Материалы
V Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем»

4-6 июня 2014 г.

Соловки
2014

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
СЕВЕРНЫЙ (АРКТИЧЕСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ Н.С. КУРНАКОВА
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
ИНСТИТУТ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СЕВЕРА
ФОНД ДМИТРИЯ ЗИМИНА «ДИНАСТИЯ»
ЗАО «ШАГ»
ЖУРНАЛ «СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА»

Материалы
V Всероссийской школы - конференции молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем»

4 – 6 июня 2014 г.

Соловки
2014

V Всероссийская школа - конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» проводится при финансовой поддержке фонда Дмитрия Зимина «Династия» № SS14-62 и ЗАО «ШАГ».

Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы докладов V Всероссийской школы - конференции молодых учёных (4 – 6 июня 2014 года) – Соловки, 2014. 102 с.

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

Материалы публикуются в авторской редакции.

ПРОГРАММА

V Всероссийской школы-конференции молодых учёных

«Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем»

4 – 6 июня 2014 г.

Организаторы:

Министерство образования и науки Российской Федерации
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова
Федеральное агентство научных организаций
Российская академия наук
Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
Уральское отделение РАН
Институт экологических проблем Севера
Фонд Дмитрия Зимина «Династия»
ЗАО «ШАГ»
Журнал «Сверхкритические флюиды: теория и практика»

Глубокоуважаемый коллега!

Оргкомитет V Всероссийской школы – конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» приглашает Вас принять участие в работе Школы молодых ученых, которая проводится 4 - 6 июня 2014 года на Соловецких островах.

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

Оргкомитет:

Боголицын Константин Григорьевич (*сопредседатель*)
доктор химических наук, профессор, директор Института экологических проблем Севера УрО РАН, проректор по научной работе Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова

Гумеров Фарид Мухамедович (*сопредседатель*)
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретических основ теплотехники Казанского национального исследовательского технологического университета

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

Музафаров Азиз Мансурович
академик РАН, заведующий лабораторией синтеза элементоорганических полимеров Института синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН, директор Института Элементо-органических соединений РАН

Мясоедов Борис Федорович
академик РАН, профессор, главный научный сотрудник лаборатории радиохимии Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН

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

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

Скребец Татьяна Эдуардовна (*ученый секретарь*)
кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

Научная программа включает в себя лекции ведущих специалистов, а также устные доклады молодых учёных по следующим научным направлениям: свойства сверхкритических флюидов; сверхкритическая флюидная экстракция растительного сырья; химические превращения и медико-биологические процессы в сверхкритических средах. Для презентации докладов авторам будут предоставлен мультимедийный проектор. Стендовая секция проходит параллельно с устной, стендовые доклады представляются в формате А1 (60х84).

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ ШКОЛЫ

Заседания школы – конференции молодых ученых будут проходить в конференц-зале гостиницы «Соловецкая слобода» (ул. Заозерная, 17а, пос. Соловецкий Соловецкого района).

РЕГИСТРАЦИЯ

Регистрация участников будет проводиться 4 июня с 13-00 до 16-00 в гостинице «Соловецкая слобода» (ул. Заозерная, 17а, пос. Соловецкий Соловецкого района).

КУЛЬТУРНАЯ ПРОГРАММА

В дни проведения школы – конференции молодых ученых участникам предлагается следующая культурная программа:

- обзорная экскурсия по Соловецкому монастырю;
- экскурсия «Гора Секирная. Свято-Вознесенский скит»;
- товарищеский ужин.

ПРОГРАММА

04 июня, среда

Регистрация участников 14.00 -16.00

Открытие Школы молодых ученых 16.00

О.В. Федяева, А.А. Востриков 16.20
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск
Утилизация токсичных органических веществ в сверхкритической воде

С.А. Лермонтов[1], А.Н. Малкова[1], Н.А. Сипягина[1], А.Е. Баранчиков[2], В.К. Иванов[2] 17.00
[1] Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва
Аэрогели как новые сорбенты, термоизоляторы и основа для катализаторов нового поколения

Кофе-пауза 17.40

К.Г. Боголицын[1,2] 18.00
[1] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск
[2] Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск
Поведение компонентов лигноуглеводной матрицы в условиях сверхкритических обработок

О.И. Покровский, О.О. Паренаго, В.В. Лунин 18.40
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва
Возможные направления развития сверхкритической флюидной хроматографии

М.Д. Самсонов, Т.И. Трофимов, С.Е. Винокуров, Ю.М. Куляко, Б.Ф. Мясоедов 19.20
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва
Сверхкритическая флюидная экстракция как метод для извлечения редкоземельных элементов, урана и тория из природного и техногенного сырья

05 июня, четверг

Председатель - д.х.н. К.Г. Боголицын

А.М. Воробей[1,2], К.Б. Устинович[2], С.В. Савилов[1], О.О. Паренаго[2], В.В. Лунин[1,2]
[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва
[2]Институт Общей и неорнаической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, г. Москва

9.00

Новый способ получения полимерных композитов с углеродными нанотрубками методом сверхкритического антирастворителя

Р.Ф. Галлямов[1], А.Т. Галимова[1], К.А. Сагдеев[1], Ф.М. Гумеров[2]
[1] Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Нижнекамск
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

9.20

Сверхкритический диоксид углерода в процессе регенерации катализаторов

А.Д. Ивахнов[1], Т.Э. Скребец[1], К.Г. Боголицын[1,2]
[1] Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск
[2] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

9.40

Опыт применения сверхкритического диоксида углерода в переработке растительного сырья Архангельской области

А.С. Копылов, А.В. Черкасова, Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

10.00

Образование окрашенных форм индолиновых спиросоединений при их введении в термопластичные полимеры в условиях сверхкритического диоксида углерода

С.А. Коршаков, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец
Институт теоретической и прикладной химии, Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

10.20

Выделение хлорофиллов из хвои ели методом сверхкритической флюидной экстракции

Н.С. Нестеров[1,2], П.М. Елецкий[1], В.П. Пахарукова[1], Е.Ю. Герасимов[1], З.С. Винокуров[1], О.Н. Мартьянов[1] — 10.40

[1] Институт катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск
[2] ООО «УНИКАТ», г. Новосибирск

Сверхкритический CO_2 как «зеленая» среда для синтеза новых каталитических систем

Д.В. Овчинников[1], К.Г. Боголицын[1,2], Н.В. Ульяновский[1], Д.С. Косяков[1], Д.И. Фалев[1] — 11.00

[1] Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск
[2] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

Определение фенольных кислот методом сверхкритической флюидной хроматографии

Кофе-пауза — 11.20 – 11.40

А.Е. Николайчик, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец — 11.40

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

Экстракция семян рапса сверхкритическим диоксидом углерода

Ameer Abed Jaddoa, А.А. Захаров, Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров — 12.00

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

Решение некоторых экологических проблем каталитической химии с использованием сверхкритических флюидных сред

Д.И. Фалёв[1], Д.С. Косяков[1,2], Н.В. Ульяновский[1,2], Д.В. Овчинников[1] — 12.20

[1] Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск
[2] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

Субкритическая экстракция пентациклических тритерпеноидов из растительного сырья

И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, Ю.Г. Галяметдинов, В.В. Осипова — 12.40

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

Получение нанокомпозитных материалов с использованием метода сверхкритического флюидного антирастворителя

А.В. Черкасова, Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева — 13.00

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Влияние электронодонорных соединений на фотохромные свойства спирооксазинов, введенных в полимерные матрицы в среде СК-CO_2

И.В. Шершнев[1], Н.Н. Глаголев[1], Н.А. Брагина[2], А.Б. Соловьева[1] — 13.20

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

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

Фотокаталитическое окисление холестерина в присутствии фторзамещенных тетрафенилпорфиринов в среде сверхкритического диоксида углерода

А.В. Шляхтин[1], И.Э. Нифантьев[1], Д.А. Леменовский[1], В.В. Багров[1], А.Н. Тавторкин[2] — 13.40

[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

Полимеризация лактида на органических основаниях в обычных и сверхкритических средах

Обед — 14.00

Н.А. Вальчук[1], О.С. Бровко[1], А.Д. Ивахнов[2], Т.А. Бойцова[1], И.А. Паламарчук [1], К.Г. Боголицын[1,2] — 15.00

[1] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

[2] Северный Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

Выделение биологически активных веществ из лишайников арктических территорий методом сверхкритической флюидной экстракции

С.В. Востриков, Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров, А.Г. Назмутдинов, Р.М. Чекалин — 15.20

Самарский государственный технический университет, г. Самара

Измерение и прогнозирование критических и максимальных температур сосуществования жидкой и паровой фаз бинарных смесей ароматических углеводородов

А.А. Красикова[1], К.Г. Боголицын[1,2], Я. Гравитис[3], М.А. Гусакова[1], А.Д. Ивахнов[2], Д.Г. Чухчин[2] 15.40

[1] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск
[2] Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск
[3] Латвийский государственный институт химии древесины, г. Рига

Изучение влияния термохимической активации (взрывным автогидролизом и сверхкритической флюидной экстракцией) на структуру клеточной стенки

А.А. Саламатин, А.Г. Егоров 16.00

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Теоретические результаты технологической оптимизации сверхкритической флюидной экстракции и их применение

Дискуссия 16.20

Обзорная экскурсия по Соловецкому монастырю 17.00

Товарищеский ужин 20.00

06 июня, пятница

Круглый стол «Свойства сверхкритических флюидов» 9.00

Закрытие школы – конференции 11.00

Экскурсия «Гора Секирная. Свято-Вознесенский скит» 12.00

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УТИЛИЗАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

О.Н. Федяева, А.А. Востриков
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск

Представлен анализ работ, посвященных решению проблемы экологически чистой утилизации токсичных органических веществ (ОВ) и отходов посредством окисления в сверхкритической воде (СКВ). Преимущества использования СКВ заключаются в возможности полного окисления ОВ в замкнутых системах за короткое время. Основными продуктами окисления являются CO_2, N_2 и H_2O; сера, фосфор и галогены переходят в соответствующие минеральные кислоты. Основные трудности утилизации токсичных ОВ и отходов при окислении в СКВ связаны с отложением солей на стенках реакторов и коррозией конструкционных материалов.

