

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ ИМ. Г.А. КРЕСТОВА РАН
СЕВЕРНЫЙ (АРКТИЧЕСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА РАН
ЖУРНАЛ «СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ: ТЕОРИЯ И
ПРАКТИКА»
ЗАО «ШАГ»**

Материалы

**XV Всероссийской школы-конференции молодых
учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические
флюидные технологии в решении экологических
проблем»**

01 - 03 июля 2024 г.

г. Иваново

2024

УДК 504:75

ББК 24.53

Редакционная коллегия:

М.Г. Киселёв, доктор химических наук, профессор

О.О. Паренаго, кандидат химических наук;

Л.А. Антина, кандидат химических наук

Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем:

Материалы докладов XV Всероссийской школы-конференции молодых учёных (01-03 июля 2024 года) – Иваново, 2024.

В сборнике представлены материалы докладов участников XV Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». Задачами конференции являются рассмотрение широкого круга как фундаментальных, так и прикладных вопросов, связанных с разработкой и применением сверхкритических технологий, а также обсуждение новых подходов к изучению процессов и материалов, находящихся в среде сверхкритических флюидов.

Материалы публикуются в авторской редакции.

ISBN 978-5-6050308-2-9

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| <i>Д.А. Леменовский</i> СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ – «ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ» | 7 |
| <i>М.Ю. Синёв</i> ВОДА ПРИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ: НА ПУТИ К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ ОСМЫСЛЕНИЮ | 8 |
| <i>М.О. Костенко, О.О. Паренаго</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ | 10 |
| <i>А.М. Воробей, М.О. Костенко, Зуев Я. И., О.О. Паренаго</i> ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ МИКРОНИЗУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ В СМЕСЯХ CO₂-РАСТВОРИТЕЛЬ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТОДОМ SAS | 11 |
| <i>М.Г. Киселев, Р.Д. Опарин, Д.В. Ивлев, И.А. Ходов</i> КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ КРИСТАЛЛ-СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД | 13 |
| <i>А.М. Чибиряев</i> ПРОГРЕСС В ИСПОЛЬЗОВАНИИ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ | 14 |
| <i>А.М. Chibiryayev</i> PROGRESS IN THE USE OF SUB- AND SUPERCRITICAL ALCOHOLS IN ORGANIC SYNTHESIS | 15 |
| <i>Е.О. Якушина, Т.Р. Билалов</i> ПРИМЕНЕНИЕ СКФ ТЕХНОЛОГИЙ В ОЧИСТКЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ | 16 |
| <i>Е.А. Иванова, В.Г. Меркулов, М.Н. Жарков, С.Г. Злотин</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ g-C₃N₄ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА | 20 |
| <i>А.А. Онучина, А.В. Фалёва, Д.В. Овчинников, Н.В. Ульяновский</i> НОВЫЙ ПОДХОД К ВЫДЕЛЕНИЮ ЦЕННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЛИГНАНОВ ПРИ ПОМОЩИ ПРЕПАРАТИВНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ | 22 |
| <i>П.Р. Васютин, Ю.А. Гордиенко, М.Ю. Синев, Ю.Д. Ивакин, Е.А. Лагунова, В.Ю. Бычков</i> СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ Ln-Al (Ln = La, Ce, Pr) КАТАЛИЗАТОРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЁГКИХ АЛКАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАБОТКИ ИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ВО ФЛЮИДНЫХ СРЕДАХ | 27 |
| <i>Я. И. Зуев, А.М. Воробей, Рубцов Я. П., О. О. Паренаго</i> МНОГОКРАТНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ RESS | 32 |
| <i>С.А. Алехин, С.В. Морозов, А.А. Востриков, О.Н. Федяева</i> ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ КУРИНОГО ПОМЕТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ МЕТАНА | 34 |
| <i>А.У. Аетов, Ф.М. Гумеров, Р.А. Усманов, С.В. Мазанов</i> ОКИСЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО СТОКА ЗАВОДА «БИСФЕНОЛ А» ПАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ» В ПЕРИОДИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ | 37 |
| <i>К.В. Белов, А.А. Дышин, М.А. Крестьянинов, М.Г. Киселев, И.А. Ходов</i> КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ФЕНАМАТОВ В | 41 |

| | |
|--|----|
| СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ФЛЮИД-КРИСТАЛЛ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ NOESY | |
| <i>В.Г. Меркулов, С.П. Русаков, Е.А. Иванова, М.Н. Жарков, С.Г. Злотин</i> ОРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА — КЛЮЧ К БЕЗОПАСНЫМ ПРОЦЕССАМ С-Н АКТИВАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ | 43 |
| <i>Е.И. Перепелкин, И.С. Чащин, В.Г. Васильев, М.А. Синолиц, Г.А. Бадун, М.Г. Чернышева, Н.М. Анучина, Н.П. Бакулева</i> НАНОЧАСТИЦЫ ХИТОЗАНА С ВАНКОМИЦИНОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ В БИФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА-УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ КАК ОСНОВА ПОКРЫТИЯ ДЛЯ БИОПРОТЕЗОВ | 46 |
| <i>Т.А. Семёнов, Н.М. Ашарчук, Е.О. Епифанов, Н.В. Минаев, Е.И. Мареев</i> РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ IN-SITU ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ | 49 |
| <i>А.З. Попова, Д.И. Панюкова, Т.А. Марютина</i> ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ | 52 |
| <i>М.С. Кузьмиков, А.А. Дышин, М.Г. Киселев</i> СИНТЕЗ И ДОПИРОВАНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ | 56 |
| <i>В.В. Соборнова, К.В. Белов, И.А. Ходов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ И МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ СКСО₂ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР | 58 |
| <i>С.А. Вахрамеев, Д.В. Овчинников, Д.С. Косяков, Н. В. Ульяновский</i> АНАЛИЗ ГИДРАЗИНА, МЕТИЛГИДРАЗИНА И 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ - ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПОСЛЕ ДЕРИВАТИЗАЦИИ 5-НИТРО-2-ФУРАЛЬДЕГИДОМ | 60 |
| <i>А.А. Онучина, А.В. Фалёва, Э.В. Данилова, Н.В. Ульяновский</i> ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЭКСТРАКТОВ КОМПРЕССИОННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРЕПАРАТИВНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ | 63 |
| <i>Никифоров Р.Ю., Перепелкин Е.И., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А., Николаев А.Ю., Алентьев А.Ю.</i> ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДНЫХ МЕМБРАН | 66 |
| <i>Д.А. Чернышов, А.А. Попова, Е.Н. Голубева</i> ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО СО₂ СИСТЕМ ПММА-4-ГИДРОКСИ-ТЕМПО-БЕНЗОАТ МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ | 67 |
| <i>С.Д. Емельянова, А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман</i> СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ КИСЛОРОД- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ | 69 |
| <i>А.А. Саламатин, А.С. Халиуллина</i> УСТОЙЧИВОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ФРОНТА В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ | 73 |

| | |
|--|-----|
| <i>А.А. Дмитриева, А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ДЕОКСИГЕНАЦИИ БИОНЕФТИ | 76 |
| <i>Л.Ю. Сабирова, Я.Ю. Корепанова, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Биалалов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ БЕТУЛИНА В ЧИСТОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ ЭТАНОЛОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА | 79 |
| <i>Д.А. Лаврухина, Т.Р. Биалалов, А.А. Киселев</i> ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙРОСЕТЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ | 81 |
| <i>Р.Р. Антипов, Т.Р. Биалалов, С.Ч. Арсланбаев</i> ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ИОННООБМЕННЫХ СМОЛ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СРЕДЫ | 83 |
| <i>М.Е. Маркова, А.А. Степачёва, А.В. Быков, М.Г. Сульман</i> ПРОМОТИРОВАННЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША | 85 |
| <i>В.Г. Полевая, А.М. Воробей, А.А. Коссов, С.М. Матсон, О.О. Паренаго</i> ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИН)А В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ | 90 |
| <i>О.В. Федотова, К.В. Трофимова, Е.А. Березовская, П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина</i> ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ АЭРОГЕЛЕЙ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗЕИНА В КАЧЕСТВЕ ПОРООБРАЗУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА | 93 |
| <i>А.Д. Державина, Т.Р. Биалалов, Р.Н. Набиуллина</i> СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ | 96 |
| <i>A.V. Ippolitova, S.S. Khizrieva, E.V. Maksimenko, N.I. Borisenko</i> POLYPHENOLIC PROFILE AND ANTI-ACETYLCHOLINESTERASE ACTIVITY OF EXTRACTS OBTAINED FROM POLYGONUM HYDROPIPER L. IN MEDIUM OF SUBCRITICAL WATER | 99 |
| <i>Е.О. Щипанская, А.Д. Воробьева, Г.А. Туманова, А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман</i> СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕОКСИГЕНАЦИИ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КЛАССИЧЕСКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ | 101 |
| <i>А.Ю. Кислинская, П.Ю. Цыганков, Я.В. Парфильева, Н.В. Меньшутина</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИКРОНИЗАЦИИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРА | 106 |
| <i>Т.В. Федосеев, Н.Н. Толкачев, Т.В. Богдан, А.Е. Коклин, В.И. Богдан</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ | 110 |

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ – «ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ»

Д.А. Леменовский

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

В лекции перечисляются важнейшие события и этапы становления исследований в химии элементов – «инертных газов». Первая половина XX века характеризуется неожиданными и разрозненными находками в этой области химии. Лишь в 60-е годы после анализа и учета ключевых физических характеристик этих элементов, а также учета полезных случайных экспериментальных наблюдений, стартовал медленный систематически спланированный синтез новых соединений этих элементов.

Ключевое место занял структурный анализ синтезируемых соединений. Практически сразу стало ясно, что основные проблемы стабильности соединений «инертных газов» проистекают из-за рассогласованности валентных требований и возможностей составляющих их атомов.

Ныне доступное многообразие экспериментальных данных в этой области удается сгруппировать вокруг двух химических классификационных представлений. Первое семейство - это соединения элементов – «инертных газов» преимущественно молекулярной структуры с самыми электроотрицательными неметаллическими элементами (почти исключительно), с фтором и кислородом. Второе семейство – это соединения этих элементов с атомами металлов в высоких степенях окисления.

В лекции дается сравнительная оценка качественным наглядным валентным моделям строения соединений элементов – «инертных газов».

ВОДА ПРИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ: НА ПУТИ К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ ОСМЫСЛЕНИЮ

М.Ю. Синев

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, г. Москва.

Вода – самое распространённо вещество на Земле и, одновременно, одно из самых парадоксальных. В её физико-химическом поведении наблюдается ряд аномалий, отличающих воду от других веществ даже при "обычных" условиях. Что же касается свойств воды (водных флюидов – ВФ) при высоких параметрах состояния (температуре и плотности/давлении), то ситуация ещё более усложняется. При этом ввиду привлекательности свойств воды при таких условиях как растворителя и реагента число работ, посвященных процессам с её участием, огромно. Но в значительной мере эти исследования остаются эмпирическими, что связано с трудностями как экспериментальных исследований физико-химических свойств ВФ, так и с недостаточной разработанностью методов описания их состояния.

Для приближения к физико-химическому осмыслению состояния и свойств ВФ представляется полезным определить основные характеристики областей, в которых их физическое состояние имеет качественные особенности:

- разреженный пар;
- докритическая вода;
- суб-критическая вода;
- плотный пар;
- сверхкритический флюид;
- близкий к идеальному газ.

Границы между этими областями, не являющимися жёстко очерченными, задаются значениями температуры и плотности, которые определяют соотношение энергий теплового движения и межмолекулярных взаимодействий. Соответственно, это соотношение определяет многие важнейшие физико-химические свойства, такие как диэлектрическая постоянная, степень диссоциации, сольватирующая/растворяющая способность.

Отдельного внимания заслуживает вопрос о реакционной способности воды при высоких параметрах состояния, в частности, вопрос о том, какими характеристиками и

параметрами определяются направление и скорость процессов в присутствии (в среде) ВФ. Этот вопрос более подробно рассматривается на примере превращений в твёрдых оксидах при обработке в среде ВФ – структурирования, фазообразования, синтеза и модифицирования сложных оксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ

М.О. Костенко, О.О. Паренаго

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

Технологические процессы при повышенных давлениях всё чаще находят применение в решении практических задач. Среди таких процессов можно выделить экстракцию сырья сжатыми газами и сверхкритическими флюидами, очистку материалов от загрязнителей и их импрегнацию функционализирующими компонентами, микронизацию веществ (процессы SAS, GAS, RESS, PGSS, SAA), сорбционно-хроматографическое разделение смесей и пр. При разработке и внедрении всех указанных процессов обычно необходимы данные о фазовых равновесиях в соответствующих системах. Не смотря на активное развитие расчётных методов термодинамики, основным источником таких данных является эксперимент. Настоящая работа посвящена обзору современных экспериментальных методов, применяемых для изучения фазового поведения одно- и многокомпонентных систем при повышенных давлениях. Обычно описываемые методы разделяют на два подкласса:

1. Аналитические, в которых общий состав системы в точности не известен, состав отдельных фаз анализируется различными методами.
2. Синтетические, в которых общий состав системы известен (заранее определён экспериментатором), анализ равновесных фаз не проводится.

В докладе приведено описание наиболее распространённых методов, их аппаратное оформление, а также преимущества и недостатки.

Отдельно в работе рассматриваются методы, позволяющие изучать системы, в которых протекает межфазный обмен компонентами (сорбционные и экстракционные процессы). Описываются методы пробоотбора и анализа смесей под давлением. Рассматривается применение онлайн мониторинга состава среды при импрегнации полимеров и адсорбционном нанесении веществ на поверхность пористых матриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ МИКРОНИЗУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ В СМЕСЯХ CO₂-РАСТВОРИТЕЛЬ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТОДОМ SAS

А.М. Воробей, М.О. Костенко, Я.И. Зуев, О.О. Паренаго

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Метод сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS – Supercritical AntiSolvent precipitation) представляет собой перспективный подход микронизации, позволяющий получать частицы с узким распределением по размеру заданной морфологии. Суть метода SAS заключается в использовании сверхкритического CO₂ (СК-CO₂) как осадителя (антирастворителя). СК-CO₂ смешивают с раствором микронизируемой субстанции в органическом растворителе, что вызывает пересыщение и быстрое осаждение микронизируемого вещества из раствора. Движущей силой процесса SAS является пересыщение в системе CO₂ - растворитель - микронизируемое вещество, определяющее скорости зародышеобразования и роста частиц. Поэтому для предсказания морфологии и размера получаемых методом SAS частиц необходимо измерять растворимость субстанции в смеси растворитель – CO₂.

Задача определения растворимости в сверхкритических средах является нетривиальной и трудозатратой. Это связано со сложностью отбора проб из фазы сверхкритического флюида (СКФ). Даже небольшая часть объема фазы, извлеченная из автоклава, изменяет равновесие внутри него, что может привести к искажению получаемых значений растворимости. Кроме того, извлекаемая проба должна находиться под давлением до конца анализа, в противном случае раствор будет осаждаться из расширяющейся жидкости, что также приведёт к ошибке измерения. Методы определения растворимости в сверхкритических средах можно разделить на статические и динамически. В статических методах готовят раствор определяемого вещества в СКФ в автоклаве, и после достижения равновесия исследуют полученный раствор одним из спектроскопических методов с использованием предварительно построенной калибровки, который дает сигнал, пропорциональный концентрации молекул в растворе. Обычно, предпочтительной является ИК-спектроскопия, но можно также использовать УФ/вид-спектроскопию и ЯМР-спектроскопию. Основным преимуществом статических методов является точность, но они чрезвычайно времязатратны, так как требуют достижения равновесия в статических условиях.

Особенно трудоёмкой становится реализация статических методов при исследовании многокомпонентных систем из-за сложностей, связанных с точным поддержанием состава флюида, а также интерпретацией данных спектроскопии.

Динамические методы в большинстве случаев являются гравиметрическими. Навеску вещества помещают в камеру высокого давления и через неё прокачивают определённое количество СКФ выбранного состава, экстрагируя определяемое вещество. После этого либо экстракт, либо оставшееся в камере вещество взвешивают, и исходя из определённых масс рассчитывают растворимость. Динамические методы несколько быстрее статических, но все же требуют значительного количества времени для реализации, особенно при применении к многокомпонентным жидкостям. Помимо этого, динамические методы отличаются меньшей точностью. Обычно процесс проводят при низких значениях потока СК CO_2 -растворитель, чтобы обеспечить условия, близкие к насыщению. Кроме того, если используется жидкий соразтворитель, то собранные образцы должны быть высушены перед взвешиванием. По описанным причинам, объём опубликованных данных по растворимости в многокомпонентных флюидах скуден даже по сравнению с данными для чистого CO_2 . В настоящем докладе будут рассмотрены в первую очередь динамические методы измерения растворимости в многокомпонентных флюидах, в которых отбор пробы происходит из потока флюида после фильтра в осадительном сосуде SAS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ КРИСТАЛЛ-СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИД

М.Г. Киселев, Р.Д. Опарин, Д.В. Ивлев, И.А. Ходов

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново.

Сверхкритические флюидные технологии (СКФ) все чаще используются для синтеза и направленной модификации материалов и композитов. Одной из наиболее перспективных технологий СКФ для фармации является получение микронизированных форм лекарственных соединений. При этом СКФ технологии в ряду других для формирования микронизированных форм лекарственных соединений обладают следующими очевидными преимуществами:

- Получение микронизированных форм целевого вещества с возможностью регулирования размера частиц.
- Высокая степень чистоты целевого продукта.
- Возможность управления полиморфизмом получаемого целевого продукта путем изменения термодинамических параметров сверхкритической флюидной системы, из которой осуществляется кристаллизация, и, как следствие, возможность получения образца с необходимой полиморфной чистотой.

Следует отметить, однако, что традиционный скрининг полиморфизма является полностью эмпирической процедурой и поэтому нахождение полиморфов абсолютно случайно. В этом докладе представлена новая методология скрининга полиморфизма. Такая методология заключается в определении популяций конформеров лекарственных соединений в сверхкритическом растворителе в зависимости от параметров состояний и позволяет прогнозировать образование полиморфов при их кристаллизации. Для выполнения процедуры предсказания полиморфов применяется комбинация экспериментальных (ИК- и ЯМР-спектроскопия) и вычислительных (квантово-химические расчеты, молекулярно-динамическое моделирование, теория функционала плотности) подходов.

ПРОГРЕСС В ИСПОЛЬЗОВАНИИ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А.М. Чибиряев

Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, Новосибирск, Россия.

chibirv@catalysis.ru

На основе открытых литературных данных, опубликованных в отечественных и зарубежных научных журналах за последние 15 лет, проведён анализ практического использования спиртов в сверхкритическом состоянии и выявлены основные превращения органических веществ, в которых сверхкритические (*ск*) спирты применяются в качестве реагентов. Отмечены изменения в стратегии применения *ск* спиртов для органического синтеза.

В докладе рассмотрены наиболее интересные или необычные примеры органических реакций, полезных для синтеза, – трансэтерификация жиров для получения биодизеля, восстановительные реакции безводородного гидрирования и гидрогенолиза, деполимеризация целлюлозы, лигнина и других природных полимеров, алкоголиз синтетических функциональных полимеров и некоторые другие превращения. Отмечено, что для указанных целей наиболее востребованными оказываются низшие спирты – метанол, этанол и изопропанол. Кратко обсуждены объективные причины такой избирательности.

Обобщены экспериментальные данные о реакционных условиях, при которых использование *ск* спиртов демонстрирует заметные преимущества при реализации химических реакций в сравнении с традиционными не-СКФ условиями. Заострено внимание прежде всего на химических процессах, реализованных в проточных реакторах. Затронуты некоторые технические и экологические аспекты применения *ск* спиртов в органическом синтезе.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-13-00208 (<https://rscf.ru/project/24-13-00208/>).

PROGRESS IN THE USE OF SUB- AND SUPERCRITICAL ALCOHOLS IN ORGANIC SYNTHESIS

A.M. Chibiryaev

Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk, Russia.

chibirv@catalysis.ru

The analysis of the practical use of alcohols in supercritical state was carried out on the basis of the literature data published in Russian and international scientific journals during the last 15 years. The main transformations of organic substances using supercritical (*sc*) alcohols as reagents were identified. Some changes in the strategy of using *sc* alcohols for organic synthesis were noted.

The report examines the most interesting or unusual examples of organic reactions useful for synthesis – transesterification of natural fats to produce biodiesel, reductive reactions of H₂-free hydrogenation and hydrogenolysis, depolymerization of cellulose, lignin, and other natural polymers, alcoholysis of synthetic functional polymers, and some other reactions. The most useful and popular alcohols for these purposes are the lower ones – methanol, ethanol and isopropanol. The objective reasons for such selectivity are briefly discussed.

Experimental data on reaction conditions under which the use of *sc* alcohols shows noticeable advantages in the implementation of chemical reactions are summarized in comparison with common non-SCF conditions. Emphasis is placed on chemical processes carried out in continuous flow reactors. Some technical and environmental aspects of the use of salt alcohols in organic synthesis are touched upon.

Acknowledgments: The study was financially supported by the Russian Science Foundation, grant # 24-13-00208 (<https://rscf.ru/project/24-13-00208/>).

ПРИМЕНЕНИЕ СКФ ТЕХНОЛОГИЙ В ОЧИСТКЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ

Е.О. Якушина¹, Т.Р. Биалов^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань

² ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», Казань

Активная фармацевтическая субстанция (АФС) – это любое вещество, предназначенное для использования при производстве лекарственного препарата и которое, при таком использовании, обладает фармакологической активностью. Такие вещества имеют прямое воздействия на диагностику, лечение, смягчение или профилактику заболеваний, или для воздействия на структуру и функции организма. Фармацевтические субстанции могут иметь различное происхождение: природное, химическое или биологическое. Общая фармакопейная статья (ОФС) 1.1.0006 «Фармацевтические субстанции» описывает основные требования к качеству фармацевтических субстанций минерального и синтетического происхождения [1].

В работе [2] описаны основные показатели, проверяемые при контроле качества фармацевтической субстанции. Однако для достижение надлежащего уровня контроля качества АФС необходимо применение стандартных образцов, в сравнении с которыми осуществляется контроль качества испытуемых образцов субстанций. Отсутствие фармакопейных стандартных образцов является одной из острых проблем в России. До 2022 года сложность импорта стандартных образцов заключалась в их высокой стоимости и длительности доставки. В настоящее время их импорт дополнительно усложнен тем, что поставки в РФ либо не осуществляются, либо их срок значительно увеличился в связи с изменением логистики, что также привело к росту цен на стандартные образцы.

Согласно ОФС.1.1.0007 «Стандартные образцы», стандартные образцы могут быть получены прямым синтезом и/или доочисткой фармацевтических субстанций до требуемой степени чистоты [3].

В настоящей работе рассматривается возможность применения сверхкритических флюидных технологий в фармацевтической промышленности, в

частности относительно фторхинолоновой группы антибиотиков, и в области очистки фармацевтических субстанций.

Антибиотики группы фторхинолонов обладают широким спектром антимикробного действия, преимущественно относительно грамотрицательных бактерий. В работе [4] перечислены семейства бактерий, в отношении которых фторхинолоны проявляют хорошую активность. Так же в статье описаны механизм действия, фармакокинетика, клиническое применение и иные данные, свидетельствующие о значении применения данной группы антибиотиков. В статьях [5-8] описано использование сверхкритических флюидных технологий относительно фторхинолона III поколения – левофлоксацина, а в статьях [9-10] – фторхинолона IV поколения – моксифлоксацина. Использование сверхкритических технологий способствует изменению размера и морфологии фармацевтических субстанций, что приводит к изменению скорости растворения и биодоступности веществ.

Остаточное содержание органические растворители, постоянно присутствующих в процессах производства АФС, было значительно снижено в антибиотиках пеницилин G и стрептомицина сульфат при помощи сверхкритической флюидной экстракции. При этом активность фармацевтической субстанции не изменилась [11]. Разделение рацемической смеси (R)- и (S)-энантиомеров возможно с использованием сверхкритической флюидной хроматографии [12, 13].

В связи с этим запланировано проведение серии экспериментов по исследованию процесса доочистки АФС энрофлоксацина – фторхинолона III поколения – с применением методом сверхкритического антисольвентного осаждения с целью дальнейшего его использования в качестве стандартного образца.

Были проведены пробные исследования влияния параметров СК-СО₂ на процесс диспергирования фармацевтической субстанции – энрофлоксацин – по методу SAS-сверхкритический растворитель. Было проведено диспергирование энрофлоксацина из двух вариантов раствора: 5%, 10% раствор субстанции в хлороформе. Проведен анализ полученных образцов согласно частной фармакопейной статьи европейской фармакопеи на субстанцию. Методом электронной микроскопии исследовано влияние концентрации хлороформа на размер и морфологию осаждаемых частиц. Показано положительное влияние предложенного метода на процесс очистки фармацевтической субстанции и определено дальнейшее направление исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственная фармакопея РФ XV изд. ОФС. 1.1.0006 «Фармацевтические субстанции». [Электронное издание]. Режим доступа: <https://minzdrav.gov.ru/ministry/61/10/gosudarstvennaya-farmakopeya-rossiyskoj-federatsii-xv-izdaniya>.
2. Олефир Ю. В. и др. Стандартизация фармацевтических субстанций по разделу «Чистота» //Химико-фармацевтический журнал. – 2018. – Т. 52. – №. 8. – С. 56-60.
3. Государственная фармакопея РФ XV изд. ОФС.1.1.0007 «Стандартные образцы». [Электронное издание]. Режим доступа: <https://minzdrav.gov.ru/ministry/61/10/gosudarstvennaya-farmakopeya-rossiyskoj-federatsii-xv-izdaniya>.
4. Яковлев, В. П. Антимикробные препараты группы фторхинолонов / В. П. Яковлев // Consilium Medicum. -2006. - Т. 8. - № 1. - С. 35-41.
5. Микронизация левофлоксацина методом RESS / Е. Н. Антонов, Л. И. Кротова, Г. В. Мишаков, В. К. Попов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2019. – Т. 14, № 3. – С. 71-76.
6. Микронизация левофлоксацина методом сверхкритического антисольвентного осаждения / Е. В. Кудряшова, И. М. Дейген, К. В. Суховерков [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2015. – Т. 10, № 4. – С. 52-66.
7. Микронизация гидрохлорида левофлоксацина методом сверхкритического антисольвентного осаждения из однофазной и двухфазной смесей СО₂-ацетон / А. М. Воробей, А. Г. Федоровский, М. О. Костенко [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т. 17, № 3. – С. 26-36.
8. Микронизация левофлоксацина полугидрата с использованием сверхкритического трифторметана / Е. Н. Антонов, А. Г. Иванова, Л. И. Кротова [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2023. – Т. 18, № 2. – С. 52-60.
9. Микронизации моксифлоксацина методом сверхкритического антисольвентного осаждения / Е. В. Кудряшова, К. В. Суховерков, И. М. Дейген [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2016. – Т. 11, № 3. – С. 71-86.
10. Физико-химические свойства комплекса включения моксифлоксацина с гидроксипропил- β -циклодекстрином, полученного методом RESS / К. В. Суховерков, И. М. Ле-Дейген, А. М. Егоров, Е. В. Кудряшова // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2017. – Т. 12, № 4. – С. 66-83.

