены также наночастицы вюстита FeO в соотношении $FeO:Fe_3O_4$ = 0.24. Анализ межплоскостных расстояний в наночастицах, полученных при разных температурах, по TEM-изображениям высокого

разрешения показал присутствие следовых количеств наночастиц γ-Fe_2O_3, доля которых увеличивалась при повышении температуры. Размеры наночастиц, найденные по совокупности ТЕМ-изображений составили 2—200 нм с максимумами при ≈11 и ≈24 нм. При окислении железа СКФ H_2O/CO_2 (T = 753 К, начальное давление смеси P_0 = 33.17 МПа и мольное отношение $[CO_2]/[H_2O]$ = 0.39) в составе летучих продуктов кроме H_2 и CO обнаружены CH_4, CH_2O и CH_3OH [10].



а *б*

Рис. 1. Наночастицы: *а* – Fe_3O_4 (T = 723 К); *б* – MoO_2 (q = 1,5 К/мин).

Окисление молибдена СКФ H_2O провели в 4-х опытах: 1 – с последовательной выдержкой при 673, 723 и 773 К в течение 47, 99 и 41 мин соответственно; 2 – при T = 923 К и начальном давлении СКФ P_0 = 32.2 МПа с выдержкой 122 мин; 3 – при скорости нагрева q = 2 К/мин от 673 до 978 К и P_0 = 18.4 МПа; 4 – при q = 1,5 К/мин от 673 до 978 К и P_0 = 16.1 МПа. Во всех опытах получены наночастицы моноклинного MoO_2 (рис. 1*б*) размером от 3 до 100 нм (средний размер около 27 нм) и агломераты сросшихся наночастиц (0.3—1 мкм).

Обнаружено, что скорость окисления железа и молибдена СКФ H_2O и H_2O/CO_2 замедляется по мере увеличения толщины окисленного слоя. Определены кинетические параметры окисления и описаны механизмы процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-05-01071 и № 11-03-12036-офи-м).

1. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // СКФТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 43.
2. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N. // J. Supercrit. Fluids. 2010. V. 55. P. 307.
3. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 17. С. 1.
4. Востриков А.А., Шишкин А.В., Федяева О.Н., Сокол М.Я. // СКФТП. 2012. Т. 7. № 4. С. 95.

5. Востриков А.А., Шишкин А.В., Федяева О.Н., Сокол М.Я. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 11. С. 2109.
6. Chamorro C.R., Mondejar M.E., Ramos R. // Energy. 2012. V. 42. N 1. P. 10.
7. Габараев Б.А., Смолин В.Н., Соловьев С.Л. // Теплоэнергетика. 2006. № 9. С. 33.
8. Wu W., He Q., Jiang C. // Nanoscale Res. Lett. 2008. V.3. P. 397.
9. Mai L., Yang F., Zhao Y. et al. // Materials Today. 2011. V. 14. № 7–8. P. 346.
10. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 11. С. 2169.

СТ-43

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.

Яруллин Л.Ю., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М.

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Yarul.lenar@gmail.com

Сверхкритическая (СК) флюидная экстракция растительного сырья - современная и перспективная технология извлечения компонентов растительного сырья из биомассы. Сверхкритические CO_2-экстракты являются совершенно новым продуктом на российском рынке, да и не только на рынке. Для большинства исследователей подобные экстракты оставались и остаются недоступными по причинам разным, в основном из-за недостатка финансирования, так как и их получение и обработка требует иных методов, иных аналитических подходов, наконец, иного оборудования, нежели традиционные экстракты.

Одним из практических приложений СК-экстракции является производство пищевых и фармацевтических экстрактов. Проведенные фармакологические исследования ряда растительных экстрактов, полученных по СКФТ, позволяют прогнозировать получение новых натуральных фармацевтических препаратов.

В рамках данной работы были получены экстракты чайного листа (Рис. 1), плода боярышника, травы пустырника, корня валерианы, корневища элеутерококка колючего и корня солодки.

Обработка образцов проводилась с использованием сверхкритической флюидной экстракционной установки SFE-1000 производства компании THAR Instruments (Рис. 2) и ячейки фазового равновесия высокого давления, в которой осуществлялась выдержка в среде двуокиси углерода и последующая декомпрессия.

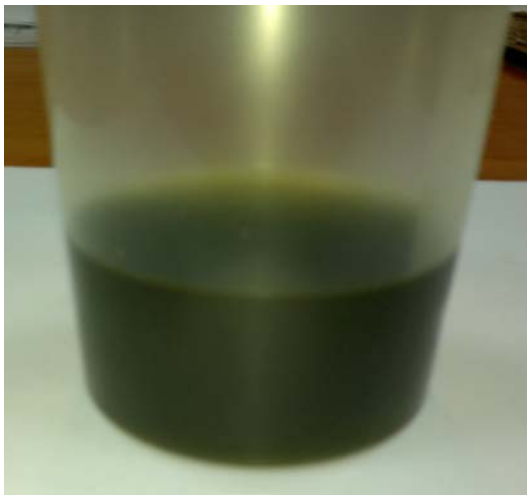


Рис. 1. Экстракт чая	Рис. 2. Сверхкритическая флюидная экстракционная установка SFE -1000.

Образцы обрабатывались в статическом режиме (температура 35°C, давление 10 МПа, время обработки 3 часа) и динамическом режиме с декомпрессией (температура 35°C, давление 30 МПа, время обработки 3 часа, декомпрессия три раза по 15 и по 10 минут).

В растительном сырье содержится большое количество экстрактивных веществ, различающихся по химическому составу и экстрактивной способности.

Установлено, что массовая доля растворимых сухих веществ (экстрактивных веществ) у образцов, обработанных в среде сверхкритической двуокиси углерода на 15-20 % выше, чем у исходного образца.

На основе проведенного анализа лабораторных исследований по экстракции растительного сырья и расчета эксергии экстракционного цикла определены оптимальные режимные параметры осуществления процесса обработки растительного сырья в среде сверхкритического диоксида углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-08-12090-офи-м, за что авторы исследования выражают благодарность.

СТ-44

КРЕКИНГ НЕФТИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ И ВЛИЯНИЕ ЕГО НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗЕМНЫХ НЕДРАХ (ЭКСПЕРИМЕНТ С УЧАСТИЕМ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СИНТЕТИЧЕСКОМ КВАРЦЕ)

Балицкий В.С.[1], Пиронон Ж.[2], Пентелей С.В.[3], Балицкая Л.В.[1], Бондаренко Г.В.,[1] Бубликова Т.М.[1], Голунова М.А.[1]

[1] *ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, balvlad@iem.ac.ru*

[2] *Университет Лотарингии, Франция*

[3] *Мессейн, Франция*

Известно [1–5], что размещение жидких и газообразных углеводородов различных типов в земных недрах характеризуется некоторыми закономерностями. В самых общих чертах эти закономерности проявляются в смене по мере увеличения глубины и температуры утяжеленных нефтей более легкими нефтями с заменой их газовыми конденсатами и далее – чисто газовыми (в основном метановыми) залежами. Многие исследователи связывают эти закономерности с деструкцией и крекингом нефти при повышенных и высоких температурах.

Мы попытались непосредственно проследить за поведением и изменением фазовых состояний углеводородов при изменении температуры в интервале 240–500°С и давлениях насыщенного пара до 150 МПа. С этой целью были проведены опыты, в которых сырая нефть подвергалась в чистой воде и водных растворах различного состава термобарической обработке с одновременным выращиванием в тех же автоклавах кристаллов кварца с флюидными включениями. Новообразованные продукты опытов изучались с привлечением минералогических, рентгеновских и хроматографических методов. При изучении флюидных включений широко использовались локальная ИК-спектроскопия и микротермометрия.

Показано, что водно-углеводородные флюиды, сформированные при температуре ниже 320°С (давления порядка 30–50 МПа), в зависимости от термобарических параметров и соотношений водного раствора (L1), нефти (L2) и газовой фазы (G), представленной в основном водяным паром, могут существовать в трехфазном (от L1>G≥L2 до L2≥L1>G) и двухфазном (от L1≥L2 до L2≥L1) состояниях. Крекинг нефти в таких водно-нефтяных флюидах не отмечается. Флюиды,

образованные при температурах выше 330°С (и особенно при 380–450°С), характеризуются повышением в них доли легких и средних нефтяных фракций с одновременным генерированием газовых углеродов и формированием остаточных твердых битумов, т.е. при указанных температурах углеводороды в гидротермальных системах подвергаются крекингу. При повторном нагревании таких многофазных флюидов до температур 240–280°С в них вначале полностью растворяется жидкая углеводородная фаза. Флюид переходит в двухфазное состояние (водный раствор и газовые углеводороды, насыщенные жидкими углеводородами). Затем при повышении температуры от 350 до 380°С флюид гомогенизируется в жидкую или газовую фазы, и при более высоких температурах переходит в сверхкритическое состояние. При охлаждении флюида наблюдается его гетерогенизация с последовательным восстановлением всех промежуточных фаз.

В другой серии опытов нефть, захваченная во включениях при относительно невысоких температурах (240/280ºС) и не несущая никаких признаков крекинга, затем подвергалась термообработке при 350 и 380ºС в течение 5 и 15 суток. В результате было установлено, что после термообработки при 350ºС в нефти появляются углеводородные газы, в основном метан, увеличивается доля легких фракций и происходит обильное выделение твердых битумов и, возможно, асфальтенов. С увеличением температуры до 380ºС интенсивность процесса деструкции нефти возрастает, и она практически полностью превращается в твердый битум.

Аналогичные превращения углеводородов наблюдаются во многих наиболее глубинных месторождений углеводородов.

В целом, экспериментальные исследования показали, что изменения в составе, поведении и фазовых состояниях нефти при увеличении температуры во многом связаны с ее крекингом и, таким образом, подтверждают представления о том, что этот процесс действительно влияет (помимо других геологических и геохимических факторов) на размещение углеводородов различного типа в земных недрах.

1. Соколов В.А. Очерки генезиса нефти. М.-Л.: Гостоптехиздат. 1948. 460 С.
2. Вассоевич Н.Б., Амосов Г.А. Изменение нефтей в земной коре (В сб.: Н.Б. Вассоевич. Избранные труды. Геохимия органического вещества и происхождение нефти, с. 248-276) М.: Наука. 1986. 368 С.
3. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти М.: Мир 1981. 504 С.

4. Конторович А.Э. Общая теория нафтидогенеза. Базисные концепции, пути построения. Теоретические и региональные проблемы геологии нефти и газа. Новосибирск, 1991. С. 29.
5. Xiao Q., Sun Y., Zhang Y. // Chinese Science Bulletin. 2010. V. 55. № 3. P. 1.

СТ-45

МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭВД И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗОПРОПАНОЛОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Юрков Г.Ю.[1], Кокшаров Ю.А.[2], Панкратов Д.А.[2], Бирюкова М.И.[1], Попков О.В.[1], Бузник В.М.[1]

[1] *ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

[2]*МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва*

Восстановление наночастиц оксидов и хлоридов магнитных металлов осуществлялось изопропанолом в сверхкритической области. Особое внимание было уделено проведению реакций по восстановлению оксидов магнитных металлов. Проведенные исследования показали, что взаимодействие сверхкритического изопропанола с наноразмерными оксидами кобальта, никеля и железа, находящимися внутри полиэтиленовой матрицы, носит восстановительный характер.

Образцы, прошедшие обработку сверхкритическим флюидом исследовали методом просвечивающей микроскопии, рентгенофазового анализа, Мессбауровской спектроскопии и ЭПР. Средний размер наночастиц во всех экспериментах изменялся не значительно. Данные рентгенофазового анализа интерпретировать не удалось, поскольку на дифрактограмме наблюдались только интенсивные рефлексы характерные для ПЭВД. Согласно данным Мессбауровской спектроскопии при модификации происходит превращение наночастиц состава Fe_2O_3 в Fe_3O_4. Ферромагнитные свойства исходных и восстановленных никель-, кобальт- и железосодержащих наночастиц, были исследованы с помощью метода ЭПР. Все спектры были записаны при комнатной температуре (300 К).

ЭПР спектры исходных образцов имеют слабый, сложный по форме сигнал с эффективным g-фактором > 2, который характерен для ионов двух- или трехвалентных металлов. После взаимодействия композитов с изопропанолом в сверхкритическом состоянии спектр ЭПР существенно изменяется. Спектр становится очень широким и интенсивность сигнала возрастает на несколько порядков. Это характерно для ферромагнитных наночастиц (или суперпарамагнитных, ниже температуры блокировки), т.е. свидетельствует об изменении состава наночастиц. Характер кривой

спектров ЭПР подтверждают восстановление наночастиц оксидов никеля и кобальта до соответствующих металлов, а Fe_2O_3 - в Fe_3O_4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №№11-08-00015а) программы фундаментальных исследований РАН 8-П.

СТ-46

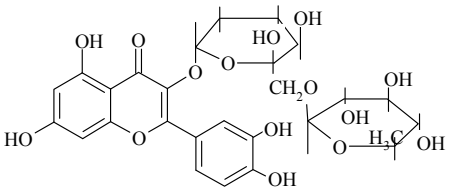
ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ РУТИНА В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Лекарь А.В.[1], Борисенко С.Н.[2], Филонова О.В.[2], Максименко Е.В.[1], Борисенко Н.И.[1]

[1] *Эколого-аналитический центр Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону*

[2] *Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону, sn.borisenko@gmail.com*

Для разработки экологически чистых методик экстракции и синтеза фармацевтических субстанций в среде субкритической воды необходимо получение информации о термической устойчивости исходных растительных метаболитов. С целью оценки перспектив экстракции и химической модификации биофлаваноидов из растительного сырья в настоящей работе изучена термоустойчивость рутина.



Rutin

Рутин (РУ) – 3-рутинозид (глюкорамнозид – глюкоза-О-рамноза) кверцетина (КВ) широко распространен в растительном мире (содержится в фиалке, пустырнике, горце перечном, зверобое, плодах и бутонах софоры японской, плодах рябины (аронии) черноплодной) и является мощным антиоксидантом [1], относится к витаминам группы Р, обладает также спазмолитическими, гипотензивными свойствами.

Для оценки термоустойчивости рутина использована величина остаточной концентрации рутина в среде субкритической воды в интервале температур от 100°С до 280°С. Зависимость остаточной концентрации рутина и продуктов его термического гидролиза (кверцетина и рутинозида) в интервале температур 100-280°С в среде субкритической воды представлена в графическом виде на Рис. 1.

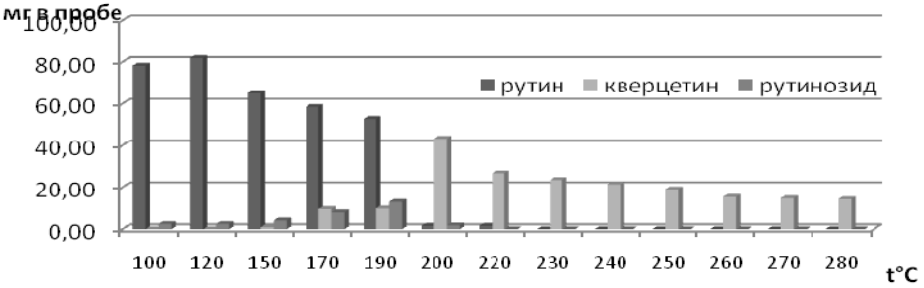


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации рутина и продуктов его гидролиза в среде субкритической воды.

Показано, что содержание рутина в реакционной смеси по мере увеличения температуры убывает, в то время как содержание его агликона - кверцетина увеличивается. При этом, уже при температуре 100°С в растворе регистрируются следовые количества третьего продукта гидролитической трансформации, предположительно рутинозида – продукта ступенчатого гидролиза рутина. Количество этого продукта гидролитической трансформации достигает максимума при 190°С и при дальнейшем повышении температуры уменьшается до нуля. Полученный результат открывает возможности получения из рутина в среде субкритической воды экстрактов, обладающих заданными видами биологической активности, сочетающих действия как ди-, моногликозидов, так и агликонов кверцетина [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания ВУЗам на 2013 год (проект 3.5193.2011) и гранта РФФИ 11-03-12141-офи-м-2011.