В последние годы интенсивно развивается новый метод утилизации токсичных ОВ и отходов, основанный на использовании воды при сверхкритических параметрах (T>374^{o}C, P>22.1 МПа) [1−3]. Окисление обводненных токсичных органических отходов, особенно содержащих ксенобиотики и небиодеградируемые вещества, в сверхкритической воде имеет по сравнению с паровоздушным окислением или сжиганием существенные экономические и экологические преимущества [4]. В СКВ достигается практически полная утилизация ОВ за приемлемое время. В качестве окислителя наиболее часто используют O_2 или H_2O_2, реже – NH_4NO_3 [1−3,5−7]. Важно отметить, что при окислении в СКВ органических и неорганических веществ продукты даже неполного окисления не содержат диоксинов и NO_x, а аммиак и цианиды превращаются в CO_2, H_2O и N_2 [1−3]. Другие гетероатомы – хлор, сера, фосфор – переходят в соответствующие минеральные кислоты [8–10].

Утилизация ОВ в СКВ включает следующие стадии: сжатие реагентов, растворение, окисление, сепарацию минеральных веществ, регенерацию тепла и разгерметизацию реакционной системы. Утилизацию обычно осуществляют при 450–650^{o}C и 24–30 МПа. Поскольку основные экономические затраты связаны с нагревом реагентов и их сжатием, то применение воздуха для окисления токсичных ОВ не целесообразно из-за большого содержания N_2. Тепловой режим процесса поддерживается, как правило, за счет внутриреакторного сжигания добавленного в

воду топлива [11]. С целью повышения экономической эффективности утилизации высокоэнтальпийный поток реактантов на выходе из реактора можно использовать в качестве теплоносителя [12].

По сложности утилизации в СКВ токсичные ОВ можно условно разделить на три группы. В первую группу входят ОВ, которые быстро растворяются и разлагаются в СКВ уже при T<500°С. При этом в гомогенном флюиде СКВ/ОВ/O_2 реализуются высокие скорости окисления до CO_2 и H_2O. Системы подачи в реактор ОВ этой группы достаточно просты в реализации и эксплуатации. Вторую группу составляют ОВ, которые хорошо растворяются в СКВ, но медленно окисляются. Для их быстрой утилизации необходимы высокие температуры (>600°С). Очевидно, что увеличить скорость окисления этих ОВ позволит система распределенного ввода окислителя в реактор, обеспечивающая в области низких температур (<400°С) разложение ОВ, а в области высоких температур – полное быстрое окисление. К третьей группе относятся наиболее устойчивые к разложению и растворению ОВ, прежде всего, полиароматические соединения. Окисление этих ОВ происходит одновременно в растворе и на поверхности частиц ОВ. Последнее может сопровождаться образованием сажи или науглероженного остатка. Для их эффективного окисления необходимы высокие температуры (700-800°С), а, следовательно, необходимо добавлять в качестве дополнительного топлива хорошо растворимые в СКВ органические вещества.

В отличие от индивидуальных веществ СКВ утилизация отходов является более сложным процессом, прежде всего, из-за присутствия в них минеральных и малорастворимых органических компонентов. Это требует предварительной подготовки отходов к подаче в СКВ и создания систем удаления минерального остатка из реактора. Поскольку гетерогенное окисление протекает существенно медленнее, чем гомогенное, то в реакторе может накапливаться науглероженный остаток. Следовательно, возникает необходимость организации двухстадийного процесса, вторая стадия которого заключается во внутриреакторном дожигании науглероженного остатка.

Основные трудности утилизации токсичных ОВ и отходов посредством окисления в СКВ связаны с высокими величинами T и P, отложением солей на стенках реакторов, коррозией конструкционных материалов, и, как следствие, их быстрым износом. Все эти факторы требуют нетривиальных решений в плане развития материаловедения, конструирования безопасных в эксплуатации реакторов и создания энергоэффективности технологических схем.

С учетом общемировой тенденции к децентрализации производства химических продуктов, синтетического топлива, тепловой и электрической энергии [13], становится понятным все нарастающий объем исследований по СКВ утилизации всех видов отходов. При этом возвращение в производство химических элементов, содержащихся в отходах, становится главной целью. Рассмотренные результаты показывают, что применение для достижения этой цели воды в сверхкритическом состоянии может оказаться столь же успешным, как использование энергии падающей воды и водяного пара в прошедшее и настоящее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yesodharan S. Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes // Current Science. 2002. – Vol. 82. – P. 1112-1122.
2. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. 2005. – Т. 74, №1. – С. 24-40.
3. Bermejo M.D., Cocero M.J. Supercritical water oxidation: A technical review // American Institute Chemical Engineering J. 2006. – Vol. 52. – C. 3933-3951.
4. Gasafi E., Reinecke M.-Y., Kruse A., Scheber L. Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production // Biomass and Bioenergy 2008. – Vol. 32. – P. 1085-1096.
5. Bermejo M.D., Bielsa I., Cocero M.J. Experimental and theoretical study of the influence of pressure on SCWO // American Institute Chemical Engineers J. 2006. – Vol. 52. – P. 3958-3966.
6. Prosmans P.I., Luan L., Buelow S.J. Hydrothermal oxidation of organic wastes using ammonium nitrate // Industrial Engineering Chemistry Research. 1997. – Vol. 36. – P. 1559-1566.
7. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. Сжигание науглероженного остатка угля в смеси нитрат аммония – сверхкритическая вода // Физика горения и взрыва. 2014. – Т. 50, №2. – С. 132-134.
8. Muthukumaran P., Gupta R.B. Sodium-carbonate-assisted supercritical water oxidation of chlorinated waste // Industrial Engineering Chemistry Research. 2000. – Vol. 39. – P. 4555-4563.
9. Veriansyah B., Kim J.-D., Lee J.-C. A double wall reactor for supercritical water oxidation: Experimental results on corrosive sulphur mustard stimulant oxidation // J. Industrial Engineering Chemistry. 2009. – Vol. 15. – P. 153-156.
10. Stark K., Plaza E., Hultman B. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base // Chemosphere. 2006. – Vol. 62. – P. 827-832.
11. Wellig B., Lieball K., Rudolf von Rohr P. Operating characteristics of a transpiring wall SCWO reactor with a hydrothermal flame as internal heat source // J. Supercritical Fluids. 2005. – Vol. 34. – P. 35-50.
12. Cocero M.J., Sanz T., Alonso E., Fdez-Polanko F. Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation // J. Supercritical Fluids. 2002. –Vol. 24. – P. 37-46.
13. Arai K., Smith Jr. R.L., Aida T.M. Decentralized chemical processes with supercritical fluid technology for sustainable society // J. Supercritical Fluids. 2009. – Vol. 47. – P. 628-636.

АЭРОГЕЛИ – НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ

С.А. Лермонтов[1], А.Н. Малкова[1], Н.А. Сипягина[1], А.Е. Баранчиков[2], В.К. Иванов[2]

[1]Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка

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

Работа направлена на решение актуальной проблемы создания новых металлооксидных аэрогелей и функциональных материалов на их основе. Научная новизна работы состоит в принципиально новом подходе к построению каркаса и модифицированию поверхности аэрогелей, включающем предварительное конструирование мономеров необходимого строения и последующую сборку каркаса аэрогеля из этих мономеров. Актуальность работы обусловлена возможностью создания широкого спектра инновационных материалов, имеющих значительный потенциал практического применения.

Аэрогели (АГ) – твердые мезопористые материалы, обладающие огромной удельной площадью поверхности, низкой плотностью, высокой пористостью и, как следствие, очень низкой теплопроводностью, высокой сорбционной емкостью, низкой звукопроницаемостью и электропроводностью, нередко – прозрачностью (показатель преломления до 1.03). Основные материалы для получения аэрогелей – оксиды кремния (SiO_2), алюминия (Al_2O_3), железа (Fe_2O_3), циркония (ZrO_2), титана (TiO_2) и некоторые другие. Плотность аэрогелей может меняться в очень широких пределах – от 250 до 3-х кг/м^3.

АГ и материалы на их основе находят или могут найти применение в качестве сверхлегких конструкционных материалов или модифицирующих добавок к ним, эффективных осушителей, сорбентов, гетерогенных катализаторов. Применение аэрогелей в промышленности позволит решать ряд принципиальных вопросов, связанных с необходимостью снижения энергозатрат и уменьшения экологических рисков.

Современные методы изменения свойств аэрогелей основаны на модификации поверхности готового аэрогельного каркаса с целью придания необходимых свойств.

Данная работа посвящена поиску новых путей изменения свойств аэрогелей, а именно получению новых металлоксидных аэрогелей, синтез которых основан на

предварительном получении металлоорганических мономеров с их последующей полимеризацией в гели, а также изучению влияния растворителей на свойства АГ.

Совместным гелированием тетраалкоксисиланов с мономерами, содержащими полифторированные фрагменты, получены смешанные аэрогели с высокой гидрофобностью, которые могут быть использованы в качестве сорбентов для удаления органических веществ и нефти из воды.

Проведена работа по изучению влияния растворителя, применяемого для сверхкритический сушки аэрогелей, на свойства гидрофобных гибких АГ на основе метилтриметоксисилана.

ПОВЕДЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЛИГНОУГЛЕВОДНОЙ МАТРИЦЫ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК

К.Г. Боголицын[1,2]

[1]Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

[2]Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

Создание современных способов химической переработки древесины должно основываться на выполнении фундаментальных исследований структуры, свойств и закономерностей превращения компонентов древесины на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Анализируя иерархическую структуру древесного вещества, наноразмерность первичных образований биополимеров клеточной стенки и их термодинамическую совместимость [1,2], можно достаточно аргументировано показать, что биокомпозитная структура клеточной стенки должна рассматриваться с позиций наноматериалов.

Нами сформулирована концепция формирования лигноуглеводной матрицы древесины. Основные ее положения следующие.

В процессе биогенеза происходит не только структурная [3], но и функциональная трансформация компонентов, составляющих композицию древесного вещества. На ранних стадиях биологического формирования дерева (ранняя древесина) лигнинные предшественники представляют собой фенольные соединения небольшой молекулярной массы и их содержание по сравнению с углеводной составляющей невелико. Они играют активную физиологическую роль в растительном организме, участвуя в клеточном обмене веществ, окислительно-восстановительных и биосинтетических процессах. Механизм образования растительных фенольных соединений и химическая природа компонентов, по-видимому, предопределяют термодинамическую совместимость в системе фенольное соединение - углевод и образование достаточно прочных химических связей лигнина с гемицеллюлозами. В конце своего формирования лигноуглеводная матрица представляет собой жесткую композицию из двух взаимопроникающих сеток: лигнина и гемицеллюлоз (твердый раствор лигнина в гемицеллюлозах). Разрушить такую сетку, скрепленную водородными и химическими связями, и получить гемицеллюлозы и лигнин в их чистом виде практически невозможно.