11. Kamihira M., Taniguchi M., Kobayashi T. Removal of organic solvent from antibiotics with supercritical carbon dioxide //Journal of Fermentation Technology. – 1987. – T. 65. – №. 1. – С. 71-75.
12. Lee H. J. et al. Rapid purification of drug enantiomers using supercritical fluid chromatographic method: ibuprofen as a model compound //Ind J Pharm Educ Res. – 2021. – T. 55. – №. 2. – С. 614-620.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ g-C₃N₄ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Е.А. Иванова^{1,2}, В.Г. Меркулов^{1,2}, М.Н. Жарков¹, С.Г. Злотин¹

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

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

Сульфоксиды являются ценными соединениями тонкого органического синтеза, обладающими биологической активностью. В данной работе мы предлагаем экологичный и безопасный метод получения ароматических и алифатических сульфоксидов окислением соответствующих сульфидов молекулярным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂) с использованием фотокатализатора – графитоподобного нитрида углерода (g-C₃N₄), под действием видимого света. Процесс окисления протекает на поверхности катализатора через образование активной формы кислорода – анион-радикала (O₂^{•-}, супероксид).

Оптимальные условия реакции были подобраны на примере окисления тиоанизола (**1a**), с образованием метилфенилсульфоксида (**2a**) с выходом >80 % и метилфенилсульфона (выход 10%) (Схема 1). Давление СО₂ не влияло на конверсию и было выбрано 12 МПа – достаточное для полного растворения субстрата в среде ск-СО₂. В серии опытов было определено, что проведение окисления при облучении видимым светом (λ = 407 нм) является оптимальным, поскольку переход в ближний ультрафиолетовый спектр (λ = 377-397 нм) не повышает эффективности катализатора, при этом создает неблагоприятный производственный фактор. Избыток молекулярного кислорода благоприятно сказывается на скорости окисления, при этом его оптимальным значением выбрано 7 мольных эквивалентов, т.к. дальнейшее увеличение концентрации кислорода не оказывает существенного влияния на эффективность реакции. В подобранных условиях в реакцию были введены различные арильные и алкильные сульфиды (**1b-1f**).

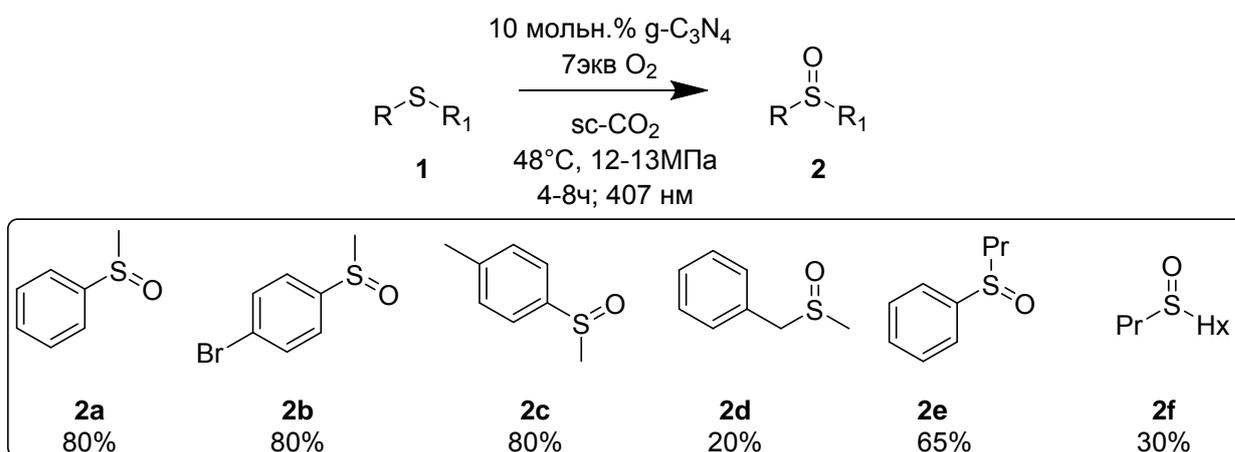


Схема 1. Фотоокисление сульфидов

Для улучшения воспроизводимости гетерогенно-фотокаталитических процессов был разработан и получен композитный материал — ультрапористый силикатный аэрогель, с иммобилизованным в нем $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Использование данной системы позволило снизить содержание катализатора до 2 мольн. % и многократно его использовать без потери эффективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-00071).

НОВЫЙ ПОДХОД К ВЫДЕЛЕНИЮ ЦЕННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЛИГНАНОВ ПРИ ПОМОЩИ ПРЕПАРАТИВНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А.А. Онучина, А.В. Фалёва, Д.В. Овчинников, Н.В. Ульяновский

Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика»,
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск

Лигнаны, являясь вторичными метаболитами растений, обладают широким спектром биологической активности. Одним из важнейших источников данного класса соединений выступает компрессионная древесина корней и сучков хвойных пород. Современной альтернативной существующим методам выделения и очистки природных фенольных соединений выступает сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ). Показано, что силикагелевая, этилпиридиновая и диольная фазы характеризуются приемлемыми факторами удерживания и эффективностью разделения экстрактивных веществ древесины. На данной основе разработан подход к препаративному выделению мажорных фенольных компонентов, присутствующих в экстрактах. С использованием методов ВЭЖХ и ЯМР дана характеристика выделенных методом СФХ фракций.

Вторичные метаболиты растений – низкомолекулярные вещества, синтезируемые растениями для повышения их конкурентоспособности в окружающей среде. К настоящему времени известно несколько десятков тысяч таких соединений, большая часть из которых обладает широким спектром воздействия как на само растение, так и на другие организмы. Одними из представителей вторичных метаболитов выступают лигнаны, которые представляют собой димерные (в некоторых случаях тримерные и тетрамерные) родственные лигнину полифенольные соединения, образованные из фенилпропановых структурных единиц (как правило, гидроксикоричных кислот и спиртов). Лигнаны характеризуются широким спектром биологической активности, заключающейся в антиоксидантных свойствах, противоопухолевым, гепатопротекторным действием и т.д., что приводит к повышенному интересу к таким соединениям со стороны исследователей. Известно, что одним из перспективных источников фенольных соединений, в том числе лигнанов, является компрессионная древесина сучков и корней хвойных пород деревьев,

имеющая в своем составе до 20-25% экстрактивных веществ. Выделение ценных компонентов в чистом виде из получаемых экстрактов классическими вариантами колоночной хроматографии (на силикагеле или оксиде алюминия) является крайне трудоемкой и сложной задачей. Применение в этом случае препаративной обращенно-фазовой ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография) имеет ограничения ввиду недостаточного различия в полярности между присутствующими изомерами. В качестве альтернативы для решения задачи выделения фенольных экстрактивных веществ древесины можно рассматривать сверхкритическую флюидную хроматографию, обеспечивающую ортогональную селективность по сравнению с ВЭЖХ и успешно себя зарекомендовавшую для разделения в том числе оптических изомеров.

Существующие методы выделения и очистки лигнанов чаще всего подразумевают применение колоночной хроматографии на силикагелевой неподвижной фазе, что является крайне сложной и трудозатратой процедурой. Современной альтернативой нормально-фазовой хроматографии выступает сверхкритическая хроматография, в которой в качестве элюента используется сверхкритический диоксид углерода.

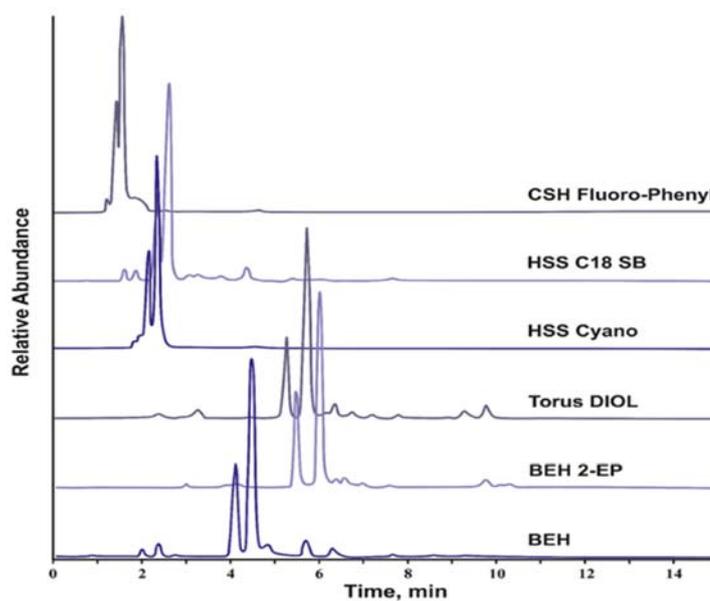


Рисунок 1 – Хроматограммы экстракта компрессионной древесины ели в режиме СФХ-МС на различных неподвижных фазах; условия разделения – линейное изменение содержания метанола от 10 до 30 %, скорость потока 1 мл/мин, температура – 40 °С, обратное давление 150 бар

Одной из ключевых задач при разделении в СФХ режиме близких по структуре соединений, таких как лигнаны, является выбор наиболее подходящей неподвижной и

подвижной фазы. С этой целью был проведен скрининг важнейших неподвижных фаз на экстрактах компрессионной древесины ели (как наиболее сложной по химическому составу). При этом в качестве подвижной фазы выступала смесь диоксида углерода с метанолом, содержащего 0,1 % муравьиной кислоты. Учитывая одинаковые геометрические характеристики колонок, использовали одинаковые условия элюирования (скорость подачи подвижной фазы, профиль градиента и т. д.). Результаты представлены на Рисунке 1.

Наилучшие результаты были достигнуты за счет использования «классических» нормально-фазовых полярных неподвижных фаз, а именно силикагелевая, диольная и 2-этилпиролдиновая. Они характеризуются сопоставимой эффективностью и могут быть рекомендованы для целей выделения фракций лигнанов.

Оптимизация режима градиентного элюирования позволила достичь продолжительности одного цикла выделения лигнанов равной 30 минут. Такой способ позволяет получить 33 фракции, в том числе пять для экстрактивных веществ сосны, восемь – ель, девять – пихта и одиннадцать – лиственница (Рис. 2).

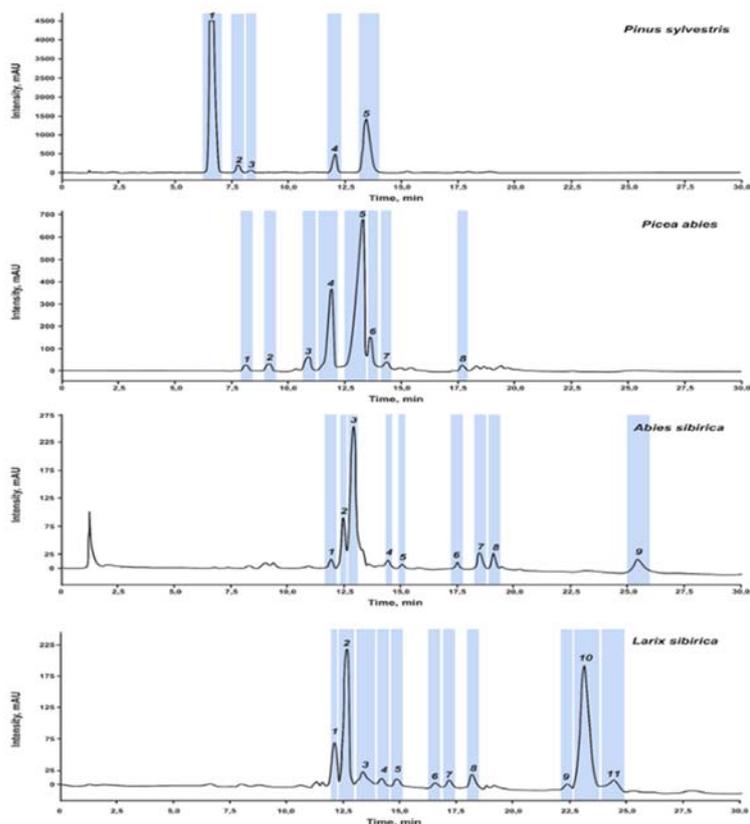


Рисунок 2 – Хроматограммы (280 нм) экстрактов компрессионной древесины хвойных пород и зоны сбора фракций, полученные методом препаративной СФХ

Выделенные фенольные метаболиты были идентифицированы методами масс-спектрометрии высокого разрешения (МСВР, определение элементного состава) и

ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C . Данные, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что доминирующие в компрессионной хвойной древесине лигнаны (нортрахелогенин, гидроксиматаирезинол и секоизоларицирезинол) могут быть выделены в виде чистых препаратов с высокими выходами. Так, важнейший биологически активный лигнан – гидроксиматаирезинол – может быть выделен предложенным способом в количествах, превышающих 50% от массы введенного в СФХ экстракта, и чистотой не менее 99%. Другие важнейшие лигнаны (например, матаирезинол, ларицирезинол, α -кониендрин, нортрахелогенин и оксоматаирезинол), также могут быть получены в виде препаратов высокой чистоты.

Таблица 1 – Высокочистые ($\geq 90\%$) препаративные фракции СФХ экстрактивных веществ компрессионной древесины хвойных пород

| Образец | № фракции* | Чистота, % | m/z [M – H] ⁻ , (Δ , ppm) | Элементный состав | Идентифицированный компонент |
|-------------------------|------------|------------|--|---|------------------------------------|
| <i>Pinus sylvestris</i> | 1 | 99 | 225,0922 (0,3) | C ₁₅ H ₁₄ O ₂ | Метилвый эфир пиносильвина |
| | 2 | 99 | 255,1028 (0,6) | C ₁₆ H ₁₆ O ₃ | Птеростильбен |
| | 4 | 98 | 373,1285 (-2,0) | C ₂₀ H ₂₂ O ₇ | Нортрахелогенин |
| | 5 | 99 | 211,0764 (-0,2) | C ₁₄ H ₁₂ O ₂ | Пиносильвин |
| <i>Picea abies</i> | 1 | 96 | 357,1339 (-1,2) | C ₂₀ H ₂₂ O ₆ | Матаирезинол |
| | 2 | 90 | 371,1135 (-0,3) | C ₂₀ H ₂₀ O ₇ | Оксоматаирезинол |
| | 3 | 95 | 355,1185 (-0,5) | C ₂₀ H ₂₀ O ₆ | α -Кониендрин |
| | 4 | 91 | 373,1290 (-0,8) | C ₂₀ H ₂₂ O ₇ | Гидроксиматаирезинол изомер |
| | 5 | 99 | 373,1292 (-0,3) | C ₂₀ H ₂₂ O ₇ | Гидроксиматаирезинол |
| <i>Abies sibirica</i> | 1 | 96 | 373,1289 (-0,9) | C ₂₀ H ₂₂ O ₇ | Гидроксиматаирезинол изомер |
| | 2 | 90 | 359,1505 (1,2) | C ₂₀ H ₂₄ O ₆ | Ларицирезинол |
| | 3 | 98 | 361,1651 (-1,6) | C ₂₀ H ₂₆ O ₆ | Секоизоларицирезинол |
| | 7 | 90 | 557,2390 (-0,4) | C ₃₀ H ₃₈ O ₁₀ | Секоизоларицирезинол -сесквилигнан |
| | 9 | 90 | 721,3227 (-0,4) | C ₄₀ H ₅₀ O ₁₂ | Дисекоизоларицирезинол |
| <i>Larix sibirica</i> | 2 | 91 | 361,1655 (-0,4) | C ₂₀ H ₂₆ O ₆ | Секоизоларицирезинол |
| | 8 | 92 | 557,2390 (-1,3) | C ₃₀ H ₃₈ O ₁₀ | Секоизоларицирезинол -сесквилигнан |
| | 10 | 95 | 303,0507 (-0,6) | C ₁₅ H ₁₂ O ₇ | Таксифолин |

* - соответствует номеру зоны сбора фракций, изображенной на рисунке 2

Помимо лигнанов, препаративная сверхкритическая флюидная хроматография, позволяет параллельно выделять флавоноиды и стильбены. В случае лиственницы, таким компонентом выступает таксифолин, в случае сосны – птеростильбен, пиносилъвин и его метиловый эфир. Последние два соединения представляют наибольший интерес, так как для них возможно получение высокочистых препаратов (99%) с выходом на уровне 50% от массы введенного в СФХ систему экстрактов.

Выделенные в чистом виде компоненты, в том числе стильбены, обладают противомикробной, противовоспалительной, антиоксидантной, противогрибковой, а также противораковой активностью, что делает их перспективным сырьем для фармацевтической промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20071).

**СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ Ln-Al (Ln = La, Ce, Pr)
КАТАЛИЗАТОРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЕЛЕКТИВНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ЛЁГКИХ АЛКАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАБОТКИ ИХ
ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ВО ФЛЮИДНЫХ СРЕДАХ**

*П.Р. Васютин¹, Ю.А. Гордиенко¹, М.Ю. Синев¹, Ю.Д. Ивакин², Е.А. Лагунова¹,
В.Ю. Бычков¹*

¹ ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва.

² МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

Каталитические процессы составляют основу технологий производства большинства продуктов в химической и родственных её отраслях промышленности. Окислительная конденсация метана, окислительное дегидрирование и крекинг лёгких алканов являются привлекательными способами получения этилена. Ключевым этапом при создании таких технологий является разработка активных, селективных и – что немаловажно – стабильных в жестких условиях (температура – выше 800°C, химически агрессивная реакционная среда) катализаторов.

Одной из перспективных групп катализаторов рассматриваемых процессов считаются материалы на основе простых и сложных оксидов, содержащих редкоземельные (РЗЭ) и щелочноземельные элементы. Среди такого рода систем к наиболее перспективным катализаторам упомянутых процессов относится, алюминаты РЗЭ, например, LaAlO_3 , благодаря сочетанию превосходных механических характеристик, стабильности и высокой каталитической активности.

Способы приготовления катализаторов, условия синтеза и предварительной обработки (в частности, условия термообработки) позволяют получать материалы с определенными физико-химическими характеристиками (химическим и фазовым составом, площадью удельной поверхности, морфологией), необходимыми для достижения высокой эффективности в том или ином процессе [1].

Получение гетерогенных катализаторов, обработкой их предшественников во флюидных средах (в том числе, в сверхкритических флюидах) является перспективным и быстроразвивающимся направлением. Физическое состояние и свойства флюидных систем критически зависят от ряда параметров, в первую очередь – от состава, температуры и плотности, которые определяют соотношение между энергиями межмолекулярного взаимодействия и теплового движения, что проявляется в их

способности взаимодействовать с различными веществами и материалами, в том числе – в растворяющей и реакционной способности [2,3].

Целью данной работы является установление связи между элементным составом и условиями синтеза (метод, параметры), структурой смешанных оксидов РЗЭ и алюминия и их каталитическими свойствами в процессах окисления лёгких алканов на примере процесса окислительной конденсации метана (ОКМ).

Предшественники Ln-Al-оксидных систем (Ln = La, Ce, Pr) готовили пропиткой по влагоёмкости беззольной фильтровальной бумаги смешанными растворами нитратов соответствующих металлов с соотношением Ln : Al = 1 : 1, последующей сушкой и сжиганием полученной массы на воздухе. Дальнейшую обработку проводили, сочетая прокаливание при различных температурах и обработку в среде водных или водно-аммиачных флюидов (ВФ, ВАФ) и сверхкритического (СК) изопропанола различной плотности при различных температурах.

Показано, что закономерности превращения для La-Al и Pr-Al-систем аналогичны. В обоих случаях аморфный предшественник в среде ВФ и ВАФ переходит в стехиометрический LnAlO₃ со структурой кубического перовскита с примесью фаз AlO(OH) (бёмит) и основного карбоната РЗЭ. При последующей термообработке при 900°C образуются алюминаты LnAlO₃, имеющие структуру кубического перовскита, и оксид Ln₂O₃. Однофазные образцы, содержащие только алюминаты La и Pr, были получены прогревом аморфных предшественников при 900°C на воздухе.

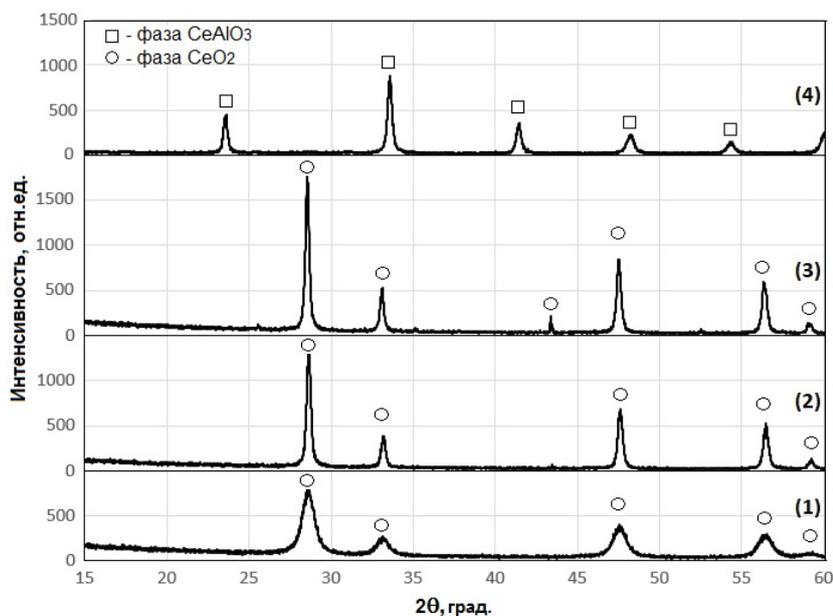


Рисунок 1 – Дифрактограммы Ce-Al систем, полученных различными методами:

- 1 – термический синтез при 900°C на воздухе, 2 – обработка в ВФ + прокаливание при 900°C на воздухе, 3 – обработка в ВАФ + прокаливание при 900°C на воздухе, 4 – восстановление в токе H₂ при 800°C

В случае Ce-Al-системы ни прокаливание на воздухе, ни обработка в среде ВФ и ВАФ не приводит к формированию алюмината Ce; в обоих случаях образуется хорошо окристаллизованный оксид CeO₂, а Al-содержащий компонент остаётся рентгеноаморфным (см. Рис.1, дифрактограммы 1-3). В отдельных экспериментах было установлено, что обработка CeO₂ в СК изопропанолe не приводит (в отличие от PrO₂) к восстановлению до Ce₂O₃ и/или гидратации [4].

Однофазный образец, содержащий алюминат CeAlO₃ (Рис.1, дифрактограмма 4), получен обработкой смеси оксидов церия и алюминия в атмосфере водорода при 800°C. Методами термогравиметрии с масс-спектрометрическим анализом (Рис.2) и рентгенофазового анализа показано, что при прогреве в кислородсодержащей атмосфере CeAlO₃ неустойчив и разлагается с образованием CeO₂ и рентгеноаморфного оксида алюминия. В отличие от алюмината церия, PrAlO₃ стабилен при высоких температурах в кислородсодержащей атмосфере.