1. Shing-Chuan S. // European Journal of Pharmacology. 2002. V. 446. P. 187.
2. Лекарь А.В., Филонова О.В., Борисенко С.Н., Казьмина М.А., Борисенко Н.И., Минкин В.И. // СКФТП. 2012. Т. 7. № 4. С. 4.

СТ-47

МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ «АЭРОПОЛИСАХАРИДЫ»: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Васильков А.Ю.[1,2], Ионова А.Н.[1], Галлямова А.А.[1],Наумкин А.В.[1], Хохлов А.Р.[1,2], Rudaz C.[3], Будтова Т.В.[3]

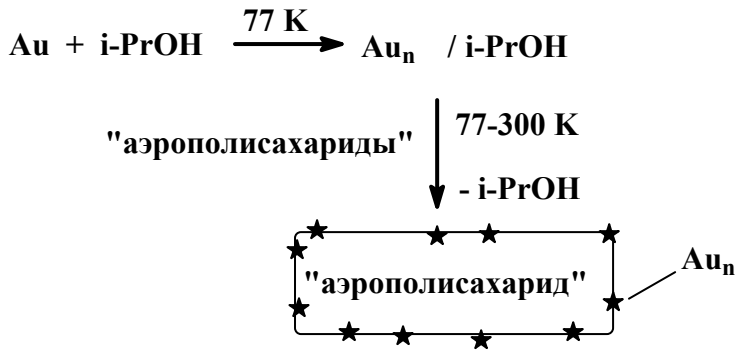
[1] *ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва, alexandervasilkov@yandex.ru*

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

[3] *Mines ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matèriaux – CEMEF UMR CNRS, Sophia-Antipolis, France,*

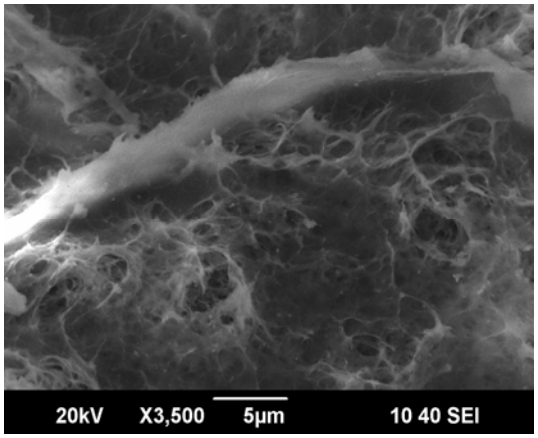
Разработан метод получения высокопористых металлополимеров на основе полисахаридов – целлюлозы и пектина. Модифицирование природных полимеров сверхкритическим диоксидом углерода (СК CO_2) приводит к образованию материалов с высокоразвитой пористой структурой. Были получены порошкообразные и блочные пористые материалы: «аэроцеллюлоза» с плотностью 0.123 г/см^3 и $S_{уд}$=260 м^2/г, а также «аэропектин» с плотностью 0.087 г/см^3 и $S_{уд}$=270 м^2/г (см. рис. 1).

Градиентные Au, Ag, Cu и Fe–содержащие материалы получены модифицированием «аэрополисахаридов» наночастицами металлов, приготовленными методом металло-парового синтеза (МПС) [1]. Для получения наночастиц Au, Ag и Cu в качестве реагентов использовали органозоли с изопропанолом, триэтиламином и толуолом, а для Fe – термически лабильный бисареновый комплекс бис(толуол)железо, получение которого возможно только в условиях криосинтеза.



В зависимости от природы полисахарида и используемого металла получены нанокомпозиты с градиентом распределения металлической фазы по объему материала с размером частиц от 6 до 22 нм. В отличие от порошковых «аэрополисахаридов» для

объемных материалов зарегистрировано снижение на порядок содержания металла внутри изделия по сравнению с его поверхностью.



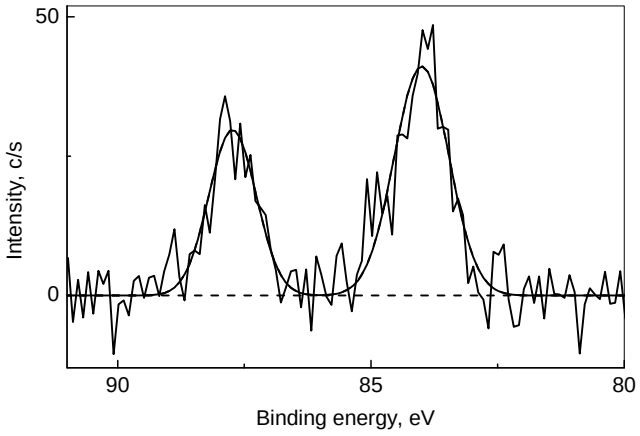


Рис. 1. Микрофотография образца Au-«аэроцеллюлоза»

Рис. 2. Фотоэлектронный спектр Au 4f образца Au-«аэроцеллюлоза»

Данные РФЭС показали наличие на поверхности материалов Au в металлической форме (см. рис. 2), Ag и Cu в металлическом и окисленном виде, а Fe зарегистрировано в виде смеси нестехиометрических оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00298), программы № 6 ОХНМ РАН и Государственного контракта № 2012-1.5-12-000-2003.

1. Vasil'kov A.Yu., Naumkin A.V., Volkov I.O., Podshibikhin V.L., Lisichkin G.V., Khokhlov A.R. // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. P. 559.

СТ-48

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ НИТРОБЕНЗОЛА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Матвеева В.Г., Терещенков А.Ю., Долуда В.Ю., Демиденко Г.Н., Сульман М.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М.

Тверской государственный технический университет, кафедра биотехнологии и химии, Тверь, sulman@online.tver.ru

Гидрирование нитросоединений, в том числе нитробензола, является важным химико-технологическим процессом, имеющим как фундаментальное, так и прикладное значение. Применение сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2) в процессе селективного гидрирования нитробензола вызывает значительный интерес исследователей. Это обусловлено следующими преимуществами использования СК-CO_2 в органическом синтезе: увеличение коэффициентов тепло- и массопередачи, изменение направления процессов в связи с образованием новых молекулярных комплексов, легкость отделения продукта от растворителя и уменьшение пожароопасности процессов [1-3].

Гидрирование нитробензола производилось в установке, состоящей из баллона, плунжерного насоса для углекислоты, бюретки для передавливания водорода в реактор, колбы высокого давления для отбора проб, реактора, холодильника и редукционного клапана. В качестве автоклава использовался реактор высокого давления ParrInstruments 4307 (США). В качестве объектов исследования в работе использовали палладиевые катализаторы: Pd-5%-Акт, Pd-5%-ACC (Sigma Aldrich), Pd-5%-Graphite (Johnsons Matthey), Pd-2%-Акт.уголь, Pd-0.5%-Al_2O_3 (ОАО Редкинский опытный завод), Pd-Zn-0.5%-Al_2O_3 (ОАО Редкинский опытный завод).

В результате каталитического гидрирования нитробензола в разной среде: СК-CO_2, изопропилового спирта и без растворителя в реакционной смеси были получены следующие вещества: нитробензол, анилин - основной продукт реакции, а также промежуточные продукты реакции, такие как нитрозобензол, фенилгидроксиламин, азоксибензол, азобензол, гидразобензол. На основании полученных результатов, представленных в виде диаграммы на Рис. 1, можно судить об увеличении в 3.5-5 раз выхода целевого продукта - анилина в среде СК-CO_2 по сравнению с изопропиловым спиртом и в случае проведения реакции в отсутствии растворителя.

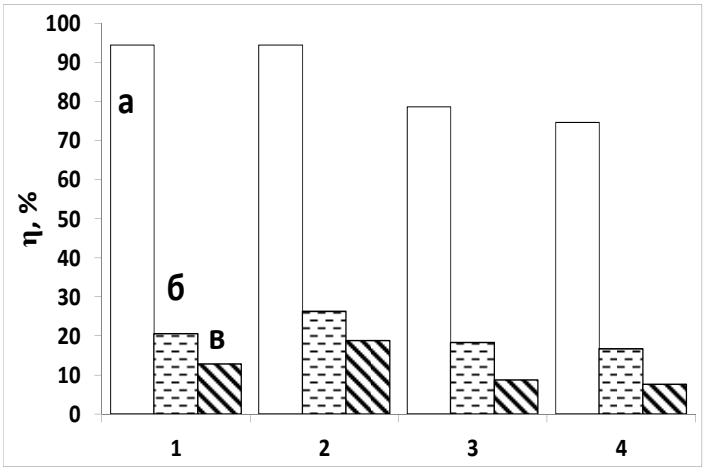


Рис. 1. Диаграмма зависимости выхода анилина для различных катализаторов (1 – Катализатор Pd-5%-ACC, 2-Pd-5%-Graphite, 3-Pd-5%-Акт. Уголь, 4-Pd-2%-Акт.Уголь, **а** – проведения реакции в СК-CO_2, **б** – проведение реакции в изопропиловом спирте, **в** - проведение реакции при отсутствии растворителя, температура реакции 90^0C, масса нитробензола 2.4 г, масса катализатора 0.1 г, парциальное давление водорода 50 атм., парциальное давление диоксида углерода 200 атм.)

Для определения влияния давления CO_2 на процесс гидрирования нитробензола были проведены эксперименты в вышеописанных условиях с наиболее активным катализатором Pd-5%-Graphite (Johnsons Matthey). При увеличении парциального давления CO_2 с 1 до 7 МПа происходит равномерное увеличение выхода анилина с 18% до 32%, дальнейшее увеличение парциального давления приводит к скачкообразному росту выхода анилина до 90-94%, что является результатом значительного уменьшения диффузионных торможений в связи с переходом CO_2 в сверхкритическое состояние.

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

1. Fujita S., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M. // J. of Supercritical Fluids. 2011. V. 60. P. 106.
2. Zhao F., Ikushima Y., Arai M. // Journal of catalysis. 2004. V. 224. P. 479.
3. Meng X., Cheng H., Akiyama Y., Hao Y., Qiao W., Yu Y., Zhao F., Fujita S., Arai M. // Journal of catalysis. 2009. V. 264. P. 1.

СТ-49

КОМПЛЕКСНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Минаев Н.В.

ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк,

minaevn@gmail.com

Одним из наиболее перспективных подходов к получению информации о динамике молекулярных процессов, является подход, основанный на комплексном исследовании спектральных и оптических свойств среды в СКФ реакторе высокого давления. Для осуществления такого подхода, СКФ реактор должен быть оборудован соответствующими оптическими портами, обеспечивающими его эффективную спектральную диагностику в широком диапазоне длин волн, что с учетом требований к компактности и безопасности реактора, является самостоятельной серьезной инженерной задачей. В качестве основного решения оптического доступа в СКФ реактор используются окна из оптически прозрачных материалов, например, из искусственного корунда (лейкосапфира), через которые собирается вся необходимая информация. Измерение оптической плотности, люминесценции, рассеяния, поглощения в оптическом и ИК-диапазоне позволяет получить детальную информацию о происходящих в СКФ реакторе процессах.

В качестве альтернативы окнам высокого давления предлагается использование малогабаритных компактных волоконно-оптических зондов, которые могут вводиться в объем любых реакторов высокого давления через стандартные порты высокого давления. Следует отметить, что возможность получения спектральных и оптических сигналов из СКФ реактора с помощью современной оптоволоконной техники позволяет достичь компактности в исполнении реактора при полном удовлетворении предъявляемым требованиям, таким как герметичность и устойчивость системы к высоким давлениям.

На текущий момент ведется разработка методики комплексного оптического мониторинга с помощью современных, в первую очередь оптоволоконных, средств измерений, которые позволяют проводить детальное in situ исследование процессов, происходящих в СКФ реакторе. Представляются результаты, полученные при помощи

оптоволоконных зондов собственной разработки, при спектроскопических исследованиях различных физико-химических процессов, происходящих в среде сверхкритического диоксида углерода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-08-31467-мол-а).

СТ-50

ТРОЙНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПРОПИЛЕНОКСИДА, ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И L - ЛАКТИДА

Нысенко З.Н.[1], Сахаров А.М.[1], Белевцева Я.Е.[2], Саид-Галиев Э.Е.[2], Бузин М.И.[2], Дайнеко С.И.[2], Хохлов А.Р.[2]

[1]*ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

[2]*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ernest@ineos.ac.ru.*

С целью повышения биодеградируемости алифатических полипропиленкарбонатов (ППК) в их главную цепь была введена сложно-эфирная группа путем тройной сополимеризации пропиленоксида (ПО), диоксида углерода (CO_2) и L-лактида (L-Л). Получены тройные сополимеры высокой молекулярной массы. В качестве катализатора использован адипинат цинка. Химическое строение, микроструктура цепи и морфология сополимеров были исследованы методами ИК-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и ДСК. Установлено, что в синтезе тройных, так же, как и в синтезе двойных сополимеров, эквимольное соотношение мономеров ПО и CO_2 является оптимальным Методом ДСК обнаружено, что полученные сополимеры имеют частично кристаллическую структуру и состоят из блоков ППК и поли-L-Л. Сополимеры, синтезированные при температуре < 90° С и при соотношении CO_2: ПО = 1:1, не содержали фрагментов простого эфира в цепи сополимера и примеси циклического карбоната в продуктах реакции. В зависимости от мольного соотношения ПО : L-Л в исходной смеси, сополимеры содержали от 4 до 37 мол. % L-Л. При увеличении соотношения ПО : L-Л в исходной смеси мономеров повышалось его содержание (мольный %) в сополимере, но понижались выход сополимера и M_W и возрастала полидисперсность. При полимеризации L-Л не изменял свою энантиомерную форму. Фазовое состояние системы практически не влияло на скорость процесса, состав сополимеров и их ММ- характеристики.

Работа поддержана Российской Академией наук (гранты Президиума РАН П-8 и Программы ОХНМ РАН: ОХ-2, ОХ-4, ОХ-6, ОХ-7).

3-1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ КРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Алехин А.Д.

Физический факультет национального университета им. Тараса Шевченко, Киев, Украина, alekhin@univ.kiev.ua, веб сайт: http://criticalfluid.com.ua

Проблема фазовых переходов второго рода и критических явлений в жидкостях продолжает оставаться одной из актуальных задач физики конденсированного состояния вещества [1, 2]. При приближении к критической точке неограниченное возрастание радиуса корреляции системы R_c приводит к появлению в конденсированных системах особых (сингулярных) явлений: неограниченного возрастания сжимаемости, теплоемкости, вязкости, времени установления равновесия в системе; значительного уменьшения макродиффузии, поверхностного натяжения, других характеристик вещества в критическом состоянии.

В настоящее время многие исследователи критического состояния вещества выделяют его в отдельное агрегатное состояние – критический флюид (КФ), что несомненно связано с его уникальными свойствами и их широким практическим использованием в разнообразных новейших технологиях [3, 4].

К сожалению, к настоящему времени не выяснен истинный механизм физических процессов, которые приводят к широкому практическому использованию этих уникальных свойств КФ. Понимание этих процессов чрезвычайно важно для осознанного выбора технологических параметров их успешного практического использования и даже для интерпретации глобальных природных явлений, происходящих в коре Земного шара.

Ответ на поставленный выше вопрос, несомненно, необходимо искать, используя положения флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1, 2] о флуктуационной структуре вещества в критическом состоянии, о флуктуационном механизме образования и распада флуктуаций параметра порядка.