При отмирании живых клеток в процессе одревеснения (лигнификации) окислительные и дегидрогенизационные процессы начинают резко преобладать над восстановительными, и продукты окисления полифенолов отлагаются в виде хинонных форм, являющихся катализаторами биологических процессов. Образование фенол-хиноидной окислительно-восстановительной системы лигнинных компонентов и приводит к термодинамической неравновесности в древесной матрице, термодинамической несовместимости лигнина и целлюлозы и, как результат, к появлению гетерогенности. Образующиеся при этом зачатки доменов лигнина стремятся принять сферическую форму, при дальнейшем формировании лигноуглеводной матрицы они представляют собой макромолекулярные рыхлые образования (размерами до 100 нм) с внедренными внутрь глобулы лигнина гемицеллюлозными фрагментами (твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине), что соответствует области их термодинамической совместимости. За счет остаточного содержания фенольных структур домены лигнина водородными связями соединены с окружающей углеводной матрицей. Следовательно, лигнин в таком твердом растворе по своей функциональной природе и полимолекулярным свойствам отличается от лигнина, находящегося в жесткой композиции сеток, и более подвижен по отношению к углеводной матрице при внешних воздействиях на древесину.

Элементарные фибриллы (волокна) целлюлозы образуются в присутствии гемицеллюлоз. Ввиду ограниченной совместимости данных полисахаридов, по мере накопления и роста молекул целлюлозы, происходит расслаивание бинарной системы гемицеллюлозы - целлюлоза с образованием элементарных фибрилл, окруженных гелем гемицеллюлоз. Благодаря линейной структуре молекул целлюлозы, наличию гидроксильных групп и поперечной сшивке целлюлозных макромолекул водородными связями элементарные фибриллы образуют кристаллическую структуру. Одновременно с данными процессами на поверхности фибрилл за счет диффузии родственных по химической природе молекул гемицеллюлоз происходит формирование термодинамически неустойчивого переходного слоя, состоящего из гемицеллюлоз и целлюлозы, при одинаковом соотношении компонентов в системе. При этом отмечается строгая ориентация молекул гемицеллюлоз вдоль целлюлозных фибрилл. В ряде случаев диффузия происходит настолько глубоко, что гемицеллюлозы препятствуют сближению молекул целлюлозы и в ее структуре появляются аморфные области. Следовательно, клеточные стенки представляют собой нанодомен [4], где основными наночастицами являются нанофибриллы целлюлозы (2-60 нм) и наночастицы лигнина фрактального типа (14-70 нм).

Таким образом, лигноуглеводная матрица является суперпозицией взаимопроникающих сеток, образованных водородными, углерод-углеродными, эфирными связями лигнина и лигно-углеводными связями. Термодинамически несовместимые целлюлоза и лигнин образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз.

При этом рассмотрение структуры лигноуглеводной матрицы с позиций формирования природных нано-клеточных образований и динамики их трансформации открывает новые возможности исследования как природных нанокомпозитов, так и применения нанотехнологий при комплексной химической переработке биомассы растительного сырья.

Предложенная концепция термодинамической неравновесности лигноуглеводной матрицы позволяет рассматривать сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) и технологии автовзрывного гидролиза (АГ) как инструмент для направленного изменения структуры и свойств биокомпозита на молекулярном уровне, а также как способ переработки растительного сырья

По современным представлениям, механизм воздействия на растительную матрицу в процессе автогидролиза заключается в протекании реакции деацетилирования гемицеллюлоз при повышенной температуре с образованием уксусной кислоты, а также генерации муравьиной кислоты при распаде сахаров. Данные органические кислоты выступают в качестве катализаторов гидролиза слабых связей в лигноуглеводном комплексе древесины. В первую очередь, процесс кислотного гидролиза приводит к деструкции гемицеллюлоз, которые согласно физико-химической модели строения древесного вещества, являются совместителями между термодинамически несовместимыми целлюлозой и лигнином за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости с лигнином. Результатом этого является изменение фазового состояния, расслоение компонентов клеточных оболочек и повышение термодинамической неравновесности системы вследствие разрушения суперсетки между лигнином и углеводами. Кроме этого, процесс автогидролиза оказывает воздействие на диффузные области в микрофибриллах целлюлозы, и как следствие, происходит их разрушение, снижение степени полимеризации и рост степени кристалличности целлюлозы с 30 до 39%.

В процессе автогидролиза наиболее лабильным оказывается твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине межклеточного пространства. За счет остаточного содержания фенольных структур домены лигнина соединены с углеводной матрицей Н-связями,

которые легко разрушаются под воздействием кислот. Следовательно, лигнин в таком твердом растворе более подвижен по отношению к углеводной матрице при внешних воздействиях на древесину, благодаря чему происходит экстракция лигнина, а также его коалесценция и частичная деполимеризация с образованием низкомолекулярных соединений (6-8 фенилпропановых единиц).

Таким образом, воздействие, оказываемое на лигноуглеводную матрицу в процессе автогидролиза, определяется двумя составляющими – механической, которая приводит к разрушению зацеплений сегментов макромолекул лигнина и гемицеллюлоз, как между собой, так и с целлюлозой вследствие локального повышения давления, и химической, оказываемой за счет взаимодействия с компонентами клеточной стенки. Следовательно, в результате парового взрыва при расслоении компонентов лигноуглеводной матрицы повышается термодинамическая неравновесность системы и понижается ее внутренняя энергия.

Перечисленные процессы, по-видимому, имеют место и при обработке сверхкритическим CO_2, где главными составляющими оказываемого воздействия также являются повышенные температура, давление и химические реагенты. Отсутствие делигнифицирующей способности чистого СК-CO_2 вызывает необходимость введения модифицирующих добавок. Химизм происходящих при СК-обработке процессов аналогичен химизму при АГ и определяется воздействием на слабые химические связи.

В результате проведенных исследований получены новые экспериментальные данные, подтверждающие положения о возможности рассмотрения древесной лигноуглеводной матрицы как нанобиокомпозита, обладающего высокой гетерогенностью структуры и проявляющейся в наличии лабильных и стабильных участков лигноуглеводных образований, распределенных в клеточной стенке и межклеточном пространстве. Критические воздействия на древесную матрицу приводят к повышению термодинамической неравновесности системы и диффузии фрагментов лигнина и углеводных компонентов древесины из древесного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogolitsyn K. – Cellulose and cellulose derivates: Physico-chemical aspect and industrial applications, Wood head Pub. Ltd. – 1995, p. 499-506.
2. Боголицын К.Г. – Материалы международной конференции «Физикохимия лигнина».- Архангельск, 2005, С 11-14; 2007.- С. 16-21.
3. Карманов А.П., Боголицын К.Г., Монаков Ю.Б., Лунин В.В.– Журнал физической химии, 2003, т. 77, № 12, с. 2277-2282.
4. Gravitis I., Vainio U., Serimao R. – 9th EWLP, 2006, Austria, p. 80-83.

ВОЗМОЖНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О.И. Покровский, О.О. Паренаго, В.В. Лунин
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) - особый хроматографический метод, родственный ВЭЖХ, в котором в качестве основного компонента подвижной фазы используется суб- или сверхкритический флюид. Сверхкритические флюиды обладают набором интересных свойств, делающих их привлекательной средой для проведения разнообразных процессов, связанных с массопереносом, в том числе сепарационных процессов. Это управляемая растворяющая способность, низкая вязкость, высокая проникающая способность, высокие коэффициенты диффузии растворённых веществ. Такое сочетание позволяет проводить хроматографические разделения за времена в 3-5 раз меньше, чем в жидкостной хроматографии. Наиболее часто используемый основной компонент подвижной фазы СФХ, диоксид углерода - дешёвое, легкодоступное, экологически и токсически безопасное, негорючее вещество, что добавляет данному методу экономической и экологической привлекательности. Этих трёх факторов достаточно для того, чтобы сделать препаративную СФХ одним из приоритетных направлений развития науки о сепарационных процессах. Также существует ряд дополнительных аспектов, по которым СФХ выгодно отличается от ВЭЖХ. Это возможность реализации различных механизмов удерживания при использовании одной и той же подвижной фазы, быстрое установление динамического равновесия при смене состава подвижной фазы или колонки, долгий срок службы колонок ввиду более щадящих условий, более гибкий инструментарий тонкой настройки селективности в сложных разделениях, возможность осуществления плавного перехода от ВЭЖХ-подобных разделений к ГХ-подобным за счёт варьирования температуры и давления и т.д.

Названные преимущества СФХ хорошо известны хроматографическому сообществу. Судя по неуклонному росту количества публикаций в тематических изданиях и докладов на конференциях, посвящённых данному хроматографическому методу, число его пользователей постоянно растёт. Но вместе с тем скорость этого роста не так велика, как следовало бы ожидать, исходя из описанных преимуществ СФХ и доступности современного оборудования для её осуществления. По нашему мнению, в немалой степени это связано с рядом физико-химических особенностей

СФХ, которые усложняют разработку хроматографических методик и замедляют освоение метода пользователями. Целью настоящей работы была систематизация этих факторов, их критическое рассмотрение и выявление уже реализуемых либо просматривающихся путей разрешения этих сложностей. Анализ проводился как на основе литературных данных, так и на базе практического опыта, накопленного в секторе химических процессов в сверхкритических средах ИОНХ РАН.

Область применимости СФХ

Несмотря на длительные исследования в данной области, круг задач, которые целесообразно решать с помощью СФХ, по-прежнему остаётся нечётко очерченным. Ведётся большое число исследований, направленных на расширение сферы применимости СФХ на полярные и ионогенные соединения, преимущественно за счёт использования разнообразных методов динамического модифицирования хроматографических систем полярными и ионными добавками. Ведутся поиски границы применимости СФХ для анализа полимерных материалов низких молекулярных масс. Определённые разработки ведутся в отношении летучих соединений, традиционно анализируемых с помощью газовой хроматографии. На наш взгляд, на качественном уровне перечень задач, которые стоит решать с помощью СФХ, установлен, и проблема как таковая фактически отсутствует. Знания в этой области, накопленные в последние годы, нуждаются лишь в систематизации и популяризации. Возможно, некоторые уточнения требуются лишь в отношении двух научных проблем - 1) механизмы реализации ион-парных и ионных взаимодействий в СФХ, в том числе учёт фазовых равновесий в многокомпонентных сверхкритических флюидах и 2) перспективы использования фторорганических флюидов вместо CO_2 для увеличения полярности подвижной фазы без применения динамических модификаторов.