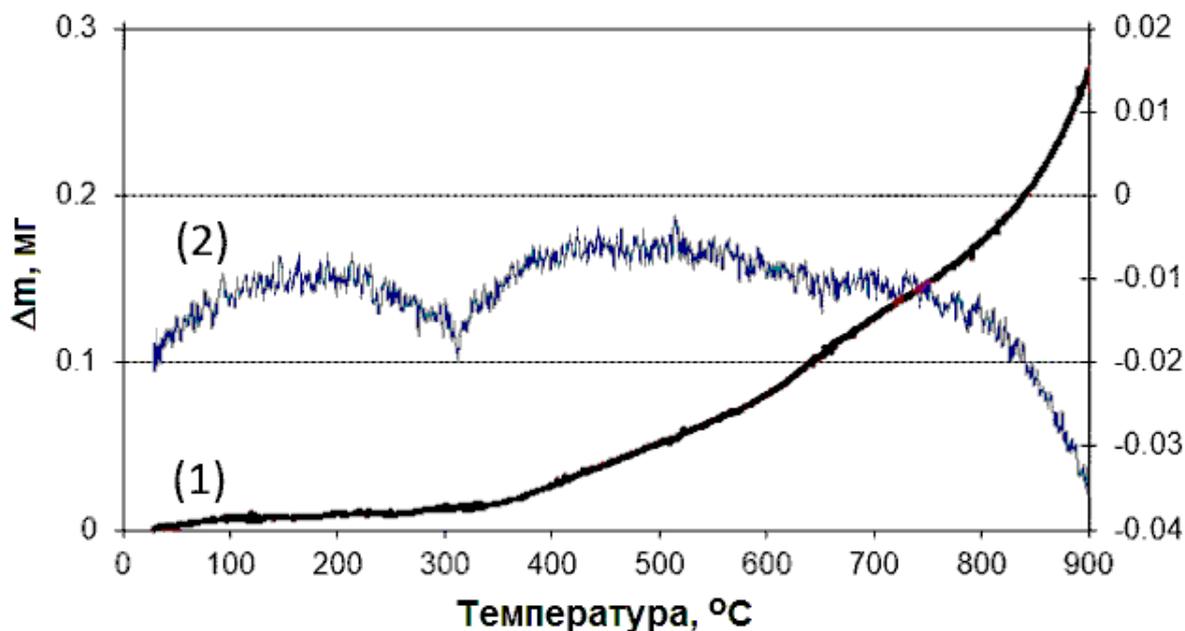
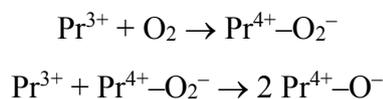


Рисунок 2 – Поведение CeAlO₃ в токе воздуха при 800°C: (1) изменение массы; (2) содержание кислорода (m/z = 32) в потоке газа

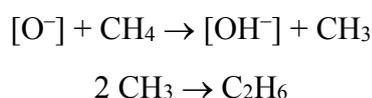
Эксперименты по окислению метана в присутствии смешанных оксидов РЗЭ и алюминия проводили в реакторе проточного типа при 620-860°C, атмосферном давлении и варьировании скорости подачи смеси состава CH₄ : O₂ = 7 : 3 (по объёму).

В случае CeAlO₃ образец прогревали в токе He до 800°C, после чего переключали поток на реакционную смесь. В реакционных условиях это соединение также нестабильно и имеет низкую селективность по целевым продуктам.

Как следует из Рис. 3, эффективность систем, содержащих La и Pr, существенно зависит от способа синтеза. Наиболее активен и селективен в образовании углеводородов C₂ при окислении метана однофазный алюминат PrAlO₃. Как отмечено выше, в отличие от CeAlO₃ он стабилен в кислородсодержащей атмосфере, но содержит при этом катион Pr³⁺, способный, в отличие от La³⁺, активировать кислород за счёт переноса электрона с изменением степени окисления:



Известно, что ион-радикалы O⁻ играют роль центров активации метана с образованием метильных радикалов, рекомбинация которых ведёт к образованию C₂-углеводородов:



Дополнительным фактором, определяющим каталитические свойства, является морфология активного материала, которая влияет на развитие процесса гетерогенного окисления метана в порах и в слое катализатора. Полученные результаты показывают возможность управления суммарной скоростью окисления углеводородов и распределением продуктов варьированием морфологии изученных оксидных систем.

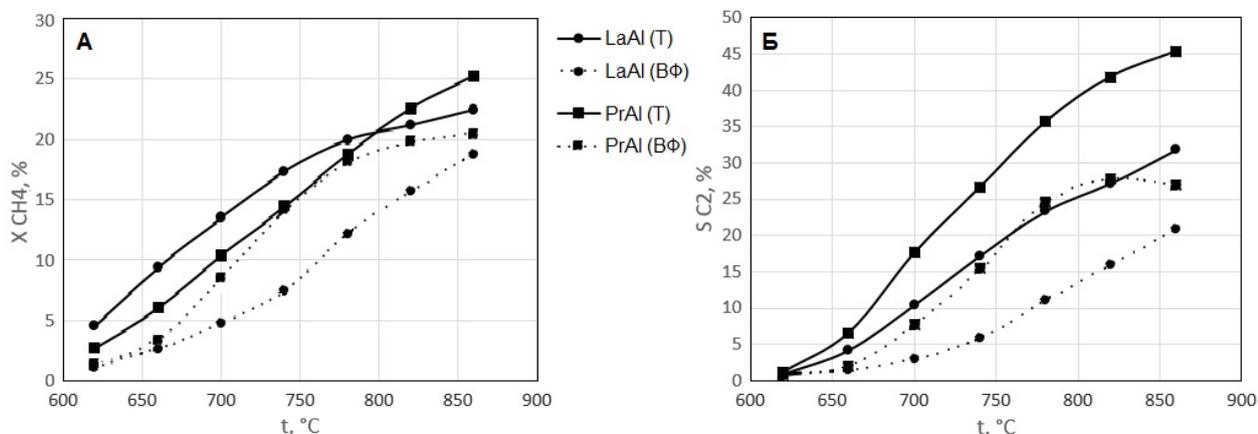


Рисунок 3 – Зависимость конверсии метана (А) и селективности по C₂ углеводородам (Б) от температуры при постоянной скорости подачи реакционной смеси

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muñoz H. J. Progress and recent strategies in the synthesis and catalytic applications of perovskites based on lanthanum and aluminum / H. J. Muñoz, S. A. Korili, A. Gil // Materials. – 2022. – V. 15(9). – P. 3288.

2. Галкин А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях — универсальная среда для осуществления химических реакций / А. А. Галкин, В. В. Лунин // Успехи Химии. – 2005. – Т. 74(1) – С. 24–40.
3. Синёв М.Ю. Физическое состояние и возможности практического использования водных флюидов в различных областях параметров состояния / М.Ю. Синёв, О.В. Шаповалова // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2020. – Т. 15. – № 3. – С. 87-102.
4. Гордиенко Ю.А. Взаимодействие простых оксидов с изопропанолом при температуре выше критической / Ю.А. Гордиенко, М.Ю. Синёв, П.Р. Васютин // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2023. – Т. 18. – № 4. – С. 68-84.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

МНОГОКРАТНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ RESS

Я.И. Зуев¹, А.М. Воробей¹, Я.П. Рубцов², О.О. Паренаго¹

¹ Лаборатория сверхкритических флюидных технологий, ИОНХ РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами и широко применяются в различных областях: при разработке транзисторов, полимерных нанокомпозитов, дисплеев, солнечных панелей, мембран, и др. из-за их уникальных механических, электрических, оптических и других физических свойств [1,2].

Основной проблемой использования УНТ является их агломерация, а в агломерированном состоянии они не позволяют полностью реализовать их потенциал. Поэтому использовать полноценно УНТ без предварительной обработки не представляется возможным, следовательно, возникает необходимость в развитии методов диспергирования УНТ. Обычно для деагломерации трубок применяется многократная обработка мощным ультразвуком с последующим центрифугированием. Кроме того, для эффективного диспергирования УНТ дополнительно используют поверхностно-активные вещества, но может повлиять на электропроводящие свойства. Однако при обработке УНТ ультразвуком могут существенно изменяться, в частности укорачиваться, что приводит к изменениям свойств конечного продукта. В качестве альтернативного метода обработки УНТ может выступать использованный в данной работе метод быстрого расширения сверхкритических суспензий (RESS: Rapid Expansion of Supercritical Suspensions) [3].

Было проведено диспергирование УНТ при различных параметрах: температура, давление, кратность обработки, тип среды диспергирования, время обработки. Показано, что время обработки не влияет на степень деагломерации УНТ после RESS. Двукратная обработка методом RESS позволяет увеличивать степень деагломерации УНТ более эффективно по сравнению с однократной. Трёхкратная обработка в случае азота не приводит к значительному увеличению степени диспергирования по сравнению с двукратной. Для CO₂ трёхкратная обработка может даже уменьшать эффективность диспергирования. Для азота изменение температуры и давления не

приводит к изменению степени диспергирования УНТ. Для CO₂ - снижение плотности флюида обеспечивает большую эффективность обработки УНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jikun Chen, Liming Wang, XuchunGui, Zhiqiang Lin, XinyouKe, Feng Hao, Yulong Li, Yong Jiang, Yong Wu, Xun Shi, Lidong Chen. Strong anisotropy in thermoelectric properties of CNT/PANI composites // Carbon. Volume 114, April 2017, P. 1-7.
2. Xuelei Liang, Jiye Xia, Guodong Dong, Boyuan Tian, lianmao Peng. Carbon Nanotube Thin Film Transistors for Flat Panel Display Application, Single-Walled Carbon Nanotubes, 225-256.
3. Dave R. et al. Deagglomeration and Mixing of Nanoparticles // NSF Nanoscale. 2006. Vol. 15, № 23. P. 4470–4475

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ КУРИНОГО ПОМЕТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ МЕТАНА

С.А. Алехин¹, С.В. Морозов^{1,2}, А.А. Востриков¹, О.Н. Федяева¹

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

Непрерывный рост численности населения и увеличение объемов потребления продуктов и энергии рассматривается в качестве одной из глобальных проблем будущего [1]. Для обеспечения продуктовой безопасности предусматривается интенсивное развитие птицеводства, поскольку мясо птицы является наиболее доступным источником животного белка. Однако увеличение поголовья птицы и концентрирование птицефабрик вблизи крупных населенных пунктов приведет к увеличению объемов куриного помета (КП) и, в случае его неквалифицированной утилизации, к загрязнению окружающей среды и ухудшению здоровья населения.

Трудности переработки КП связаны с его сложным составом, включающим органические и минеральные компоненты, а также высокой степенью обводненности. Для переработки КП традиционно используют анаэробное сбраживание, пиролиз и сжигание. Эффективной переработке КП посредством анаэробного сбраживания препятствует высокое содержание в нем азота и антибиотиков [2,3]. Пиролиз и прямое сжигание КП требуют предварительного обезвоживания и сопровождаются эмиссией токсичных веществ в атмосферу [4]. При переработке КП посредством сверхкритического водного окисления (СКВО) отсутствует необходимость в предварительном удалении влаги, а использование замкнутых реакционных систем предотвращает эмиссию токсичных веществ.

Из анализа литературы следует, что большая часть исследований гидротермального превращения КП проведена с использованием автоклавов. Очевидно, это вызвано трудностями реализации непрерывной подачи суспензии в реактор при повышенных температурах и давлениях. Для обеспечения равномерного расхода подаваемая в реактор суспензия должна быть устойчивой и текучей, что достигается при содержании биомассы на уровне 5-20 % [5]. Из-за низкого содержания биомассы в суспензии и её низкой теплотворной способности (≈ 20 МДж/кг) тепловыделение при окислении КП не способно полностью компенсировать тепловые затраты на нагрев

реагентов до рабочей температуры, в связи с этим, для решения данной проблемы в работе использовался метан в качестве вспомогательного топлива. Преимуществами данного подхода являются снижение тепловых потерь, а также повышение температуры и генерация активных частиц в реакционном объеме, приводящие к увеличению скорости и полноты окисления органического вещества [6]. Выбор метана в качестве вспомогательного топлива обусловлен его большей удельной теплотворной способностью, доступностью и меньшей стоимостью по сравнению со спиртами, наиболее часто используемыми для этой цели.

Цель данной работы – выявить влияние добавки метана на полноту СКВО куриного помета, непрерывно подаваемого в вертикально расположенный трубчатый реактор. Экспериментальная установка подробно описана в [7]. Эксперименты проведены при давлении 25 МПа и градиенте температуры вдоль вертикальной оси реактора сверху вниз: 390-600 °С. Метан подавался в реакционный объем через несколько отверстий в капилляре, расположенном вдоль вертикальной оси реактора. В экспериментах варьировали расход реагентов, коэффициент избытка кислорода (OR) и наличие добавки NaOH.

Из полученных результатов следует, что добавление метана интенсифицирует окисление куриного помета в сверхкритической воде. Сравнение величин суммарного энергопотребления показывает, что при добавлении метана энергопотребление за время эксперимента снижается в $\approx 1,4$ раза по сравнению с экспериментами, проведенными без метана. Переход системы в автотермический режим был достигнут в области наиболее активного горения метана, а именно, в центральной части реактора, что обусловлено конвекцией в реакционном объеме, конструктивными особенностями системы ввода метана, а также низким теплоотводом. Исходя из результатов масс-спектрометрического анализа определено, что в состав газовых продуктов входят O_2 , CO_2 , N_2 и следовые количества N_2O . Степень удаления органического углерода составляла порядка 95-98 %. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что $CaCO_3$ и $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ являются основными компонентами минерального остатка, а добавление NaOH приводит к образованию Na_2CO_3 и $Na_4P_2O_7$.

Из анализа водной фазы, собранной на выходе из реактора, следует, что увеличение избытка кислорода, так же, как и добавление метана, способствует снижению содержания ионов NH_4^+ ниже уровня максимально допустимой концентрации (МДК) в сточных водах [8]. Однако без добавления метана снижение содержания ионов NH_4^+ сопровождается увеличением ионов NO_3^- . Согласно данным газовой хроматографии – масс-спектрометрии, при добавлении метана (OR = 1,21) содержание органических загрязнителей (фенолов,

полиароматических углеводородов и азотсодержащих ароматических соединений) в водной фазе снижается в несколько раз по сравнению с их содержанием в водной фазе в эксперименте, проведенном в отсутствие метана при $OR = 1,75$, и находится ниже уровня МДК. В качестве негативного фактора следует отметить кратное превышение содержания хрома в водной фазе над уровнем МДК, обусловленное коррозией нержавеющей стали. В целом, полученные результаты показывают хорошие перспективы использования природного газа для экологически чистой ресурсосберегающей утилизации отходов биомассы посредством окисления в сверхкритической воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thornton P.K. Livestock production: recent trends, future prospects / P. K. Thornton // *Phil. Trans. R. Soc. B.* – 2010. – V. 365. – P. 2853–2867.
2. Siyal A. A. Control strategies for enhanced biogas production from chicken manure / A. A. Siyal, R. Shamsuddin, M. Komiyama [et al.] // *ChemBioEng Rev.* – 2023. – V. 10. – P. 423–440.
3. Hoyos-Seba J. J. Animal manure in the context of renewable energy and value-added products: A review / J. J. Hoyos-Seba, N. P. Arias, J. Salcedo-Mendoza [et al.] // *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* – 2024. – V. 196. – P. 109660.
4. Rout P.R. Sustainable valorization of animal manures via thermochemical conversion technologies: an inclusive review on recent trends / P.R. Rout, D.S. Pandey, M. Haynes-Parry [et al.] // *Waste Biomas Valoriz.* – 2023. – V. 14. – P. 553–582.
5. Gutierrez Ortiz F.J. Biofuel production from supercritical water gasification of sustainable biomass / F.J. Gutierrez Ortiz // *Energy Conv. Manag. X.* – 2022. – V. 14. – P. 100164.
6. Zhang J. Effect mechanism of auxiliary fuel in supercritical water: A review / J. Zhang, S. Wang, M. Ren [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – V. 58. – P. 1480–1494.
7. Fedyaeva O.N. Incineration of pulp and paper mill waste in supercritical water using methane as a co-fuel / O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, D.O. Artamonov [et al.] // *J. Eng. Thermophys.* – 2021. – V. 30. – P. 350–364.
8. Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 N 644 (ред. от 30.11.2021) «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации». <https://docs.cntd.ru/document/499036854>.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-20003) и Правительства Новосибирской области (грант № р-10).

**ОКИСЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО СТОКА ЗАВОДА «БИСФЕНОЛ А»
ПАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ» В ПЕРИОДИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

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

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

На основании детального изучения литературных данных и проведенных патентных исследованиях разработан способ и экспериментальный стенд для окисления в воде, находящейся в сверхкритическом состоянии [1], нагруженных углеводородами органических отходов в том числе фенола и ацетона, являющихся основными компонентами промышленного стока цеха 0403-0406 завода «Бисфенол А» (емкость 83.1 корпус 0406) ПАО «Казаньоргсинтез» (ПАО «Сибур холдинг»).

При окислении водных растворов органических и неорганических соединений водой в сверхкритических флюидных условиях ($T_{кр} = 374 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{кр} = 22,1 \text{ МПа}$) при избытке кислорода свыше 95% органических соединений в исходной смеси превращаются в экологически безопасные воду и углекислый газ. Азотсодержащие органические соединения и аммонийные вещества разлагаются с выделением газообразного азота. Хлор, фтор, фосфор и сера из органических веществ образуют кислотные остатки, и легко выделяются в виде неорганических кислот или солей при добавлении в раствор соответствующих катионов. Металлы выделяются в виде неорганических солей или окислов. Большинство устойчивых в этих условиях неорганических соединений мало растворимы в сверхкритической воде и выпадают в осадок или выделяются в виде газа при охлаждении и сбросе давления.

При содержании в исходной реакционной смеси органических веществ в количестве 10-25 % процесс окисления в воде, находящейся в сверхкритическом состоянии, протекает с выделением соответствующего тепла (10-20 МДж/кг), которое еще раз говорит в пользу рассматриваемой технологии и делает метод окисления в воде, находящейся в сверхкритическом состоянии, эффективным с экологической и энергетической точек зрения.

Исследование процесса окисления в воде, находящейся в сверхкритическом состоянии, промышленного стока завода «Бисфенол А» ПАО «Казаньоргсинтез» проведено в интервале $T = 400-600 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $P = 25 \text{ МПа}$ с различными

коэффициентами избытка кислорода O_2 : 10, 20, 30; продолжительностью: 10 и 25 минут. Методика проведения эксперимента [2] по окислению органической составляющей стока следующая: подготовленный промышленный сток загружался в ячейку и нагревался до заданной температуры. После осуществления реакции ячейка охлаждалась до комнатной температуры путем погружения в сосуд с водой комнатной температуры. После охлаждения продукт реакции переливался в стеклянную колбу и отстаивался в течении 24 часов.

Анализ ХПК, как одной из важных характеристик при оценке эффективности окисления загрязнений водного стока, осуществлен с помощью Анализатора ХПК "Эксперт-003-ХПК" фотометрический с термореактором на 26 проб в соответствии с ГОСТ Р 52708-2007.

Исходное значение ХПК исследуемого образца составило 3843,33 mgO_2/l , рН равнялся 7,7. Визуально значения ХПК и общего содержания углеводов (% масс) в продукте реакции отражены на рисунке 1.

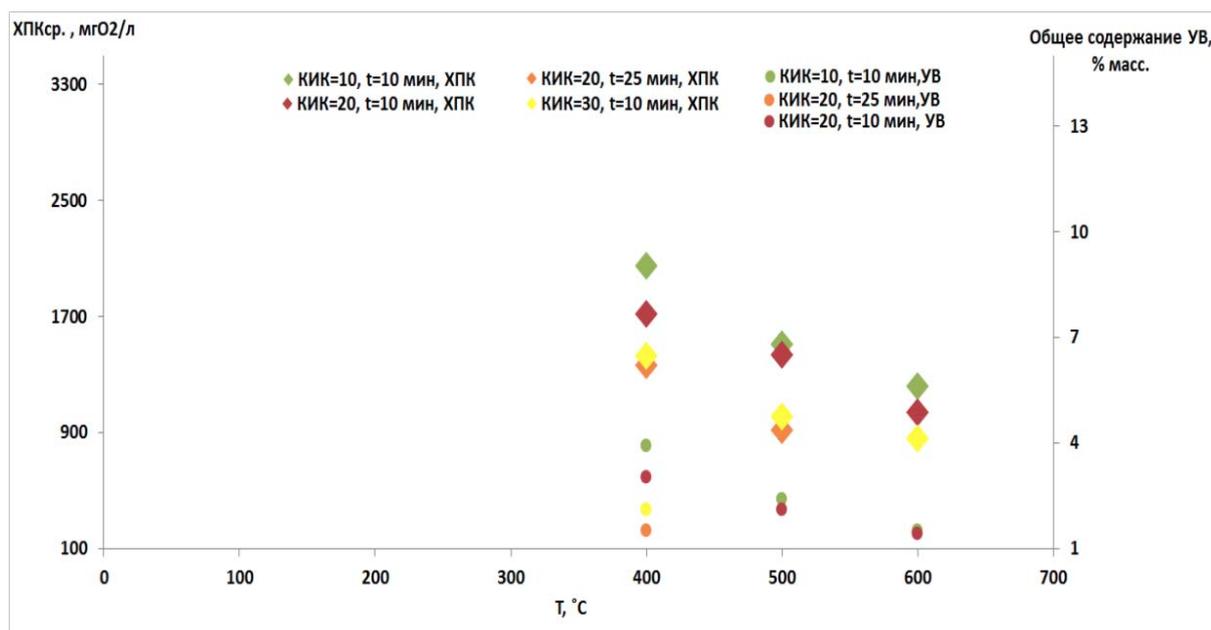


Рисунок 1. Зависимость значений ХПК и общего содержания углеводов (% масс) в исследуемых образцах от температуры: \diamond - ХПК; \circ – общее содержание углеводов. Зеленый – при КИК=10; τ =10 мин; красный – КИК=20; τ =10 мин; оранжевый – при КИК=20; τ =25 мин; желтый – при КИК=30; τ =10 мин

Из результатов можно заключить, что окисляемость промышленного стока наблюдается во всем исследованном диапазоне температур, КИК и длительности процесса. Увеличение значений этих факторов (t, τ , КИК) приводит к уменьшению

общего содержания углеводов в конечном продукте, равно как и показателя ХПК. Полного окисления при заявленных параметрах не наблюдается.

Значения ХПК ниже требуемых для технической воды 1000 мгО₂/л достигаются при либо большой длительности процесса и умеренных температурах (25 мин, 500 °С), либо при менее длительном процессе, но при достаточно высоких температурах (10 мин, 600 °С).

На рисунке 2 показана эффективность процесса окисления в воде, находящейся в сверхкритическом состоянии, по результатам оценки ХПК.

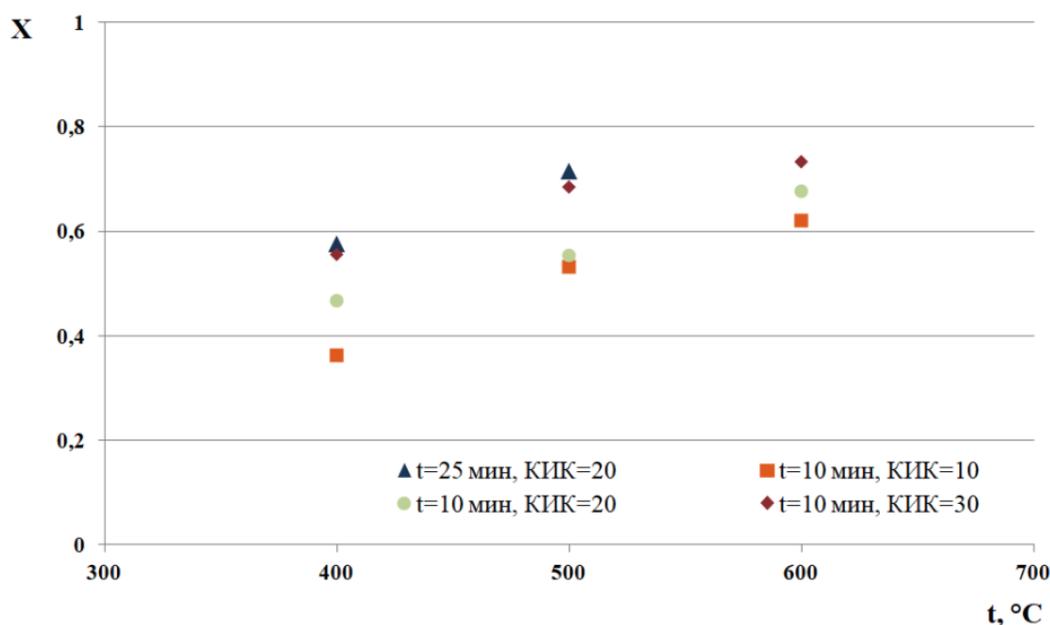


Рисунок 2. Зависимость эффективности процесса СКВО модельного стока от температуры при (P=22,5÷25,5 МПа): Δ – КИК=20; τ=25 мин; □ – КИК=10; τ=10 мин; ○ – КИК=20; τ=10 мин; ◇ – КИК=300; τ=10 мин

Исходя из рис. 2 видно, что окисляемость органических соединений не достигает уровня 80 %. Окисляемость промышленного стока по результатам ХПК наблюдается во всем исследованном диапазоне температур, КИК и длительности процесса. При максимальных параметрах исследованного диапазона факторных признаков наблюдаются наилучшие результаты: ХПК = 373,3 мгО₂/л; при t = 600 °С, τ = 30 мин, КИК = 30. Значения рН изменяются от 7,7 до 7, что говорит о том, что получаемая среда из щелочного состояния переходит в нейтральное, что соответствует уровню технической воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аетов, А.У. Окисление органических соединений в сверхкритических флюидных условиях в рамках задачи утилизации промышленных водных стоков ПАО «Нижекамскнефтехим» И ПАО «Казаньоргсинтез» / А.У. Аетов, С.В. Мазанов, К.М. Фан, Р.А. Усманов и др. // Экология и промышленность России. – 2023 – Т. 27. – № 4. – С. 10-16.
2. Аетов, А.У. Окисление уксусной кислоты пероксидом водорода в водной среде в сверхкритических флюидных условиях / А.У. Аетов, С.В. Мазанов, Р.А. Усманови др. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. - 2018 – Т. 13. - № 3. С. 103-108.

Исследование осуществлено при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 22-19-00117).

КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ФЕНАМАТОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ФЛЮИД- КРИСТАЛЛ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ NOESY

К.В. Белов, А.А. Дышин, М.А. Крестьянинов, М.Г. Киселев, И.А. Ходов

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново.

Исследование процессов формирования твердых форм химических соединений является важной задачей на пути их создания, модификации и репозиционирования. Так, например, полиморфный скрининг является необходимым этапом создания лекарственных соединений, что позволяет не только обнаружить форму с требуемыми физико-химическими свойствами, но и минимизировать риск вывода на рынок метастабильной полиморфной формы. На сегодняшний день нет однозначного понимания и интерпретации процессов нуклеации из растворов, а полиморфный скрининг проводится по известным алгоритмам, которые не всегда работают корректно. В связи с этим разработка методов для эффективного конформационного скрининга процессов является важной задачей для поиска путей модификации лекарственных форм. Поскольку некоторые лекарственные соединения обладают конформационно-определяемым полиморфизмом, определение характеристик пространственной структуры есть ключ к предсказанию и контролю получаемой полиморфной формы.