Согласно ФТФП [1, 2], основными флуктуационными структурными характеристиками КФ являются: радиус корреляции R_c системы, определяющий размер флуктуаций параметра порядка и число флуктуаций параметра порядка в единице объема $N_ф \sim R_c^{-3}$. Именно эти структурные характеристики определяют флуктуационную часть

термодинамического потенциала критического флюида $F_{\Phi}^{*} = C_0 R_c^{-3}$, его равновесные и кинетические свойства: плотность, сжимаемость, энтропию, теплоемкость, время жизни флуктуации параметра порядка, коэффициент диффузии, сдвиговую вязкость.

В настоящей работе для исследования полевых и температурных структурных характеристик неоднородного КФ R_c, $N_ф$ в поле гравитации Земли был применен метод молекулярного рассеяния света [5-7].

Полученные экспериментальные данные были использованы для нахождения еще одной важной характеристики КФ: плотности вещества $\rho_ф$ внутри флуктуационного объема $v_ф = \frac{4}{3}\pi R_c^3$. В работе показано, что эта плотность достигает величин, значительно превышающих критическую плотность вещества ($\rho_ф \geq 3\rho_к$) [8].

Используя этот результат и экспериментальные исследования [4] процесса образования наночастиц Al_2O_3, на основе КФ H_2O, оценена скорость движения молекул H_2O $\upsilon \geq 10^7$ см/с при распаде и образовании флуктуаций параметра порядка. Сделан вывод [8], что такие большие скорости распространения молекул являются основной причиной проявления уникальных свойств КФ при его практическом использовании.

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука. 1982. 382 С.

2. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973. 419 С.

3. Truong Nam Hung, Фахреев А.К., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Усманов Р.А., Амирханов Д.Г., Яруллин Р.С. // СКФТП. 2008. Т. 3. № 2. С. 7.

4. Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеєва И.И., Сокол М.Я. // СКФТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 12.

5. Алехин А.Д. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 5. С. 1880.

6. Алехин А.Д., Шиманский Ю.И. // Изв. Вузов. Физика. 1976. Вып. 11. С. 82.

7. Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев: Политехника. 2008. 404 С.

8. Алехин А.Д. // Мониторинг. Наука и технологии. 2011. Т. 1. № 6. С. 69.

З-2

ВЫРАЩИВАНИЕ ВЫСОКОГЕРМАНИЕВОГО КВАРЦА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОДНО-ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ, ЕГО СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Балицкий Д.В.

Balitski Consultancy, Messein, France, balitsky2000@yahoo.com

Выращивание и изучение высокогерманиевого кварца (ВГК, α-$Si_xGe_{1-x}O_2$) проводилось с целью решения проблемы создания нового монокристального пьезоэлектрического материала со структурой низкотемпературного кварца, обладающего по сравнению с природным и обычным синтетическим кварцем более высокими пьезоэлектрическими характеристиками и работоспособностью при более высоких температурах. Разработка технологии получения такого материала предопределяет создание на его основе новых высокоэффективных пьезоэлектрических и электронных устройств и приборов для осуществления дальней космической связи, дистанционного измерения температур, регулирования поступления горючих смесей в двигатели внутреннего сгорания и т.п. До последнего времени наиболее перспективным в этом отношении среди пьезокристаллов со структурой α-кварца считались берлинит (α-$AlPO_4$) и ортофосфат галлия (α-$GaPO_4$). Однако выращивание их в виде крупных и совершенных кристаллов сопряжено с большими техническими трудностями, связанными с отсутствием естественных затравок: берлинит образует в природных условиях только очень тонкозернистые агрегаты, а ортофосфат галлия не встречается вообще. Кроме того, при их выращивании используются весьма агрессивные среды, которые, в условиях повышенных температур и давлений, существенно усложняют и удорожают кристаллизационное оборудование.

Проведенные исследования позволили вырастить и исследовать монокристаллы ВГК, которые по своим свойствам не уступают и, в ряде случаев, превосходят свойства берлинита и близки к ортофосфату галлия (Рис. 1).

Основные пьезоэлектрические константы (d_{11} и d_{14}) кристаллов примерно в 1,5-2 раза выше, чем у обычного кварца, а температура $\alpha \rightarrow \beta$ перехода достигает (в зависимости от содержания германия) 780–940 ^{o}C. Коэффициент электромеханической

связи близок к ортофосфату галлия. В природном и обычном синтетическом кварце самого высокого качества частоты, как известно, уход частот наблюдается при температуре 280–290 ^{o}C. Для ВГК уход частот не наблюдается до 650 ^{o}C (при более высоких температурах измерения не проводились), и это расширяет температурную область их работоспособности.

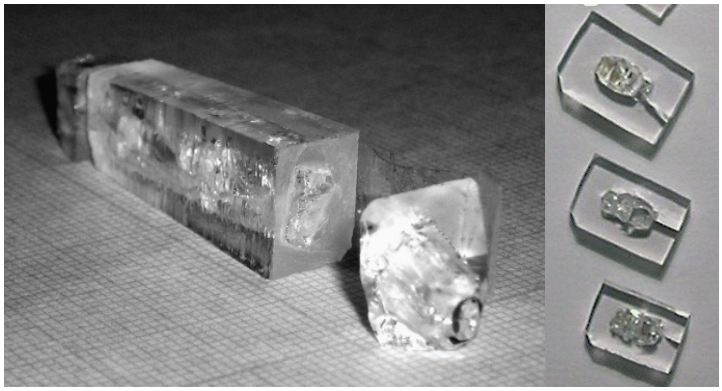


Рис. 1. Слева: типичный кристалл кварца с содержанием GeO_2 12-15 масс. %, выращенный на затравке из обычного синтетического кварца. Справа: поперечные срезы из выращенных кристаллов ВГК. В центре срезов – затравка из обычного синтетического кварца, подверженная трещиноватости в связи с меньшим объемом элементарной ячейки, чем у Ge-содержащего кварца.

Тангенс угла диэлектрических потерь – одна из важнейших характеристик пьезоэлектрических материалов, на два порядка ниже, чем у природного и обычного синтетического кварца, а зависимость удельного сопротивления от температуры имеет строго линейный характер. В настоящее время разработана лабораторная методика выращивания подобных кристаллов весом до 150 грамм с содержанием оксида германия до 15 масс. % (Рис. 2).

Промышленное освоение монокристаллов ВГК должно привести к усовершенствованию известных и созданию новых более эффективных устройств и приборов, работающих на его основе, особенно при повышенных и высоких температурах. Помимо традиционных областей применения в радиотехнике и электронике, монокристаллы ВГК могут явиться основой для создания дистанционных высокоточных термодатчиков, удаленных на громадные расстояния, и устройств, регулирующих подачу горючего в цилиндры двигателей внутреннего сгорания. Последнее приобретает особое значение в связи с решением экологических проблем защиты окружающей среды.

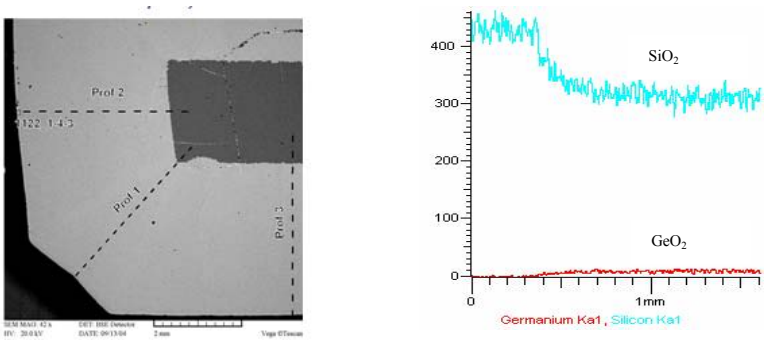


Рис. 2. Характер распределения кремния и германия в ВГК по профилю 2.

З-3

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Бурганов Б.Т.[1], Устинович К.Б.[2], Паренаго О.О.[2], Харлампиди Х.Э.[1]

[1]*ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, burganov.bt@gmail.com*

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

Методом RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) проведены опыты по нанесению полученного нами бензонитрильного комплекса палладия $PdCl_2(PhCN)_2$ на γ- и δ-оксиды алюминия. Напыление проводили в проточном режиме при давлении 200 бар и температуре 40°С. CO_2, проходя через систему, в том числе ячейку с палладиевым комплексом, на выходе из регулятора давления резко расширялся со сбросом давления и распылялся в слой носителя. В наиболее продолжительном опыте CO_2 пропускали через ячейку в течение 120 минут со скоростью 2-3 литра в минуту (по выходному газу).

При попытках нанесения данного комплекса на носитель замечено, что после контакта со сверхкритическим CO_2 (СК-CO_2) комплекс меняет цвет, становится ближе по цвету к $PdCl_2$, и одновременно теряет 25-30% массы (при контакте в течение 1 часа с СК-CO_2). Проведенный элементный анализ подтвердил предположение о том, что в среде сверхкритического CO_2 дихлордибензонитрил палладий разлагается на $PdCl_2$ и бензонитрил.

Далее были получены образцы катализатора методом сверхкритической сушки. Навеска палладиевого комплекса растворялась в органическом растворителе (ацетоне), затем данным раствором пропитывали навеску носителя. Далее пропитанный носитель помещали в ячейку, наполняли ее CO_2, доводили CO_2 до сверхкритического состояния, затем медленно спускали давление. Предполагалось, что сверхкритический CO_2 вымывает ацетон из оксида алюминия, при этом комплекс оседает на носитель. Таким образом были получены 6 образцов катализатора с содержанием 0.03%, 0.06%, 0.09% масс. (ориентировочно) палладия на γ- и δ-оксидах алюминия. Данные образцы были испытаны в процессе гидрирования ацетиленовых углеводородов в составе этан-этиленовой фракции.

Авторы выражают благодарность сотруднику ИОХ РАН Кучурову И.В. за помощь в элементном анализе продуктов распада палладиевого комплекса.

З-4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ИЗОПРОПАНОЛОМ

Ткачев С.В., Лауре И.Л., Буслаева Е.Ю., Фатюшина Е.В., Губин С.П.

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, buslaeva@igic.ras.ru

Графен и оксид графена (ГО) – новые углеродные наноматериалы с уникальными свойствами. Благодаря наличию различных поверхностных кислородсодержащих функциональных групп оксид графена может оказаться превосходным сорбентом для ряда молекул и ионов. Поэтому исследование свойств оксида графена и создание композитов на его основе является чрезвычайно актуальной задачей.

Обнаружено, что введение ряда металлов в водную дисперсию ГО приводит к мгновенной седиментации чешуек ГО, заметной невооруженным глазом. Серия опытов позволила набрать статистические данные по определению концентраций ионов металлов различной степени окисления (I, II и III), которые необходимы для координации с ГО. Определен минимальный порог концентрации каждого вида ионов металлов Ag^{+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} и Bi^{3+}, необходимого для начала выпадения осадка при взаимодействии с ГО в различных его концентрациях (1, 2 и 3 мг/мл). Анализ этих данных показал, что чем выше заряд иона металла, тем меньшая концентрация соответствующей соли требуется для начала выпадения осадка. Так, при $C_{ГО}$=1 мг/мл минимальная концентрация иона, необходимая для начала выпадения осадка для иона Ag^{+} составляет ~ $1.8\cdot10^{-3}$ моль/мл, для Cu^{2+} ~ $2.8\cdot10^{-4}$ моль/мл, а при координации с ионом железа Fe^{3+} ~ $4.7\cdot10^{-5}$ моль/мл.

Полученные соединения были исследованы комплексом физико-химических методов - ИК-спектроскопии, РФЭС, СЭМ. Было установлено, что происходит взаимодействие между кислородсодержащими группами ГО и вводимого в дисперсию иона металла, вследствие чего наблюдается образование каркасных структур из чешуек ГО. При координации ионов металлов с ГО происходит «сшивка» чешуек оксида между собой и образование каркасной структуры. Установлено, что взаимодействие

ионов металлов с ГО происходит двумя способами (Рис.1): через мостиковые группировки на краях молекул и через связывание отдельных слоев друг с другом.

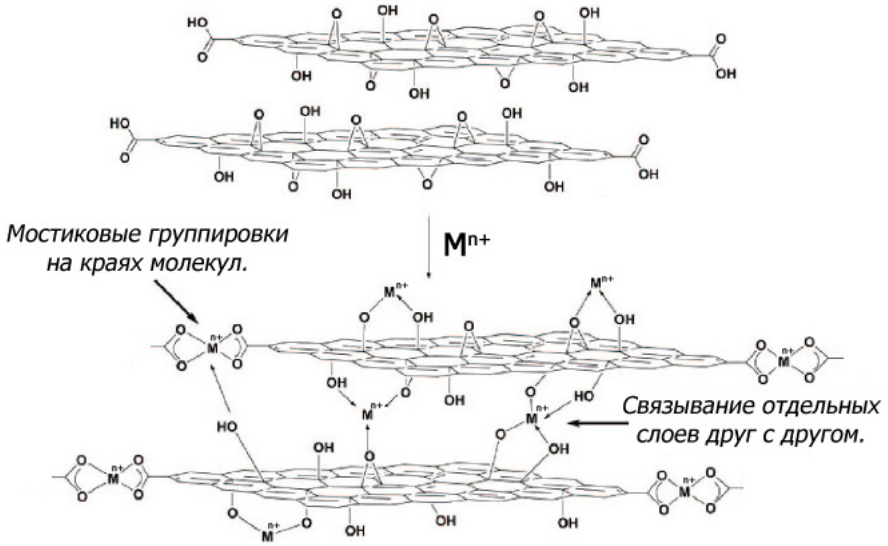


Рис. 1. Модель взаимодействия оксида графена с ионами металла.

Полученные композиты были восстановлены сверхкритическим изопропанолом (СКИ) по методике, разработанной для восстановления оксида графена в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН [1].

Таким образом:

1) впервые были получены композиты нового типа на основе оксида графена.

2) выявлено, что происходит восстановление исследованных композитов СКИ. Согласно данным РФЭС, содержание кислорода в восстановленных образцах составляет 8.75%, 8.60% и 9.21% для композитов оксида графена с ионами металлов Cu^{2+}, Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно, что выше содержания кислорода ~ 5.5% для «чистого» оксида графена. Это косвенно подтверждает, что ионы металла достаточно сильно связаны с кислородом ГО.

3) установлено, что при восстановлении ГО, модифицированного ионами меди, последние не восстанавливаются СКИ до металла, хотя в аналогичных условиях оксид меди CuO восстанавливался до металлической меди.

Работа выполнена при поддержке Проекта РФФИ 12-03-00533, а также в рамках Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № ОХ2.7 «Материалы на основе неорганических и элементоорганических полимеров».

1. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В., Котова С.Л., Лауре И.В., Губин С.П. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. С. 8.

З-5

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДА РЕАГИРУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД

Бутаков А.А., Шатунова Е.Н., Костин А.Ю.

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, buta@icp.ac.ru

В настоящее время для ряда веществ установлено, что в окрестности критической точки фазового перехода происходит резкое, значительное (на порядки величин) изменение значений физических и теплофизических параметров (в частности, вязкости, плотности, теплопроводности, теплоемкости) [1]. Это обстоятельство может существенно влиять на макрокинетические закономерности технологических приложений при проведении химических реакций в среде суб- и сверхкритического флюида. Особое значение этот факт приобретает в случае экзотермических реакций, имеющих достаточно большие значения энергии активации. Дело в том, что при проведении таких процессов в реакционных аппаратах существует область высокой параметрической чувствительности, в которой даже малые возмущения значений определяющих параметров приводят к резкому изменению скорости химического превращения, сопровождаемого изменением теплового режима и, в случае реакции с большим тепловым эффектом, к выходу технологического процесса из-под контроля. Примерами таких явлений служат тепловой взрыв, переход режима горения в режим отрыва [2], а также закупорка и "пробой" полимеризационных аппаратов [3].