Сжимаемость подвижной фазы

Одно из наиболее перспективных направлений развития современной СФХ - направленный контроль плотности подвижной фазы в СФХ. Благодаря высокой сжимаемости сверхкритических флюидов плотность и растворяющая способность подвижной фазы может значительно варьироваться при изменении её давления, температуры, скорости потока, а также при изменении геометрических параметров колонки, способа термостатирования неподвижной фазы и некоторых других факторов. С одной стороны, эта особенность обеспечивает возможность тонкой подстройки

селективности при проведении разделении неполярных соединений. С другой - замедляет скорость оптимизации методик разделения и переноса методик с колонки на колонку. Хроматографисту приходится брать в расчёт большое число дополнительных факторов, влияющих на селективность и коэффициенты удерживания, которые к тому же обладают взаимозависимостью и не могут оптимизироваться независимо друг от друга. Существуют два фундаментальных подхода к решению этой проблемы. Первый базируется на парадигме проведения СФХ-разделений преимущественно в субкритической области, в которой зависимость плотности от давления невелика. Второй основан на использовании современного аппарата физической химии с применением уравнений состояния, дающих точные предсказания плотности диоксида углерода в сверхкритической области, для разрешения названных трудностей и предсказания зависимостей коэффициентов удерживания от параметров состояния. Первый подход более целесообразен при работе с нелетучими полярными соединениями, чья растворимость в подвижной фазе СФХ по преимуществу обуславливается типом и содержанием полярного сорастворителя и слабо зависит от плотности флюида. В этой ситуации нивелирование фактора плотности за счёт работы в субкритической области позволяет уйти от проблем, связанных с зависимостью линейной скорости потока от параметров состояния при постоянстве объёмной скорости. Второй подход более плодотворен при работе с соединениями, чья растворимость зависит от плотности CO_2. Развитие теоретического аппарата, необходимого для полноценного учёта всех факторов, зависящих от параметров состояния в СФХ, является одним из наиболее интересных и бурно развивающихся направлений фундаментальных исследований в области СФХ.

Многообразие типов сорбентов

Одна из привлекательных сторон СФХ - большое разнообразие возможных механизмов разделения, реализуемых на разных типах сорбентов. Это дарует богатые возможности в оптимизации селективности разделения смесей структурно близких соединений, трудно разделяемых в других вариантах хроматографии. Особенно важным данный фактор становится при проведении препаративных разделений. Но вместе с тем наличие нескольких десятков различных сорбентов заметно усложняет оптимизацию методик разделения методом слепого перебора, традиционным для нормально-фазовой хроматографии. В настоящий момент в профессиональном сообществе развиваются два противоборствующих подхода к решению этой проблемы. Первый основан на искусственном сокращении числа сорбентов, используемый в

рутинной работе, и выборе стандартного набора фаз, в идеале обеспечивающего полное покрытие всего множества механизмов удерживания, реализуемых в СФХ. Второй базируется на идее создания информационной базы, содержащей количественные характеристики склонности сорбентов к различным видам межмолекулярных взаимодействий и их проявлениям при различных составах подвижной фазы СФХ. Такая база в идеале должна содержать описание всех сорбентов, использование которых в СФХ может представляться целесообразным. Способ описания межмолекулярных взаимодействий, характерных для того или иного сорбента, должен быть обладать предсказательной силой, так чтобы с его использованием можно было целенаправленно выбирать сорбент, наиболее подходящий для решения конкретной задачи, исходя из знания о структурных особенностях разделяемых веществ, без проведения слепого скрининга всего множества сорбентов.

Критический анализ литературных данных показывает, что первый подход является бесперспективным, и что усилия исследователей следует сосредоточить на совместном воплощении второго подхода. На данный момент наиболее развитым кандидатом на роль способа универсальной классификации сорбентов по механизмам удерживания является метод линейных зависимостей энергии сольватации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-03-12270.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КАК МЕТОД ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, УРАНА И ТОРИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

М.Д. Самсонов, Т.И. Трофимов, С.Е. Винокуров, Ю.М. Куляко, Б.Ф. Мясоедов
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва

В настоящее время в качестве сырья для получения редкоземельных элементов (РЗЭ) наряду с рудами редкометалльных месторождений [1] рассматривают техногенное сырье и промышленные отходы, в частности монацитовый концентрат (МК) и фосфогипс (ФГ).

МК представляет собой безводную смесь ортофосфатов РЗЭ и тория и отвечает формуле (Ce, La, Nd,..., Th)PO_4. В России он накоплен в результате атомного проекта СССР и хранится на базе под Красноуфимском (всего около 80 тыс. тонн). Химический состав МК не постоянный, определяется его происхождением и имеет значительные колебания в зависимости от партии [2]. Средний химический состав МК, масс.%: ΣРЗЭ – 61,27, P_2O_5 – 30,48, ThO_2 – 5,76; CaO – 1,02; FeO – 0,95.

ФГ содержащий в основном двуводный гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, представляет собой крупнотоннажный отход производства фосфатных удобрений из апатита путем сернокислотной обработки, при которой основная масса РЗЭ переходит в состав ФГ. В отвалах российских заводов скопилось сотни миллионов тонн ФГ.

Вскрытие МК и ФГ проводили в основном с использованием водных растворов минеральных кислот или щелочей, что является длительным и высокозатратным процессом, приводящим к накоплению больших объемов отходов, что не позволило применить данные методы для крупномасштабной переработки минерального сырья и промышленных отходов для выделения РЗЭ и их очистки от урана и тория.

В ГЕОХИ РАН показана принципиальная возможность выделения и разделения РЗЭ, урана и тория из МК и ФГ и предложена схема для их переработки с помощью сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) в диоксиде углерода, содержащем различные комплексообразующие реагенты. CO_2 характеризуется умеренными критическими параметрами (32^0C, 71 атм), взрыво- и пожаробезопасностью, малотоксичен, легко доступен и дешев, в состоянии флюида обладает низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, что обеспечивает его высокую проникающую способность и скорость процессов выделения целевых компонентов. При использовании CO_2 отпадает необходимость в применении больших объемов

токсичных, взрыво- и экологически опасных органических растворителей и других веществ, что ведет за собой резкое сокращение образования различных отходов.

Работа выполняется в рамках проекта РФФИ 13-03-12069-офи-м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Ниобиевые, танталовые и редкоземельные элементы. М., 2007.

[2] Азарова Ю.В., Бугриева Е.П., Дякин В.И., Кринов Д.И. // Мат. конф. «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение», ВНИИХТ, Москва. 2012.

ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ

ВЫДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЛИШАЙНИКОВ АРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

О.С. Бровко[1], А.Д. Ивахнов[2], Т.А. Бойцова[1], И.А. Паламарчук [1], К.Г. Боголицын[1,2], Н.А. Вальчук[1]

[1]Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

[2]Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

Методом сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода выделены биологически активные вещества различной природы (лишайниковые кислоты, хитин-глюкановый комплекс) из лишайникового сырья. Установлена зависимость давления, температуры, удельного расхода экстрагента и времени экстракции на выход экстракта.

Известно, что лишайники, представляющие собой симбиоз гриба и водоросли и/или цианобактерии, являются источником ценных для фармацевтики биологически активных веществ (БАВ). Основную долю биомассы таллома лишайника (90-98%) составляет грибной компонент. Клеточная стенка грибов содержит значительное количество хитина, который находится в ней в виде ковалентно-связанных хитин-глюкан-меланиновых или хитин-глюкановых комплексов (ХГК), причем эти комплексы являются более прочными и специфичными, чем природные белковые комплексы хитина в кутикуле беспозвоночных. Состав комплекса биополимеров клеточной стенки зависит от источника происхождения [1]. Известно, что ХГК проявляют более высокую, чем хитозан, хелатообразующую способность благодаря специфическому стерическому размещению амино- и гидроксильных групп в комплексе, а также благоприятной кристаллической структуре. Глюкановый матрикс обеспечивает наличие дополнительного количества гидроксильных групп, способных участвовать в образовании хелатных комплексов. Кроме того, биохимия лишайников весьма специфична и характеризуется наличием в них твердых лишайниковых кислот, главным образом, кислот полифенольного ряда (усниновой, леканоровой, физодовой и др.), не встречающихся в других группах организмов и имеющих антимикробные, антиоксидантные, противоопухолевые и иммуностимулирующие свойства. Способностью лизировать патогенные и условно патогенные бактериальные клетки

обладает усниновая кислота [2]. Наиболее распространены лишайники в суровых климатических зонах в районах с сухим арктическим и субарктическим климатом, Потребность в растительном сырье в последние годы значительно возросла. Это связано с повышением интереса производителей фармацевтической продукции к лекарственным растениям, содержащим биологически активные вещества.

Метод сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) позволяет выделять БАВ различной природы без применения органических растворителей и кислотно-щелочных реагентов в одну технологическую стадию. При этом отпадает необходимость очистки БАВ от следов растворителей, что положительно сказывается на применении подобных экстрактов в фармацевтической промышленности.

Целью данной работы являлось изучение возможности выделения комплексов биологически активных веществ из лишайникового сырья с использованием СКФЭ диоксидом углерода и их идентификация.

Объектами исследования являлись слоевища лишайников рода *Cladonia* и *Peltigera*, произрастающие на арктической территории (о. Русский Кузов, Белое море) (рис. 1, 2). Перед проведением экстракции растительный материал тщательно очищали от механических включений (почвы, коры, игл и т. д.), высушивали и измельчали.

Рисунок 1 – Лишайник рода *Cladonia*

Рисунок 2 – Лишайник рода *Peltigera*

В условиях эксперимента СКФЭ варьировались давление, температура, удельный расход экстрагента и время экстракции. Показано, что увеличение температуры с 40 до 80 °С, приводит к увеличению выхода экстракта с 1 до 2 % от массы сухого сырья при одновременном его обогащении усниновой кислотой до 98% (рис. 3).