Кроме того, предъявляются все более жесткие требования к чистоте получаемого продукта. В связи с этим поиск альтернативных «зеленых» технологий и подходящих физико-химических методов для определения особенностей процессов получения полиморфных форм с применением таких технологий также является важной задачей современной физической химии. На сегодняшний день, использование сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) в качестве растворителя рассматривается как более экологически чистая замена традиционным органическим растворителям. Поэтому понимание особенностей структуры и конфигурации молекул в среде scCO_2 имеет особую практическую значимость.

В настоящей работе проведена оценка конформационных равновесий нестероидных противовоспалительных препаратов ряда фенаматов в среде сверхкритического диоксида углерода при помощи спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY) [1]. Разработанный в рамках данной работы подход позволяет

преодолеть существующие ограничения метода NOESY для решения поставленной задачи применительно к малым молекулам фенаматов. Результаты работы могут служить надежной основой для создания новых твердых форм лекарственных соединений на основе фенаматов.

ЯМР эксперименты проведены с использованием уникальной научной установки (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khodov I.A. Does DMSO affect the conformational changes of drug molecules in supercritical CO₂ Media? / I.A. Khodov, K.V. Belov, M.A. Krestyaninov [и др.] // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – Vol. 384. – 122230.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257).

ОРГАНОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА — КЛЮЧ К БЕЗОПАСНЫМ ПРОЦЕССАМ С-Н АКТИВАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.Г. Меркулов^{1,2}, С.П. Русаков^{1,2}, Е.А. Иванова^{1,2}, М.Н. Жарков¹, С.Г. Злотин¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

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

Известные подходы к С-Н активации органических соединений, среди которых реакция Коновалова, окисление по Сверну и Дессу-Мартину, реакция Вильгеродта-Киндлера, Бойланда-Симса, Хасса-Бендера и другие, широко распространены в синтетической практике и в промышленности, а потому постоянно находятся в поле зрения исследователей с целью их совершенствования. В частности, применение альтернативных растворителей позволит сократить количество вредоносных отходов и улучшить эколого-экономические характеристики производств. Так, нашей исследовательской группой было осуществлено фотохимическое нитрование и нитроксилирование алканов в среде диоксида углерода [1, 2], электрофильное нитрование с использованием N₂O₅ [3] в среде фреона 1,1,1,2-тетрафторэтана (R-134a), и были достигнуты высокие выходы целевых продуктов. Данные примеры иллюстрируют высокий прикладной потенциал процессов, проводимых в безопасных «зеленых» средах.

В настоящей работе изучено фотокаталитическое окисление алициклических предельных спиртов молекулярным кислородом в присутствии органического катализатора 2-фторантрахинона-9,10 (2-FAQ) в среде диоксида углерода (Рисунок 1) [4].

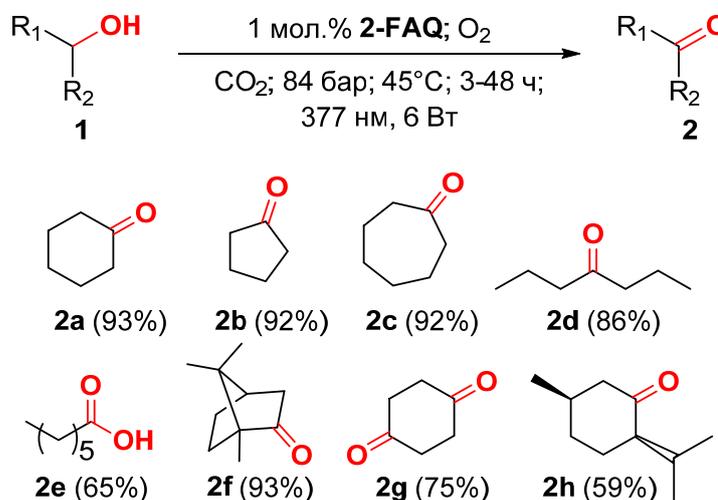


Рисунок 1 – Окисление спиртов в среде ск-CO₂

В реакцию окисления в сверхкритическом CO₂ внедрены спирты циклогексанол (**1a**), циклопентанол (**1b**), циклогептанол (**1c**), 4-гептанол (**1d**), 1-гептанол (**1e**), борнеол (**1f**), 1,4-циклогександиол (**1g**), ментол (**1h**), получены соответствующие карбонильные соединения **2a–2h** и достигнуты выходы до 93%.

Исследованы возможные пути течения реакции, и найдены подтверждения в пользу предложенного механизма (Рисунок 2). В рамках работы по расширению области применения уже показана возможность окисления бензильных углеводородов и алифатических диолов. А также получен нетривиальный результат: при окислении 1,4-бутандиола в предложенных условиях образуется γ -бутиролактон, являющийся промышленно важным продуктом оргсинтеза.

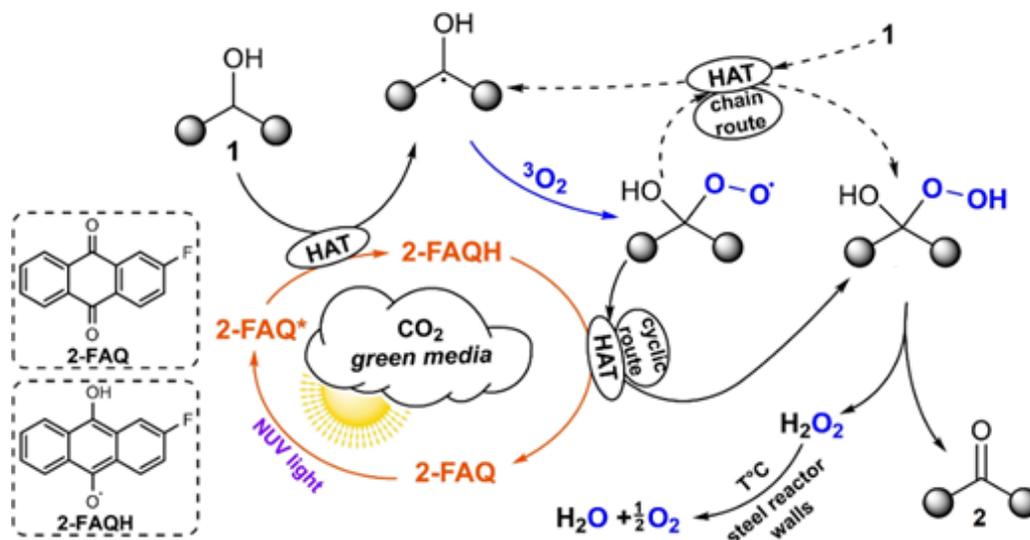


Рисунок 2 – Предложенный механизм реакции окисления спиртов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanov R.E. UV-Induced C–H Functionalization of Alkanes with NO₂ in Supercritical Carbon Dioxide / R.E. Ivanov, M.N. Zharkov, S.G. Zlotin // ChemPhotoChem. – 2022. – Vol. 6. – P. e202200084.
2. Budkova A.V. Application of NO₂/supercritical CO₂ system for safe and selective nitration of adamantanes and tertiary alkyl bromides / A.V. Budkova, V.G. Merkulov, R.E. Ivanov [et al.] // Mend Comm. – 2023. – Vol. 33. – P. 461–462.
3. Kharchenko A.K. Nitration of aromatics with dinitrogen pentoxide in a liquefied 1,1,1,2-tetrafluoroethane medium / A.K. Kharchenko, R.V. Fauziev, M.N. Zharkov [et al.] // RCS Adv. – 2021. – Vol. 11. – P. 25841–25847.

4. Merkulov V.G. Photocatalytic metal-free oxidation of alcohols with molecular oxygen in supercritical CO₂ medium / V.G. Merkulov, M.N. Zharkov, O.V. Turova [et al.] // ChemPhotoChem. – 2024. – P. e202300233.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-73-00071).

НАНОЧАСТИЦЫ ХИТОЗАНА С ВАНКОМИЦИНОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ В БИФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА-УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ КАК ОСНОВА ПОКРЫТИЯ ДЛЯ БИОПРОТЕЗОВ

*Е.И. Перепелкин¹, И.С. Чащин¹, В.Г. Васильев¹, М.А. Синолиц², Г.А. Бадун²,
М.Г. Чернышева², Н.М. Анучина³, Н.П. Бакулева³*

¹ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, г. Москва.

²МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

³НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева, г. Москва.

В современной сердечно-сосудистой хирургии широко используются ксеногенные биологические протезы, основой которых является коллагеновая ткань, стабилизированная глутаровым альдегидом [1]. Главными проблемами таких биоимплантатов являются кальциноз и инфекционный эндокардит, которые приводят к необходимости преждевременной замены медицинского устройства [2]. Одним из решений данной проблемы является структурно-химическая модификация биопротеза покрытием на основе биосовместимого полимера хитозана [3]. Однако собственных антимикробных свойств хитозана для подавления интенсивного роста патогенной биоплёнки недостаточно, особенно в ранний постоперационный период. В связи с этим, многообещающей выглядит концепция усиления антимикробных свойств хитозана за счет формирования на его основе составных наночастиц, допированных антимикробными веществами, например, ванкомицином - эффективным антибиотиком по отношению к основным возбудителям инфекционного эндокардита. Классический путь получения таких биокомпозитов основан на применении уксусной кислоты в качестве растворителя хитозана. Существует и альтернативный подход связанный с применением биосовместимого самонейтрализующегося растворителя – бифазной системы вода/углекислый газ под высоким давлением, что позволяет делать более устойчивые и абсолютно биосовместимые покрытия, параллельно проводя стерилизацию биоимплантата [4].

Целями настоящей работы является: разработка метода получения наночастиц хитозана, загруженных ванкомицином, в бифазной системе вода/углекислый газ (угольная кислота), исследование структуры и свойств покрытия на их основе, а также исследования его устойчивости (*in vivo*), нанесенного на коллагеновую ткань в растворе угольной кислоты под давлением.

Были получены стабильные наночастицы хитозана с ванкомицином размером ~60 нм (Рис. 1). Методом радиоактивных индикаторов установлено, что при давлении CO₂ 30 МПа наблюдается максимальный выход наночастиц ~85%, а эффективность загрузки антибиотика в наночастицы достигает ~30%. Было также определено, что снижение pH среды до значений, характерных для инфекционного заражения, стимулирует высвобождение антибиотика дополнительно на ~15%. После нанесения наночастиц на ксеноткань в углекислоте при давлении CO₂ 30 МПа механические прочностные характеристики были сохранены, а рост патогенной биопленки на поверхности биоимпланта был полностью подавлен. Гистологический анализ показал, что нанесение наночастиц в бифазной системе CO₂/H₂O не разрушает гистоархитектонику перикарда, а, напротив, делает её более монолитной.

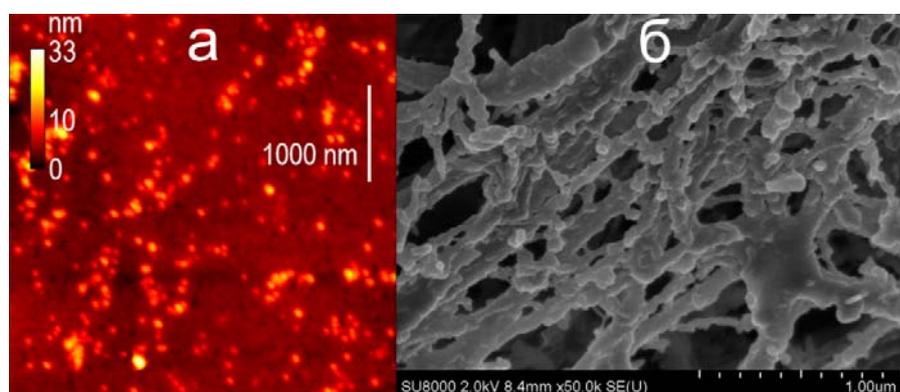


Рисунок 1 – а – АСМ-микрoграфия наночастиц хитозана с ванкомицином, нанесенных на модельную подложку, б – СЭМ-изображение ксеноткани с покрытием на основе наночастиц

Модельное *in vivo* исследование показало, что после 12 недель эксперимента в биокомпозите остаётся ~50% ванкомицина и ~25% хитозана от общего количества импрегнированного препарата. Таким образом, скорость десорбции полимера из биокомпозита в два раза меньше, чем антибиотика. Что свидетельствует о надежном инкапсулировании ванкомицина в полимерные наночастицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Manji R.A. Bioprosthetic heart valves of the future / R.A. Manji, B. Ekser, A.H. Menkis, D.K.C. Cooper // *Xenotransplantation*. – 2014. – Vol. 21. – P. 1–10.
- [2] Bruun N.E. Cardiac imaging in infectious endocarditis / N.E. Bruun, G. Habib, F. Thuny, P. Sogaard // *Europ. Heart J.* – 2014. – Vol. 35. – P. 624–632.

- [3] Martínez-Mejía G. Synthesis of new chitosan-glutaraldehyde scaffolds for tissue engineering using Schiff reactions / G. Martínez-Mejía, N.A. Vázquez-Torres, A. Castell-Rodríguez [et al.] // Col. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. – 2019. – Vol. 579. – P. 123658.
- [4] Gallyamov M. O. Collagen tissue treated with chitosan solutions in carbonic acid for improved biological prosthetic heart valves / M. Gallyamov, I.S. Chaschin, M.A. Khokhlova [et al.] // Mater. Sci. Eng. C. – 2014. – Vol. 37. – P. 127–140.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00559.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ IN-SITU ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Т.А. Семёнов, Н.М. Ашарчук, Е.О. Епифанов, Н.В. Минаев, Е.И. Мареев

Институт Фотонных Технологий, Курчатовский Комплекс Кристаллография и Фотоника, НИЦ «Курчатовский Институт», г. Троицк, г. Москва.

Нами разработан программно-аппаратный комплекс для исследования динамики сверхбыстрых процессов, протекающих в сверхкритических флюидах, а также определения морфологии нано- и микрочастиц, генерируемых в процессах лазерной абляции, SAS и RESS. Для создания высокого давления и температуры, необходимых для перевода вещества в сверхкритическое состояние используется оригинальная модульная система реакторов высокого давления, а также новые версии экспериментальных систем для проведения физико-химических исследований в среде СКФ. Наиболее важной технической частью с точки зрения проведения экспериментальных исследований является модульный реактор высокого давления, который позволяет настраивать свою конструкцию практически в произвольной конфигурации. Данные модули позволяют получить доступ к внутреннему объему реактора через 6 или 8 универсальных портов, в которые можно устанавливать оптические порты для ввода лазерного излучения и регистрации оптической информации, вводить подвижные элементы (шток для перемещения образцов), либо другие функциональные элементы - например, устанавливать сопло для реализации технологии RESS и SAS.

Для мониторинга размеров микро- и наночастиц будут использоваться методы, основанные на упругом рассеянии света. Известно, что упругое рассеяние света на частицах с диаметрами сопоставимыми с длиной электромагнитной волны зависит от размеров и формы рассеивателей. Данный вид рассеяния в приближении плоских электромагнитных волн и сферической формы частиц описывает теория Ми. Угловая диаграмма рассеяния (индикатриса) частицы уникальна и может быть рассчитана с помощью открытых программных алгоритмов, например, [1]. Метод решения обратной задачи (вычисление размера частицы по известной индикатрисе рассеяния) требует гораздо больше усилий и предъявляет высокие требования к точности измерений, при этом же имеет низкую точность. Поэтому для проведения исследований нами был

выбран более простой путь решения прямой задачи и подбора решения, основанный на расчете среднего радиуса субмикронных частиц в струе с учетом их логнормального распределения по размерам на основе измеренных индикатрис рассеяния. Подробное описание теоретических основ и методов верификации работоспособности программы приведены в [2]. Развитый ранее подход будет применен для определения размеров частиц в методах RESS и SAS. Известно, что ряд веществ при приближении размеров частицы к 1 мкм образуют сферы, например, сальбутамол в методе SAS [3] и ибупрофен, левофлоксацин в RESS [4]. Таким образом, конструкция камер напуска для SAS и RESS с возможностью измерения индикатрис рассеяния с помощью волоконных выводов позволяет определять размеры создаваемых нами частиц. Следует отметить, что регистрация рассеяния не только ключ к определению размеров частиц, но и возможность диагностики струи. Так, в методе SAS с помощью рассеяния Ми определены области формирования частиц в струе [5]. Микроструктура сверхкритического флюида и сверхкритических смесей оказывает значительное влияние на последующее формирование микро и наночастиц, поэтому она исследоваться с помощью регистрации оптического рассеяния.

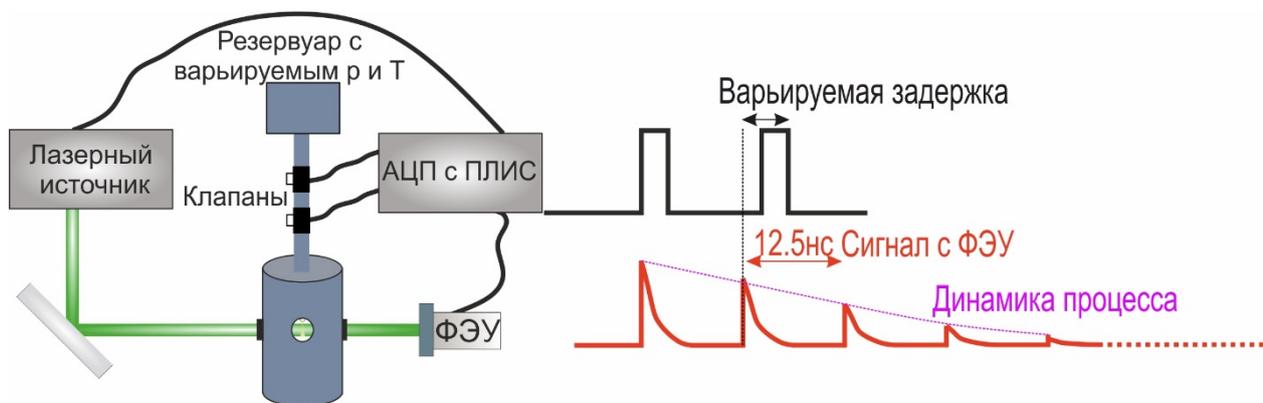


Рисунок 1 – Блок-схема экспериментальной установки, а также пример временных характеристик управляющих и регистрируемых сигналов

Дополнительно для достижения временного разрешения используется подход, основанный на регистрации сигнала рассеяния на высокой частоте повторения (более 4 МГц). Развитие такого подхода стало возможным как благодаря развитию мощных источников ультракоротких импульсов, так и использованию аналого-цифровых преобразователей, оперирующих на основе ПЛИС (программируемых логических интегральных схем). За счет этого становится возможным регистрировать интенсивность рассеяния на частотах, достигающих 80 МГц, так как регистрация амплитуды рассеянного сигнала, регистрируемого ФЭУ или лавинным

фотодетектором, осуществляется на временах порядка 10 нс. В результате, нет необходимости передавать «сырые» развертки, что невозможно на таких высоких частотах.

В итоге, становится возможным получить непрерывную временную динамику процесса с временным разрешением, достигающим 12,5 нс. Для улучшения временного разрешения возможно использовать стробоскопические методики, когда временная задержка между моментом старта изучаемого процесса, и зондирующего импульса варьируется либо электронным (когда задержка добавляется с помощью микросхем), либо оптическим способом (когда задержка изменяется путём варьирования оптического пути). Нами создана экспериментальная установка, включающая в себя сверхкритический реактор с оптическими окнами для введения зондирующего пучка и система волоконных выводов, передающих сигнал рассеяния на ФЭУ, как это представлена на Рис.1. Также микросхема на основе ПЛИС управляет открытием клапанов, соединяющих реактор с резервуаром, содержащим исследуемое вещество. Клапаны работают в противофазе, что позволяет полностью изолировать резервуар от основной камеры взаимодействия.

Таким образом разработанный программно-аппаратный комплекс позволяет исследовать процессы, происходящие в сверхкритических условиях с временным разрешением, достигающим 250 пс в режиме реального времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Matzler C. MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption. University of Bern, (2002)
- [2] Lazarev A.V. et al. Dynamics of expanding gas from supercritical state in conical nozzle and cluster formation // The Journal of Supercritical Fluids. – 2022. – Т. 187. – С. 105631.
- [3] Vorobei A.M. et al. Micronization of salbutamol sulfate by supercritical antisolvent precipitation: the effect of process parameters on the size and morphology of particles // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2018. – Т. 12. – С. 1240-1248.
- [4] Sharma S.K., Jagannathan R. High throughput RESS processing of sub-10 nm ibuprofen nanoparticles // The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – Т. 109. – С. 74-79.
- [5] Rossmann M. et al. Solute solubility as criterion for the appearance of amorphous particle precipitation or crystallization in the supercritical antisolvent (SAS) process // The Journal of Supercritical Fluids. – 2012. – Т. 66. – С. 350-358.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 23-79-10188.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

А.З. Попова¹, Д.И. Панюкова^{1,2}, Т.А. Марютина^{1,2}

¹ООО «Страта Солюшенс», г. Долгопрудный

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

Загрязнение почвы в результате деятельности человека является одной из важнейших экологических проблем, приводящей к накоплению в ней химических веществ и, как следствие, к изменению состава и деградации верхнего плодородного слоя. Все это приводит к глобальным последствиям: спад урожайности, ухудшение качества питьевой воды и продуктов питания, изменение климата (опустынивание и осушение), снижение биологического разнообразия, ухудшение здоровья населения.

Наибольшую опасность для экологии представляют процессы добычи, переработки, хранения и транспортировки нефти и нефтепродуктов, при проведении которых случаются нефтяные разливы. Результатом разлива нефти/нефтепродуктов является попадание и накопление в почве токсичных углеводородов (УВ) метанового, нафтенового и ароматического ряда, полиароматических УВ, смолисто-асфальтеновых компонентов, тяжелых металлов. В связи с этим экосистема почвы подвергается постепенному изменению: размножению организмов, устойчивых к воздействию нефти, и отмиранию неустойчивых. Впоследствии, такая видоизмененная нефтезагрязненная почва перестает быть плодородной и выводится из реестра сельскохозяйственных угодий [1].

На сегодняшний день политика многих стран, касающаяся области обращения с нефтезагрязненными отходами, направлена на сокращение их образования и минимизацию последствий загрязнения окружающей среды. Создаются нормативные документы, ужесточаются экологические нормы. Немаловажным аспектом является очистка ранее загрязненных нефтью/нефтепродуктами территорий [2]. Для достижения этой цели специалисты в данной области ставят в приоритет «зеленые» технологии очистки почв и грунтов. Отмечено, что наибольшим интересом исследователей пользуются сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) [3-8] ввиду ряда неоспоримых преимуществ:

- в отличие от химических методов очистки почв, СКФТ не влияют на структуру почвенной системы и исключают вторичное загрязнение почвы (при химической обработке используются реагенты);

- СКФТ высокоэффективны для очистки почв от большинства видов загрязнителей (в том числе от нефти/нефтепродуктов) в отличие от физических методов, имеющих определенные ограничения по типу загрязнителя;

- по сравнению с биологическими методами очистки почвы, СКФ-процесс более экспрессный и демонстрирует наибольшую эффективность;

- СКФТ применимы для всех типов почвенных матриц (глина, песок, ил и др.) [3, 7].

Изначально СКФ-процесс применялся для очистки почв, загрязненных органическими соединениями. Однако с развитием СКФ-технологии были открыты ее новые возможности, в частности, применение СКФ-процесса для удаления из почв тяжелых металлов и радиоактивных элементов [8]. В работах [4-8] показан широкий спектр возможностей СКФ-технологии для удаления из загрязненных почв различных соединений (нефтяные углеводороды, полиароматические углеводороды, полихлорированные дифенилы и пестициды, фенолы, хлорфенолы, диоксины, фураны, металлы, лантаноиды и актиноиды), где преимущественно в качестве СК-флюида используют диоксид углерода (СК-СО₂), позволяющий экстрагировать из почвы загрязняющие вещества. Помимо этого, часть исследователей отдает предпочтение другому СК-флюиду – сверхкритической воде (СК-вода) из-за возможности регулирования ее полярности в критическом состоянии [4].

Эффективность удаления нефти/нефтепродуктов из загрязненных почв с использованием СКФТ зависит от ряда факторов [7, 8]:

- тип и свойства загрязнителя (природа нефтяного объекта: нефть/нефтепродукт);

- природа почвы (свежезагрязненная или выветрелая);

- состав почвы (гранулометрический состав, почвенная матрица, рН, влажность, содержание органического вещества, содержание биогенных элементов (NPK) и др.);

- свойства применяемого СК-флюида (СК-СО₂, СК-вода, органические растворители в СК-состоянии);

- специфика взаимодействия загрязнитель – почва – СК-флюид (в том числе растворимость загрязнителя во флюиде);

- условия проведения СКФ-процесса (температура, давление, длительность воздействия);

- наличие/отсутствие модификатора, его концентрация.

По данным авторов [3-8] с учетом вышеперечисленных факторов эффективность СКФ-очистки почв составляет от 48 до 99%, при этом в большинстве случаев достигает более 80%.

Наряду с преимуществами СКФ-процесса, используемого для очистки нефтезагрязненных почв, имеются и недостатки. Создание сверхкритических условий подразумевает не только высокие затраты на проведение процесса, но и получение в результате очистки «стерильной почвы», требующей последующего восстановления плодородности. Не менее важным ограничением СКФ-процесса является его реализация в формате *ex situ*, что требует выемки почвы и тем самым повышает стоимость процесса относительно технологий *in situ*. Известны единичные примеры реализации СКФ-процесса в варианте *in situ*. Например, авторами работы [5] предложен портативный зонд, позволяющий определять «зоны источников загрязнения» почвы *in-situ* и реализовать процесс СКФ-экстракции без необходимости удаления почвы.