В работе изложены результаты аналитического и численного исследования математических моделей, описывающих протекание экзотермических реакций в химических реакторах в условиях, обеспечивающих переход реагирующего вещества в сверхкритическое состояние в ходе реакции. На основе физических представлений и результатов тепловой теории горения исследовано влияние резкого изменения фазового состояния реагирующего вещества в ходе развития процесса (пусковой период) на стационарные тепловые режимы, их устойчивость и критические условия перехода из одного теплового режима в другой. Проведено сравнение полученных аналитических решений с результатами численного исследования математических моделей, описывающих протекание экзотермических процессов в смеси с диоксидом углерода в

реакторах смешения (системах с сосредоточенными параметрами) и реакторах вытеснения (системах с распределенными параметрами).

1. Гумеров Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН. 2007. 336 С.
2. Бутаков А.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 3. С. 622.
3. Бутаков А.А., Занин А.М. // Физика горения и взрыва. 1978. № 5. С. 91.

3-6

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ЛИПИДНО-КАРОТИНОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РАКООБРАЗНЫХ

Винокур М.Л., Андреев М.П.

ФГУП Атлантический научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, Калининград, mihail_vinokur@mail.ru

Исследованиям в области сверхкритической углекислотной экстракции СК-CO_2 - экстракции липидно-каротиноидных комплексов (ЛКК) из ракообразных посвящены работы ряда авторов (Табл. 1) [1, 2, 3].

Табл. 1. Исследования по экстракции ЛКК ракообразных.

Характеристика сырья	Предварительная обработка	Факторы, влияющие на эффективность СК-CO_2 экстракции	Авторы
крилевая мука, полученная центрифужно сушильным способом и криль, подвергнутый вакуумному обезвоживанию	-	способ обезвоживания	Yamaguchi et al., 1986
отходы от переработки сырой креветки (только панцирь)	варка, сушка под вакуумом (сублимационная), измельчение	температура, давление, влажность, измельчение	Charest et. al., 2008
панцирь от разделки сырого краба	конвекционная сушка, измельчение	температура, давление, насыпная масса	Felix-Valenzuela et. al., 2001

Для РФ наиболее актуальным является разработка технологии экстракции липидно-каротиноидных комплексов из панцирьсодержащих отходов варено-мороженой креветки, включающих помимо панциря также головогрудь. Как следует из

данных, представленных в Табл. 1, применительно к данному сырью необходимо проведение дополнительных исследований.

Целью настоящей работы было установление характера влияния таких факторов, как способ предварительного обезвоживания, концентрация этилового спирта и размер частиц на выход общей фракции ЛКК (ОФЛКК), а также содержание в ней полиеновых жирных кислот и астаксантина.

Получены следующие результаты исследований экстракции ЛКК при температуре 50 ^{o}C и давлении 30 МПа:

- максимальный выход ОФЛКК, подвергнутых вакуумному обезвоживанию (давление 10-20 мм. рт. ст. и температура продукта 12-22 ^{o}C), в 2 раза превышает количество экстракта, получаемого из этого же сырья, подвергнутого конвекционной сушке;

- увеличение концентрации этилового спирта в смеси со сверхкритическим углекислым газом в количестве до 10 % к массе его смеси с углекислым газом способствует значительному росту выхода из сухих ПСО ЛКК и суммарного содержания в них эйкозапентаеновой и докозогексаеновой кислот. При дальнейшем увеличении концентрации этанола эффект выражен значительно слабее;

- степень измельчения сухих ПСО оказывает существенное влияние на выход астаксантина, но не ОФЛКК.

1. Charest D.J., Balaban M.O., Marshall M.R. // Journal of Aquatic Food Product Technology. 2001. V. 3. P. 81.

2. Felix-Valenzuela L., Higuera-Ciapara I., Goycoolea-Valencia F. // Journal of Food Process Engineering Talanta. 2001. V. 24. P. 101.

3. Yamaguchi K., Murakami M, Nakano H. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1986. V. 34. № 5. P. 904.

З-7

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПОЛИМЕРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Гайфуллина Р.Р., Шамсетдинов Ф.Н., Габитов И.Р., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М.

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, rezeda_gayfullina@mail.ru

В данной работе представлены результаты измерения избыточной энтальпии смешения $\Delta H_{смеш}$ сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2) с двумя видами полимеров (стеклообразным – поликарбонатом (ПК), аморфно-кристаллическим биополимером – целлюлозой (АКЦ)) и модифицированного дихлорметаном СК-CO_2 с ПК в диапазоне температур T = 304 ÷ 348 К и давлений P = 10 ÷ 25 МПа.

Для исследования тепловых эффектов растворения использован теплопроводящий калориметр, оснащенной автоматическим сбором и обработкой информации [1].

Исследованиями установлен различный характер изменения теплоты смешения рассмотренных веществ в СК-CO_2. Наибольшие изменения интенсивности теплоты смешения с изменением температуры имеют место в диапазоне P = 8÷12 МПа. С ростом температуры наблюдается снижение как абсолютной величины теплового эффекта смешения, так и интенсивности $(\partial \Delta H / \partial T)_P$.

Энтальпия смешения системы ПК – СК-CO_2 в диапазоне P = 12 ÷ 20 МПа практически не меняется с увеличением температуры. На околокритической изотерме диоксида углерода (T = 304 К) при P = 15 ÷ 18 МПа отмечен небольшой максимум энтальпии смешения, повторяющийся менее выраженно на других изотермах. По сравнению с системой ПК – СК-CO_2 у системы АКЦ – СК-CO_2 характер изменения теплоты смешения иной: с увеличением давления энтальпия монотонно растет. Это связано с различиями строения макромолекул ПК [2] и АКЦ [3 – 5].

Особо стоит остановиться на характере изменения энтальпии при смешении модифицированного дихлорметаном СК-CO_2 и ПК. На околокритической изотерме T = 304 К при давлении P ~ 13 МПа отмечен максимум, свидетельствующий о выделении тепла, связанный с осаждением поликарбоната. При приготовлении тройной

смеси концентрация ПК в дихлорметане и CO_2 выбиралась по фазовым диаграммам [6 – 9] с небольшим избытком дихлорметана. С повышением давления CO_2 этот избыток дихлорметана растворялся в CO_2. Это приводило к нехватке растворителя для ПК, что вызывало выпадание его из раствора, поскольку ПК не растворим в CO_2. На другой изотерме такого экстремума не обнаружено.

Работа выполнена в "Совместном научно-образовательном центре подготовки специалистов в области теории критических явлений и сверхкритических флюидных технологий" ГОУ ВПО "Казанский государственный технологический университет", ОАО "Татнефтехиминвест-Холдинг", ООО "Суперкритические технологии", ООО "Биодизелькрит" и ООО "Металлокрит"" при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-08-12090-офи-м-2011.

1. Зарипов З.И., Мухамедзянов Г.Х. Теплофизические свойства жидкостей и растворов: (монография). Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2008.
2. Van Krevelen D.W., te Nijenhuis K. Properties of Polymers Structure-Property Correlations of Polymers Estimation and Prediction of Properties of Polymers Functional Structural Groups in Polymers Additive Group Contributions in Polymers. Elsevier. 2009. 1004 P.
3. Баэр Э., Хилтнер А. // Высокомолекулярные соединения. серия А. 1996. Т. 38. С. 549.
4. Коваленко В.И. // Успехи химии. Т. 79. № 3. С. 261.
5. Усманов Р.А., Шамсетдинов Ф.Н., Габитов Р.Р. // СКФТП. 2011. Т. 6. № 2. С. 83.
6. Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М., Нейндр Б.Ле., Воробьев Е.С. // СКФТП. 2011. Т. 6. № 3. С. 62.
7. Gonzalez A.V., Tufeu R., Subra P. // J.Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 492.
8. Lazzaroni M.J. Bush D., Brown J.S., Eckert C.A. // J.Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 60.
9. Tsinvintzelis I., Missopolinou D., Kallogiannis K., Panayiotou C. // J. Fluid Phase Equilibria. 2004. V. 224. P. 89.

З-8

ДИАГНОСТИКА ПРОЦЕССА КЛАСТЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАСШИРЕНИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO_2 ФЛЮИДА В ВАКУУМ

Гордиенко В.М.[1], Джиджоев М.С.[1], Жвания И.А.[1], Прибытков А.В.[2], Трубников Д.Н.[2], Федоров Д.О.[1]

[1] *Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва*

[2] *Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Международный лазерный центр, Москва, irina.zhvaniya@physics.msu.ru*

В настоящее время активно исследуется процессы нелинейного взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения в широком диапазоне интенсивностей вплоть до 10^{20} Вт/см^2 с кластерной мишенью. В результате высокого поглощения лазерного излучения в кластерной наноплазме генерируется рентгеновское излучение, эффективность генерации которого зависит от размера используемых кластеров. Одним из самых распространенных способов создания крупных кластеров является метод сверхзвукового расширения газа, находящегося при давлении P≥20атм, через коническое сопло в вакуум. Традиционный подход к получению кластерных пучков и последующей генерации горячей наноплазмы и характеристического рентгеновского излучения в результате воздействия на них сверхинтенсивного (~ 10^{16} Вт/см^2) фемтосекундного лазерного излучения, основан на использовании благородных атомарных (Ar, Kr, Xe) или молекулярных газов (SF_6, CF_3I, CF_2Cl_2) [1]. Набор генерируемых характеристических линий может быть расширен за счет использования в качестве мишени кластеров, содержащих частицы металлов или их окислов. Такие кластеры могут быть образованы при истечении в вакуум, например, сверхкритического (СК) CO_2 флюида с растворенными в нем неполярными соединениями, содержащими атомы металлов.

Предметом настоящего доклада является обсуждение результатов исследования процесса кластеризации CO_2 при высоких давлениях, в том числе и при истечении из сверхкритического реактора CO_2 флюида с растворенным в нем ацетилацетонатом железа. Экспериментальная установка включает в себя сверхкритический микрореактор высокого давления, из которого через импульсный клапан и коническое сопло выпускается в вакуумную камеру CO_2. Для диагностики процесса кластеризации

в струе использовалась методика регистрации рассеяния излучения второй гармоники (0.53мкм) импульсного YAG:Nd лазера. Нами получены результаты по рэлеевскому рассеянию лазерного излучения на струе CO_2 комнатной температуры в диапазоне от 8атм до 50атм (см. Рис. 1, а). Полученные зависимости аппроксимировались степенной функцией с показателем ~3, что совпадает в диапазоне до 40 атм с результатами опорных измерений для кластеров аргона и ксенона и свидетельствует о том, что в струе CO_2 образуются кластеры. Амплитуда сигнала рассеяния из CO_2 превышает сигнал, полученный в случае кластеров инертного газа, что свидетельствует об образовании крупных кластеров CO_2 (см. Рис. 1, а, врезка). При давлениях выше 40 атм. сигнал рассеяния изменяет свою зависимость. По-видимому, это связано с резким ростом плотности CO_2 при давлениях около 45 атм. при комнатной температуре и переходом от рэлеевского рассеяния к рассеянию Ми. Также, нами получены сигналы рассеяния и на кластерах, формирующихся при сверхзвуковом расширении сверхкритических флюидов в вакуум для чистого CO_2 и для CO_2 с растворенными в нем солями железа при давлениях в сверхкритическом реакторе вплоть до 110атм (см. Рис. 1, а).

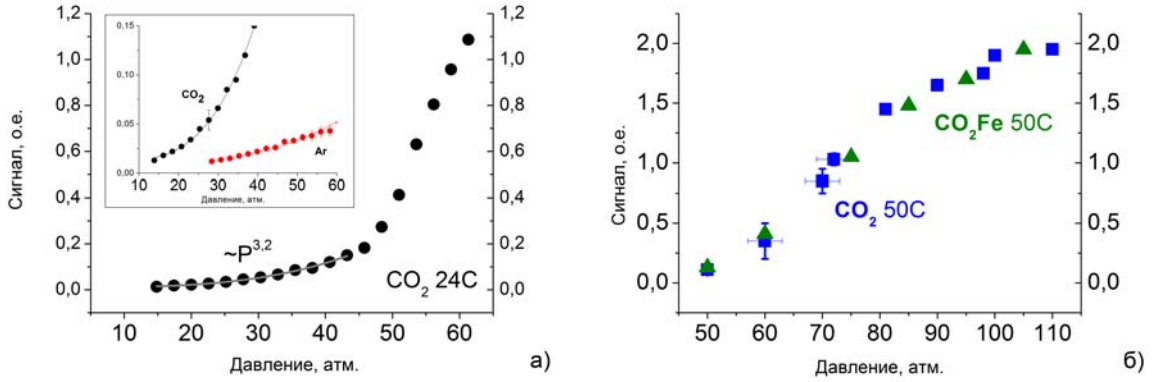


Рис. 1. Зависимость сигнала рэлеевского рассеяния от давления над клапаном а) CO_2 комнатной температуры; врезка – сравнение сигнала из CO_2 и из Ar; б) CO_2 и CO_2 с растворенным в нем ацетилацетонатом железа при температуре 50°C.

В докладе обсуждаются результаты проведенных экспериментов и перспективы использования раствора сверхкритического диоксида углерода и металлоорганических соединений железа с точки зрения создания кластерных мишеней для процессов лазерной генерации яркого характеристического рентгеновского излучения сверхкороткой длительности. Работа поддержана грантом РФФИ 11-02-12197.

1. Гордиенко В.М., Джиджоев М.С., Жвания И.А. // Квантовая Электроника. 2012. Т. 42. № 11. С. 957.

З-9

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ В ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДАХ И ЕЕ РОЛИ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕКУРСОР – БЕМИТ НА ПРИМЕРЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.

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

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, irina135714@yandex.ru

Гидротермальная обработка в различных реакционных средах гидроксидов и оксидов алюминия позволяет получать субмикронный и наноразмерный бемит с заданным размером частиц в диапазоне 0.05 – 1.5 мкм. При последующей термической обработке полученный бемит переходит последовательно в гамма и альфа-оксид алюминия. Каждый промежуточный продукт и конечный продукт – альфа–оксид алюминия имеет самостоятельное техническое применение. Однако, недостаточное исследование механизма перехода исходного прекурсора в бемит не позволяет использовать данный метод в крупнотоннажном производстве. Предварительные эксперименты по исследованию механизма перехода прекурсор – бемит показали, что значения тепловых эффектов испарения воды из образцов на различных этапах гидротермальной обработки различно, что указывает на наличие связанной с алюмокислородным скелетом воды в структуре обрабатываемого прекурсора. При взаимодействии молекул воды с частицами прекурсора происходит дестабилизация алюмокислородного скелета, что облегчает образование бемита при гидротермальной обработке. Так при обработке гидраргиллита при 200°С в 1.5 % масс. растворе HCl в течение 0.5 ч. полоса δ (H_2O) расщепляется на 4 полосы при 1625 см$^{-1}$;1657 см$^{-1}$;1675 см$^{-1}$;1692 см$^{-1}$. То же самое фиксируется и при гидротермальной обработке гидраргиллита в воде при 200°С в течение 1 ч. интенсивность полосы деформационных колебаний молекул воды δ(H_2O) увеличивается, а ее максимум сдвигается до значения 1690 см$^{-1}$ и расщепляется на 5 полос: 1715 см$^{-1}$; 1700 см$^{-1}$; 1690 см$^{-1}$; 1680 см$^{-1}$ и 1665 см$^{-1}$, соответственно, что позволяет говорить об активном взаимодействии молекул воды с алюмокислородным скелетом. Для образцов, полученных при гидротермальной обработке γ – Al_2O_3: в 1.5 % масс. растворе NaOH при 200°С, P=1.6 МПа, в течение 1 ч. и в 1.5 % масс. растворе HCl при 200°С, P=1.6 МПа, в течение 5 ч., фиксируются

значения тепловых эффектов испарения воды из двухфазной системы (исходный прекурсор/образующийся бемит), которые значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды (41,8 КДж/моль H_2O) и равны: 27,5 кДж/моль H_2O и 6,5 кДж/моль H_2O, соответственно, что, по-видимому, указывает на перестройку структуры воды и локализацию этой воды в структуре обрабатываемого материала. Полученные значения теплоты испарения воды 27,5 кДж/моль H_2O и 6,5 кДж/моль H_2O позволяют на основе данных работы [1] высказать предположение, что вода в структуре обрабатываемого материала присутствует в виде димеров и тримеров.