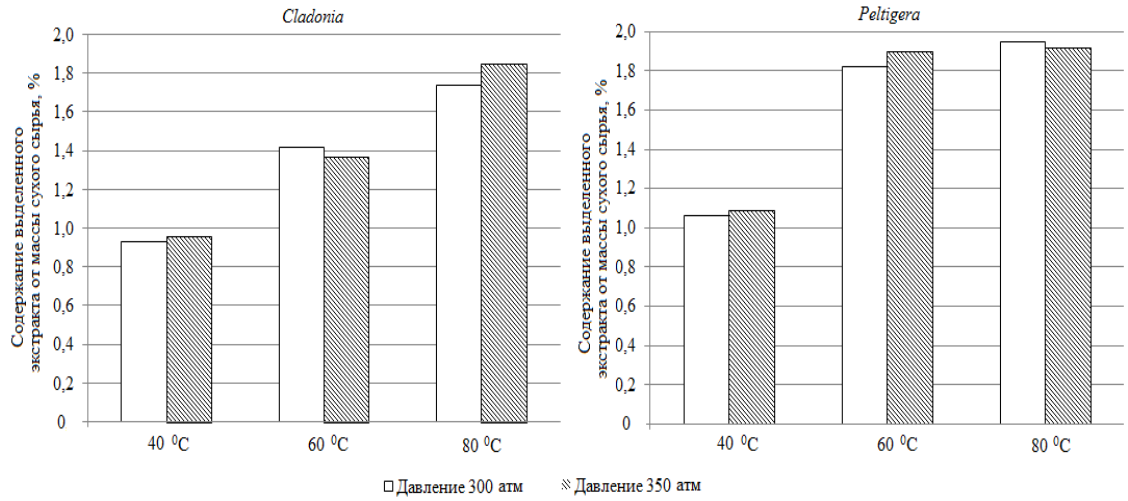


Рисунок 3 – Влияние температуры и давления СКФЭ на выход экстракта

Фактор избыточного давления оказывает более существенное влияние на выход валового экстракта, чем на содержание целевого компонента: повышение давления от 100 до 350 *атм*. приводит к увеличению выхода экстракта в 3 раза. Количественное содержание лишайниковых кислот, в частности усниновой кислоты в экстракте, проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием калибровочной зависимости, полученной на основе стандартного образца.

Идентификацию хитин-глюкановых комплексов проводили методом ИК-спектроскопии. ИК- спектры ХГК лишайников рода *Cladonia* и *Peltigera* после СКФЭ представлены на рис. 4.

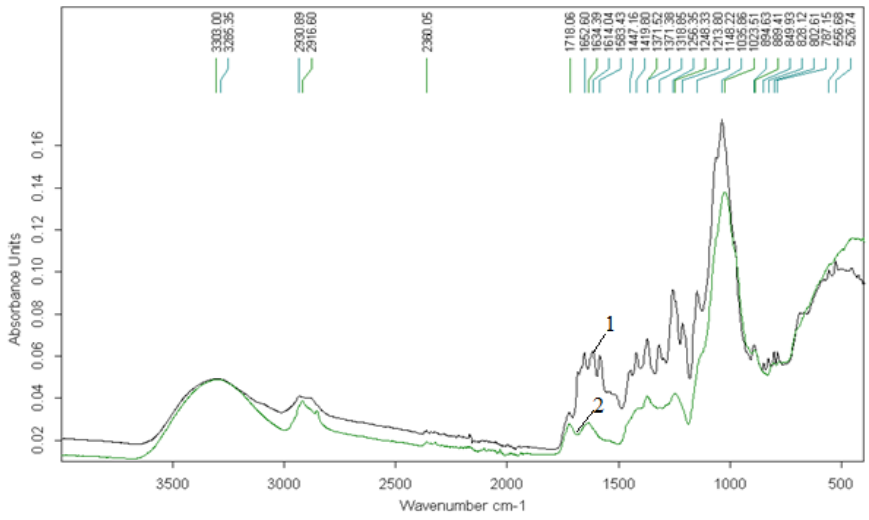


Рисунок 4 – ИК – спектр ХГК лишайников рода *Peltigera* (1) и *Cladonia* (2)

В качестве аналитических полос поглощения рассмотрены полосы амид I – 1652,6 $см^{-1}$, амид II – 1583,4 $см^{-1}$ и амид III – 1318,9 $см^{-1}$. Наличие в ИК-спектре полос

поглощения: 3286,4 $см^{-1}$ (валентные колебания N–H группы, вовлеченной в водородную связь), 2930,9 $см^{-1}$ (валентные колебания C–H-связей), 1148,2 $см^{-1}$ (антисимметричные колебания мостика C–O–C), 1035,9 $см^{-1}$ (собственные колебания экзоскелета в его пиранозной форме) свидетельствует, что выделенные образцы содержат хитин.

Таким образом, применение метода СКФЭ в качестве технологии получения из лишайникового сырья биологически активных веществ различной природы без применения органических растворителей и кислотно-щелочных реагентов в одну технологическую стадию является перспективным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Унрод В.И., Солодовник Т.В. Хитин- и хитозансодержащие комплексы из мицелярных грибов: получение, свойства, применение (обзор) // Біополімери і клітина. 2001. Т. 17, № 6. С. 526-533.
2. Кершенгольц Б.М., Ремигайло П.А., Шеин А.А., Кершенгольц Е.Б. Природные биологически активные вещества из тканей растений и животных Якутии: особенности состава, новые технологии, достижения и перспективы использования в медицине // Дальневосточный медицинский журнал. Приложение № 1. 2004. С. 25-29.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ

А.М. Воробей [1,2], *К.Б. Устинович* [2], *С.В. Савилов* [1], *О.О. Паренаго* [2], *В.В. Лунин* [1,2]

[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

[2]Лаборатория магнитных материалов, сектор химических процессов в сверхкритических средах, ИОНХ РАН, г. Москва

Работа посвящена новому методу получения композитов полимеров с углеродными нанотрубками с использованием сверхкритического антирастворителя. Данный подход, в отличие от традиционных методов, позволяет существенно сократить время проведения процесса и за счёт этого избежать агломерации нанотрубок. Отсутствие агломерации нанотрубок приводит к их равномерному распределению в конечном материале, что является важным для улучшения механических и электрических свойств полимера.

Композиты полимеров с углеродными нанотрубками (УНТ) вызывают большой интерес в последние десятилетия. Это связано с тем, что введение УНТ в матрицу полимера позволяет существенно улучшить механические свойства материала, а также придать ему ряд новых свойств, например электрическую проводимость. Уникальные свойства данных композитных материалов открывают широкие возможности для использования их в большом количестве различных сфер. Композиты полимеров с УНТ могут быть использованы в аэрокосмической индустрии, в качестве датчиков деформации, газовых детекторов, в лазерном оборудовании, суперконденсаторах.

Основной проблемой при получении данных композитных материалов является агломерация нанотрубок. Из-за большого времени перевода из жидкой фазы в твёрдую традиционные методы - обработка в растворе, смешивание в расплаве, полимеризация in situ не позволяют избежать агломерации. Получаемые такими способами композиты имеют неоднородное распределение УНТ в полимерной матрице, что приводит к существенному ухудшению механических и электрических свойств. Для уменьшения агломерации УНТ необходимо свести к минимуму время проведения процесса. В данной работе это было сделано путём применения сверхкритических флюидных технологий, которые позволяют добиться высоких скоростей массопереноса, в том числе и в процессах получения твёрдых субстанций из растворов.

Целью работы являлась разработка метода создания композитного материала на основе полимеров и многостенных углеродных нанотрубок с равномерным распределением методом сверхкритического антирастворителя.

В докладе будут рассмотрены особенности получения композитов типа полимер-УНТ методом сверхкритического антирастворителя, приведены их физико-химические характеристики. Также будет проведено сравнение их свойств с аналогичными материалами, полученными с применением традиционных методов.

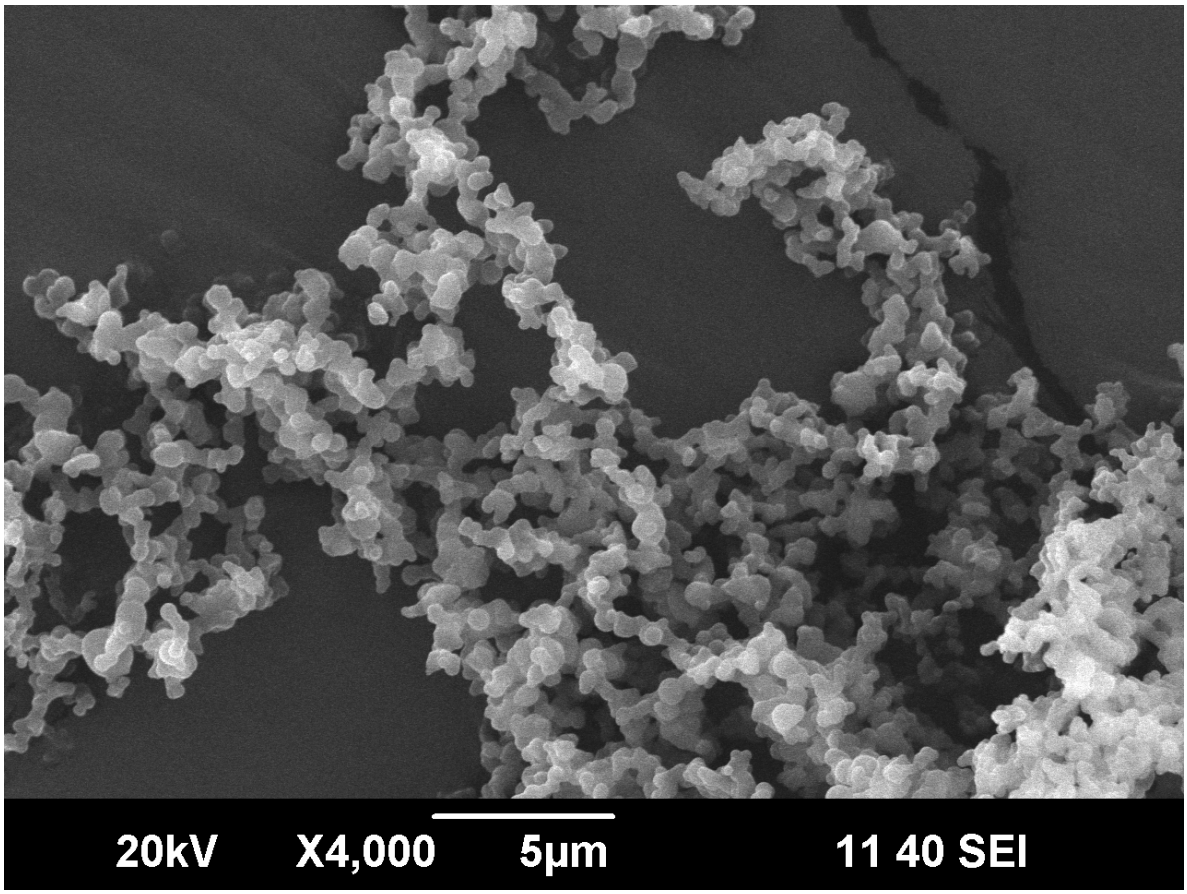


Рис.1. СЭМ-фотография порошка композита полиметилметакрилата и конических УНТ.