С учетом вышеперечисленного, СКФТ могут рассматриваться как часть комбинированной технологии рекультивации нефтезагрязненных почв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние аварийных разливов нефти на почвы. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-avariynyh-razlivov-nefti-na-pochvy/viewer> (дата обращения: 28.03.2024).

2. Проблемы загрязнения окружающей среды при нефтедобыче, переработке и транспортировке нефти. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [Проблемы загрязнения окружающей среды при нефтедобыче, переработки и транспортировки нефти \(urfu.ru\)](#) (дата обращения: 28.03.2024).

3. Chen L., Hasanov J., Chen J., Feng Y., Kanda Y., Komiya A. Supercritical fluid remediation for soil contaminants: mechanisms, parameter optimization and pilot systems / The Journal of Supercritical Fluids. 2022. Vol. 189. P. 105718. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105718>.

4. Yabalak E., Aminzai M.T., Gizir A.M., Yang Y. A Review: Subcritical Water Extraction of Organic Pollutants from Environmental Matrices / Molecules. 2024. Vol. 29. P. 258. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29010258>

5. Baig M.N., Leeke G.A., Hammond P.J., Santos R.C.D. Modelling the extraction of soil contaminants with supercritical carbon dioxide / Environmental Pollution. 2011. Vol. 159. P. 1802. DOI: 1 <https://doi.org/0.1016/j.envpol.2011.03.037>
6. Anitescu G., Tavlarides L.L. Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments / The Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 38. P. 167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.024>
7. Meskar M., Sartaj M., Sedano J.A. Assessment and comparison of PHCs removal from three types of soils (sand, silt loam and clay) using supercritical fluid extraction / Environmental Technology. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1466917>
8. Saldana M.D.A., Nagpal V., Guigard S.E. Remediation of contaminated soils using supercritical fluid extraction: A review (1994-2004) / Environmental Technology. 2005. Vol. 26. P. 1013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/09593332608618490>

СИНТЕЗ И ДОПИРОВАНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

М.С. Кузьмиков^{1,2}, *А.А. Дышин*¹, *М.Г. Киселев*^{1,2}

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

² Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) – это материал, получаемый из целлюлозы при помощи различных физико-химических методов. Например, в зависимости от условий кислотного гидролиза и исходного сырья, размеры нанокристаллов варьируются примерно от 100 до 1000 нм в длину и от 5 до 50 нм в диаметре. Сейчас НКЦ привлекает внимание материаловедов не только из-за доступности и экологичности, но и уникального сочетания физических и химических свойств: нетоксичности и биосовместимости, способности к биоразложению.

При проведении процессов конденсации или седиментации существует возможность получить гелеобразную структуру, причем изменяя параметры процесса (например, время «старения» геля) возможно варьировать структурные характеристики. При удалении органического растворителя из структуры геля получается высокопористая матрица, с большой удельной поверхностью заполненная атмосферным воздухом. Данный класс материалов называется аэрогелями, причем скелет матрицы может состоять из различных химических соединений. Совокупность вышеперечисленных факторов открывает возможность использования аэрогеля на основе НКЦ в качестве системы доставки лекарств.

Процесс сушки гелей должен учитывать капиллярные силы, действующие на стенки пор. Поскольку именно из-за них происходит разрушение развитой трехмерной структуры, необходимо нивелировать эти силы особыми методами сушки. Такими методами можно назвать лиофильную и сверхкритическую сушки. Полученные значения площади удельной поверхности, определенными методом адсорбции газа, различается в три раза в пользу образцов, высушенных в сверхкритическом флюиде. Ввиду чего, данный метод и был использован в настоящей работе.

Раньше для введения активного фармацевтического ингредиента (АФИ) в пористые матрицы обычно использовали органические растворители, что могло негативно повлиять на лекарственное соединение и организм, а также изменить свойства матрицы. В настоящее время использование сверхкритической

низкотемпературной импрегнации является одним из способов создания подобных композитов «АФИ-аэрогель» для медицинских целей. Учитывая, что и процесс сушки, и процесс импрегнации протекает в одной среде, на АФИ и скелет аэрогеля оказывается минимальное влияние.

В настоящей работе получены образцы гелей НКЦ в различных органических растворителях, которые затем были высушены с использованием сверхкритического диоксида углерода (ск-СО₂). Полученные аэрогели характеризованы методами БЭТ, спектроскопии комбинационного рассеивания и сканирующей электронной микроскопии. Далее, аэрогели допированны различными АФИ так же в ск-СО₂. Наличие АФИ в структуре матрицы подтверждено методом спектроскопии комбинационного рассеивания. Подробные результаты и обсуждение представлены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257, 2022-2024).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ И МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ СКСО₂ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

В.В. Соборнова, К.В. Белов, И.А. Ходов

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново.

Одним из актуальных и перспективных направлений современной медицинской химии является создание композитных материалов медицинского назначения на основе микропористых сред. Такие композиты выполняют роль современных систем доставки лекарств или форм с заданными свойствами [1]. Одной из важных задач при синтезе и модернизации материалов является изучение кинетических, сорбционных и конформационных характеристик, определяющих основные физико-химические свойства и позволяющих оптимизировать процессы производства. В последние годы применение сверхкритических флюидных технологий (СКФ) становится все более востребованным при создании новых и модификации известных композитных материалов на основе лекарственных соединений. Сверхкритический диоксид углерода (скСО₂) является перспективной средой в процессах с применением СКФ благодаря умеренным параметрам состояния критической точки, низкой стоимости и токсичности [2].

В настоящей работе представлены результаты применения современных методов на основе спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) к исследованию конформационных равновесий малых молекул лекарственных соединений в среде скСО₂ в присутствии пористого материала – аэрогеля кремнезема в качестве носителя. Кроме того, определены характеристики кинетики (времена корреляции) сорбции композитным материалом скСО₂ для исходного аэрогеля и композита. В качестве объекта исследования выбран нестероидный противовоспалительный препарат группы фенаматов – мефенамовая кислота. Научные исследования сообщают об активности самих фенаматов, их производных и комплексов на их основе в отношении раковых клеток человека. Этим обусловлена перспектива их модификации и репозиционирования за счет создания новых форм с улучшенными свойствами.

В ходе работы для определения физических и химических свойств композитного материала на основе аэрогеля кремнезема и мефенамовой кислоты применялись

методы спектроскопии ЯМР: ^{29}Si MAS ЯМР, ^{13}C ЯМР с контролем давления, T_1 – T_2 RRCOSY и ^1H - ^1H NOESY. На основе данных спектроскопии RRCOSY ЯМР показано, что присутствие мефенамовой кислоты влияет на химическое окружение аэрогеля, что сопровождается небольшим изменением интегральных интенсивностей в спектрах. Показано, что спектроскопия ^{13}C ЯМР является эффективным методом определения характеристик кинетики сорбции CO_2 , что является необходимым этапом при планировании процессов создания композитных материалов [3]. Кроме того, результаты по данным спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY) [4] показали разницу в распределении долей групп конформеров мефенамовой кислоты в scCO_2 в присутствии и отсутствии композита.

Таким образом, разработанная комплексная методика на основе данных спектроскопии ЯМР может быть использована для получения новых высокочистых композитных материалов медицинского назначения.

ЯМР эксперименты проведены с использованием уникальной научной установки (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rivas M. V. Revisiting carboxylic group functionalization of silica sol–gel materials / M. V. Rivas, M. J. Arenas Muñeton, C. C. Spagnuolo [et al.] // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2023. – Vol. 11. – P. 1628-1653.
2. Oparin R. D. High temperature polymorphic conversion of carbamazepine in supercritical CO_2 : a way to obtain pure polymorph I / R. D. Oparin, Y. A. Vaksler, M. A. Krestyaninov [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 323. – art.no. 114630.
3. Sobornova V. V. Molecular Dynamics and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Supercritical CO_2 Sorption in Poly(Methyl Methacrylate) / V. V. Sobornova, K. V. Belov, A. A. Dyshin [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – art.no. 5332.
4. Khodov I. A. Pressure effect on lidocaine conformational equilibria in scCO_2 : A study by 2D NOESY / I. A. Khodov, K. V. Belov, A. A. Dyshin [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – Vol. 367. – art.no. 120525.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257).

АНАЛИЗ ГИДРАЗИНА, МЕТИЛГИДРАЗИНА И 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ - ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПОСЛЕ ДЕРИВАТИЗАЦИИ 5- НИТРО-2-ФУРАЛЬДЕГИДОМ

С.А. Вахрамеев, Д.В. Овчинников, Д.С. Косяков, Н. В. Ульяновский

Северный (Арктический) Федеральный Университет им. М.В. Ломоносова, ЦКП
«Арктика», г. Архангельск.

Гидразины, такие как 1,1-диметилгидразин, часто используются в органическом синтезе и ракетно-космической деятельности. В настоящее время для его определения широко используются ВЭЖХ и ГХ с предварительной дериватизацией [1]. Однако недостатком обоих методов является длительное время анализа и использование большого количества токсичных органических растворителей, особенно в случае ВЭЖХ. В то же время, сверхкритическая флюидная хроматография – это экологичный, экспрессный и селективный метод разделения изомеров, что делает его альтернативой для анализа таких соединений [2].

Целью данного исследования был скрининг неподвижных фаз для оптимального разделения гидразонов, образующихся в реакции между гидразином, метилгидразином и 1,1-диметилгидразином с 5-нитро-2-фуральдегидом, методом сверхкритической флюидной хроматографии-тандемной масс-спектрометрии.

Масс-спектрометрическое детектирование проводили с использованием ионизации электрораспылением при атмосферном давлении в позитивном режиме. Для повышения чувствительности и селективности использовали режим мониторинга заданных реакций и оптимизировали условия ионных переходов, включая потенциал декластеризации и энергию соударения, для каждого соединения.

В ходе исследования изучалось удерживание аналитов на неподвижных фазах с различными свойствами. Было обнаружено, что для каждого гидразона присутствуют его Z/E изомеры. Были подобраны оптимальные условия разделения: HSS C18 SB (силикагель с привитыми октадецильными группами с большим числом остаточных силанольных групп), скорость потока 1,30 мл/мин, 5% об. метанола в подвижной фазе, температура 10°C, обратное давление 130 бар и скорость потока дополнительного растворителя (метанол с 10% воды об.) 0,05 мл/мин. Такой подход позволяет проводить изократическое разделение за 2,5 минуты (рисунок 1).

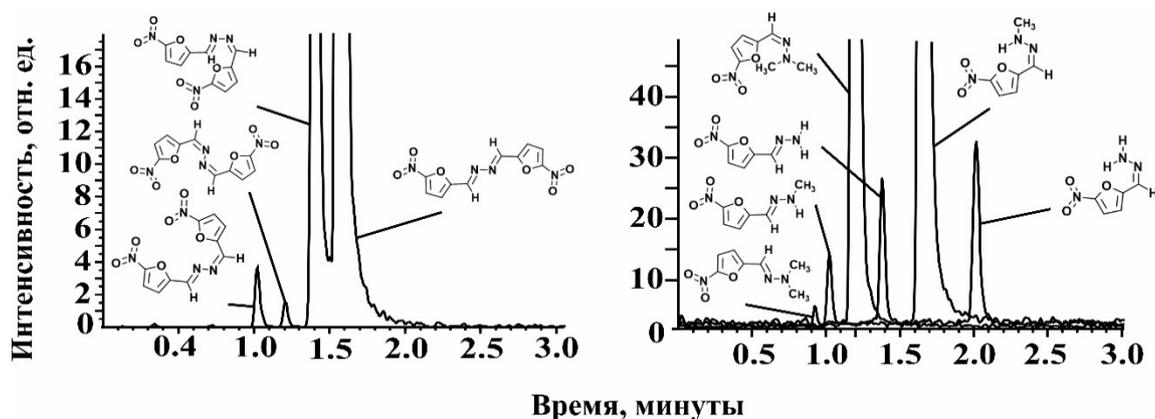


Рисунок 1 – Реконструированные хроматограммы разделения изомеров, полученные на неподвижной фазе HSS C18 SB в оптимальных условиях

Изучение градуировочных растворов в указанных в таблице 1 диапазонах концентрации показало соблюдение линейности зависимостей площади пика от концентрации, описываемых уравнением вида "у = а·х" с коэффициентом корреляции (R^2) более 0.999 для всех компонентов. Пределы обнаружения (ПО) и пределы количественного определения (ПКО) рассчитаны на основе 3σ и 10σ критериев соответственно.

Таблица 1 – Калибровочные параметры, пределы обнаружения (ПО) и количественного определения (ПКО) для гидразина (Г), метилгидразина (МГ) и 1,1-диметилгидразина (НДМГ)

| Соединение | Ионный переход | <i>a</i> | <i>R</i> | Линейный диапазон концентраций, мкг/л | ПО, мкг/л | ПКО, мкг/л |
|------------|----------------|----------|----------|---------------------------------------|-----------|------------|
| Г | 279.7 → 158.4 | 1641 | 0.99949 | 0.2 - 200 | 0.03 | 0.09 |
| МГ | 170.4 → 153.4 | 2810 | 0.99901 | 0.3 - 300 | 0.06 | 0.21 |
| НДМГ | 184.4 → 167.4 | 2770 | 0.99975 | 0.2 - 200 | 0.05 | 0.16 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elder D. P. Control and analysis of hydrazine, hydrazides and hydrazones—Genotoxic impurities in active pharmaceutical ingredients (APIs) and drug products / D. P. Elder, D. Snodin // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2011. – Vol 54. – N. 5. – P. 900–910.

2. Shiyao Song. Supercritical Fluid Chromatography and Its Application in Lipid Isomer Separation / Shiyao Song, Huwei Liu, Yu Bai // Journal of Analysis and Testing. – 2017. – Vol 1. – P. 330–334.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках государственного задания FSRU-2024-0003 с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЭКСТРАКТОВ КОМПРЕССИОННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРЕПАРАТИВНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А.А. Онучина, А.В. Фалёва, Э.В. Данилова, Н.В. Ульяновский

Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика»,
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск

Флавоноиды, являясь вторичными метаболитами растений, обладают широким спектром биологической активности. Одним из важнейших источников данного класса соединений выступает компрессионная древесина. В ходе исследования разработан подход к препаративному выделению мажорных фенольных компонентов, присутствующих в экстрактах. С использованием методов ВЭЖХ и ЯМР дана характеристика выделенных методом СФХ фракций.

Флавоноиды представляют собой класс полифенольных вторичных метаболитов растений. Данные соединения широко используются в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности благодаря своим разнообразным биологически активным свойствам. Известно, что сучки хвойных деревьев богаты различными лигнанами, а сучки лиственных деревьев богаты флавоноидами. Осина европейская занимает особое место благодаря своей распространенности, доступности и широкому использованию в лесной промышленности. Это делает её перспективным промышленным источником ценных фенольных соединений с различной биологической активностью.

В ходе исследования проведен скрининг важнейших неподвижных фаз для СФХ (сверхкритическая флюидная хроматография). Этилпиридиновая и диольная фазы характеризуются приемлемыми факторами удерживания и эффективностью разделения экстрактивных веществ компрессионной древесины осины. На данной основе разработан подход к препаративному выделению мажорных фенольных компонентов, присутствующих в экстрактах. С использованием методов ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография) и ЯМР (спектроскопия ядерного магнитного резонанса) дана характеристика выделенных методом препаративной СФХ фракций.

Хроматограмма экстракта компрессионной древесины осины, а также отбираемые фракции представлены на Рисунке 1.

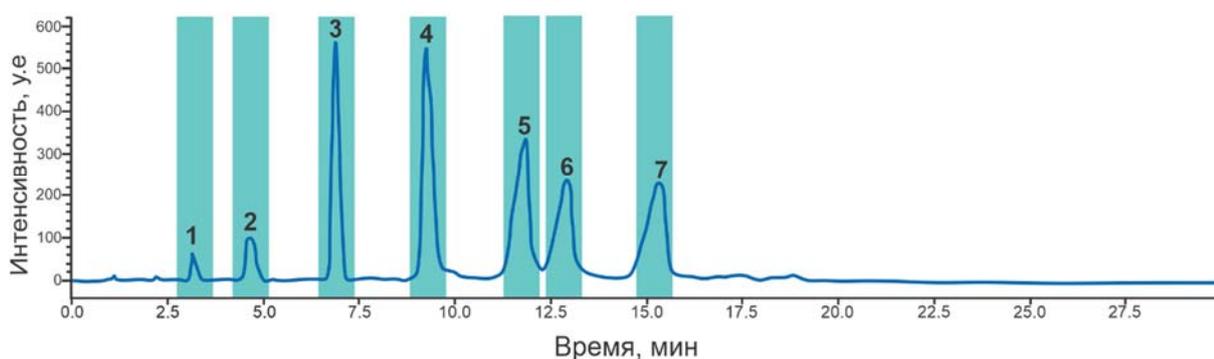


Рисунок 1 – Хроматограмма экстракта компрессионной древесины осины в режиме препаративной СФХ на этилпиридиновой неподвижной фазе. Цветом выделены области сбора фракций для дальнейшего исследования

Таблица 1 – Результаты исследования фракций экстракта компрессионной древесины осины, выделенных методом СФХ

| № фракции | Количество компонентов | Чистота, % | Идентифицированный компонент |
|-----------|------------------------|------------|-------------------------------|
| 1 | 1 | > 98 | Метилловый эфир нарингенина |
| 2 | 2 | > 68 | Метилловый эфир аромадендрина |
| | | > 32 | <i>p</i> -Кумаровая кислота |
| 3 | 1 | > 99 | Нарингенин |
| 4 | 1 | > 96 | Аромадендрин |
| 5 | 1 | > 80 | Нарингенин 7 - глюкозид |
| 6 | 1 | > 86 | Кумарин 1 – рутинозид |
| 7 | 1 | > 85 | Аромадендрин 7 – глюкозид |

* - соответствует номеру зоны сбора фракций, изображенной на рисунке

Достигнутое хроматографическое разделение позволило выделить в общей сложности 8 компонентов, 6 из которых с чистотой >80% (Таблица 1). Основными компонентами были флавоноидные структуры, среди которых выделяются аромадендрин и нарингенин, а также их гликозилированные производные. Из фенольных структур, не включенных в класс флавоноидов, следует также отметить *p*-кумаровую кислоту. Представленные результаты показывают, что сверхкритическая флюидная хроматография обладает большими перспективами

для выделения полярных вторичных метаболитов из компрессионной древесины в индивидуальном виде. Это открывает возможности не только для надежной идентификации данных соединений, но и для изучения их свойств, в том числе биологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU-2024-0004).

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДНЫХ МЕМБРАН

*Р.Ю. Никифоров¹, Е.И. Перепелкин², Н.А. Белов¹, А.М. Орлова³, А.А. Кузнецов³,
А.С. Кечекьян³, П.А. Кечекьян³, А.Ю. Николаев², А.Ю. Алентьев¹*

¹ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва.

²ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва.

³ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва.

Для пленок аморфных полиимидов на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамина и диангидридов показано, что обработка сверхкритическим (ск) CO₂ приводит к росту свободного объема и газопроницаемости и снижению селективности. Для полиимидов на основе диангидридов 6FDA и BPADA обработка ск-CO₂ приводит к некоторому увеличению селективности благодаря упорядочению упаковки цепей в полимерной матрице, а для полиимидов на основе диангидрида BPDA селективность диффузии снижается. Анализ механических характеристик позволяет дополнить анализ газоразделительных данных и подтвердить связь упорядочения упаковки цепей с газоразделительными характеристиками полимеров. Сравнение данных по обработке ск-CO₂ и однородного двухосного деформирования показывают, что набухание пленок полимеров в ск-CO₂ эквивалентно трехосному однородному растяжению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Алентьев А.Ю. Влияние обработки сверхкритическим CO₂ на механические и газотранспортные характеристики полиимидов на основе изомеров диэтилтолуилендиамина / А.Ю. Алентьев, С.В. Чирков, Р.Ю. Никифоров [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12. – С. 183–191.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 24-23-00580.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂ СИСТЕМ ПММА-4-ГИДРОКСИ-ТЕМПО-БЕНЗОАТ МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

Д.А. Чернышов¹, А.А. Попова^{1,2}, Е.Н. Голубева^{1,2}

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

² ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, г. Москва

Импregnация полимерных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO₂) обладает рядом преимуществ, обусловленных пластифицирующими свойствами CO₂ и высокими коэффициентами диффузии растворенных во флюиде веществ (10^{-14} - 10^{-11} м/с²). К ним относят равномерность распределения добавок по полимерной матрице, а также уменьшение времени процесса в сотни раз. Кроме того, невысокие значения критических параметров скCO₂ позволяют использовать реакционноспособные или нестабильные биологически-активные вещества (сигнальные молекулы, антисептические средства) в качестве наполнителей. Оценить локальную концентрацию добавки в полимерном матриксе, а также охарактеризовать свойства самого полимера позволяет метод ЭПР спектроскопии в рамках методики спинового зонда. Чувствительность форм линий спектров и магнитно-резонансных параметров (тензор сверхтонкого взаимодействия A , g -фактор, тензор вращательной диффузии $D_{вр}$) парамагнитных частиц к температуре и окружению дает возможность регистрировать размораживание как сегментальной, так и клубковой подвижности макромолекулярных цепей.

В настоящей работе пленки из аморфного полиметилметакрилата (ПММА, $M_w = 170$ кДа) толщиной 40-90 мкм импрегнированы в среде скCO₂ ($T = 50^\circ\text{C}$, 190 бар) спиновым зондом 2,2,6,6-тетраметил-4-(бензоилокси)-пиперидин-1-оксил (4-гидрокси-ТЕМПО-бензоат) в течение двух часов. Времена вращательной корреляции $\tau_{корр}$ 4-гидрокси-ТЕМПО-бензоат определены с помощью моделирования спектров нитроксильного радикала. Из соотношения амплитуд компонент (эмпирический параметр d_1/d [1]) в спектре жесткого предела ($T = -183^\circ\text{C}$) показано, что среднее расстояние между парамагнитными частицами в образце соответствует равномерному распределению зонда ($r > 19 \text{ \AA}$). Температура размораживания трансляционной подвижности полимерных цепей при нагревании ($-183^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$) оценена из динамики расстояния между крайними компонентами спектра ЭПР ($2A_{zz}^*$) [2].

Установлено значение температуры стеклования полимера ($T \sim 104-107^{\circ}\text{C}$) по точке излома на зависимости времени спин-решеточной релаксации (T_1) от температуры [3]. Полученные методом ЭПР спектроскопии оценки фазовых и релаксационных переходов сопоставлены с данными дифференциальной сканирующей калориметрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А. Kokorin, Ред., Nitroxides - Theory, Experiment and Applications. Croatia: InTech, 2012.
- [2] Golubeva E.N. Impregnation of polymers with 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxo-piperidine-1-oxyl (TEMPONE) paramagnetic probe in sub- and supercritical CO_2 / E.N. Golubeva, O.I. Gromov, N.A. Chumakova [et al.] // Russ. J. Phys. Chem. B – 2016. – V. 10 – N 8, P. 1229–1236.
- [3] Miwa Y. Novel and Accurate Method for Determination of Glass Transition Temperature of Spin-Labeled Polymer by ESR Microwave Power Saturation / Y. Miwa // Macromolecules. – 2009. – V. 42, – N 16. – P. 6141–6146.

СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ КИСЛОРОД- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

С.Д. Емельянова, А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман

Тверской государственной технической университет, г. Тверь.

Совместная переработка нефтяного сырья и биомолекул (например, бионефти) рассматривается как альтернативный и экономически эффективный метод получения топлива. Согласно схеме, представленной на рисунке 1, в рамках нефтеперерабатывающих предприятий смесь нефти и бионефти может подвергаться предварительной дистилляции, позволяющей получить различные фракции, которые затем проходят через так называемые процессы гидроочистки для повышения качества конечного продукта. Процессы гидроочистки сочетают такие реакции как гидрообессеривание, гидродеазотирование, гидродеметаллизацию, деоксигенацию, а также гидрокрекинг и гидроизомеризацию. Эти реакции применимы к органическим соединениям как нефтяного, так и растительного происхождения. В связи с этим подобная интеграция может использоваться для получения топлив, отвечающих современным требованиям к качеству, а также последним тенденциям в области сокращения углеродного следа [1-3].

Каталитическая гидроочистка является широко используемым способом для получения топлива высокого качества путем удаления гетероатомов (кислорода, серы, азота) из органических молекул, а также их гидрирования, крекинга и изомеризации. Как правило, процессы гидроочистки требуют жестких условий (температура 300-500 °С, давление водорода 1,0-5,0 МПа) из-за высокой вязкости реагентов и низкой растворимости в них водорода. Последние тенденции в области гидроочистки сосредоточены на использовании безводородных подходов, одним из которых является использование сверхкритических флюидов [4, 5].