1. Суходуб Л.Ф., Тележенко Ю.В., Шелковский В.С., Лисняк Ю.В. Энтальпия малых кластеров воды. Харьков: Физико – технический институт низких температур АН УССР. 1984. 24 С.

З-10

ЭКСТРАКЦИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

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

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, Донецк, Украина, yules@yandex.ru

В работе представлены результаты сравнительной оценки группового химического состава экстрактов из лекарственного растительного сырья, полученных разными способами: экстракцией в среде субкритической воды и традиционно применяемым методом мацерации.

Для исследований использовали растения, содержащие значительное количество фенольных соединений – потенциально перспективных природных антиоксидантов: листья и цветки боярышника кроваво-красного (*Crataegus sanquinea Pall.*), цветки липы сердцевидной (*Tilia cordata Mill.*), бессмертника песчаного (*Helichrysum arenarium L.*), ромашки аптечной (Matricaria *recutita L.*) и траву зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum L.*).

Экстракцию в субкритических условиях проводили при температуре (Т) 120ºС и давлении (р) 0,2 МПа в течение 10 минут. Для этого в реактор из нержавеющей стали (высота реактора - 169 мм, диаметр – 100мм, толщина стенки – 35 мм) объемом 69,0 см^3 помещали навеску растительного сырья (2 г) и 20,3 см^3 бидистиллированной воды. Реактор герметизировали, помещали в муфельную печь, оборудованную термопарой, и нагревали до выбранной температуры (скорость нагрева 1°С/мин). После охлаждения реактора до комнатной температуры, жидкую фазу отбирали для анализа.

Мацерацию проводили при температуре 25ºС следующим образом: навеску растительного сырья смешивали с бидистиллированной водой в конической колбе со шлифом в соотношении сырье:бидистиллят = 1:10 и настаивали в течение 48 часов, периодически перемешивая содержимое колбы.

Количество извлеченных веществ в экстрактах характеризовали величиной сухого остатка, которую определяли гравиметрическим методом. Содержание в экстрактах фенольных соединений (в пересчете на танин) определяли перманганатометрическим методом, содержание флавоноидов (в пересчете на рутин) – методом дифференциальной спектрофотометрии. Результаты представлены в Табл. 1-2.

Табл. 1.

экстракт	Сухой остаток*, %	
	мацерация	субкритическая вода
бессмертник	8,5±0,5	22,4±0,3
боярышник	10,4±0,6	26,9±1,8
зверобой	16,6±0,6	17,7±0,9
липа	5,9±0,4	22,6±1,3
ромашка	10,4±0,5	30,4±0,6

*в пересчете на воздушно-сухое сырье

Как видно из Табл. 1, содержание сухих веществ в экстрактах, полученных в среде субкритической воды, практически в 2-4 раза превышает этот показатель в экстрактах, полученных методом мацерации. Этот результат может быть обусловлен возможностью более легкого проникновения молекул растворителя вглубь мицелл в субкритических условиях. Вероятно, при этом также происходит частичное разрушение стенок растительных клеток, что облегчает последующее извлечение веществ. Выход сухих веществ в экстрактах травы зверобоя не зависит от способа экстракции и составляет ~ 17%.

Табл. 2.

Экстракт	Содержание фенольных соединений, %*		Содержание флавоноидов, %*	
	Мацерация	Субкритическая вода	Мацерация	Субкритическая вода
бессмертник	0,3±0,1	2,5±0,2	0,11±0,01	0,29±0,01
боярышник	1,1±0,1	1,3±0,1	0,17±0,03	0,41±0,02
зверобой	1,7±0,1	2,7±0,1	0,18±0,02	0,46±0,02
липа	0,8±0,0	3,7±0,1	0,10±0,02	0,23±0,01
ромашка	0,4±0,1	5,3±0,2	0,08±0,01	-

*в пересчете на воздушно-сухое сырье

Из данных Табл. 2 видно, что количество фенольных соединений и флавоноидов, извлеченных водой в субкритическом состоянии, на порядок (в 7-12 раз) больше по сравнению с количеством фенолов, извлеченных традиционным методом.

Полученные результаты позволяют заключить, что экстракция фенольных соединений из растительного сырья в среде субкритической воды значительно эффективнее метода мацерации.

З-11

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ И МЕТОДОМ МАЦЕРАЦИИ

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

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, Донецк, Украина, yules@yandex.ru

В работе представлены результаты оценки антирадикальной активности (АРА) сухих водных экстрактов лекарственных растений: листьев и цветков боярышника кроваво-красного (*Crataegus sanquinea Pall.*), цветков липы сердцевидной (*Tilia cordata Mill.*), бессмертника песчаного (*Helichrysum arenarium L.*), ромашки аптечной (Matricaria *recutita L.*) и травы зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum L.*); Растительные экстракты получали разными способами: в среде субкритической воды (температура (Т) 393К, давление 0,2 МПа, продолжительность экстракции – 10 минут), а также методом мацерации при Т = 298К в течение 48 часов. Соотношение растительное сырье: вода во всех случаях составляло 1:10.

Качественный и количественный анализ группового химического состава экстрактов показал присутствие в них фенольных соединений (до 5 %), в том числе флавоноидов, что позволило прогнозировать АРА экстрактов. Количество фенольных соединений, извлекаемых водой в субкритическом состоянии, на порядок (в 7-12 раз) выше по сравнению с количеством фенолов, извлекаемых традиционным методом.

АРА растительных экстрактов оценивали, изучая кинетику реакции их взаимодействия со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ). Изменение концентрации ДФПГ определяли спектрофотометрическим методом в этаноле при Т = 290К. Молярный коэффициент поглощения этанольного раствора ДФПГ при длине волны 518 нм равен 5719 л/моль·см. Концентрация растворов сухих водных экстрактов в каждом случае составляла 0,2-0,3 г/л, концентрация ДФПГ 0,0197 г/л (или $0{,}5\times10^{-4}$ моль/л).

Кинетические кривые расходования ДФПГ в реакции с экстрактами представлены на Рис. 1, где t – время реакции, сек.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все исследуемые экстракты обладают антирадикальной активностью. Анализ кинетических кривых показал, что

кинетика реакции взаимодействия ДФПГ с фенольными соединениями, входящими в состав экстрактов, полученных разными способами, в интервале 0 – 200 секунд в случае избытка экстракта подчиняется кинетике обратимой реакции первого порядка по ДФПГ, описываемой уравнением (1):

$$D = k_-/(k_+ + k_-) + (k_+/(k_+ + k_-))*\exp(-(k_+ + k_-)*t) \qquad (1)$$

где k_+ и k_- - константы скорости прямой и обратной реакции ДФПГ с экстрактами, сек$^{-1}$.

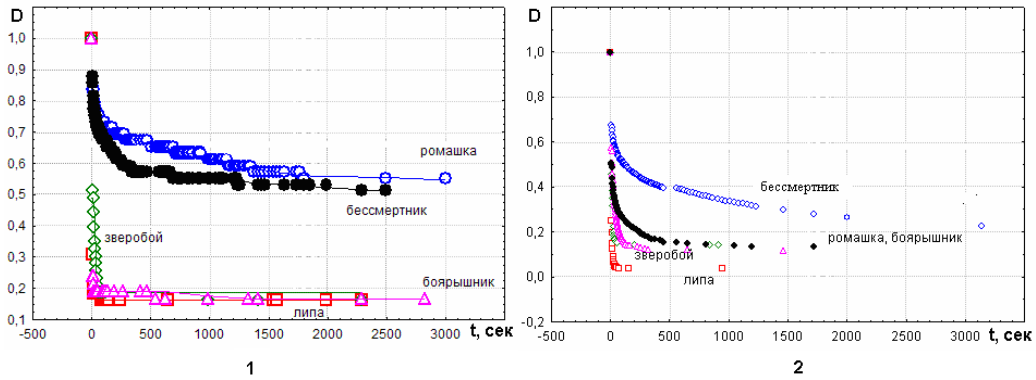


Рис. 1. Кинетические кривые изменения приведенной оптической плотности (D) ДФПГ в реакции с экстрактами, полученными методом мацерации (1) и в среде субкритической воды (2).

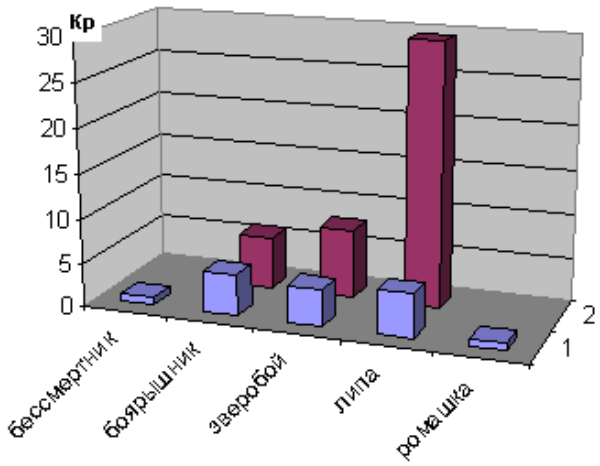


Рис. 2. Значения K_p реакции взаимодействия ДФПГ с экстрактами, полученными методом мацерации (1) и в среде субкритической воды (2).

Поэтому реакционную способность экстрактов оценивали по величине константы равновесия ($K_p = k_+/k_-$) реакции ДФПГ с растительными экстрактами. Величины констант равновесия реакции ДФПГ с экстрактами, рассчитанные в соответствии с уравнением (1), представлены на Рис. 2.

Как видно из Рис. 2, экстракты, полученные в среде субкритической воды обладают большей антирадикальной активностью (Кр~6-30), причем реакционная способность экстрактов увеличивается в ряду боярышник< зверобой<липа. Экстракты тех же растений, но полученные методом мацерации, характеризуются сравнительно одинаковой реакционной способностью (K_p~4-5).

З-13

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ЭВКАЛИПТА ПРУТОВИДНОГО В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Платонов И.А., Павлова Л.В., Никитченко Н.В.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)», Самара, pia@ssau.ru

Целью данной работы было расширение знаний о сравнительно новом методе экстракции биологически активных соединений (БАС) из растительного сырья посредством жидкостной экстракции под давлением, где в качестве экстрагента используется субкритическая вода. Для этого была проведена экстракция БАС субкритической водой из листьев эвкалипта прутовидного. Экспериментальную работу по извлечению БАС листьев эвкалипта проводили в динамическом режиме экстракции субкритической водой при температурах 120°С и 160°С при давлении 5.0 МПа.

Сравнительная оценка результатов ВЭЖХ-анализа фракций при 120°С и 160°С показала, что количество всех извлеченных компонентов значительно возрастает (приблизительно в 3 раза) при температуре 160 °С. Кроме того, наблюдается изменение соотношения элюируемых компонентов при прохождении субкритической воды через растительное сырье эвкалипта. В начальный момент времени после элюирования 10 см^3 субкритической водой, наблюдается максимальное извлечение нелетучих биологически активных соединений. В дальнейшем анализ фракций, отобранных при элюировании от 10 до 30 см^3 субкритической водой, показывает значительное уменьшение площадей пиков основной массы БАС и увеличение площади пика одного из компонентов. В последующих фракциях количество данного компонента уменьшается, однако превосходит по величине сигнала остальные БАС. Эта тенденция особенно заметна при субкритической экстракции при 160°С.

Также в работе проведен анализ паровой фазы полученных экстрактов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим (ГХ-МС) детектированием. Показано, что экстракты, содержащие максимальное количество нелетучих БАС содержат наименьшее количество летучих органических соединений (ЛОС), и напротив, пробы экстрактов, которые показали при анализе методом ВЭЖХ наименьшее

содержание БАС, при исследовании их паровой фазы методом ГХ-МС обнаружено значительное присутствие ЛОС.

Содержание эвкалиптола – основного компонента эфирного масла эвкалипта прутовидного – максимально в экстракте, полученном с помощью субкритической воды при 160 ºС.

З-14

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НА ВЯЗКОСТЬ КРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Алехин А.Д.[1], Абдикаримов Б.Ж.[2], Войтешенко А.В.[1], Остапчук Ю.Л.[1], Рудников Е.Г.[1]

[1]*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, Киев, Украина, os@ukr.net*

[2]*Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Казахстан*

Важной задачей экспериментальных и теоретических исследований различных свойств вещества вблизи критической точки (КТ) [1] является исследование влияния внешних воздействий: электромагнитного поля, поля гравитации Земли и заряженных ионов на различные свойства критического флюида (КФ). Исследования КФ также актуальны в связи с активным использованием его уникальных свойств в новых технологиях [2, 3].

В рамках этого направления исследований в [4] исследовалось влияние ионов на малоугловое рассеяние нейтронов и поведение радиуса корреляции двойных растворов 3-метилпиридин - тяжелая вода вблизи критической температуры расслоения. Исследования показали, что добавление ионов приводит к увеличению интенсивности рассеяния нейтронов [4] $I \sim R_c^2$. Это связано с увеличением радиуса корреляции R_c системы и увеличением концентрации заряженных флуктуаций параметра порядка при подходе к КТ [4].

В данной работе изучено влияние поля ионов на поведение вязкости двойных растворов вблизи критической температуры расслоения. Согласно флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1], вещество вблизи КТ может рассматриваться как флуктуационно-дисперсная система,. флуктуационная часть термодинамического потенциала которой имеет вид $F_ф=N_ф k_Б T_к/(P_к V_к)=C_0 R_c^{-3}$. Здесь $N_ф$ – количество кластеров флуктуаций параметра порядка размером R_c в одном моле вещества.

Согласно динамической теории критических явлений [5, 6] вязкость вещества связана с радиусом корреляции системы R_c

$$\eta(t) = \eta_r(t) + \eta_f(t) = \eta_r (q_1 R_c)^{Z_\eta} = \eta_r (q_1 r_0)^{Z_\eta} \left(t\right)^{-\nu Z_\eta} \qquad (1)$$

Здесь $\eta_r(t)=A\exp(B/T)$ и η_f – регулярная и флуктуационная части вязкости соответственно; ν и z_η – критические показатели радиуса корреляции системы R_c и вязкости; q_1 – параметр, имеющий размерность волнового вектора. Исходя из этого соотношения, можно сделать вывод, что вязкость вещества в ионном растворе должна

превышать вязкость в нейтральном молекулярном растворе.

Данные выводы были проверены при анализе экспериментальных данных температурной зависимости вязкости η(T) двойных растворов [7, 8] метанол-гексан и метанол-гексан+KCl в области критической температуры расслоения. Исследования показали, что добавление ионов приводит к увеличению флуктуационной части вязкости η_f и ширины флуктуационной области. Это связано с увеличением радиуса корреляции заряженного раствора.

Влияние ионов на поведение вязкости вещества вблизи КТ было также проанализировано на основе литературных данных поведения вязкости для растворов: 3-метилпиридин - тяжелая вода, 3-метилпиридин - тяжелая вода + NaCl [9]; а также 3-метилпиридин - вода + NaBr [10]. Анализ этих данных показал, что увеличение концентрации ионов солей для этих систем приводит к увеличению флуктуационной части вязкости. Эти результаты также свидетельствуют о том, что добавление ионов в молекулярный раствор приводит к увеличению радиуса корреляции флуктуаций концентрации и флуктуационной части вязкости в близкой окрестности КТ.

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука. 1982. 382 С.
2. Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеєва И.И., Сокол М.Я. // СКФТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 12.
3. Горбатый Ю.Э., Бондаренко Г.В. // СКФТП. 2007. Т. 2. № 2. С. 5.
4. Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Копыльчук В.П. // УФЖ. 1999. Т. 44. № 3. С. 332.
5. Hohenberg P.C., Halperin B.I. // Rev. Mod. Phys. 1977. V. 49. P. 435.
6. Perl R., Ferrel R.A. // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. P. 2358.
7. Алехин А.Д., Билоус О.И. УФЖ. 2007. Т. 52. № 8. С. 795.
8. Алехин А.Д., Билоус О.И., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г., Гаркуша Л.Н., Елеусинов Б.Т., Сборник трудов международной конференции „Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах”. Махачкала. 2010. С. 379.
9. Oleinikova A., Bulavin L., Pipich V. // International Journal of Thermophysics. 1999. V. 20. № 3. P. 870.
10. Wagner M., Stanga O., Schroer W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. № 4. P. 5300.