Работа поддержана президиумом РАН, грант 24П2.

ИЗМЕРЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ И МАКСИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

С.В. Востриков, Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров, А.Г. Назмутдинов, Р.М. Чекалин
Самарский государственный технический университет, г. Самара

Экспериментально определены критические свойства бинарных смесей содержащих голоядерные и алкилзамещённые моно- и бициклические ароматические углеводороды. Выполнен обзор накопленной к настоящему времени литературной информации по критическим свойствам бинарных смесей ароматических углеводородов. На основе собственных экспериментальных и литературных данных предложены методы прогнозирования критических свойств таких смесей в диапазоне разностей критических температур компонентов ($\Delta T_{c(i,j)}$) от 0 до 210 К. Отмечено, что для смесей с $\Delta T_{c(i,j)} \leq 140$ К критическая температура может быть вычислена аддитивно с опорой на массовые доли компонентов.

Для создания современных высокоэффективных химических технологий, основанных на критическом состоянии вещества, необходимо обладать информацией о критических свойствах смесей, которые включают в себя компоненты реакционной массы.

Спектр процессов, основанных на критическом состоянии вещества, постоянно расширяется. Это требует всё больше информации о критических свойствах различных смесей. Экспериментальное определение этих свойств является длительной и трудоёмкой работой, поэтому важно обладать надёжными методами их прогнозирования.

Ранее нами был выполнен анализ всей совокупности накопленной к настоящему времени информации о критических свойствах бинарных смесей алканов [1, 2]. Было показано, что критические свойства зависят от разности критических температур компонентов ($\Delta T_{c(i,j)}$). Были предложены методы прогнозирования критических и максимальных температур сосуществования жидкой и паровой фаз.

В данной работе выполнен анализ всей имеющейся информации о критических свойствах бинарных смесей ароматических углеводородов. В результате установлено:

- имеются данные только для 9 бинарных смесей;
- вся информация получена изохорным методом;

- ни для одной из систем не приводится информация о фазовом поведении смеси вблизи критической точки;

- все данные относятся только к критическим температурам.

Так как имеющаяся информация о критических свойствах бинарных смесей ароматических углеводородов ограниченна, были определены критические свойства для некоторых модельных систем. Эти системы были подобраны с целью установления влияния алкильного заместителя в ароматическом ядре на критические свойства смесей и различия в смесях для моно- и бициклических ароматических углеводородов.

Эксперимент выполнялся в воздушном термостате ампульным методом. Подробно экспериментальная установка описана в [3]. Качество исходных препаратов и состояние смесей после пребывания в зоне высоких температур определялись методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Анализ выполнялся методом на приборе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой 50 м × 0.25 мм с привитой неподвижной фазой SE-30 в условиях: газ-носитель – гелий, давление на входе 1.5 атм, температура испарителя 623 К, детектора – 523 К.

Состав смесей и время эксперимента подбирались таким образом, чтобы исключить термическую деструкцию компонентов.

В результате выполненной работы получили, что для бинарных смесей, которые содержат только моноциклические алкилароматические углеводороды, при $\Delta T_{c(i,j)} \leq 140$ К критическая температура во всём диапазоне составов может быть рассчитана аддитивно с опорой на массовые доли компонентов. Для смесей с участием бициклических ароматических углеводородов зависимость «критическая температура-состав» имеет нелинейный вид, и требуются более сложные методы прогноза.

На основе литературных и собственных экспериментальных данных предложены методы прогнозирования критических свойств бинарных смесей ароматических углеводородов в диапазоне $0 \leq \Delta T_{c(i,j)} \leq 210$ К.

Для смесей ароматический углеводород + ароматический углеводород, алкан + алкан, алкан + ароматический углеводород сопоставлены корреляционные зависимости вида:

$T_{max,m} - T_{c,m} = f(\Delta T_{c(i,j)})$,

где $T_{max,m}$ - максимальная температура фазового перехода смеси;

$T_{c,m}$ - критическая температура смеси того же состава;

$\Delta T_{c(i,j)} = T_{c1} - T_{c2}$ – разность критических температуры индивидуальных компонентов смеси.

Особенности установленных взаимосвязей будут предметом обсуждения на Школе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tatyana N. Nesterova, Sergey V. Vostrikov, Igor A. Nesterov, Alyanus G. Nazmutdinov, Sergey E. Sosin. Critical and maximum temperatures of coexistence of liquid and gas phase in hydrocarbons binary mixtures. I. Critical (vapour-liquid) temperatures of alkane binary mixtures // Fluid Phase Equilibria 368 (2014) 14–38;
2. Tatyana N. Nesterova, Sergey V. Vostrikov, Igor A. Nesterov, Alyanus G. Nazmutdinov. Critical and maximum temperatures of coexistence of liquid and gas phase in hydrocarbons binary mixtures. II. Maximum temperatures of coexistence of liquid and gas phase in alkane binary mixtures // Fluid Phase Equilibria 368 (2014) 39–50;
3. С.В. Востриков, Т.Н. Нестерова. Некоторые проблемы в экспериментальном определении критических температур бинарных смесей и пути их решения // Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем. Экстракция растительного сырья». Архангельск, 25-27 июня 2012 года – С. 146-150

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Р.Ф. Галлямов[1], *А.Т. Галимова*[1], *К.А. Сагдеев*[1], *Ф.М. Гумеров*[2]

[1]Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Нижнекамск

[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

Приведены результаты исследований регенерации промышленных катализаторов при различных параметрах давления (P = 10, 20, 30 МПа) и температуры t = 70 и 150 ^{0}C.

Катализаторы относятся к одним из самых наукоемких и достаточно быстро обновляемых продуктов. Регенерация катализаторов является одной из ключевых проблем в обеспечении экологичности и технико-экономической эффективности подавляющего большинства процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Для удаления коксовых отложений традиционно используют так называемую окислительную регенерацию, заключающуюся в контролируемом выжиге кокса газовыми смесями, содержащими окислители (кислород, галогены) при температурах катализа и выше. Однако, данный способ регенерация является многостадийным, энергозатратным процессом, а также неудовлетворяющим требованиям экологической безопасности, т.к. токсичные продукты кислородного окисления из реакторов легко попадают в окружающую среду по дымовым трубам.

Одним из перспективных и экологически безопасных методов, по нашему мнению, является регенерация закоксованных катализаторов с использованием процесса сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ). Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии имеют значительные преимущества по сравнению с традиционными методами. В этом случае рабочая среда, находящаяся в сверхкритическом флюидном состоянии, уникальным образом сочетает в себе растворяющую способность, традиционно присущую жидким органическим растворителям, а также низкую вязкость и высокую диффузионность, характерные газообразным средам. Последнее обеспечивает высокие массообменные характеристики процессам с участием сверхкритических флюидов [1].

Несмотря на то, что в качестве СКФ растворителей и экстрагентов используется достаточно широкий спектр веществ в сверхкритическом флюидном состоянии, тем не

менее, именно сверхкритический диоксид углерода (СК CO_2) является наиболее популярным и широко востребованным. Это обусловлено удобными критическими параметрами CO_2 ($T_{кр}$ = 304,14 К, $P_{кр}$ = 7,378 МПа), его инертностью, пожаро- и взрывобезопасностью, а также экологичностью как получаемого продукта, так и производства в целом [2].

Процессы сверхкритической флюидной регенерации катализаторов и адсорбентов в сопоставлении с традиционными подходами отличают более мягкие условия осуществления процесса, высокая эффективность и меньшие энергозатраты.

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования СК CO_2 для регенерации отработанных катализаторов с предприятия ОАО «Нижнекамскнефтехим» (никель на кизельгуре, оксид алюминия активный, алюмопалладиевый катализатор LD-265). С этой целью создана экспериментальная установка, защищенная патентом РФ [3], которая позволяет реализовать исследование СКФЭ процесса (рис. 1).

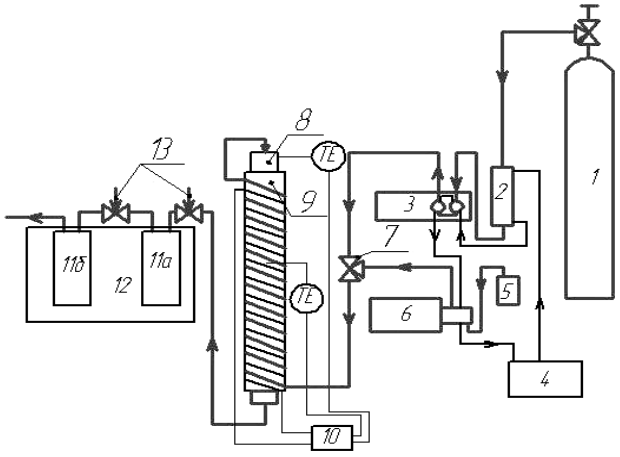


Рис. 1 Схема экспериментальной установки

1 – баллон с углекислым газом; *2* – холодильник; *3* – насос высокого давления «Waters P50A»; *4* – холодильный агрегат; *5* – емкость для сорастворителя; *6* – насос высокого давления «LIQUPUMP 312/1»; *7* – трехходовой вентиль; *8* – экстракционная ячейка; *9* – теплообменник; *10* – электронный измеритель-регулятор 2ТРМ1; *11а*, *11б* – сборники экстракта, *12* – термостатическая ванна; *13* – дроссельные вентили.

Регенерацию катализаторов проводили при температурах 70 и 150 °С и давлениях 10, 20 и 30 МПа с использованием чистого и модифицированного СК CO_2. В качестве примера на рис. 2 приведен характер изменения массы алюмопалладиевого катализатора LD-265 в процессе СК CO_2 - экстракционной регенерации, осуществленной при температурах 70 ° С и 150 °С и давлениях 20 МПа и 30 МПа.