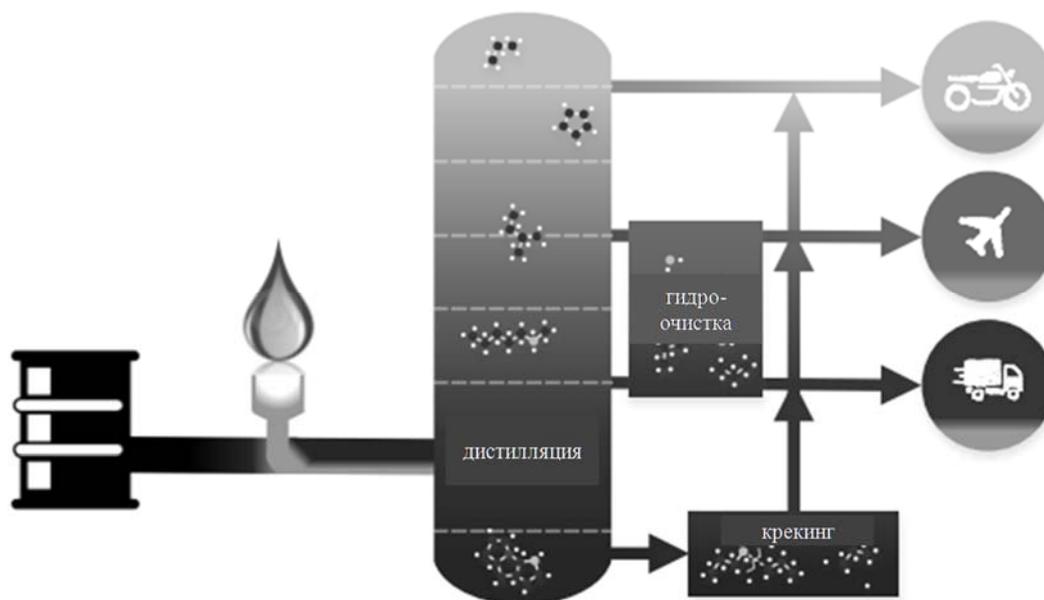


Рисунок 1 – Схема совместной переработки нефтяного сырья и бионефти

В работе описана совместная конверсия соединений биомассы и нефти (анизол/тиофен, анизол/дибензотиофен) в среде сверхкритического растворителя (смесь пропанола-2 и гексана 1:1) в присутствии магнитоотделяемого катализатора 5%Ru-Fe₃O₄-SiO₂.

Процесс совместной конверсии проводился в мультиреакторной системе PARR – 5000. В реактор вносились точно взвешенное количество катализатора (масса – 0,1000 г), 1,000 г смеси, состоящей из кислород- и серосодержащего соединения (2:1 по массе), 30 мл растворителя. Реактор герметизировался и трижды продувался азотом. После продувки устанавливалось рабочее давление азота 3,0 МПа и температура 270 °С. Процесс проводился при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки со скоростью 1200 об/мин. Отбор проб осуществлялся после охлаждения реакционной смеси и конденсации продуктов. Анализ проб жидкой фазы проводился методом газовой хроматомасс-спектрометрии с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Сбор и обработка информации проводились с помощью программы GCMS Postrun Analysis.

Результаты экспериментов представлены в Таблице 1. При совместной конверсии анизола и тиофена при оптимальных условиях, выбранных ранее [6], наблюдается полная конверсия субстратов после 90 минут эксперимента. При этом основными продуктами превращения анизола были ароматические и циклические углеводороды (преимущественно бензол и толуол), а основными продуктами превращения тиофена были углеводороды C₄ (преимущественно бутан). При

совместной конверсии анизола и дибензотиолена конверсия субстратов после 90 минут эксперимента составила 92 и 97 % соответственно. Основными продуктами в обоих случаях были ароматические углеводороды.

Таблица 1 – Результаты совместной конверсии кислород- и серосодержащих соединений в сверхкритическом растворителе

| Смесь | Конверсия после 90 минут, % | | Основные продукты после 90 минут (селективность, %) |
|----------------------|--------------------------------|----------------------------|---|
| | Кислородсодержащего соединения | Серосодержащего соединения | |
| Анизол/тиофен | 100,0 | 100,0 | Бензол (58,4%) Толуол (33,8%) Циклогексан (4,3%) Метилциклогексан (3,2%) Бутан (79,8 %) Бутены (7,4 %) Бутадиен (4,6 %) |
| Анизол/дибензотиофен | 92,6 | 97,8 | Бензол (42,5%) Толуол (41,5%) Бифенил (11,5%) Циклогексан (3,1%) Метилциклогексан (1,2%) |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Chen J. Experimental study on co-hydroprocessing canola oil and vacuum gas oil blends / J. Chen, H. Farooqi, C. Fairbridge // *Energy and Fuels*. - 2013. - Vol. 27. - P. 3306–3315.
- [2] Furimsky E. Hydroprocessing challenges in biofuels production / E. Furimsky // *Catalysis Today*. - 2013. - Vol. 217. - P. 13–56.
- [3] Jensen C. U. Co-processing bio-crude at petroleum refineries / C. U. Jensen, K. M. Rasmussen // *Master's Thesis. Department of energy technology, Aalborg University, 2014.* – 88 p.
- [4] Caniaz R. O. Process intensification for heavy oil upgrading using supercritical water / R. O. Caniaz, C. Erkey // *Chemical Engineering Research and Design*. - 2014. - Vol. 92. - Is. 10. - P. 1845-1863.

[5] Pavlova P. Supercritical Fluid Application in the Oil and Gas Industry: A Comprehensive Review / P. Pavlova, A. Minakov, D. Platonov [et al.] // Sustainability. - 2022. - Vol. 14. - P. 698.

[6] Емельянова С.Д. Совместная каталитическая переработка компонентов биомассы и нефтяного сырья / С. Д. Емельянова, А. В. Гавриленко, А. А. Степачёва // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2022. - № 3(49). - С. 39-46.

УСТОЙЧИВОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ФРОНТА В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.А. Саламатин^{1,2}, А.С. Халиуллина²

¹ ИММ - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань.

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань.

В работе рассматривается процесс сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) из молотого высокомасличного растительного сырья с использованием в качестве растворителя CO₂ в сверхкритических условиях [1]. Во время СФЭ молотое сырье помещается в экстракционную колонну, где образуется стационарный зернистый слой. Чистый экстрагент подается в аппарат и прокачивается при заданном массовом расходе. В результате он пропитывает сырье и растворяет в себе целевые извлекаемые соединения – масло.

Межфазный массообмен между частицами сырья и фильтрующимся раствором приводит к тому, что по течению растворителя в поровом пространстве зернистого слоя формируется градиент концентрации растворенных соединений. Соответственно, изменяются и другие свойства раствора, такие как плотность и вязкость. Это создает предпосылки для развития «вязкостного пальцеобразования» – одного из проявлений гидродинамической неустойчивости.

Среди прочих явлений пальцеобразование характерно для фильтрации смешивающихся жидкостей, когда менее вязкая жидкость вытесняет более вязкую [2]. В рассматриваемом случае это чистый экстрагент и насыщенный раствор масла в CO₂. Между ними существует переходная зона, на которой концентрация растворенного масла растет от нуля до предельного значения, отвечающего насыщенному раствору. В условиях СФЭ ширина этой зоны значительно меньше высоты аппарата, что позволяет говорить о распространении в аппарате узкого концентрационного фронта и о формировании высоких градиентов вязкости.

Пальцеобразование проявляется как неустойчивое движение вдоль аппарата изначально плоского концентрационного фронта. Фронт деформируется, малые возмущения границы раздела зон развиваются со временем, растет их амплитуда, и образуются «пальцы» – промытые каналы, по которым преимущественно движется жидкость. Вне этих каналов раствор фильтруется при существенно меньших скоростях.

При пересечении пальцами выходного сечения аппарата наблюдаемая динамика накопления масла сильно замедляется, так как расход растворителя через пальцы выше и по ним фильтруется растворитель, близкий к чистому. В результате падает интенсивность массообмена и процесса экстракции в целом.

Эта проблема становится особенно актуальной для аппаратов промышленного масштаба [3]. Для них характерны высокая скорость фильтрации и большая высота экстракционной колонны по сравнению с лабораторными установками.

Теоретическое исследование пальцеобразования [4] основано на подходах теории устойчивости и предполагает формулировку модели процесса. Предлагаемая модель СФЭ основана на следующих допущениях. Зернистый слой рассматривается в монодисперсном приближении, массоперенос в масштабах частицы описывается на основе подхода сужающегося ядра. На макроуровне порового пространства зернистого слоя учитываются конвективный перенос раствора и дисперсия (конвективная диффузия).

Аналитические выкладки проводились в подвижной системе координат, связанной с фронтом [5]. Это позволило уменьшить пространственную размерность задачи и упростить аналитические выкладки. В результате на основе метода нормальных мод было показано, что на начальном этапе роста пальцев амплитуда возмущений меняется по экспоненциальному закону. Показатель экспоненты пропорционален скорости фильтрации u . Конвективная диффузия D выступает стабилизирующим фактором, и все возмущения, отвечающие частотам $\eta > u/D$, затухают.

В рамках сформулированных предположений установлено, что весь дискретный спектр возмущений, существующих в аппаратах конечного радиуса R , затухает (и пальцеобразование не наблюдается), если выполнено соотношение $uR/D < 3.83$. Однако для типичных значений этих параметров ограничение не выполнено, и СФЭ всегда сопровождается пальцеобразованием. Для промышленных аппаратов характерное расстояние между отдельными пальцами составляет ~ 1 см.

Дальнейшие исследования этого вопроса связаны с уточнением модели процесса, а именно учетом полидисперсности частиц, формирующих зернистый слой. Ожидается, что будут получены более точные оценки, согласно которым область значений параметров, отвечающих устойчивому развитию СФЭ окажется шире.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Монография. Серия «Бутлеровское наследие». – Казань: Издательство Академии наук РТ. – 2019. – 440 с.
- [2] Немати А. Численный анализ неустойчивости вязкостного пальцеобразования при вытеснении жидкости, смешивающейся с вытесняющей жидкостью / А. Немати, Х. Саффари, Б. З. Вамерзани [и др.] // Прикладная механика и техническая физика. – 2020. – Т. 61. – С. 46–53.
- [3] del Valle J. M. Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics / J. M. del Valle, O. Rivera, M. Mattea [et al.] // J. Supercrit. Fluids. – 2004. – V. 31. – P. 159–174.
- [4] Kim M. C. Miscible viscous fingering in a packed cylindrical column: Theory and numerics / M. C. Kim, S. Pramanik // Phys. Rev. Fluids. – 2023. – V. 8. – P. 013901.
- [5] Grindrod P. The geometry and motion of sharp fronts within geochemical transport problems / P. Grindrod // Proc. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Sci. – 1995. – V. 449. – P. 123–138.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект 22-71-00080.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ДЕОКСИГЕНАЦИИ БИОНЕФТИ

А.А. Дмитриева, А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман

Тверской государственной технической университет, г. Тверь.

Бионефть, получаемая путем быстрого пиролиза биомассы, представляет собой сложную смесь с высокой кислотностью, вязкостью и низкой теплотворной способностью [1]. Следовательно, прямое использование бионефти в качестве транспортного топлива нецелесообразно и требует дальнейшей переработки для улучшения его характеристик. В качестве такой переработки наиболее часто используется технология, основанная на реакциях деоксигенации.

Традиционными методами деоксигенации бионефти являются гидродеоксигенация (ГДО) и каталитический крекинг. Известно, что ГДО является более эффективным методом, чем каталитический крекинг, с точки зрения образования кокса и степени удаления кислорода [2]. Однако для процесса ГДО требуется значительное количество молекулярного водорода. Еще одной технологической трудностью является отделение непрореагировавшего водорода.

В качестве альтернативы традиционным методам было предложено использование сверхкритических растворителей для деоксигенации бионефти [3]. Использование сверхкритических растворителей – доноров водорода представляет собой многообещающее решение распространенных проблем, встречающихся при традиционных методах облагораживания биотоплива. [4]. Наиболее часто для этих целей используют спирты, которые не только являются источником водорода, но и вступают в реакции этерификации с кислотными компонентами бионефти.

В данной работе проведены исследования по деоксигенации бионефти, полученной при пиролизе древесной биомассы (сосновых опилок) в присутствии цеолитного катализатора. Было проведено сравнение эффективности использования различных сверхкритических растворителей, а также подобраны основные параметры проведения процесса. Исходная бионефть является смесью, состоящей из алифатических кислот (преимущественно уксусной), фуранов и фенольных соединений (анизол, сирингол, гваякол, еugenol и их производные). Одним из основных компонентов бионефти является вода, однако присутствие воды оказывает сильный эффект на результаты деоксигенации с использованием сверхкритических спиртов.

Поэтому предварительно полученная бионефть подвергалась разделению (экстракции) диэтиловым эфиром. Эфирная фракция содержала незначительное количество кислот, а большую часть составляли фенольные соединения.

Для проведения каталитической деоксигенации бионефти использовался реактор-автоклав PARR – 5000 (Parr Instrument, США). В качестве катализатора использовался цеолит H-ZSM-5, содержащий 1 мас. % рутения. Катализатор был приготовлен методом осаждения гидроксида рутения из окситрихлорида в субкритической воде при 200 °С и давлении 6,0 МПа с последующим прокаливанием при 500 °С и восстановлением в токе водорода при 300 °С. Была оценена эффективность использования метанола, этанола, пропанола-1 и пропанола-2 на процесс деоксигенации. Результаты исследования представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Результаты деоксигенации бионефти в различных сверхкритических спиртах

| Параметр | Исходная | Метанол | Этанол | Пропанол-1 | Пропанол-2 |
|-------------------------------|----------|---------|--------|------------|------------|
| Содержание кислорода, масс. % | 33,8 | 1,8 | 12,6 | 14,2 | 2,4 |
| Степень деоксигенации, % | - | 94,7 | 62,7 | 58,0 | 92,9 |
| Кислотность, ммоль КОН/г | 6,8 | 0,1 | 1,2 | 1,4 | 0,1 |
| Вязкость, 10^{-3} Па·с | 1,54 | 0,72 | 0,96 | 0,98 | 0,78 |
| Плотность, г/см ³ | 0,932 | 0,876 | 0,882 | 0,887 | 0,876 |

Найдено, что при деоксигенации бионефти с использованием метанола и пропанола-2 наблюдается наибольшая степень извлечения кислорода, а также наибольшее снижение кислотности, вязкости и плотности продукта. Среди продуктов деоксигенации были обнаружены ароматические соединения и продукты этерификации фенолов, линейные углеводороды, а также спирты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Zong R. Highly dispersed Pd on Zeolite/Carbon nanocomposites for selective hydrodeoxygenation of biomass-derived molecules under mild conditions / R. Zong, H. Li, W. T. Ding, H. Huang // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2021. – Vol. 9. - P. 9891-9902.

[2] Monteiro R.R.C. Production of Jet Biofuels by catalytic hydroprocessing of esters and fatty acids: a review / R.R.C. Monteiro, I.A. Dos Santos, M.R.A. Arcanjo [et al.] // Catalysts. – 2022. – Vol. 12. - P. 1-24.

[3] Park Y.K. Bio-oil upgrading through hydrogen transfer reactions in supercritical solvents / Y. K. Park, J. M. Ha, S. Oh, J. Lee // Chem. Eng. J. – 2021. – Vol. 404. – P. 126527.

[4] Park J.Y. Effects of supercritical fluids in catalytic upgrading of biomass pyrolysis oil / J. Y. Park, W. Jeon, J. H. Lee [et al.] // Chem. Eng. J. – 2019. – Vol. 377. – P. 120312.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-10096).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ БЕТУЛИНА В ЧИСТОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ ЭТАНОЛОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Л.Ю. Сабирова¹, Я.Ю. Корепанова¹, Л.Ю. Яруллин¹, В.Ф. Хайрутдинов¹, Т.Р. Билялов^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

² ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», г. Казань

В последнее время бетулин привлекает все большее внимание исследователей благодаря своим противораковым и иммуностимулирующим свойствам [1,2]. Бетулин представляет собой пентациклический тритерпен и вторичный метаболит растений с широким спектром биологических и фармакологических свойств [3]. Содержится в коре березы и по внешнему виду представляет собой белое смолистое вещество. Фармакологическая активность бетулина достаточно широко изучена как зарубежными, так и отечественными исследователями и интерес к его свойствам только возрастает, о чём говорят многочисленные отечественные и зарубежные публикации [4].

Традиционные методы выделения бетулина основаны на методах экстракции бересты различными органическими растворителями [5]. Однако эти способы получения бетулина имеют ряд недостатков, приводящих к низкой степени извлечения высококачественного продукта, многостадийности и значительной продолжительности процессов выделения и очистки.

При реализации сверхкритического флюидного (СКФ) экстракционного процесса, в том числе, применительно к растительному сырью, знание растворимости извлекаемых компонентов в СКФ средах при различных термодинамических условиях является ключевым фактором, определяющими эффективность процесса экстракции и оптимальные условия его осуществления [6].

Проведенные исследования показали принципиальную возможность применения сверхкритического экстракционного цикла в задаче извлечения бетулина. При этом чистый СКФ диоксид углерода не растворяет бетулин, а использование в качестве соразтворителя - этанола приводит к растворению бетулина.

В работе установлены диапазоны давления, отвечающие первой и второй кроссоверным точкам $\sim(7,7-8,3)$ МПа и $\sim(27,1-27,6)$ МПа, соответственно.

Проведенное описание результатов исследований с использованием математической модели, основанной на уравнении состояния Пенга-Робинсона, позволяет в свою очередь интерполировать результаты исследований в пределах изученного диапазона с высокой точностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saeed M.E.M. Betulinic Acid Exerts Cytotoxic Activity Against Multidrug-Resistant Tumor Cells via Targeting Autocrine Motility Factor Receptor (AMFR) / M. E. M. Saeed, N. Mahmoud, Y. Sugimoto [et al.] // *Frontiers in Pharmacology*. – 2018. – N9. – P. 481.
2. Воробьева О.А. Производные бетулина. биологическая активность и повышение растворимости / О. А. Воробьева, Д. С. Малыгина, Е. В. Грубова, Н. Б. Мельникова // *Химия растительного сырья*. – 2019. – No 4. – С. 407–430.
3. Fulda S. Betulinic Acid for cancer treatment and prevention // *Int. J. Mol. Sci.* – 2008. – N9. – P. 1096–1107.
4. Hordyjewska A. Betulin and betulinic acid in cancer research / A. Hordyjewska, A. Ostapiuk, A. Horecka // *Journal of Pre-Clinical and Clinical Research*. – 2018. – Vol. 2. – N 12. – P. 72–75.
5. Mukhopadhyay M. *Natural extracts using supercritical carbon dioxide*. Florida: CRC Press, 2000. – 339 p.
6. Гумеров Ф.М. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса / Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, З.И. Зарипов // *Теоретические основы химической технологии*. – 2021. – Т. 55. – № 3. – С. 273-285.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)) с использованием аналитического оборудования центра коллективного пользования «Нanomатериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙРОСЕТЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Д.А. Лаврухина, Т.Р. Биалов, А.А. Киселев

ФГБОУ ВО "Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ" КНИТУ-КАИ, г.Казань.

Аннотация: в данной работе рассматриваются полезные свойства сверхкритических флюидов, их применение в промышленности, а также особое внимание уделяется прогнозированию их растворимости с помощью нейросетевых технологий.

Сверхкритические флюиды имеют уникальные свойства, которые делают их полезными для широкого спектра задач, однако одним из перспективных свойств сверхкритических флюидов с промышленной точки зрения является их растворяющая способность, поскольку если обрабатываемое вещество не растворяется в растворителе, то о дальнейшем развитии работы в рамках направления сверхкритических флюидов речи быть не может. Также с этой точки зрения основным преимуществом является повышение энергетической способности технологических процессов, а также повышение экологичности [1].

Благодаря точным данным по растворимости возможно правильно подобрать подходящие условия для процесса. В данный момент определить растворимость веществ возможно только экспериментальным путем, в тот момент как имеющиеся математические модели только описывают имеющийся массив данных и далеко не всегда способны точно спрогнозировать то или иное свойство, выходящее за пределы изученных границ. Проведение исследования методом эксперимента не всегда возможно в силу различных факторов, связанных с природой исследуемого вещества (его химическая стойкость, температура вспышки или разложения, и т.д.), а также они могут быть непригодны в условиях изменяющихся параметров, таких как температура и давление. Итоги проведенных экспериментов в последующем описываются с применением математических моделей, в основе которых находятся либо эмпирические зависимости, либо уравнения состояний.

Наиболее эффективным решением данной задачи является применение нейросетевых технологий, которые с каждым днем все более захватывают современный мир, а применение их именно к решению данного вопроса находится только в

зачаточном состоянии. Такие технологии позволят аппроксимировать сложные нелинейные зависимости между различными входными параметрами (такими как давление, температура плавления, молярный объем и др.) и выходной переменной – растворимостью. Их обучение будет происходить на основе уже известных экспериментальных измерений, которые позволят спрогнозировать свойства с высокой точностью, что значительно снизит потребность в проведении экспериментальных исследований, оставляя лишь минимальные временные затраты для валидации модели и подтверждения ее прогнозов. Значимым преимуществом использования нейросетевых моделей является их способность к адаптации и обновлению с течением времени, что позволяет учитывать изменения в условиях эксплуатации и предсказывать растворимость при различных значениях параметров [2].

При выборе структуры программирования необходимо учитывать особенности задачи. К примеру, использование сверхточных сетей может быть полезно для анализа пространственной структуры флюидов и их взаимодействия с компонентами, а рекуррентные сети эффективны в учете временных зависимостей и динамики системы. Поэтому для построения наиболее функциональной программы необходимо скомбинировать множество подходов.

Таким образом, применение нейросетевых технологий является эффективным инструментом для моделирования и прогнозирования растворимости сверхкритических флюидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Изд. «ФЭН». Казань. 2000. – 328 С. (2-ое изд. 2007. 336 С.).
2. Барский А.Б. Логические нейронные сети: Учебное пособие / Барский А.Б. – М.:Бином, 2013. – 496 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 123030600044-3, FZSU-2023-0004.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ИОННООБМЕННЫХ СМОЛ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СРЕДЫ

Р.Р. Антипов, Т.Р. Билалов, С.Ч. Арсланбаев

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», г. Казань.

В статье рассматривается перспективное направление использования сверхкритических флюидных сред, в частности сверхкритического диоксида углерода (СК CO₂), для электроплазменной обработки металлических изделий. Ожидается, что применение СК сред в качестве плазмообразующей среды может существенно изменить характеристики плазмы и процессы взаимодействия с обрабатываемыми материалами. Описаны пробные эксперименты по растворению ионнообменной смолы Dowex в СК CO₂ при варьировании температуры и давления для исследования возможности повышения электропроводности СК сред добавками ионнообменных смол.

В современной промышленности возрастает потребность в разработке инновационных технологий обработки материалов, способных обеспечить получение изделий с уникальными свойствами и высокими эксплуатационными характеристиками. Одним из перспективных направлений в этой области является применение сверхкритических флюидных систем в процессах электроплазменной обработки металлических изделий.

Использование сверхкритических сред в качестве плазмообразующей среды может привести к существенным изменениям в характеристиках плазмы, ее стабильности, кинетике процессов и взаимодействию с обрабатываемыми материалами [1]. Добавлением различных веществ в сверхкритические флюиды можно целенаправленно изменять их электропроводность, что открывает дополнительные возможности для управления процессами электроплазменной обработки [2,3].

В работе [4] нами был проведен обзор литературных источников, посвященных генерации плазмы в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO₂) и повышению его электропроводности путем добавления различных веществ. Были рассмотрены работы, в которых исследовалось электрохимическое осаждение металлов из сверхкритических

сред, влияние добавок на электропроводность СК CO₂, а также возможность окислительных реакций в плазме, созданной в сверхкритическом углекислом газе. Использование ионообменных смол в сверхкритическом CO₂ может способствовать повышению его электропроводности. Это обусловлено тем, что ионообменные смолы могут обеспечить наличие ионов в сверхкритическом CO₂, что в свою очередь увеличивает его электропроводность. В связи с этим нами запланировано проведение серии экспериментов по исследованию растворимости различных марок ионообменных смол в чистом и модифицированном диоксиде углерода.

Пробные эксперименты на примере ионообменной смолы марки Dowex HCR-S/S'' показали принципиальную возможность сверхкритического диоксида углерода растворять в себе эту ионообменную смолу. Методика эксперимента заключалась в помещении ионообменной смолы известной массы в реакционную ячейку, которая затем заполнялась сверхкритическим CO₂. Эксперимент проводился при различных параметрах температуры (40-60°C) и давления (100-300 атм) в ячейке. После выдержки в течение определенного времени ионообменная смола растворялась в СК CO₂, и по изменению массы навески определялась степень ее растворения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент RU 2 749 438 С1 Российская Федерация, МПК H01J 13/00(2006.01), B01J 19/08(2006.01), B01J 3/00(2006.01), H01J 37/02(2006.01). Способ получения электрического разряда в среде сверхкритического флюида: N 2020143483: заявл. 28.12.2020 : опубликовано 10.06.2021 / Гильмутдинов А.Х., Билалов Т.Р.
2. Furusato T. Effect of Voltage Rise Rate on Streamer Branching and Shock Wave Characteristics in Supercritical Carbon Dioxide. / T. Furusato, M. Ota, T. Fujishima // 2016 – 44(12) – P. 3189-3195.
3. Belk G. Design and Testing of a Supercritical Carbon Dioxide Plasma Reactor (Doctoral dissertation, University of South Carolina), 2020.
4. Антипов Р.Р. Генерация электрического разряда в сверхкритической жидкой среде, / Р.Р. Антипов, Т.Р. Билалов, И.С. Баранов // XII научно-практическая конференция "Сверхкритические флюиды: Основы, технологии, инновации". – Тверь. – 2023.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 123030600044-3, FZSU-2023-0004.

ПРОМОТИРОВАННЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

М.Е. Маркова, А.А. Степачёва, А.В. Быков, М.Г. Сульман

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

Нефтегазовая промышленность является одной из самых крупных отраслей экономики Российской Федерации. По оценкам экспертов вклад данной отрасли в формирование Федерального бюджета составляет около 50%, но по прогнозам Счетной палаты РФ, эта цифра будет уменьшаться [1-4]. На сегодняшний день нефтяной комплекс насчитывает более 290 организаций нефтедобычи и нефтепереработки [5]. Запасы разведанных нефтяных и нефтегазовых месторождений на данный момент составляют более 30 миллиардов тонн (12% от мировых запасов нефти). Основываясь на темпах нефтедобычи и нефтепереработки, различные эксперты оценивают обеспеченность нефтяными запасами в 30-50 лет [5-11]. В связи с этим внимание ученых направлено на развитие технологий получения альтернативных источников энергии. Одним из методов получения большого спектра углеводородов и их производных, является синтез Фишера-Тропша (СФТ).