З-15

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КР ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТРИХЛОРИДА ТАЛЛИЯ В СРЕДЕ ЖИДКОГО, СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ХЛОРА

Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д.

ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, salyulev@ihte.uran.ru

Для стабилизации высшего малоустойчивого состояния окисления элементов (в частности в хлоридах) определяющую роль играют следующие факторы: наличие сильного окислителя (хлора, суб- и сверхкритического при высоких давлениях, жидкого), координации (комплексообразования), как правило, невысокой температуры. На базе спектрометра ДФС-24 и источников монохроматического лазерного излучения ЛТН-402 и DPSS (модель KLM-532) мощностью 300 мВт и длиной волны λ = 532 нм нами отработаны методические приёмы контроля *in situ* структуры и химических превращений галогенидов поливалентных металлов при указанных условиях методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света [1]. В частности была исследована термическая устойчивость легко разлагающегося уже при 30 – 50 ^{o}C при обычном давлении (1 атм) трихлорида таллия [2]. Спектры КР этого вещества в присутствии жидкого, суб- и сверхкритического хлора при повышенных давлениях последнего (до 120 атм) регистрировали непосредственно через стенки запаянных кварцевых ампул с использованием оптической схемы рассеяния под углом 90°.

Обнаружено, что при описанных окислительных условиях $TlCl_3$ начинает диссоциировать с отщеплением Cl_2 при температурах 105 – 110 ^{o}C ещё в твёрдом состоянии с образованием смешановалентных (I, III) хлорокомплексов таллия. На основании анализа спектров КР сделан вывод о том, что после плавления вещества, при температурах 145 – 185 ^{o}C в среде сверхкритического хлора трихлорид с концентрацией свыше 67 мол. % сохраняется в расплавленных смесях $TlCl$ – $TlCl_3$ в составе сложных комплексных анионных группировок типа $Tl_nCl_{3n+1}^{-}$ с $n \geq 3$.

1. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии / Межвуз. сборник научн. трудов. – Екатеринбург: УГПУ-УПИ. 2008. Вып. 25. С. 38-44.

2. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д. // Расплавы. 2012. № 6. С. 63-71.

З-16

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ НЕФТИ ИЗ НЕФТЕНАСЫЩЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ АЗЕРБАЙДЖАНА

Самедова Ф.И., Гасанова Р.З., Кулиев А.Д., Алиев Б.М.

Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку, azmea_nkpi@box.az

Применение сверхкритической (СК) экстракции в процессах добычи и переработки нефти с целью увеличения нефтеотдачи – актуальная проблема, решение ее позволит создать безотходные технологии с максимальным извлечением нефти.

В процессе сверхкритической экстракции нефти СК-CO_2 растворяется в нефти, разжижает ее, что приводит к более полному извлечению.

В ИНХП НАН Азербайджана проведены исследования по выделению нефти (органической части) из нефтенасыщенных земель, исследованы ее качества и показаны пути ее дальнейшей переработки. Так, показано, что нефть, выделяемая из земли (количество ее 14-15%) с применением метода обычной экстракции растворителями (при соотношении 1:2), отличается высокой плотностью (1143 кг/м^3), высоким содержанием смол (до 15%).

Разработаны методы облагораживания нефти – гидрированием, а также алкилированием ее α-олефинами [1-3].

Настоящий доклад посвящен результатам выделения нефти из нефтенасыщенных земель применением СК-CO_2 в смеси с сорастворителями (гептан, смесь спирт-бензол), взятых в меньшем соотношении (1:1). СК процесс экстракции проводили на пилотной установке института.

Нефтенасыщенная земля в смеси с гептаном (1:1) загружается в реактор, куда при температуре 40°С и давлении 8 МПа подавался СК-CO_2, после перемешивания в течение 2-х часов и отстоя раствор выделенной нефти в гептане сливали из нижней части реактора, далее в реактор загружали спирт-бензол (1:1), вновь подавался СК-CO_2 при вышеуказанных условиях.

После перемешивания и отстоя раствор САВ приливали к смеси спирт-бензол. Установлено, что степень извлечения нефти составляет 99,9%, в том числе 66,7% органическая часть – нефть и 33.2% САВ.

Состав нефти и САВ определяли применением ИК- и ПМР-спектроскопии.

Установлено, что применение процесса СК экстракции с использованием СК-CO_2 позволяет в 2 раза уменьшить количество испытанных растворителей и более полно извлечь САВ, содержащих насыщенные углеводороды с высокой степенью разветвления и конденсированные соединения ароматического типа.

1. Самедова Ф.И., Наджафова Г.Н., Алиева В.М. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 1995. № 5-6, С. 60.
2. Самедова Ф.И., Кулиев А.Д., Гасанова Р.З., Алиев Б.М. // Мир нефтепродуктов. 2011. № 4, С. 12.
3. Самедова Ф.И., Касумова А.М., Рашидова С.Ю., Алиева В.М. // Нефтехимия. 2007. № 6, С. 432.

З-17

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ТИТАНАТА БАРИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

Холодкова А.А.[1], Ивакин Ю.Д.[1], Данчевская М.Н.[1] Фионов А.С.[2]

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

anastasia.kholodkova@gmail.com

[2] *ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва*

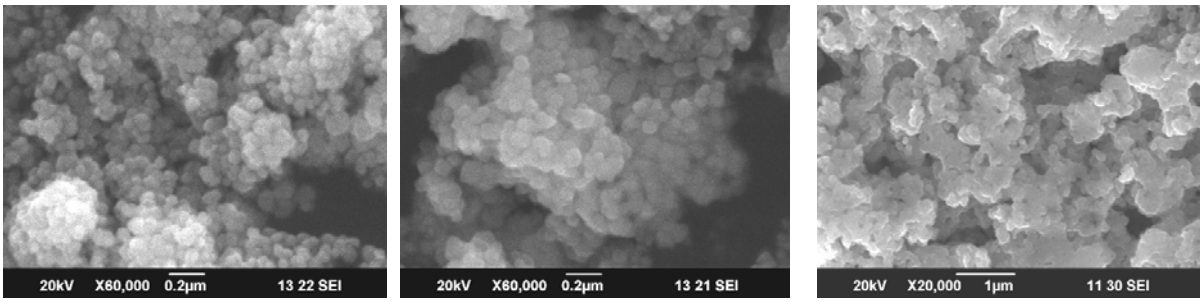
Благодаря высокой диэлектрической проницаемости керамика из титаната бария $BaTiO_3$ является важным материалом в микроэлектронике [1]. Для производства керамики необходимо получение наноразмерного порошка $BaTiO_3$. В работах [2, 3] были получены сферические кристаллы $BaTiO_3$ размером 80-100 нм путем термообработки механической смеси TiO_2 и BaO в паре воды в до- и надкритических условиях (СКВФ). В случае использования СКВФ структура кристаллов $BaTiO_3$ оказалась более упорядоченной, и значение диэлектрической проницаемости выше, чем у $BaTiO_3$, полученного в докритических условиях: 27 и 16 Ф/м, соответственно. Диэлектрическая проницаемость измерялась для порошкового $BaTiO_3$.

В настоящей работе исследовалось влияние уплотнения синтезированного порошкового $BaTiO_3$ на измеряемую диэлектрическую проницаемость. Синтез $BaTiO_3$ проводился из TiO_2 и BaO последовательно в до- и надкритических условиях: (режим 1, tv) 200°C, давление пара воды 1,5 МПа, 24 ч; (режим 2, sc) 400°C, 18,6 МПа, 48 ч. Готовый $BaTiO_3$ (Рис. 1, а-б) был спрессован в таблетки под давлением 125-250 МПа в отсутствии связки, а также с использованием 4%-го раствора поливинилового спирта (ПВС) (Табл. 1). Отжиг таблеток проводился при 1200°C в течение 4 ч. В результате были получены образцы пористой керамики.

Табл. 1. Условия приготовления и плотность керамики $BaTiO_3$.

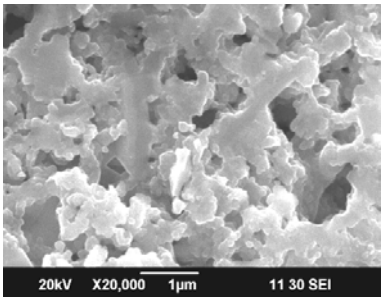
Образец	Условия синтеза	Условия прессования	Плотность, г/см^3
BT(tv)	(1)	125 МПа	3,72
BT(tv)-PVA1		125 МПа, ПВС 4%	3,59
BT(tv)-PVA2		250 МПа, ПВС 4%	4,26
BT(tv+sc)	(1), затем (2)	125 МПа	3,13
BT(tv+sc)-PVA1		125 МПа, ПВС 4%	3,22
BT(tv+sc)-PVA2		250 МПа, ПВС 4%	3,76

Плотность керамики из синтезированных порошков (Рис. 1, в-г) закономерно растет с увеличением давления при прессовании и при добавлении ПВС. Сравнение диэлектрической проницаемости керамики в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц (Рис. 2) позволяет заключить, что условия синтеза, сочетающие обработку в паре воды и СКВФ, более перспективны для последующего получения керамического материала.



а б в

Рис. 1. Микрофотографии СЭМ: а) порошок $BaTiO_3$, синтезированный при (1); б) порошок $BaTiO_3$, синтезированный при (1), затем (2); в) таблетка BT(tv); г) таблетка BT(tv+sc).



г

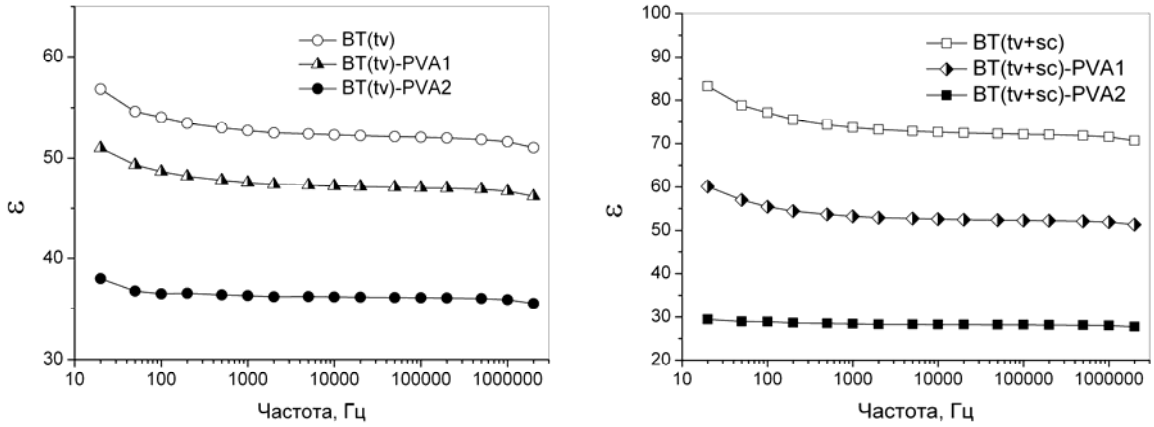


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости таблеток $BaTiO_3$.

1. Boulos M. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1301.

2. Kholodkova A., Danchevskaya M., Fionov A. // Abstracts of 4th International Conference NANOCON 2012. 2012. P. 215.

3. Холодкова А.А., Данчевская М.Н., Фионов А.С. XIV Международная конференция "Наукоемкие химические технологии-2012". 2012. С. 23.

З-18

ТРАНСПОРТ КРЕМНЕЗЕМА И ГЛИНОЗЕМА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ

Шаповалов Ю.Б.[1], Балицкий Д.В.[2], Балицкий В.С.[1]

[1] *ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, shap@iem.ac.ru*

[2] *Balitski Consultancy, Messein, France*

Проведены экспериментальные исследования для выяснения условий образования топаза в природе и разработки методов выращивания монокристаллов его синтетических аналогов. С этой целью изучены изотермические реакции топаза и других минералов (кварц, каолин, пирофиллит, андалузит, мусковит, микроклин) с водными растворами HF и KF (молярность от 10^{-4} до 10 m и 0 до 1,0 m, соответственно) в интервале температур 300-600 °C и постоянном давлении 100 МПа. Одновременно исследовались особенности переноса кремнезема и глинозема во фторидных, хлоридных и щелочных растворах в условиях прямого температурного градиента при температурах 500-780 ^{o}C и давлениях 400 - 150 МПа.

Установлено, что для стабильности топаза в указанных реакциях растворы должны иметь высокую концентрацию HF ($3\cdot10^{-3} - 8\cdot10^{-1}$ m) и низкую концентрацию KF (< $7\cdot10^{-3}$ m). Причем, с повышением температуры от 300 до 600 °C поле стабильности топаза на диаграмме $\lg(m_{HF})$-$\lg(m_{KF})$ заметно сужается и смещается в область более высоких концентраций HF. Граничные значения максимальной концентрации KF изменяются несущественно и лежат вблизи $\lg(m_{KF}) = -2.0$.

В опытах по изучению особенностей переноса кремнезема и глинозема в термоградиентных условиях показано, что при растворении кварца в чистой воде, нейтральных хлоридных и щелочных растворах кремнезем переносится из более высокотемпературной области (т. е. из нижней зоны автоклава) в менее горячую (верхнюю зону автоклава). Однако в кислых фторидных растворах направление переноса кремнезема обнаруживает четкую зависимость от плотности растворов: в низкоплотных (ρ < 0,33 – 0,35 г/см^3) растворах кремнезем при растворении кварца переносится из относительно менее горячей (верхней) зоны автоклава в более высокотемпературную (нижнюю) зону. В более плотных растворах имеет место обычное совпадение направлений переноса кремнезема с вектором прямого

термоградиента. При этом направление переноса кремнезема не зависит от того, происходит ли оно в отсутствии или присутствии топаза. Топаз взаимодействует с растворами аналогичных составов иначе. В щелочных и нейтральных хлоридных растворах он неустойчив и замещается либо полевыми шпатами (при высокой щелочности растворов), либо слюдой (при относительно невысокой щелочности). Во фторидных близнейтральных и кислых растворах топаз в отсутствие кварца практически не растворяется (прослежено до температуры 780 ^{o}C и давления 180 МПа). Однако в присутствии кварца интенсивности растворения обоих минералов становятся сопоставимыми. Но, в отличие от кварца, топаз как в низкоплотных, так и относительно плотных фторидных растворах всегда растворяется в менее горячей зоне и переносится в более горячую зону (прослежено для ρ от 0.05 до 0.52 г/см^3). Аналогичный характер переноса глинозема в условиях прямого температурного градиента отмечается и при взаимодействии корунда с фторидными растворами. Оказалось, что, независимо от плотности таких растворов, перенос глинозема при растворении корунда осуществляется из менее горячей, т. е. верхней зоны автоклава, в более горячую, нижнюю его зону. Это указывает на общность явлений переноса глинозема при растворении топаза и корунда в условиях прямого температурного градиента во фторидных растворах, хотя в отличие от корунда интенсивное растворение топаза и перенос глинозема отмечаются только в присутствии кварца. В случае совместного их нахождения оба минерала замещаются топазом или (при низкой концентрации фтора) – х-андалузитом. Другое отличие в поведении глинозема при растворении корунда состоит в том, что в щелочных растворах, подобно кремнезему, глинозем переносится из более горячей нижней зоны автоклава в менее горячую верхнюю зону. Вместе с тем, при совместном нахождении кварца и корунда в сильнощелочных растворах они оба являются неустойчивыми и замещаются полевыми шпатами.