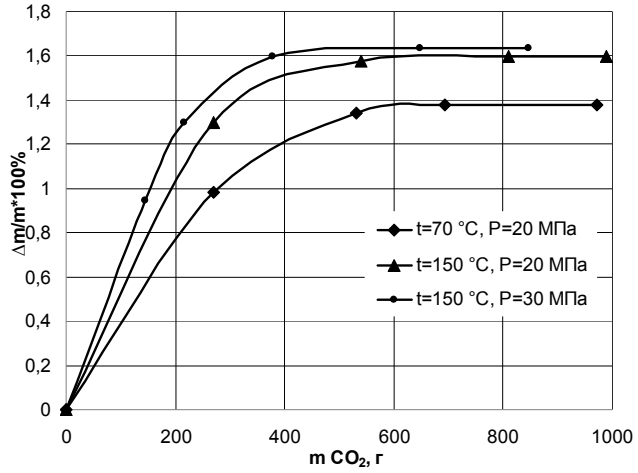


Рис. 2. Изменение массы катализатора LD-265 в процессе его регенерации в зависимости от массы, участвующего в процессе экстрагента (чистый СК CO_2)

Больший эффект может быть достигнут путем изменения режимных параметров осуществления процесса, а также физико-химической природы экстрагента, прежде всего модификацией той или иной полярной добавкой.

Следующая серия опытов заключалась в исследовании изменения массы катализаторов в процессе регенерации с использованием модифицированного сверхкритического диоксида углерода с оптимальной концентрацией сорастворителей таких, как диметилсульфоксид и метанол. Результаты исследования представлены на рис. 3.

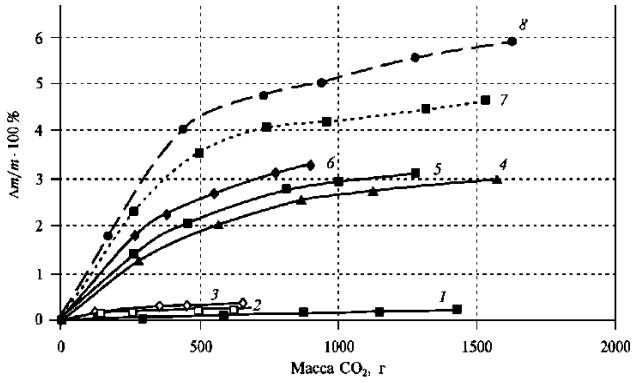


Рис. 3. Изменения массы катализатора «никель на кизельгуре» в процессе его регенерации в зависимости от массы использованного для этого экстрагента: 1-6 – СК CO_2; 7,8 – СК CO_2 + 3% метанола; 1-3, 7, 8 – 70 °С; 4-6 – 150 °С; 1, 4 – 10 МПа; 2, 5, 8 – 20 МПа; 3, 6 – 30 МПа; 7 – 15 МПа

Из полученных данных видно, что эффективность регенерации значительно возрастает с ростом давления и температуры, но наиболее существенным фактором является добавка сорастворителя.

Кроме того, в рамках данного исследования проведены измерения селективности и конверсии регенерированного катализатора оксид алюминия активный на установке парофазной дегидратации МФК, активности регенерированного катализатора никель на кизельгуре на импульсной микрокаталитической установке и каталитические испытания алюмопалладиевого катализатора в реакторе проточного типа в среде реального сырья процесса гидрирования.

Результаты комплексного термического анализа и ИК-спектры исследованных отработанных катализаторов свидетельствуют об удалении дезактивирующих соединений с поверхности катализаторов. Восстановленная активность катализаторов также подтверждает эффективность СКФЭ-процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Изд. «ФЭН», 2000, 328 С.
2. Чернышев А.К., Гумеров Ф.М., Цветинский Г.Н. [и др.]. Диоксид углерода: Свойства улавливания (получение), применение [текст] / А.К. Чернышев, Ф.М. Гумеров, Г.Н. Цветинский [и др.]; под ред. Ф.М. Гумерова. – М., 2013. – 903 с.
3. Патент на полезную модель РФ №133012 опубл. 10.10.2013.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын
Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Архангельск

В работе приведены данные о применении СК CO_2 в экстракционных и реакционных процессах получения ценных продуктов из древесины, некоторых многолетних и однолетних растений, произрастающих на территории Архангельской области. Показана возможность получения целлюлозы и продуктов её химической модификации в среде СК CO_2. Отработаны способы выделения масел и БАВ (каротиноиды, хлорофиллы) из рапса, брусники, клюквы, моркови, томатов.

На протяжении последних пяти лет коллективом авторов выполнен ряд работ по применению СКФ технологий в переработке растительного сырья, характерного для Архангельской области. Подходы к переработке древесного и недревесного сырья несколько отличаются между собой. Древесное сырьё является основой целлюлозного производства, в то время как из недревесного (а также хвои) обычно выделяют разнообразные БАВ.

Существующая технология сульфатного способа получения целлюлозы не лишена многих технологических и экологических недостатков. Основным недостатком является выброс больших количеств токсичных, дурнопахнущих сераорганических соединений (сероводород, метилмеркаптан, диметилсульфид и продукты их окислительной трансформации). Кроме того, получаемая целлюлоза подвергается отбелке с применением хлорсодержащих реагентов. В результате, в водные бассейны сбрасывается значительное количество хлорорганических соединений.

Предложенный нами метод низкотемпературной окислительной делигнификации (НОДД) еловой древесины лишён указанных недостатков. В качестве делигнифицирующего агента использован пероксид водорода, который в сочетании с импрегнационным воздействием СК CO_2 и его кислотнокаталитическим воздействием позволяет получать целлюлозу, соответствующую маркам Х-4, Х-7 и Х-2. Данные целлюлозы могут быть использованы при выработке тарного картона, упаковочных бумаг, пергамента и бумаг санитарно-бытового назначения. Необходимым условием применения данных целлюлоз является их отбелка безхлорным способом обработкой

озоном с последующим щелочением. Выход белёной целлюлозы по разработанному способу составляет 50 – 55% при величине числа Каппа 0,5 ед. Степень полимеризации целлюлозы составляет примерно 800 Да, а содержание α-целлюлозы достигает 98%. Полуфабрикат полностью удовлетворяет предъявляемым требованиям к сульфатной целлюлозе для химической переработки холодного облагораживания. Реакционная способность целлюлозы к вискозообразованию составила 70/10.

В ходе НОДД древесный лигнин претерпевает существенные изменения. Развиты процессы окисления фенилпропановых структурных единиц, приводящие к образованию промежуточных хинонных структур и последующему окислению их до многоосновных карбоновых кислот. Окисление лигнина также сопровождается его значительным деметоксилированием. Среднечисловая молекулярная масса лигнина снижается с 10000 до 7000 Да.

Данный целлюлозный полуфабрикат испытан нами в процессе ацетилирования. С целью снижения расхода ацилирующего реагента (уксусный ангидрид) и органических растворителей (ацетон, бензол) предложен способ ацетилирования целлюлозы в среде СК CO_2. Целлюлоза ацетилируется в среде СК CO_2 уксусным ангидридом в гетерогенных условиях, с сохранением морфологической структуры образца. В одностадийном процессе в качестве продукта получен диацетат целлюлозы с выходом 220% от массы целлюлозы. Содержание связанной уксусной кислоты составляло до 55%. Отличительной особенностью предложенного метода, по сравнению с традиционными технологиями, является его одноступенчатость и сниженный в два раза расход уксусного ангидрида.

Важной экологической и технологической проблемой является утилизация древесной коры, скапливающейся на предприятиях ЦБП. Данное сырье, как правило, сгнивает, или его сжигают с целью получения тепловой энергии, реже из него экстрагируют ценные органические соединения. Существующие технологии проведения процесса экстракции имеют множество недостатков, среди которых дороговизна применяемых растворителей, их горючесть и экологическая опасность. Замена традиционных растворителей сверхкритическим диоксидом углерода (100 ^{O}C и 400 атм) позволила извлекать до 80% эфирорастворимых веществ еловой коры.

Таким образом, заложены основы комплексной переработки древесного сырья с применением сверхкритических флюидных технологий.

Одной из традиционных сельскохозяйственных культур, выращиваемых в Архангельской области, является морковь. Данный объект может являться сырьём в производстве каротинсодержащих препаратов. Наиболее распространённым является

сорт Шантанэ. Традиционные способы извлечения каротиноидов подразумевают их экстракцию из природного сырья с использованием органических растворителей и/или относительно высоких температур. Использование токсичных органических растворителей создаёт трудности при последующей очистке экстракта, а высокие температуры способствуют нежелательной изомеризации каротиноидов, приводящей к потере их активности. Применение в качестве экстрагента сверхкритического диоксида углерода позволяет выделять до 80% каротиноидов, причём их соотношение в экстракте соответствует таковому в сырье. Относительно невысокая температура ($80^{O}C$) не вызывает заметной изомеризации каротиноидов, а процессы окисления невозможны ввиду отсутствия окислителей. Аналогичные результаты получены при экстракции отходов производства и переработки томатов, где главным каротиноидом (85%) является ликопин.

Переработка отходов пищевого производства является значимой проблемой современного общества. Ликероводочное производство является источником шрота ягод, незначительно проэкстрагированных этиловым спиртом. Нами опробовано выделение масел из шрота клюквы и брусники Архангельского ликёроводочного завода. Показана возможность полного выделения масел в ходе СКФ экстракции. Полученные масла содержат полиненасыщенные карбоновые кислоты, в том числе ω3-ненасыщенные, и обладают высокой антиоксидантной способностью. Полученные масла характеризуется низким кислотным числом, что указывает на малое содержание в них свободных жирных кислот и более полное извлечение жирных кислот, связанных в триглицериды, о чём также свидетельствует повышенное эфирное число. Масла, получаемые методом сверхкритической флюидной экстракции, несколько обогащены хлорофиллом и каротиноидами по сравнению с маслами, получаемыми традиционными способами.

Относительно новой культурой для Архангельской области является рапс, культивируемый в её южных районах (Котласский, Вельский). Рапсовое масло является ценным пищевым и техническим сырьём. Рост цен на природные углеводородные ископаемые способствует расширению использования рапсового масла в производстве биодизельного топлива. В отличии от масел, используемых для технических нужд, к маслам, предназначенным для использования в пищевом производстве, предъявляются более жёсткие требования. В литературе имеется много сообщений о применении пропана в сверхкритическом состоянии для экстракции рапсового масла, однако его высокая пожароопасность ставит под сомнение возможность применения данного растворителя. Имеются так же данные о возможности выделения масел из семян

растений с использованием в качестве растворителя сверхкритического CO_2 , однако данных о выделении рапсового масла в литературе недостаточно.

Семена озимого рапса могут содержать до 36% масла, в сыром масле могут содержаться различные растворённые компоненты (хлорофиллы, каротиноиды, гормоны). Классическим методом было установлено содержание масла в семенах 34,7%. Методом сверхкритической флюидной экстракции с применением в качестве растворителя диоксида углерода было получено рапсовое масло с выходом 34%. Основное отличие масла, полученного методом СКФЭ-CO_2, от масла, получаемого экстракцией гексаном, – повышенная доля триглицерида при уменьшении доли свободных кислот. Химический состав масел практически одинаков.