Эффективность различных металлов-катализаторов в СФТ прежде всего зависит от природы адсорбции СО и Н₂ на их поверхности. Наиболее часто в синтезе Фишера-Тропша в качестве катализаторов используют переходные металлы Ru, Ni, Fe и Co. Для повышения активности катализатора, а также увеличения выхода целевых продуктов, в каталитические системы вводят промоторы. В качестве энергетических промоторов используют: оксиды щелочных и редкоземельных металлов, оксиды лантаноидов и актиноидов, благородные металлы VIII группы [12].

Для железосодержащих катализаторов в качестве промоторов наиболее часто используются ионы щелочных металлов, которые влияют на электронную структуру железа, увеличивают хемосорбцию СО и ингибируют адсорбцию Н₂, снижая при этом скорость СФТ, но повышая молекулярную массу образующихся продуктов и выход олефинов. Кроме того, было установлено, что ионы Na⁺ и K⁺ увеличивают активность железосодержащих катализаторов как в СФТ, так и в конверсии водяного пара, тогда как Cs⁺, Rb⁺ и Li⁺ при низком содержании СО могут действовать как каталитические яды [13-15.]. Промотирующее действие марганца для железосодержащих катализаторов

заключается в увеличении дисперсности металла, а также, в повышении селективности процесса по отношению к легким алкенам [16].

Добавление меди и рутения способствует увеличению плотности активных центров, приводя к уменьшению расстояния для диффузии кислорода кристаллической решетки Fe_2O_3 при переходе от оксида к карбиду, обеспечивая более высокие показатели стационарной скорости в газофазном СФТ [17-19]. Следует отметить, что модификация поверхности медью подавляет спекание частиц железа вследствие снижения температуры восстановления, тем самым повышая стабильность катализатора [20]. В работе Z. Teimoûgi и др. исследовали железосодержащие катализаторы синтеза Фишера-Тропша, промотированные Mo и Cu. Введение промоторов позволило повысить энергию активации до 51,9 кДж/моль и достичь более высоких значений конверсий CO с 46,7 до 78,8% по сравнению с не промотированным катализатором [21].

Катализаторы на основе железа, промотированные никелем, показывают более высокую активность при конверсии CO по сравнению с монометаллическими каталитическими системами. Добавления никеля увеличивает скорость восстановления железа, блокируя возможность образования карбидов. При этом происходит сдвиг селективности процесса в сторону образования метана и легких углеводородов так как никель облегчает диссоциативную адсорбцию водорода и обладает более высокой гидрирующей активностью. Кроме того, блокирование образования карбидов приводит к уменьшению возможности роста цепи [22].

Биметаллические кобальт-железные катализаторы, синтезированные гидротермальным методом, показали высокую степень конверсии CO и сдвиг селективности процесса к образованию легких олефинов $\text{C}_2\text{-C}_4$, что объясняется высокой площадью поверхности и структурой активной фазы, состоящей из карбида Хэгга и металлического кобальта [23].

В настоящей работе были синтезированы монометаллические композиты и каталитические системы, промотированные переходными металлами. В качестве носителя был выбран нефункционализированный сверхсшитый полистирол. Его отличает высокая площадь поверхности, развитая структура, химическая и термическая стабильность. Нанесение активной фазы осуществлялось методом осаждения в субкритической воде. Этот метод позволяет контролировать размер частиц активной фазы и обеспечивает её равномерное распределение, а также, экологичен, т.к. осаждение происходит в водной среде. Тестирование каталитических систем проводилось в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша с использованием n-додекана в

качестве растворителя. Процесс проводился в периодическом режиме при температуре 200°C и давлении 2 МПа, соотношение СО к Н₂ составляло 1:4. Результаты тестирования представлены в таблице 1. Введение в железосодержащую систему переходных металлов Ni и Co приводит к снижению конверсии СО, а также к увеличению селективности процесса к низкомолекулярным продуктам. Промотирование железных катализаторов рутением привело к увеличению конверсии СО на 5%, при этом увеличилась селективность процесса к образованию С₅-С₁₁ алканов.

Таблица 1 – Интегральные селективности по группам продуктов синтеза Фишера-Тропша в присутствии исследуемых катализаторов

| Катализатор | Конверсия СО*, мольн. % | Селективность**, мольн. % | | | | | |
|----------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---|-----------------------------|
| | | СН ₄ | С ₂ -С ₄ | С ₅ -С ₁₁ | С ₁₃ -С ₁₄ | Оксигенаты С ₁ -С ₅ | Циклические и ароматические |
| 1%Ru/СПС | 25,9 | 0,1 | 0,2 | 94,1 | 2,3 | 0,7 | 2,6 |
| 10%Ni/СПС | 15,8 | 7,5 | 14,9 | 75,4 | 0,0 | 0,2 | 1,9 |
| 10%Fe/СПС | 24,5 | 4,6 | 8,9 | 78,2 | 0,0 | 6,6 | 1,7 |
| 10%Co/СПС | 17,5 | 5,2 | 7,6 | 84,2 | 1,2 | 0,4 | 1,4 |
| 2%Fe-2%Co/СПС | 7,9 | 5,0 | 9,5 | 78,0 | 0,0 | 6,2 | 1,3 |
| 2%Fe-2%Ni /СПС | 13,6 | 5,9 | 9,4 | 80,1 | 0,0 | 3,5 | 1,1 |
| 2%Fe-1%Ru/СПС | 29,8 | 0,7 | 3,3 | 95,8 | 0,0 | 0,1 | 0,1 |

*Конверсия рассчитана при 6 часах процесса

**Селективность рассчитана при 6 часах процесса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заключение Счетной палаты Российской Федерации на отчет об исполнении федерального бюджета за 2017 год (утверждено Коллегией Счетной палаты Российской Федерации (протокол от 29 августа 2018 г. № 41К (1262) [Электронный ресурс] / URL: <https://ach.gov.ru/upload/iblock/674/674f442a3c45567aa0ab3ff175e1bdff.pdf> (Дата обращения 12.12.2018 г.)

2. Заключение Счетной палаты Российской Федерации на отчет об исполнении федерального бюджета за 2018 год (Основные положения) [Электронный ресурс] /

URL: <https://ach.gov.ru/upload/pdf/audit/8243a4e9e574b7dbf48e6ac7c61c90f0.pdf> (Дата обращения 15.12.2019 г.)

3. Заключение Счетной палаты Российской Федерации на отчет об исполнении федерального бюджета за 2019 год (основные положения) [Электронный ресурс] / URL: <https://ach.gov.ru/upload/iblock/fd1/fd14b2ed3fbe89fc11e1eca682f2b40e.pdf> (Дата обращения 20.11.2020 г.)

4. Заключение Счетной палаты Российской Федерации на отчет об исполнении федерального бюджета за 2020 год (основные положения) [Электронный ресурс] / URL: <https://ach.gov.ru/upload/iblock/81c/cp4vhj9vm2xlqslz6o3j0cky3r8f1dzp.pdf> (Дата обращения 10.10.2021 г.)

5. Экономика России, цифры и факты. Часть 6 Нефтегазовая промышленность [Электронный ресурс] / UTMagazine: электрон. журн. 2015: <http://www.UTMagazine.ru>. (дата обращения: 10.02.2017)

6. Фрай М.Е. Оценка современного состояния нефтяной промышленности России // Вестник Удмуртского Университета Экономика и Право. 2015. – Т. 25. – №2. – С. 75-85.

7. Россия обеспечена разведанными запасами нефти разрабатываемых месторождений без учета ТРИЗ не более чем на 20 лет [Электронный ресурс] / URL: <http://www.Neftegaz.ru>. (дата обращения 12.09.2016).

8. Открытия года: новые месторождения в России и мире [Электронный ресурс] / Бурение и нефть: электрон. журн. 2016. URL: <http://burneft.ru/main/news/15958>. (дата обращения: 10.02.2017).

9. Синяк Ю.В. Экономическая оценка потенциала мировых запасов нефти и газа // Проблемы прогнозирования. – 2015. – № 6. – С. 86-107.

10. Муслимов Р.Х. Новая классификация запасов и ресурсов нефти и горючих газов – движение вперед или вспять? // Георесурсы. – 2016. – Т. 18. – №2. – С. 80-87.

11. Березина Е. Есть ли жизнь без нефти? // Российская газета - Федеральный выпуск. – 2016. – Т. 55. – № 6923. – С. 5.

12. Jahangiri H. A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas / H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi [et al.] // Catal. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 4. – P. 2210-2229.

13. E. Iglesia. Bimetallic synergy in cobalt ruthenium Fischer-Tropsch synthesis catalysts / E. Iglesia, S. L. Soled, R. A. Fiato, G. H. Via // J. Catal. – 1993. – Vol. 143. – P. 345-368.

14. Raje A. Effect of potassium promotion on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis / A. Raje, R. J. O'Brien, B. H. Davis // *J. Catal.* – 1998. – Vol. 180. – Is. 1. – P. 36-43.
15. Ngantsoue-Hoc W. Fischer-Tropsch synthesis: activity and selectivity for group I alkali promoted iron-based catalysts / W. Ngantsoue-Hoc, Y. Q. Zhang, R. J. O'Brien [et al.] // *Appl. Catal. A.* 2002. Vol. 236. P. 77–89.
16. Bai L. Slurry phase Fischer-Tropsch synthesis over manganese-promoted iron ultrafine particle catalyst / L. Bai, H. W. Xiang, Y. W. Li [et al.] // *Fuel.* – 2002. – Vol. 81. – P. 1577–1581.
17. Li S. Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties / S. Li, S. Krishnamoorthy, A. Li [et al.] // *J. of Catalysis.* – 2002. – Vol. 206. – P. 202–217.
18. Liuzzi D. Full Length Article Ru-M (M = Fe or Co) Catalysts with high Ru surface concentration for Fischer-Tropsch synthesis / D. Liuzzi, F. J. P´erez-Alonso, S. Rojas // *Fuel.* 2021. Vol. 293. P. 120435–120460.
19. Fraser I. Investigating the Stability of Ru-promoted Fe-based Fischer-Tropsch Catalyst at high Synthesis Gas Conversion / I. Fraser, A. M. Rabiou, E. van Steen // *Energy Procedia.* – 2016. – Vol. 100. – P. 210–216.
20. Alayat A. Enhancement of the catalytic performance of silica nanosprings (NS)-supported iron catalyst with copper, molybdenum, cobalt and ruthenium promoters for Fischer-Tropsch synthesis / A. Alayat, E. Echeverria, D N. Mellroy, A.G. McDonald // *Fuel Processing Technology.* – 2018. – Vol. 177. – P. 89–100.
21. Teimouri Z. Insights to the reaction kinetics of Fischer-Tropsch synthesis using an integral system over Cu-Mo promoted Fe catalyst / Z. Teimouri, N. Abatzoglou, A. K. Dalai // *Fuel.* – 2024. – Vol. 360. – P. 130512.
22. Li T. Study on an iron–nickel bimetallic Fischer–Tropsch synthesis catalyst / T. Li, H. Wang, Y. Yang [et al.] // *Fuel Processing Technology.* – 2014. – Vol. 118. – P. 117-124.
23. Abbas M. M^{1/4}Fe, Zn, Ni and Co) nanoparticles: Facile synthesis approach and their superb stability and catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis / M. Abbas, J. Zhang, T.S. Mansour, J. Chen // *International journal of hydrogen energy.* – 2020. – Vol. 45. – P. 10754 – 10763.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-00653.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

В.Г. Полевая¹, А.М. Воробей², А.А. Коссов¹, С.М. Матсон¹, О.О. Паренаго²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Стеклообразные полимеры 1,2-дизамещенных ацетиленов, и в первую очередь, Si-содержащий поли(1-триметилсилил-1-пропин) [ПТМСП], обладают комплексом важных мембранных свойств. ПТМСП демонстрирует рекордные среди известных полимеров показатели газо- и паропроницаемости и селективности выделения органических паров C₃⁺ из смесей с постоянными газами, а также высокую термическую стабильность, хорошие плёнообразующие и механические свойства. Однако широкому практическому применению ПТМСП препятствует его недостаточная селективность по ряду практически важных пар газов. Например, при высоких потоках ПТМСП демонстрирует довольно низкую селективность в пользу CO₂. Перспективным способом решения этой проблемы может являться химическая модификация ПТМСП с формированием поверхностного слоя с CO₂-фильными группами, повышающими селективность в пользу CO₂.

В данной работе была осуществлена химическая модификация полимерных пленок на основе ПТМСП в среде сверхкритических флюидов (СКФ). Применение СКФ способствует набуханию и пластификации полимера, что ускоряет процессы массо- и теплопереноса и способствует увеличению скорости реакции и полноте ее протекания. Кроме того, такой метод позволяет минимизировать или полностью исключить использование токсичных растворителей. Инновационная методика предполагала проведение в среде СКФ полимераналогичных превращений для введения CO₂-фильных групп (бромид бутилимидазола), повышающих растворимость и селективность мембранного выделения из газовых смесей целевого компонента – CO₂. Введение функциональной группы в структуру ПТМСП осуществлено путем обработки пленок бромсодержащего ПТМСП раствором функционализирующего агента, бутилимидазола (БИ), в среде СКФ (схема реакций представлена на Рисунке 1).

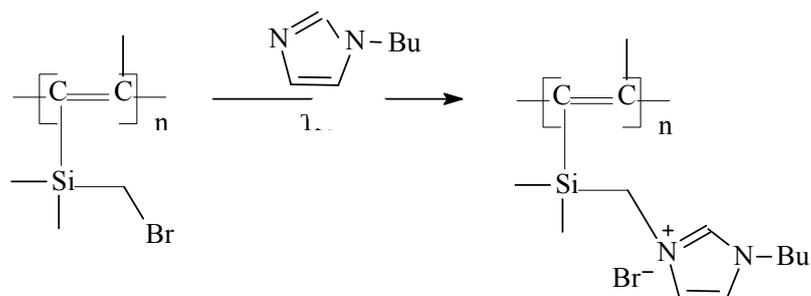


Рисунок 1 – Схема химической модификации ПТМСИ.

Обработку полимерных пленок проводили с использованием установки RESS/SAS производства компании Waters Corp. Схема установки представлена на Рисунке 2.

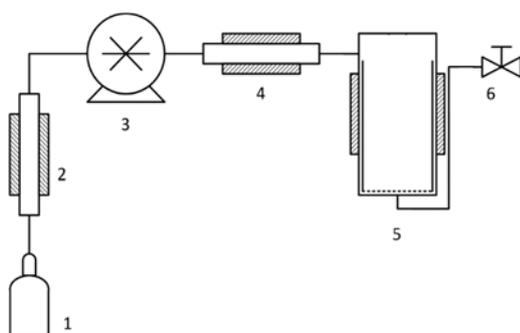


Рисунок 2 - Установка для проведения кватернизации бутилимидазола бромсодержащим ПТМСИ в среде сверхкритических флюидов (1- источник CO₂/фреона; 2 - охлаждающий теплообменник; 3 – насос высокого давления; 4 – нагреватель; 5 – реактор; 6 - кран для сброса давления).

Химический состав модифицированного слоя пленок бромированного ПТМСИ изучали методом ИК-спектроскопии, который подтвердил протекание реакции кватернизации бутилимидазола бромсодержащим ПТМСИ. Для модифицированных пленок ПТМСИ наблюдается рост селективности по CO₂ при сохранении общего высокого уровня проницаемости, характерного для дизамещенных полиацетиленов.

Использование СКФ в качестве реакционной среды для модификации ПТМСИ обеспечило формирование модифицированного слоя на поверхности пленок исходного полимера и позволило избежать типичных проблем, связанных с изготовлением мембран из химически модифицированных полимеров, таких как потеря растворимости и ухудшение механических свойств. Полученные результаты расширяют возможности создания новых мембранных материалов, которые могут найти применение для решения актуальных задач мембранного газоразделения, таких как очистка дымовых газов электростанций (CO₂/N₂ и очистка природных энергоносителей (природный газ,

биогаз) (CO_2/CH_4). Решение этих задач может стать основой для создания нового поколения разделительных мембранных материалов для процессов эффективного выделения CO_2 , что позволит мембранным технологиям выйти на конкурентоспособный уровень в области выделения CO_2 .

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ АЭРОГЕЛЕЙ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗЕИНА В КАЧЕСТВЕ ПОРООБРАЗУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА

О.В. Федотова, К.В. Трофимова, Е.А. Березовская, П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Аэрогели на основе биополимеров благодаря своим уникальным структурным характеристикам в сочетании с биоразлагаемостью и биосовместимостью представляют большой интерес для применения в различных областях медицины и фармацевтики, например, в качестве систем доставки активных фармацевтических субстанций [1] или трехмерных матриц для роста клеток [2]. Однако, отсутствие необходимых для культивирования клеток макропор с размерами 10-100 мкм ограничивает их использование в области регенеративной медицины. Данную проблему можно решить путем получения иерархических пористых аэрогельных структур, сочетающих в себе микро-, мезо- и макропоры [3].

Одним из подходов к формированию иерархической пористой структуры является шаблонный метод [4]. Суть данного метода состоит в том, что на этапе формирования геля вводят шаблон (порообразующий компонент), который впоследствии удаляется путём прокаливания, растворения или экстракции. Иерархическую пористую структуру аэрогеля можно задать путем внедрения порообразующих компонентов с последующим их удалением на стадии замены растворителя [5]. В качестве биосовместимого порообразующего компонента предлагается использовать зеин [6, 7] – белок растительного происхождения, содержащийся в зернах кукурузы [8].

Данная работа посвящена исследованию процесса получения альгинатных частиц аэрогеля с иерархической пористой структурой. С целью исследования влияния параметров получения частиц на их характеристики варьировались концентрации альгината натрия (1 – 3 масс. %) и соотношение альгинат натрия/зеин (20/1, 10/1, 5/1).

Общая схема получения альгинатных частиц аэрогеля с иерархической пористой структурой состоит из четырех основных этапов: получение исходной суспензии, гелеобразование, замена растворителя, сверхкритическая сушка.

На первом этапе получения с использованием ротор-статорного гомогенизатора в дистиллированной воде диспергируется зеин, затем в полученной смеси растворяется

альгинат натрия. Далее с помощью шприцевого насоса осуществляется капельное введение полученной суспензии альгинат натрия-зеин в водный раствор хлорида кальция с концентрацией 1 масс.%. Полученные частицы выдерживаются в растворе сшивающего агента на протяжении 24 часов для завершения процесса гелеобразования.

Полученные частицы геля подвергаются ступенчатой замене растворителя на изопропиловый спирт (ИПС) с увеличением массового содержания спирта от 20% до 100% с шагом 20%. Последний этап замены (на 100%) проводится до тех пор, пока концентрация спирта в процессе замены не перестанет меняться и будет не менее 98%. На данном этапе происходит удаление зеина и формирование пустот, обуславливающих наличие макропор в конечной структуре.

Завершающим этапом является сверхкритическая сушка. Процесс проводится в реакторе высокого давления объёмом 250 мл собственной разработки. Условия процесса: температура 40°C, давление 120–140 бар. Время процесса: 4–6 часов.

На Рисунке 1 представлены изображения альгинатных частиц геля с зеином, полученные с помощью оптического микроскопа и компьютерной рентгеновской микротомографии.

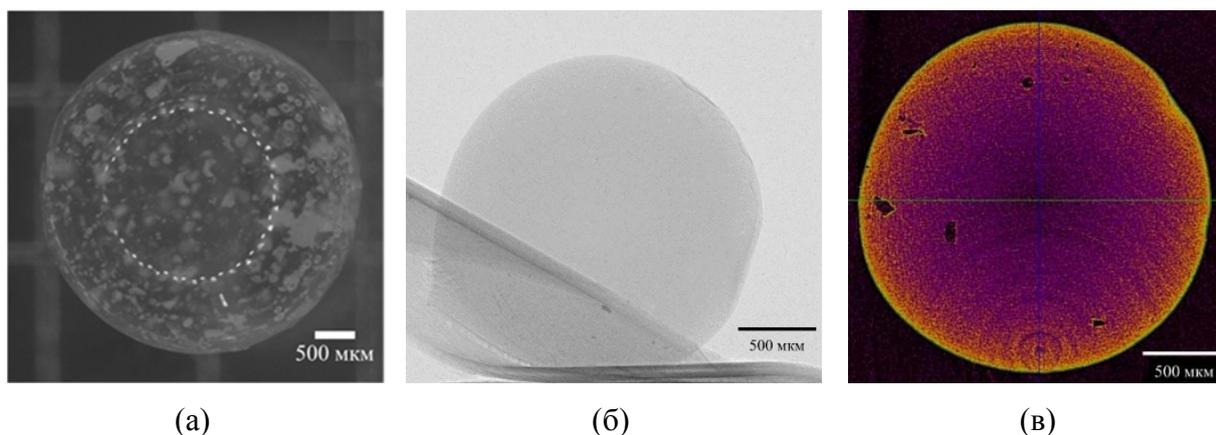


Рисунок 1 – Изображения альгинатных частиц с концентрацией альгината натрия 2 масс.% и с соотношением альгинат натрия/зеин 10/1: (а) – гель (оптическая микроскопия); (б) – теневая проекция аэрогеля (микро-КТ); (в) двумерный срез аэрогеля (микро-КТ)

Двумерный срез, представленный на рисунке 1, демонстрируют, что образец, полученный с использованием зеина в качестве порообразующего агента с соотношением альгинат натрия/зеин – 10/1, имеет в структуре поры от 20 до 120 мкм.

Использование зеина в качестве порообразующего агента позволяет получать высокопористый материал с пористостью от 97 до 98,6%. Результаты азотной

порометрии показали, что частицы альгинатного аэрогеля обладают высокой удельной площадью поверхности в диапазоне от 552 до 724 м²/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Меньшутина, Н.В. Биополимерные аэрогели как назальные системы доставки лекарств / Н.В. Меньшутина, А.А. Уварова, М.С. Мочалова [и др.]. – Текст : непосредственный // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.. – 2023. – Т. 18. – № 1. – С. 2-23.
2. Yahya E. B. et al. Insights into the role of biopolymer aerogel scaffolds in tissue engineering and regenerative medicine // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – №. 10. – p. 1612.
3. Yang X. Y. et al. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46. – №. 2. – p. 481-558.
4. Xi J. et al. Preparation of high porosity biochar materials by template method: A review // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – Vol. 27. – p. 20675-20684.
5. Senlong Gu S.C.J. Open cell aerogel foams with hierarchical pore structures // *Polymer*. – 2017. – Vol. 125. – № 8. – p. 1–9.
6. Santos-Rosales V. et al. Sterile and Dual-Porous Aerogels Scaffolds Obtained through a Multistep Supercritical CO₂-Based Approach: 5 // *Molecules*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2019. –Vol. 24. –№ 5. –P. 871.
7. Santos-Rosales V. et al. Stability Studies of Starch Aerogel Formulations for Biomedical Applications // *Biomacromolecules*. American Chemical Society. – 2020. – Vol. 21. – № 12. – P. 5336–5344.
8. Kasaai M.R. Zein and zein -based nano-materials for food and nutrition applications: A review // *Trends Food Sci. Technol*. – 2018. – Vol. 79. – P. 184–197.

Работа выполнена в рамках Соглашения № 23-13-00368 от 15.05.2023 между РХТУ им. Д.И. Менделеева и Российским научным фондом.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Д. Державина, Т.Р. Билалов, Р.Н. Набиуллина

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», г. Казань.

В последние годы наблюдается рост использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) в авиационной промышленности. По всему миру исследователи работают над созданием материалов с усовершенствованными свойствами с целью снижения веса, улучшения механических свойств, повышения коррозионной стойкости и устойчивости к повреждениям, и, соответственно, улучшения показателей топливной эффективности, дальности полета и полезной нагрузки самолетов [1].

ПКМ подвержены многим видам экологической деградации. Все фазы армированных ПКМ, такие как волокна, смолы и поверхность раздела «волокно–смола», подвержены определенному типу микробиологической деградации. Обычно само волокно под действием микроорганизмов не разлагается, однако, существуют ряд работ, которые говорят об обратном [2]. В работе [3] показано разрушение стеклянных и углеродных волокон, которое вызвано грибами, с проникновением в смолу. Волокна также поражаются микроорганизмами, образующими биопленку [3].

Различные способы модификации ПКМ, улучшающие технологические и эксплуатационные характеристики, позволяют улучшить упругость, прочность, электрические свойства материалов, повысить стойкость к биодеструкции, понизить стоимость материалов и их переработки. Обработку полимеров с целью их модификации можно проводить, в том числе, с применением сверхкритических флюидных технологий [4]. Уже довольно долго ведутся работы по внедрению СКФ-технологий в машиностроении и авиационной промышленности, например, пропитка ПКМ под давлением для применения в отдельных элементах двигателей.

Процесс сверхкритической флюидной импрегнации, или пропитки, возможен, когда активное вещество хорошо растворимо в сверхкритической жидкости. Чем больше вещества растворяется в единице объема флюида при определенных термодинамических параметрах, тем интенсивнее проходит последующий процесс пропитки. В целом, модификация пористых структур, в частности, полимеров в

среде СКФ известна достаточно давно и широко распространена в промышленности [5], она также хорошо изучена на примере синтеза катализаторов [6, 7].