В целом, результаты экспериментов позволили установить области устойчивости топаза в растворах различного состава в широком интервале температур и давлений и определить оптимальные условия для выращивания его монокристаллов.

З-19

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА В ПАРАМЕТРИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

Алехин А.Д.[1], Билоус О.И.[2], Рудников Е.Г.[1]

[1] *Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Физический факультет, Киев, Украина, alekhin@univ.kiev.ua*

[2] *Национальный авиационный университет, Киев, Украина*

В настоящее время значительно возрос интерес к исследованию различных свойств вещества в критическом состоянии [1] и его уравнения состояния. Многочисленные исследователи выделяют это состояние вещества в отдельное агрегатное состояние - критический флюид (КФ) [2]. В первую очередь это связано с уникальными свойствами КФ, которые проявляются при его практическом использовании в новейших промышленных технологиях.

В связи с этим ранее на основе флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1] в работах [3, 4] для определения вида уравнения состояния КФ была предложена модель системы вблизи критической точки как газ флуктуаций параметра порядка со свойствами реального газа Ван-дер-Ваальса. На основании этой модели был найден вид флуктуационной части термодинамического потенциала $F_ф$ и уравнение кривой сосуществования $\Delta\rho=dF_ф/d\mu$ широкого класса однокомпонентных веществ и двойных растворов [3, 4]. По данным [3, 4] и [5] исследована связь амплитуд: B_0 кривой уравнения сосуществования $\Delta\rho=B_0t^{\beta}$, D_0 уравнения критической изотермы $\Delta\rho=D_0\Delta\mu^{1/\delta-1}$ и Γ_0 уравнения критической изохоры $\Delta\rho=\Gamma_0\Delta\mu\cdot t^{-\gamma}$ с критическим значением фактора сжимаемости $Z_к=P_кV_к/RT_к$ КФ.

Для нахождения вида уравнений состояния КФ в общем виде во всем близком окружении использованы уравнения параметрического скейлинга [6].

$$h=\Delta\mu=a\,r^{\beta\delta}\theta\left(1-\theta^2\right),\ t=r\left(1-b^2\theta^2\right),\ \Delta\rho=k\,r^{\beta}\theta \qquad (1)$$

В работе [7] величины амплитуд a, k этих уравнений параметрического скейлинга также были связаны с амплитудами B_0, D_0, Γ_0 и фактором сжимаемости КФ. Это позволило, исходя из вида соотношения (1), впервые построить трехмерные поверхности полевых и температурных зависимостей ее параметров $\theta(h,t)$ и $r(h,t)$. В дальнейшем на основе вида этих

поверхностей θ(h,t) и r(h,t) в [8] были построены трехмерные поверхности полевых и температурних зависимостей различных корреляционных, термических, калорических и кинетических характеристик КФ: радиуса корреляции R_c, плотности Δρ, сжимаемости β_T , энтропии Δs, теплоемкости C_V, времени жизни флуктуаций параметра порядка τ_c, вязкости η, коэффициента диффузии D и других характеристик КФ.

Проведено сравнение этих теоретических расчетов на основе параметрического уравнения состояния вещества [6] с литературными данными P-V-T измерений [9] и с экспериментальными данными гравитационного эффекта, полученными оптическими методами молекулярного рассеяния света [5, 10], рефрактометрическими [5, 11, 12] и прохождения медленных нейтронов [13].

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука. 1982. 382 С.

2. Truong N.H., Фахреев А.К., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Усманов Р.А., Амирханов Д.Г., Яруллин Р.С. // СКФТП. 2008. Т. 3. № 2. С. 7.

3. Алехин А.Д. Известия вузов. Физика. 1983. Вып. 3. С. 103.

4. Алехин А.Д., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г. // ЖФХ. 2011. № 4. С. 613.

5. Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев: Политехника. 2008. 404 С.

6. Schofield P. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. № 12. P. 606.

7. Алехин А.Д., Билоус О.И. // Мониторинг. Наука и технологии. 2012. № 1. С.68-73.

8. Алехин А.Д., Билоус О.И., Рудников Е.Г. // Мониторинг. Наука и технологии. 2012. № 3. С.82.

9. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоиздат. 1990. 190 С.

10. Алехин А.Д., Рудников Е.Г. // Журнал физических исследований. 2004. Т. 8. № 2. С. 103.

11. Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т. // Молекулярная физика. Киев. 2007. 460 С.

12. Артюховская Л.М., Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И. // УФЖ. 1970. Т. 15. № 2. С. 1974.

13. Булавин Л.А. Свойства жидкостей в критической области. Киев: Киевский университет. 2002. 315 С/

З-20

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНИДОВ В ЖИДКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

salyulev@ihte.uran.ru

В современных условиях всё шире исследуются и применяются разнообразные процессы, протекающие в среде агрессивных жидкостей и газов при повышенных температурах и давлениях. Поэтому контроль *in situ* хода таких процессов становится всё более актуальным. Спектроскопия КР зарекомендовала себя как эффективный способ изучения реакционноспособных соединений. Она позволяет исследовать образцы, находящиеся в запаянных стеклянных (кварцевых) трубках и капиллярах, которые обладают высокими коррозионностойкими качествами, могут эксплуатироваться при температурах до 1200 – 1400 ^{o}C и способны выдерживать внутренние давления приблизительно до 20 МПа. Регистрация спектров КР образцов непосредственно сквозь кварцевые стенки реакционных сосудов возможна в широком интервале частот, в котором лежат характеристические частоты колебаний различных галогенсодержащих частиц (молекул, комплексных ионов и т.д.) [1].

Нами разработана методика регистрации спектров КР легколетучих галогенидов ($ZrCl_4$, $HfCl_4$, PCl_5, $GaCl_3$ и др.) в различных их агрегатных состояниях при температурах от комнатной до превышающих критическую и при высоких давлениях [2]. Это позволило, в частности, получить прямые сведения о строении и свойствах расплавов $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, существующих в узких (менее 70 или 20 ^{o}C, соответственно, от $T_{пл}$ до $T_{кр}$,) интервалах температур только при высоких (несколько десятков атмосфер) давлениях паров [2, 3]. Установлено впервые, что полимерное строение расплавов этих веществ по мере нагревания быстро разрушается вплоть до появления мономерных молекул $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, количество которых вблизи критической температуры (505 и 450 ^{o}C, соответственно, при $P_{кр}$ – 5,8 МПа [3]) становится преобладающим (в расплаве и сжатом под давлением в несколько десятков атмосфер сверхкритическом флюиде сохраняется еще небольшое количество димерных молекул $(ZrCl_4)_2$ и $(HfCl_4)_2$).

У трихлорида галлия, имеющего значительно более стабильные димерные молекулы, при повышении температуры количество мономерных частиц в расплаве и сжатом под давлением до 10 МПа сверхкритическом флюиде возрастает (рис. 1, 2). Однако, в условиях проведения эксперимента доля молекул $GaCl_3$ по сравнению с Ga_2Cl_6 все еще остается небольшой.

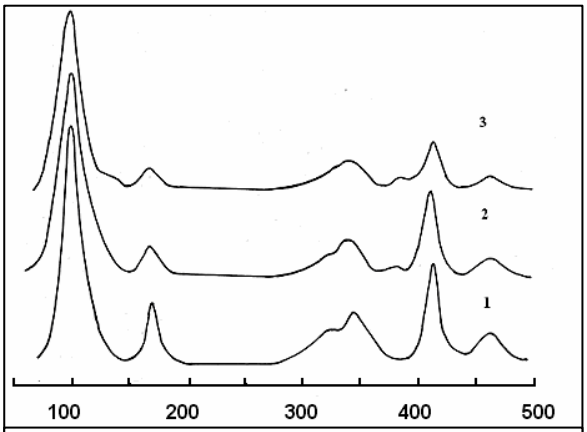


Рис. 1. Спектры КР расплавленного (1,2) и сверхкритического (3) трихлорида галлия при температурах T, ^oC: 1- 130; 2 – 380; 3 – 424 ($T > T_{кр}$, $P_{GaCl3} > P_{кр}$ [3]).

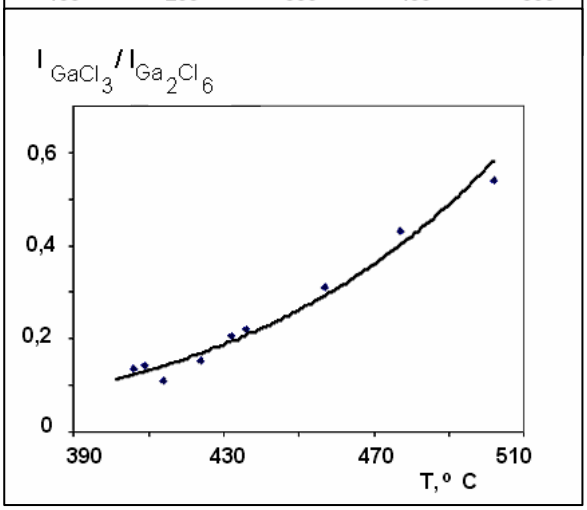


Рис. 2. Изменение соотношения интенсивностей (I) полос КР молекулярных $GaCl_3$ (380 $см^{-1}$) и Ga_2Cl_6 (412 $см^{-1}$) в расплаве и сверхкритическом флюиде трихлорида галлия в зависимости от температуры.

Зарегистрированные впервые [2] спектры КР жидкого, суб- и сверхкритического [3] пентахлорида фосфора (при давлениях до 6 МПа) позволили получить новые качественные и количественные сведения, характеризующие процесс его термической диссоциации по реакции: $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$. Этот пример также подтверждает высокую эффективность разработанной спектроскопической методики.

1. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part 2: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. – Hoboken: Wiley, 2009. – 419 P.

2. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д. // Расплавы. 2011. № 1. С. 74.

3. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): Справочник. – СПб.: Химия, 1996. – 312 С.

З-21

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ ВЯЗКОГО ДИСТИЛЛЯТА БАЛАХАНСКОЙ НЕФТИ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СК-CO_2 + СОРАСТВОРИТЕЛЕЙ

Самедова Ф.И., Гасанова Р.З., Алиева Р.В., Азизбейли Г.Р., Багирова Ш.Р.

Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку, azmea_nkpi@box.az

Предыдущие исследования показали, что селективная очистка фурфуролом вязкого дистиллята (VGO 650) из балаханской нефти не обеспечивает получение рафината с хорошим цветом, низким кислотным числом. Содержание ароматических углеводородов в рафинате составляло 36%, нафтеновых – 44%, парафиновых 20%. Исходя из этого, проведена селективная очистка дистиллята различными избирательными сорастворителями, например, N-метилпирролидоном (NМП), N-формилморфолином (NФМ), используемых как в отдельности, так и в смеси с СК-CO_2. Исследования показали, что для получения рафината с лучшими показателями качества очистку дистиллята проводили при соотношениях дистиллят : NМП 1:1 или дистиллят: NФМ 1:3.

Очистку дистиллята СК-CO_2 с сорастворителями проводили на установке сверхкритической экстракции.

В экстрактор загружали дистиллят и селективный растворитель в соотношении 1:1, затем подавали СК-CO_2 при температуре 40°С, давлении 8 МПа, перемешивание проводилось в течение 2-х часов, по окончании очистки рафинатный и экстрактный растворы сливали после отгона растворителей из растворов и определяли выходы и качества рафинатов и экстрактов.

В Табл. 1 приведены результаты очистки дистиллята в СК-CO_2 + сорастворители.

Табл. 1.

Основные показатели качества дистиллята и рафинатов, полученных с применением различных растворителей.

Наименование	Дистиллят	NМП	NФМ	NМП + NФМ + СК-CO_2
Сырье : растворитель	-	1:1	1:1	1:0,5:0,5
Выход, %:				
рафината	-	79,3	89,5	90,875
экстракта	-	15,85	5,5	4,125
Кинематическая вязкость, $мм^2/с$, при:				
100°С	15,3	13,72	13,6	13,1
40°С	252,4	193,0	199,1	178,8
Индекс вязкости	35,7	49,8	40,0	50,3
Плотность при 20°С, $кг/м^3$	918,7	905,6	907,4	910,9
Цвет, в марках NPA	темн.	4,5	8,0	8+
Кислотное число, мгКОН/г	0,7	нейтр.	нейтр.	0,02
Температура застывания, °С	-10	-8	-6	-12

Из данных таблицы следует, что селективная очистка вязкого дистиллята СК-CO_2 с сорастворителями NМП + NФМ при соотношении дистиллят : растворитель 1:0.5:0.5 соответственно позволяет при меньшей кратности растворителей улучшить четкость разделения, уменьшить выход экстракта, улучшить качества рафината.

1. Самедова Ф.И., Касумова А.М., Рашидова С.Ю. // Нефтехимия. 2007. № 6. С. 432.

2. Азизов А.Г., Самедова Ф.И., Ибрагимова М.Д., Гасанова Р.З. // Тезисы Российского нефтяного конгресса. 2011. С. 162.

З-22

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ О-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Петренко В.Е., Гурина Д.Л., Антипова М.Л.

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, vep@isc-ras.ru

Перспектива развития современных технологий сверхкритической (СК) флюидной экстракции в пищевой промышленности, производстве лекарственных и косметических препаратов связана с поиском новых методик, использующих безопасные и нетоксичные «зеленые» растворители и сорастворители [1]. В первую очередь, это диоксид углерода - наиболее популярный СК растворитель, и вода, несмотря на то, что ее применение вносит дополнительные осложнения, в силу высоких критических параметров. Поскольку СК диоксид углерода является неполярной средой, небольшие добавки сорастворителей (воды или метанола) позволяют увеличить растворяющую способность СК CO_2 по отношению к полярным органическим веществам и, таким образом, расширить границы его применения.

Одним из веществ, области применения которого требуют высокой степени очистки с участием безвредных растворителей, является о-гидроксибензойная (салициловая) кислота. В литературе опубликованы результаты экспериментальных исследований ее экстракции и десорбции в среде СК CO_2, чистого и модифицированного добавками низших алифатических спиртов: метанола и этанола, с определением оптимальных параметров промышленных процессов [2, 3]. Однако детальное описание характера взаимодействий о-ГБК с полярными сорастворителями, добавки которых приводят к интенсификации процесса растворения кислоты в сверхкритическом флюиде, отсутствует.

В работе проводится исследование характера межмолекулярных взаимодействий о-гидроксибензойной (салициловой) кислотой с водой и метанолом в среде сверхкритического CO_2 (T=318 K, ρ=0.7 г/см^3). Методом молекулярной динамики Кара-Парринелло рассчитаны атом-атомные функции радиального распределения, координационные числа, средние числа водородных связей для отдельных групп атомов, силовые спектры молекул. Показано, что, несмотря на высокую полярность сорастворителя (воды и метанола), гидроксильная группа салициловой кислоты

предпочтительно образует внутримолекулярную водородную связь, а водородные связи с водой формируются только с участием атомов карбоксильной группы. Получены мгновенные конфигурации, иллюстрирующие изменение структуры водородносвязанных кластеров со временем. Межмолекулярные взаимодействия с диоксидом углерода в присутствии воды и метанола очень слабые, в процессе растворения он участвует только как среда, создающая условия сверхкритического флюида.

1. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН. 2007. 336 С.
2. Maksudov R.N., Novikov A.E., Sabirzyanov A.N., Gumerov F.M. // Translated from Teplofizika Vysokikh Temperatur. 2005. V. 43. P. 854.
3. Yildiz N., Tuna S., Doker O., Calimli A. // J. Supercritical Fluids. 2007. V. 41. P. 440.

З-23

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОГО КОМПОНЕНТА В СИСТЕМЕ Н-ГЕПТАН-ВОДА НА ИЗМЕНЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ Н-ГЕПТАНА

Мирская В.А., Ибавов Н.В., Назаревич Д.А.

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала,

veronika_mir@mail.ru

В работах [1-2] приведены результаты ранее проведенных исследований теплофизических свойств ряда н-алканов в широкой области параметров состояний, включающих критическое и сверхкритическое.

Н-алканы являются основными компонентами нефтей и газоконденсатных систем. В природных условиях залегания эти углеводородные системы неизбежно контактируют с водой, что существенно влияет на закономерности изменения свойств их компонентов. Вследствие этого актуальность исследований свойств и фазовых диаграмм систем алкан-вода очевидна.

Фазовая диаграмма изучаемой системы н-гептан-вода, состоящей из компонентов различной молекулярной природы (полярного – вода и неполярного-н-алкан) относится (классификация Koneneburg P.H. van, Scott R.L.) к III типу, который характеризуется отсутствием непрерывной критической линии.

В результате проведенных исследований комплекса теплофизических свойств (изохорной теплоемкости и PVTсвойств) в широкой области параметров и состояний, определены параметры нижней линии критических точек системы н-гептан-вода, которая начинается в критической точке н-гептана и заканчивается в верхней конечной критической точке, показано существенное влияние воды на теплофизические свойства н-гептана.

Исследования осуществлены на автоматизированной на базе персонального компьютера экспериментальной установке, созданной при использовании известной методики высокотемпературного адиабатного калориметра-пьезометра.

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект10-08-00322).

1. Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Вихров Д.И., Мирская В.А. Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда. Махачкала. Дагкнигоиздат. 1981. 254 С.
2. Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Вихров Д.И., Мирская В.А. Нормальный гептан. Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства на линии кипения. Рекомендуемые справочные данные //Таблицы зарегистрированы во ВНИЦ МВ Госстандарта. №ГСССД Р 192-87.

З-24

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ОКСИДА ЭТИЛЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

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

ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, daminija@mail.ru

Современная технология получения оксида этилена многоступенчата и связана с большими энергозатратами, вследствие использования высокопотенциального тепла. К примеру, в настоящее время технология, применяемая на Нижнекамскнефтехиме (разработка фирмы «Сайнтифик Дизайн»), предусматривает получение оксида этилена методом прямого окисления в присутствие серебряного катализатора. Кроме основной реакции окисления этилена в реакторе так же проходят побочные, такие как сгорание этилена с образованием диоксида углерода и воды, образование этиленгликоля в результате реакции оксида этилена с водой. Смесь газов, выходящая из реактора, содержит продукты всех реакций, а так же этилен, азот и кислород. Для разделения данной смеси используется абсорбция водой, которая имеет высокую поглотительную способность относительно к оксиду этилена. Кроме основного продукта вода поглощает также часть диоксида углерода и этиленгликоля. Дальнейшее разделение проходит в ректификационной колонне 1 (Рис. 1) при 118°С. В первой ректификационной колонне смесь отделяется от водного раствора этиленгликоля. Далее пары окиси этилена, воды, двуокиси углерода, этилена поступают во второй водяной абсорбер для отделения большей части диоксида углерода, этилена. После абсорбции водный раствор оксида этилена поступает на ректификацию 2, 55°С, (Рис. 1). Полученный кубовый продукт, содержащий 12 % оксида этилена, насосом подается на питание колонну разделения 3 (Рис. 1), предварительно подогреваясь в теплообменнике до 92 ^{o}С. Затем, в следующей колонне 4 (Рис. 1) происходит окончательное отделение от диоксида углерода при 149°С. Товарный оксид этилена получают только из пятой колонны разделения. Описанная технология связана сбольшими энергозатратами. Данная проблема является важнейшей задачей для современной химической промышленности

Одним из перспективных подходов решения этой проблемы является использование сверхкритического экстракционного процесса, предложенного в

патентах [1, 2]. Данная проблематика так же явилась предметом исследований в работах Гумерова Ф.М. и др., где представлены характеристики фазового равновесия для системы «вода-оксид этилена-диоксид углерода» [3], а так же модель сверхкритической экстракции с использованием диоксида углерода [4]. В варианте с использованием сверхкритического диоксида этилена пять колонн разделения и одна колонна абсорбции заменяется 2-мя колоннами (экстракции (45°С) и регенерации (50°С)) (см. Рис. 1). В экстракционной колонне в противотоке контактируют сверхкритический диоксид углерода и водный раствор оксида этилена, в результате чего не менее 99% оксида этилена извлекается в фазу диоксида углерода. При этом унос воды экстрагентом не превышает 1%. Выделение оксида этилена из смеси с диоксидом углерода осуществляется путем ректификации в регенерационной колонне. Данная технология сверхкритической экстракции оксида этилена из его водного раствора была смоделирована в специализированной программе с добавлением пользовательских подпрограмм. Так же был проведен сравнительный экономический и эксергетический анализ с существующей технологией, который показал, что новая технология более экономична в сравнении с существующей на Нижнекамскнефтехиме.

Рис. 1. Схема установки выделения оксида этилена из его водного раствора

1. Vijay S.B., Bloomfield N.J.; Hoch R., Ridgewood N.Y. UK Patent GB. C07D 301/32. Process for separating Ethylene Oxide from Aqueous Solution.

2. Vijay S.B., Bloomfield N.J.; Hoch R. US Patent. B01D 3/34; C07D 301/32. Proceess for recovering Ethylene oxide from Aqueous Solution.

3. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. // Теорет. основы хим. технологии. 2002. Т. 36. № 5. С. 503.

4. Ахметлатыйпова Д.Д., Амирханов Д.Г., Гумеров Ф.М., Теляков Э.Ш. // ВКТУ. 2011. Т. 14. № 7. С. 46.

З-25

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА.

Коновалов И.А., Фомичев В.В., Дробот Д.В.

МГУТХТ имени М.В.Ломоносова, Москва, 9253571868@mail.ru

Технологии с использованием сверхкритического флюида (далее СКФ) имеют широкие области применения. СКФ технологии используют в фармацевтике и медицине[1], в процессах полимеризации[2], экстракции[3], очистки и регенерации сорбентов и катализаторов[4]. Использование СКФ технологий применительно к синтезу неорганических функциональных материалов ограничено.

Работа посвящена разработке метода получения диоксида титана – материала востребованного в качестве катализатора, оптически активного материала, компонента синтеза сложных оксидов.

Эксперименты по получению диоксида титана проводили методом SAS (Supercritical Antisolvent process) на пилотной установке SAS-50 компании TharProcess Inc. В качестве прекурсора использовался изопропоксид титана(IV) ($Ti(Pr^iO)_4$) с чистотой 98+% компании Acros Organics. Растворителем служил изопропиловый спирт класс «ОСЧ».

Исследован процесс синтеза диоксида титана в интервале давлений 80÷350 бар и температур 40÷80°С. Получены частицы аморфного диоксид титана с размером 50÷600нм. Установлена возможность тонкого регулирования размера получаемых частиц варьированием параметров процесса (давление, температура, концентрация исследуемого раствора, соотношение потоков флюида и исследуемого раствора).

Полученный продукт аттестован методами ДТА, ИК-спектроскопии, РФА, химического анализа.

Размер частиц установлен на установке Delsa Nano и электронном микроскопе.

Термическая обработка полученного диоксида титана выше 300°С в течении 3 часов приводит к кристаллизации порошка в форме анатаза.

1. Багратаашвили В.Н., Егоров А.М., Кротова Л.И., Миронов А.В., Панченко В.Я., Паренаго О.О., Попов В.К., Ревельский И.А., Тимашев П.С., Цыпина С.И. // СКФТП. 2011. №4. с. 88.

2. Hua Zhong, Zhenhao Xi, Tao Liu, Zhimei Xu, Ling Zhao. // The Journal of Supercritical Fluids. V. 74. 2013. P. 70.
3. Mouahid A., Crampon C., Sid-Ali Toudji A., Badens E. // The Journal of Supercritical Fluids. V. 77. 2013. P. 7.
4. Yoko A., Oshima Y. // The Journal of Supercritical Fluids. V. 75. 2013. P. 1.

З-26

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА КАК СРЕДА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭФИРНОЙ ТКАНИ УСТОЙЧИВОГО ФТОРПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ

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

[1] *ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, npp@isc-ras.ru*

[2] *ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

[3] *ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

В настоящее время исследователи и технологи проявляют значительный интерес к использованию в качестве среды для осуществления крашения и отделки текстильных материалов сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2), особенности свойств которого позволяют проводить процессы по замкнутому циклу [1, 2]. Достоинствами СК-CO_2, обеспечивающими эффективность его применения в текстильной химии, являются хорошие транспортные свойства, способность полностью удаляться из материала по завершении процесса, низкие критические параметры в совокупности с относительной инертностью. СК-CO_2 обеспечивает высокую растворимость гидрофобных препаратов и абсолютную смачиваемость поверхности гидрофобных полимерных материалов, способствует набуханию синтетических волокон.

Одним из перспективных направлений использования СК-CO_2 в области текстильной химии является гидрофобная отделка. Она предусматривает придание текстильным материалам способности не смачиваться водой, сохраняя при этом воздухо- (паро-) проницаемость. Основным показателем гидрофобности материала является краевой угол смачивания *(Θ),* который должен превышать 90°С. Для придания текстильным материалам устойчивой несмачиваемости необходимо создать на внешней поверхности образующих его нитей новую поверхность с существенно более низкой поверхностной энергией. На практике снижение поверхностной энергии текстильного материала осуществляют за счет нанесения на него из эмульсий или дисперсий специальных препаратов - гидрофобизаторов, наиболее эффективными из которых являются композиции на основе фторсодержащих углеводородов. Однако такой способ придания тканям водоотталкивающих свойств обладает недостатками:

покрытие характеризуется малой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям и повышенной способностью к сухому загрязнению. В качестве альтернативы использованию эмульсий или дисперсий фторированных углеводородов в настоящей работе рассмотрено нанесение на волокнистые материалы из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода ряда фторполимеров: низкомолекулярной фракции ультрадисперсного политетрафторэтилена (ПТФЭ), фторсодержащих парафинов, теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ). Исследованы структура и качественные характеристики сформированных покрытий, оценена сравнительная эффективность гидрофобизирующего действия различных фторполимеров.

С помощью комплекса методов показано, что при обработке растворами фторполимеров в СК-CO_2 полиэфирных волокнистых материалов на поверхности волокон образуется фторсодержащее покрытие, которое снижает поверхностную энергию полиэфирного материала, обеспечивая его высокие гидрофобность, воздухо- и паропроницаемость, очень малое водопоглощение и устойчивость к стиркам.

Показано, что из раствора в СК-CO_2 формируется ультратонкий слой фторсодержащего полимера. Благодаря своей наноразмерности, покрытие повторяет микрорельеф волокон, которые образуют ткань, что способствует обеспечению ультрагидрофобности текстильного материала и чрезвычайно низкого водопоглощения, которое недостижимо при использовании промышленных препаратов и существующих методов их нанесения.

Установлено, что на структуру покрытия, формируемого из растворов фторполимеров в СК-CO_2,, оказывает влияние введение в СК-CO_2 сорастворителей – их наличие позволяет регулировать степень микрошероховатости образующегося покрытия. Показано, что подбор сорастворителя может способствовать повышению краевого угла смачивания и снижению водопоглощения гидрофобизируемой ткани.

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

1. Киселев М.Г., Кумеева Т.Ю., Пуховский Ю.П. // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI. № 1. Ч. 1. С. 116.

2. Banchero M., Sicardi S., Ferri A., Manna L. // Textile Research Journal. 2008. V. 78. № 3. P. 217.

З-27

PVT СВОЙСТВА СИСТЕМ УГЛЕВОДОРОД – ВОДА В КРИТИЧЕСКИХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ОБЛАСТЯХ

Расулов С.М.

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала,

suleimanr1@rambler.ru

В данной работе приведены результаты исследования фазовых равновесий бинарных несмешивающихся при нормальных условиях систем (н.гексан- вода, н.пентан-вода) на основе измерения PVT – свойств в температурном интервале 300 – 680К, давлениях до 60МПа и в широком интервале плотностей на пьезометре постоянного объема. Термические свойства системы н.гексан-вода получены для одиннадцати значений концентрации воды (в мольных долях): 0,166; 0,201; 0,234; 0,257; 0,347; 0,615; 0,827; 0,882; 0,917; 0,935 и 0,964, и системы н-пентан-вода получены для пятнадцати значений концентрации воды : 0,110; 0,143; 0,174; 0,203; 0,209; 0,214; 0,5717; 0,800; 0,862; 0,881; 0,903; 0,925; 0,942; 0,973 и 0,987. Для каждой концентрации измерения проведены по десяти-одиннадцати изохорам, охватывающие широкий интервал паровых и жидкостных изохор. На P-T диаграмме вдоль изохор наблюдаются изломы или перегибы, соответствующие фазовым переходам ж.-ж. и ж.-г. Соединение точек излома дает линии фазового равновесия, отделяющие трехфазную область от двухфазной и двухфазную область от однофазной. Линии фазовых переходов ж.-ж. и ж.-п. и их критические параметры по мере увеличения содержания воды в смеси приближаются друг другу. При концентрации, равной 0,257 для системы н.гексан-вода и 0,209 для системы н.пентан-вода, линии фазового равновесия ж.-ж. и ж.-г. имеют общую точку касания и критические параметры их совпадают. Эта точка называется верхней конечной критической точкой (ВККТ) и является точкой азеотропа, так как в этой точке сосуществуют все три фазы: углеводородная жидкость, водная жидкость и газ. Критические параметры этой точки для системы н.пентан-вода имеют значения $T_к$ = 463,8 К и $P_к$ = 4,57 МПа, а для системы н.гексан-вода – $T_к$ = 495,3 К и $P_к$ = 5,28 МПа, которые хорошо согласуются с литературными данными. Выше концентрации, соответствующей ВККТ, по изохоре вначале происходит переход углеводородной жидкости в пар, а дальше переход водной жидкости в пар. Критические давления и температуры перехода углеводородной жидкости в пар такие

же, как и для ВККТ вплоть до больших концентраций воды в смеси, хотя критические плотности отличаются. Выше концентрации, соответствующей ВККТ, зависимость P(T) является гладкой и монотонной, без каких либо особенностей. Для этих концентраций на фазовых диаграммах критические условия не реализуются. Снова критические точки появляются для концентраций, значения которых выше значения 0.882. На изоплетах проявляются локальный температурный максимум и локальный температурный минимум. С увеличением концентрации разность между экстремумами увеличиваются. В области высокого давления все изоплеты имеют крутой подъем. На верхнем локусе критических точек обнаружен температурный минимум, соответствующий концентрациям 0,935 и 0,925 мольных долей. Точка, соответствующая минимуму температуры, разделяет двухфазную область на две части. Правая часть соответствует равновесию ж.-п. и при повышении температуры смыкается с критической точкой воды, а левая часть двухфазной области соответствует равновесию г.-г. второго типа и продолжается выше критической температуры воды. Точка, где смыкаются кривые г.-г. и ж.-п. называется двойной критической точкой (ДКТ). На P-T диаграмме область фазового равновесия г.-г. ограничена кривой, идущей от ДКТ в сторону более высоких T и P, и изотермой, идущей от ДКТ в сторону более высоких давлений. С увеличением числа атомов углерода в углеводороде критическая кривая сдвигается в сторону низких давлений и высоких значений концентрации воды. Для ДКТ систем н.пентан + вода и н.гексан + вода получены параметры T_c=625,5К, P_c=33,7МПа и T_c=627,7К, P_c=30,9МПа соответственно. Явление ограниченной растворимости газов было обнаружено И.Р. Киричевским и сотрудниками еще в 1941 году и подробно исследовано Д.С. Циклисом. Поведение систем вблизи ДКТ заметно отличается от их поведения вблизи обычных точек на линиях фазового равновесия. Результаты расчетов для бинарной смеси н.гексан – вода и н.пентан-вода показывают, что значение критического показателя β близко к 0.325. Это характерно для трехмерных изинговских систем. Однако для концентраций, соответствующих ДКТ, величина β в два раза больше, что соответствует предположению об удвоении критических индексов в двойной критической точке.