Сверхкритические флюиды в качестве технологической среды для нанесения частиц металлов на материалы имеет множество преимуществ, связанных с его особыми свойствами. Так, наиболее распространенный СК-СО₂, помимо экологических преимуществ, обладает высокой скоростью проникновения практически во все полимеры, а его воздействие приводит к различной степени наполнения и повышенной подвижности цепей полимеров, что позволяет пропитывать металлами различные полимеры [4]. Более того, степень наполнения полимера, скорость диффузии внутри его структуры и распределение металла между флюидом и полимером можно регулировать, изменяя растворяющую способность флюида, которая зависит от его температуры и давления [6,7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parveez B. Scientific Advancements in Composite Materials for Aircraft Applications: A Review / B. Parveez, M.I. Kittur, I.A. Badruddin [et al.] // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – P. 5007.
2. Усачева М.Н. Биодegradация армированных полимерных композиционных материалов (обзор) / М.Н. Усачева, А.В. Хрульков // *Труды ВИАМ*. – 2022. – № 6 (112). Ст. 07. URL: <http://www.viamworks.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-68-79.
3. Gu J.-D. Microbial deterioration of fiber reinforced composite materials / J.-D. Gu, T.E. Ford, K.E.G. Thorp, R. Mitchell // *International Conference on Microbial Induced Corrosion*. Texas: NACE International – 1995. – P. 439–460.
4. Сабирова А.Д. Растворимость ацетилацетоната меди(II) в сверхкритическом диоксиде углерода как основа технологии модификации полимерных композитных материалов / А.Д. Сабирова, Т.Р. Билалов. – Текст : // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. – 2022. – Т. 17. – № 1. – С. 26-36. - DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.1.002
5. Mercedes G. Montalbán and Gloria Villora. “Supercritical Fluids: Properties and Applications”, 2022, DOI: 10.5772/intechopen.105485
6. F.M. Gumerov, B. Le Neindre, T.R. Bilalov, A.A. Sagdeev, F.R. Gabitov, Kh.E. // *Regeneration of spent catalyst and impregnation of catalyst by supercritical fluid*. - New York, Nova publisher, 2016. – 188 P.

7. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. – 2018. – Т. 13. – №2. – С. 40-49.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 123030600044-3, FZSU-2023-0004.

POLYPHENOLIC PROFILE AND ANTI-ACETYLCHOLINESTERASE ACTIVITY OF EXTRACTS OBTAINED FROM POLYGONUM HYDROPIPER L. IN MEDIUM OF SUBCRITICAL WATER

A.V. Ippolitova, S.S. Khizrieva, E.V. Maksimenko, N.I. Borisenko

Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Russia

aippolitova@sfedu.ru

Currently, the potential for using sub- and supercritical water is quite high and is being considered in applications to produce useful products. For extraction, you can use water with a temperature above the boiling point of the environment (from 100 to 240°C) - subcritical water (SBW). At these moderate temperatures, ionic and polar compounds (which include most phenolic compounds) will be extracted, and at higher temperatures, especially those approaching critical temperatures, non-polar substances will be extracted.

In recent years, several studies have shown that plants of the genus *Polygonum* have a variety of biological activities, including antioxidant, antimicrobial, antitumor, anti-fat, etc. [1]. Recently, it was reported that extracts and essential oils of knotweed (*Polygonum hydropiper* L.) have anticholinesterase and antioxidant activities [2], due to the content of beneficial components such as polyphenols and flavonoids in this plant material.

In this work, for the first time, extracts of the herb *P. hydropiper*, obtained in the medium of SBW, were studied for the content of polyphenols and anti-acetylcholinesterase activity (anti-AChE) and compared with the results obtained from traditional solvent extraction (water-ethanol). The results on the total content of polyphenols (by gallic acid or rutin: mg EGA/g or mg ER/g of raw material, respectively) and anti-AChE activity in peppermint extracts extracted by various methods are summarized and shown in Table.

Table. Comparison of the polyphenolic profile of knotweed herb extracts (*P. hydropiper* L.) obtained by different extraction methods

| Method of obtaining | Sum of polyphenols by gallic acid, mg/g raw material | Sum of polyphenols by rutin, mg/g raw material | anti-AChE, IC ₅₀ , mg/ml |
|------------------------|--|--|-------------------------------------|
| Traditional extraction | 58.6 | 151.4 | 3.4 |
| SBW: 100°C | 28.1 | 63.4 | 4.6 |
| SBW: 190°C | 34.3 | 80.7 | 3.0 |
| SBW: 220°C | 60.4 | 148.4 | 1.9 |

It has been shown (Table) that with an increase in the temperature of the SBW, an increase in the total content of phenolic compounds is observed and the highest value was found in the extract obtained in the SBW at 220°C: 60.4 mg EGC/g of raw material. As can be seen from the results, among the various extracts of *P. hydropiper*, the SBW-extract obtained at 220°C showed the highest activity in causing AChE inhibition with $IC_{50} = 1.9$ mg/ml, while the IC_{50} value for extract obtained by the traditional method was 3.4 mg/ml.

[1] X. Dong, J. Fu, ...and J. Ni, *Trop J Pharm Res*, 201413, 10, 1749.

[2] M. Ayaz, M. Junaid, F. Ullah, *Front Pharmacol*, 2017, 8, Article 697, 1.

This research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, project No FENW-2023-0017).

СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕОКСИГЕНАЦИИ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КЛАССИЧЕСКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Е.О. Щипанская¹, А.Д. Воробьева², Г.А. Туманова², А.А. Степачёва², В.Г. Матвеева^{1,2}, М.Г. Сульман²

¹ Тверской государственный университет, г. Тверь.

² Тверской государственный технический университет, г. Тверь.

Анализ использования биотоплива первого поколения, для получения которого применяется пшеница, кукуруза, сахарный тростник, пальмовое или подсолнечное масло и т.д. показал, что подобная альтернатива ископаемому топливу может минимизировать общий углеродный след и ущерб окружающей среде. Однако, так как для производства биотоплива первого поколения используется в основном пищевые культуры, оно конкурирует с пищевой промышленностью, что вызывает ряд социально-экономических проблем. Исследования биотоплива второго поколения (на основе непищевого сырья, такого как многолетние травы, лигноцеллюлозные растения, биомасса отходов сельского хозяйства, лесного хозяйства, твердых бытовых отходов, кулинарных жиров и т.д.) показывают, что оно превосходит биотопливо первого поколения в отношении экономичности и экологичности [1,2].

Большое распространение в последние десятилетия получает технология производства биодизельного топлива второго поколения. Продукт состоит из смеси линейных углеводородов, полученных из пищевых и непищевых растительных масел, отработанных фритюрных или кулинарных жиров, а также при облагораживании первого поколения биодизеля (метиловых или этиловых эфиров жирных кислот). В основе технологии получения биодизеля второго поколения лежит процесс деоксигенации, который заключается в каталитическом удалении кислорода из молекул жирных кислот и их производных [3].

Было доказано, что каталитическая деоксигенация растительных масел является перспективным методом получения углеводородных топлив с цетановым числом в диапазоне 85-99 [4]. Процесс конверсии посредством каталитической деоксигенации осуществляется как в присутствии водорода, так и в безводородной атмосфере. Помимо трех основных процессов (декарбонилирование, декарбоксилирование и гидродеоксигенация) могут протекать и другие побочные реакции, такие как гидрирование/дегидрирование, изомеризация, крекинг, коксование и циклизация [4].

Проблемами деоксигенации являются контроль селективности и интенсификация процесса. Для решения этих проблем внимание ученых фокусируется на поиске и разработке новых катализаторов, а также на использовании сверхкритических флюидов в качестве растворителя.

Данная работа направлена на сравнение процессов деоксигенации в среде классического высококипящего углеводородного растворителя (н-додекана) и сверхкритического растворителя (н-гексана). В качестве модельного соединения была выбрана стеариновая кислота, как один из основных компонентов растительных масел и животных жиров. Процесс деоксигенации проводился в присутствии никельсодержащего катализатора, нанесенного на шунгит.

Синтез катализатора проводился путем гидролитического осаждения соли-прекурсора никеля (нитрата никеля) в субкритической воде при температуре 200 °С и давлении водорода 6,0 МПа в течение 30 минут. Были получены образцы катализатора с расчетным содержанием никеля 10 масс. %. После синтеза катализаторы прокаливали при температуре 500 °С в течение 5 часов и затем восстанавливали в токе водорода при 300 °С в течение 3 ч.

Процесс деоксигенации в н-додекане проводился в реакторе-автоклаве (PARR – 5000, Parr Instrument, США). В ячейку реактора объемом 50 мл помещали 1 г стеариновой кислоты (99 %, Реахим, Россия), 0,2 г катализатора и 30 мл н-додекана. Процесс проводили в диапазоне температур 240-300 °С при парциальном давлении водорода в диапазоне 0,6-3,0 МПа. Процесс деоксигенации в сверхкритическом н-гексане проводился в реакторе-автоклаве (PARR – 5000, Parr Instrument, США). В ячейку реактора объемом 50 мл помещали 1 г стеариновой кислоты (99 %, Реахим, Россия), 0,2 г катализатора и 30 мл н-гексана. Процесс проводили в диапазоне температур 240-300 °С при парциальном давлении водорода в диапазоне 0,6-3,0 МПа. Анализ жидкой фазы осуществлялся с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Основные характеристики шунгита и катализатора на его основе представлены в Таблице 1. Отмечено, что при осаждении никельсодержащей фазы в среде субкритической воды удельная площадь поверхности шунгита увеличивается вдвое. Такой эффект влияния обработки шунгита субкритической водой был нами показан ранее [5]. Увеличение площади поверхности носителя может быть связано с частичным вымыванием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов и перекристаллизацией оксидов кремния и алюминия, входящих в состав природного минерала.

Таблица 1 – Результаты характеристики шунгита и никельсодержащего катализатора на его основе

| Образец | Общий объем пор, см ³ /г | Удельная площадь поверхности, м ² /г | Содержание Ni, масс. % | | Диаметр частиц, нм | Форма Ni |
|--------------------------------|-------------------------------------|---|------------------------|-------------------|--------------------|----------|
| | | | расчетное | экспериментальное | | |
| Шунгит | 0.06 | 29 | - | - | - | - |
| Ni/шунгит свежеприготовленный | 0.09 | 54 | 10 | 9.3 | 2.5 | NiOOH |
| Ni/шунгит прокаленный | 0.10 | 56 | 10 | 9.3 | 3.0 | NiO |
| Ni/шунгит восстановленный | 0.10 | 55 | 10 | 9.3 | 3.1 | NiO, Ni |
| Ni/шунгит после эксперимента 1 | 0.08 | 41 | 10 | 9.3 | 3.2 | NiO, Ni |
| Ni/шунгит после эксперимента 2 | 0.10 | 54 | 10 | 9.3 | 3.2 | NiO, Ni |

Последующее прокаливание и восстановление катализатора приводит к незначительному увеличению площади поверхности, а также к небольшой агрегации частиц никельсодержащей фазы. Было показано отсутствие вымывания активной фазы с поверхности катализатора после его использования как в классической, так и в сверхкритической деоксигенации.

Сравнение процессов деоксигенации стеариновой кислоты в среде классического высококипящего углеводородного растворителя (н-додекана) и сверхкритического растворителя (н-гексана) проводилось на основании удельной скорости конверсии субстрата, энергии активации, а также селективности по н-гептадекану. Сравнительные параметры сведены в Таблицу 2.

Таблица 2 – Параметры процессов деоксигенации стеариновой кислоты

| | Относительная скорость, моль СК/г(Ni)·мин* | Энергия активации, кДж/моль | Селективность по н-гептадекану, мольн. %** |
|------------------------------|--|-----------------------------|--|
| В н-додекане | 13.9 | 97±5 | 98.9 |
| В сверхкритическом н-гексане | 81.2 | 36±3 | 91.3 |

*Относительная скорость рассчитана при 50% конверсии стеариновой кислоты при температуре 270 °С и парциальном давлении водорода 1.5 МПа.

**Селективность рассчитана при 90% конверсии стеариновой кислоты при температуре 270 °С и парциальном давлении водорода 1.5 МПа.

Было показано, что использование сверхкритического растворителя в деоксигенации стеариновой кислоты позволяет увеличить скорость процесса почти в 6 раз по сравнению с классическим процессом, при этом значение кажущейся энергии активации снижается в 2.7 раза. Однако, проведение процесса в сверхкритическом растворителе приводит к снижению селективности к н-гептадекану за счет протекания побочных процессов крекинга с образованием алканов C₈-C₁₂. С одной стороны, образование более легкокипящих углеводородов приводит к улучшению характеристик топлива (плотность, вязкость, температура помутнения), с другой стороны, снижает цетановое число конечного продукта. Тем не менее, использование сверхкритических растворителей в деоксигенации позволяет значительно интенсифицировать процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Emissions from Land Use Change due to Increased Biofuel Production. Satellite Imagery and Emissions Factor Analysis / I. C. F. International, 2009. – 148 p.
- [2] Luque J. M. C. R. Introduction: an overview of biofuels and production technologies, in: Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies / Luque, J.C.R., Campelo, J. (Eds.) // 1st ed., Woodhead Publishing, 2011. - P. 3–11.
- [3] Bhuiya M.M.K. Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel – Part 2: Properties, performance and emission characteristics / M.M.K. Bhuiya, M.G. Rasul, M.M.K. Khan, N. Ashwath, A. K. Azad, M.A. Hazrat // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2016. – Vol. 55. – P. 1129–1146.

- [4] Pattanaik B.P., Misra R.D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2017. – Vol. 73. – P. 545–557.
- [5] Stepacheva A.A. Highly Effective Schungite-Based Catalyst for Deoxygenation of Biomass Components / A.A. Stepacheva, M.E. Markova, E.O. Schipanskaya, V.G. Matveeva, M.G. Sulman // *Chemical Engineering Transactions.* – 2021. – Vol. 88. – P. 283-288.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИКРОНИЗАЦИИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРА

А.Ю. Кислинская, П.Ю. Цыганков, Я.В. Парфильева, Н.В. Меньшутина

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва.

Одним из самых распространенных методов микронизации с использованием сверхкритических флюидов (СКФ) является быстрое расширение сверхкритических растворов (RESS, англ. – rapid expansion of supercritical solutions, сокращенно), в процессе которого СКФ выступает в качестве растворителя. Данный процесс имеет ряд преимуществ: относительная простота реализации, отсутствие токсичных органических растворителей. Кроме того, размер получаемых частиц можно регулировать с помощью изменения свойств СКФ (плотности, вязкости, растворяющей способности) варьированием давления и температуры [1,2]. В результате возможно получать нано- и микрочастицы с узким распределением по размерам, волокна, пленки, наносить тонкие равномерные покрытия [3]. Исследование влияния параметров процесса на конечные характеристики частиц – ключевая задача при проведении экспериментальных исследований.

В данной работе в качестве микронизируемого вещества была выбрана салициловая кислота, растворимость которой в зависимости от давления и температуры процесса представлена на рисунке 1 [4].

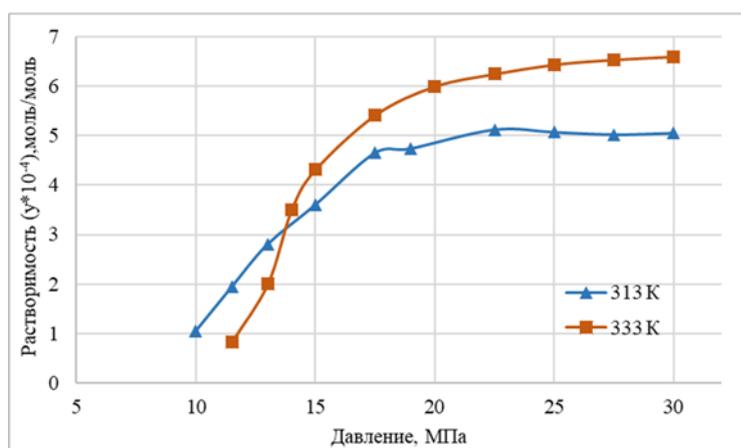


Рисунок 1 – График зависимости растворимости салициловой кислоты в сверхкритическом диоксиде углерода от давления при температурах 313 и 333 К

Для проведения экспериментов по микронизации салициловой кислоты были выбраны следующие параметры растворения: температура 313-333 К, давление 16-20 МПа.

Принципиальная схема установки для проведения процесса RESS представлена на рисунке 2.

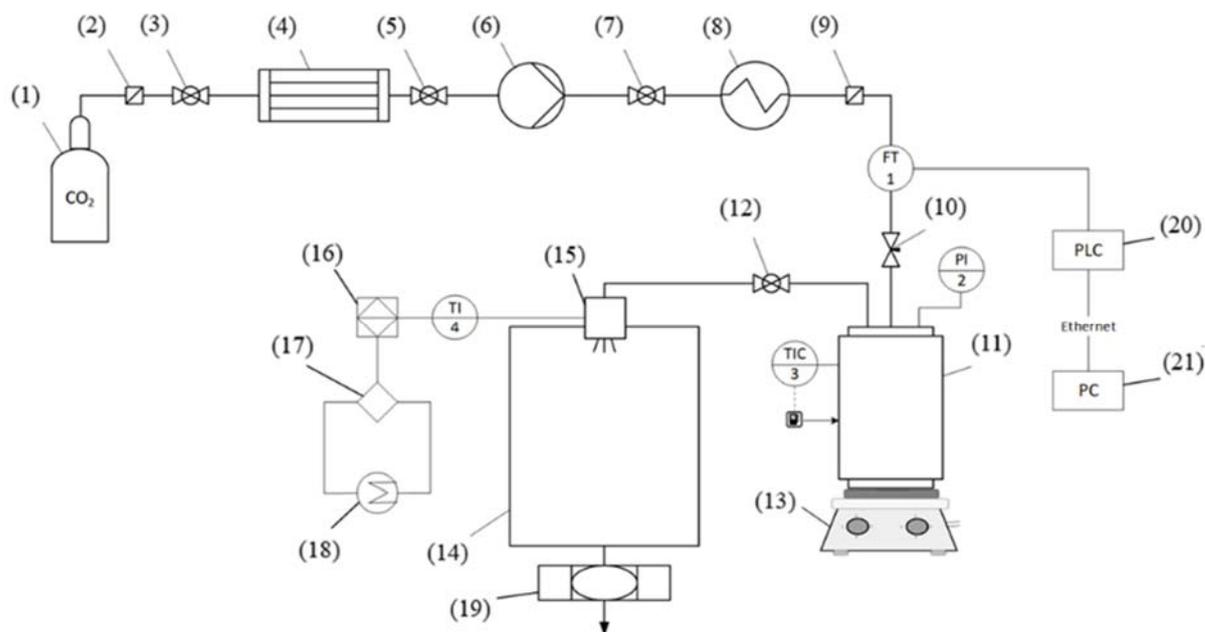


Рисунок 2 – Схема установки для проведения процесса RESS: (1) – баллон с диоксидом углерода; (2), (9) – фильтр; (3), (5), (7), (12) – шаровый вентиль; (4) – конденсатор; (6) – насос высокого давления; (8) – нагревательный теплообменник; (10) – игольчатый вентиль; (11) – аппарат высокого давления с нагревательной рубашкой; (13) – магнитная мешалка; (14) – камера расширения; (15) – распылительная форсунка с обогревом; (16) – терморегулятор; (17) – твердотельное реле; (18) – патронные нагреватели; (19) – фильтр; (20) – программируемый логический контроллер; (21) – персональный компьютер

Исходная салициловая кислота предварительно была загружена в аппарат высокого давления, объем которого 60 мл (11). Из баллона (1) диоксид углерода через фильтр (3) попадает в конденсатор (4), а затем на пневматический насос высокого давления (6). От насоса диоксид углерода поступает в нагревательный теплообменник (8), в котором происходит его переход в сверхкритическое состояние. Далее СКДУ поступает в аппарат высокого давления (11) и нагревается с помощью нагревательной рубашки. Следующий этап процесса – растворение вещества в СК-СО₂ в течение 40 минут. После чего из емкости высокого давления при открытии шарового вентиля (12) через форсунку диаметром 300 мкм (15) сверхкритический диоксид углерода с

растворённым веществом поступает в камеру расширения (14). Распыление раствора диоксида углерода и салициловой кислоты проводилось в импульсном режиме. Нагрев форсунки осуществлялся с помощью патронных нагревателей при температуре 353 К. Микронизированные частицы вещества собираются на фильтре, а диоксид углерода в виде газа выводится в атмосферу через нижнюю перфорированную крышку камеры расширения.

По результатам эксперимента были проведены аналитические исследования для оценки формы и размера исходных частиц салициловой кислоты и частиц после процесса RESS с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). СЭМ-изображения были получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6510LV в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. С помощью программы ImageJ были обработаны СЭМ-изображения и далее рассчитаны средние размеры частиц салициловой кислоты после микронизации.

Исходная салициловая кислота представлена в виде крупных кристаллов длиной более 100 мкм. В результате процесса RESS были получены частицы, размер наибольшего количества которых составил 25 мкм при 323 К и 18 МПа; 22,5 мкм при 323 К и 20 МПа; 16,1 мкм при 333 К и 18 МПа и 17,5 мкм при 333 К и 20 МПа. Таким образом, при увеличении давления и температуры, а, следовательно, и растворимости, размер частиц уменьшался, при этом большее значение оказывала температура процесса.

Для определения фазового состава частиц был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре (ВТХ Olympus, Япония), который показал наличие острых пиков, имеющих высокое значение интенсивности (более 5000), что свидетельствует о кристаллической структуре исходной салициловой кислоты. Интенсивность характерных пиков уменьшается при увеличении температуры и давления процесса, при этом температура оказывает большее влияние, наблюдается образование частиц преимущественно с аморфной структурой. Так интенсивность пика уменьшилось с 7046 для исходных частиц до 762 при 323 К и 20 МПа; 702 при 323 К и 18 МПа; 479 при 333 К и 20 МПа; 442 при 333 К; 18 МПа.

В дальнейших исследованиях будут проведены эксперименты при большем диапазоне давлений и температур для определения влияния этих параметров, а также плотности и растворимости на характеристики получаемых частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробей А.М. Получение микро- и наночастиц с помощью сверхкритических флюидных технологий / А.М. Воробей, О.О. Паренаго // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – №. 3. – С. 300-311.
2. Taberero A. Supercritical fluids for pharmaceutical particle engineering: Methods, basic fundamentals and modelling / A. Taberero, E. M. Martín del Valle, M. A. Galán // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2012. – V. 60.
3. Türk M. Particle synthesis by rapid expansion of supercritical solutions (RESS): Current state, further perspectives and needs / M. Türk // Journal of Aerosol Science. – 2022. – V. 161. – P. 105950.
4. Yildiz N. Micronization of salicylic acid and taxol (paclitaxel) by rapid expansion of supercritical fluids (RESS) / N. Yildiz, Ş. Tuna, O. Döker, A. Çalimli // The Journal of supercritical fluids. – 2007. – V. 41, №. 3. – P. 440-451.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

*Т.В. Федосеев*¹, *Н.Н. Толкачев*³, *Т.В. Богдан*^{2,3}, *А.Е. Коклин*^{2,3}, *В.И. Богдан*^{2,3}

¹ НИЯУ МИФИ, г. Москва

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

³ ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва

Критические параметры водно-органических смесей необходимы для создания эффективных флюидных химических технологий. В частности, для интенсификации процессов экстракции водно-этанольными смесями представляется целесообразным провести анализ областей температур и давлений, в которых происходит переход в сверхкритический режим применяемых смесей. Для этой цели может хорошо подходить анализ зависимости плотности флюида от температуры и давления [1,2]. Для воды переход в сверхкритический режим наблюдается при давлениях, превышающих 22 МПа, тогда как для этанола и его смесей с водой данный переход уже возможен при давлениях 12 МПа. Следует отметить, что при увеличении температуры сверхкритические условия достигаются при значениях ниже 325°C. Это обнаруженное свойство резкого изменения плотности при переходе в сверхкритические условия может быть использовано для точного определения температуры перехода. Эти фундаментальные выводы послужили основой для разработки методики определения критических параметров водно-этанольных смесей, что имеет колоссальное значение для широкого спектра химических процессов и промышленных технологий.

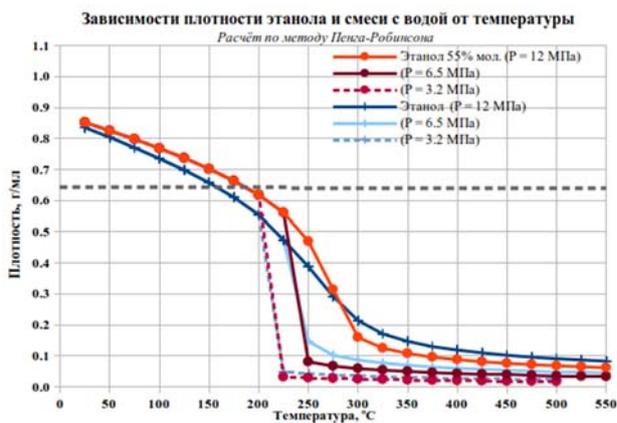
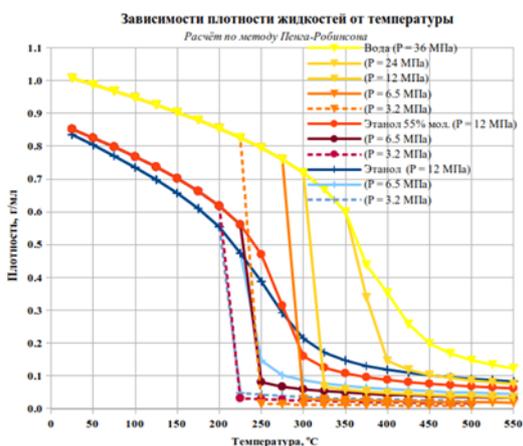


Рисунок 1. Влияние температуры и давления на плотность воды (верхняя часть) и этанола и его смеси с водой (нижняя часть). Данные получены по уравнению Пенга-Робинсона с использованием программного пакета COCO simulator.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsai J.-C. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations / J.-C. Tsai, Y.-P. Chen // Fluid Phase Equilib. – 1998. – Vol. 145. – P. 193-215.
2. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102nd Ed. / ed. Rumble J.R. Boca Raton, FL: CRC Press, – 2021.