Таким образом, сверхкритические флюидные технологии могут играть большую роль в переработке растительного сырья северных приарктических территорий.

ОБРАЗОВАНИЕ ОКРАШЕННЫХ ФОРМ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ ПРИ ИХ ВВЕДЕНИИ В ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА.

А.С. Копылов, А.В. Черкасова, Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

В данной работе подробно рассмотрены кинетические закономерности образования окрашенных форм фотохромных индолиновых спирооксазинов (ИСО) непосредственно в процессе сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации ими ряда термопластичных полимеров. Обнаружено, что этот процесс происходит через нестабильные в обычных условиях промежуточные состояния. Показано, что характер стабилизации окрашенных форм и устойчивость промежуточных состояний ИСО во многом зависят от температуры СК-флюида и природы используемой полимерной матрицы. Таким образом, варьируя параметры СК-среды, можно добиться стабилизации в полимере конкретной формы ИСО и осуществить обратимые переходы между этими формами.

В настоящее время для получения полимерных матриц с заданными свойствами, а также модификации полимерных систем, успешно применяются сверхкритические флюиды [1]. Использование в этом качестве сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2) позволяет эффективно вводить в полимеры целый ряд функционально активных соединений. [2, 3].

Ранее было показано, что фотохромные индолиновые спиросоединения способны активно вводиться в термопластичные полимерные матрицы в случае их СКФ-импрегнации. При этом часть введенных таким образом ИСО стабилизируется в полимерах в окрашенных формах, тогда как время жизни этих форм в растворах составляет $\leq$1 с. Однако механизм стабилизации ИСО и возможные формы спирооксазинов, образующихся в полимерах в среде СК-CO_2 до конца не изучены [4].

Данная работа посвящена установлению особенностей механизма СКФ-импрегнации полимеров спирооксазинами, исследованию процесса перехода разных форм ИСО друг в друга, выявлению промежуточных состояний ИСО, возникающих при таких переходах, а также оценке возможности управления процессом образования определенных окрашенных форм спирооксазинов. С этой целью был выполнен ряд

экспериментов по изучению взаимопревращения окрашенных форм в режиме реального времени. Были получены кинетические параметры образования и взаимопревращения всех возникающих (в условиях эксперимента) форм ИСО, вводимых в полимеры в СК-среде.

В работе были использованы следующие ИСО: 1′,3′,3′-триметилспиро(индолин-2′,3-3H-антрацено[2,1-b][1,4])оксазин (САО), 1′, 3′, 3′-триметилспиро(индолин-2′,3-3H-фенантрено[2,1-b][1,4])оксазин (СФО), 1′, 3′-дигидро-5′-метокси-1′,3′,3′-триметил-спиро(2H-индол-2,3′-3H-нафт[2,1-b][1,4])-оксазин (СНО) производства Sigma Aldrich. В качестве полимерных матриц были выбраны сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (Ф-42) (толщиной 0,1-0,2 мм), поливинилхлорид (ПВХ) (0,2-0,3 мм), полученные испарением их растворов в органических растворителях на целлофановой подложке, а также поликарбонат (ПК) LEXAN 8010 производства компании SABIC Innovative Plastics (0,125 мм).

Эксперимент проводили следующим образом: навеску ИСО (1-5 мг) и образец полимера (стандартный кружок диаметром 2 см и толщиной 100-300 мкм) помещали в реактор высокого давления ($V \approx 4$ см^3), снабженный прозрачными окошками из кварца, что позволяло методом УФ-спектроскопии изучать кинетику процесса импрегнирования непосредственно в сверхкритической среде. СКФ-импрегнацию всех полимеров проводили при давлении и температуре CO_2 110 атм и 50^{o}C в течение часа. По окончании импрегнации и удаления диоксида углерода пленки с введенными ИСО хранили при комнатной температуре в течение нескольких недель. Изменения, происходящие со спирооксазинами в пленках, исследовали с помощью методов оптической и флуоресцентной спектроскопии. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Cary 50» производства компании «Varian», спектры флуоресценции получали с помощью спектрофлуориметра «Cary Eclipse» («Varian»).

Оказалось, что механизм стабилизации окрашенных форм ИСО зависит от природы полимера. Так, в ПК все спирооксазины входят в неокрашенной, исходной форме А. Образование стабильной формы В спироантро- и фенантрооксазинов (в которой существуют САО и СФО в пленке ПК после окончания процесса СКФ-импрегнации) происходит в момент начала выхода диоксида углерода из реакционного сосуда, и скорость роста содержания формы В в полимере зависит от скорости выхода диоксида углерода из ПК и релаксации надмолекулярной структуры полимера. При импрегнации ПВХ было обнаружено, что, в отличие от ПК, в этой матрице образование окрашенных форм САО, СФО и СНО происходит с момента достижения CO_2

сверхкритического состояния. В условиях эксперимента (50°С и 110 атм) стабилизировался преимущественно изомер В ИСО. Зависимость его количества от времени импрегнации имеет вид кривой с насыщением, и дальнейший рост содержания этой формы прекращался спустя 40-50 мин процесса импрегнации. Анализ спектров люминесценции пленок ПВХ с введенными ИСО позволил установить, что наряду с изомером В, в них содержится также форма Вх (<1%) (изомер с λ=535 или 480 нм, в зависимости от природы ИСО, обычно стабилизирующийся в галогенсодержащих матрицах [5]). Как выяснилось, изменение давления и температуры диоксида углерода (с 25°С и 75 атм до 90°С и 180-190 атм) не оказывает особого влияния на формирование данного изомера в матрице ПВХ. Следует отметить, что при импрегнации ПВХ САО, помимо изомеров В и Вх, была зафиксирована еще одна форма В САО (Ву) с λ=575 нм, не обладающая, в отличие от Вх, люминесценцией. Константы скорости образования изомеров В и Ву практически одинаковы. Соотношение форм В и Ву в условиях эксперимента примерно одинаковое, однако в случае более высоких температур и давления СК-CO_2 количество формы В почти на порядок превышает форму Ву.

Ранее при СКФ-импрегнации Ф-42 (90°С, 180 атм) [5] было обнаружено, что введенные САО и СФО находятся только в форме Вх (кроме СНО, часть молекул которого, помимо Вх, сохраняла еще и форму А). Однако в данной работе было показано, что импрегнация Ф-42 САО и СФО при 50°С и 110 атм приводит к тому, что эти спирооксазины стабилизируются в форме В. Также образуется небольшое количество и формы Вх, обычно стабилизирующейся в матрице Ф-42 (определено по спектрам люминесценции). Изомер В, содержащийся в пленке Ф-42, после окончания процесса СКФ-импрегнации, стабилен в темноте в течение длительного времени, однако через несколько недель постепенно переходит в стандартную форму Вх. Если пленки подвергать воздействию света, то превращение изомера В в Вх-форму значительно ускоряется. Особенно это заметно в случае САО, где этот переход осуществлялся за сутки. Было также обнаружено, что образование изомера В в Ф-42 сильно зависит от условий импрегнации: он стабилен лишь при низких температурах и давлении диоксида углерода; ужесточение условий вызывает необратимый переход изомера В в Вх-форму для САО и СФО.

Если в тех же условиях в Ф-42 вводить СНО, то последний, в отличие от САО и СФО, стабилизируется в ранее не обнаруженной форме В' с полосой поглощения 523 нм (не обладает люминесценцией). Помимо этого присутствует и изомер Вх (в следовых количествах), не считая самой формы А. В'-форма также стабильна в темноте, но по истечении нескольких недель тем не менее переходит в стандартную Вх-форму с

полосой поглощения 475 нм. Воздействие света, как и в случае с СФО, ускоряет этот переход в 3-5 раз.

Все рассмотренные процессы, происходящие с САО, СФО и СНО после извлечения пленок Ф-42 из реактора, являются необратимыми.

Таким образом, в работе изучен механизм образования окрашенных форм ИСО, введенных в матрицы ПК, ПВХ и Ф-42 при СКФ-импрегнации, и показано, что в зависимости от природы выбранной полимерной матрицы и варьирования давления и температуры сверхкритической среды можно зафиксировать ту или иную целевую форму спирооксазинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.И. Герасимова, Ю.С. Заворотный, А.О. Рыбалтовский, А.А. Антошков, В.И. Соколов, Е.В. Троицкая и В.Н. Баграташвили. Модификация оптических свойств полимеров при сверхкритической флюидной импрегнации β-дикетонатами европия. Сверхкритические флюиды: Теория и практика, Т.5, №2, 2010, с. 56-69.
2. Импрегнация красителями полимерных матриц с помощью сверхкритического диоксида углерода. Э.Е. Саид-Галиев, Е.А. Горнов, Р.А. Винокур, Л.Н. Никитин, А.И. Гамзадзе, А.Р. Хохлов. Сверхкритические флюиды: Теория и практика, Т.1, №2, 2006, с. 69-80.
3. Формирование наночастиц серебра в матрице ПВП в среде сверхкритического CO_2. Э.В. Штыкова, К.А. Дембо, В.В. Волков, Э.Е. Саид-Галиев, А.И. Стаханов, А.Р. Хохлов. Российские нанотехнологии. Т.4, №9-10, сентябрь-октябрь 2009, с.136-143.
4. Баграташвили В.Н., Соловьева А.Б., Глаголев Н.Н., Черкасова А.В, Андреева И.В., Тимашев П.С. Образование фотолюминесцирующих долгоживущих мероцианиновых форм спиросоединений при их матричной иммобилизации в полимерах с помощью сверхкритического диоксида углерода. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т.6, №2, 2011, с.49-64.
5. Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Черкасова А.В., Мельников В.П., Ляпунов А.Я., Тимашев П.С., Котова А.В., Западинский Б.И., Баграташвили В.Н. Образование долгоживущей окрашенной формы спироантрооксазина после его матричной изоляции в галлоидсодержащих олефинах методом сверхкритической флюидной импрегнации. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Т.5, №1, 2010, с. 73-78.

ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРОФИЛЛОВ ИЗ ХВОИ ЕЛИ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

С.А. Коршаков, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец

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

В работе приводятся данные по выделению хлорофилла из древесной зелени хвои методом сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ). Показано, что СФЭ является перспективным методом для извлечения хлорофилла из природных объектов. Оптимальной влажностью исходного сырья является натуральная влажность хвои равная 48,32 %, оптимальными условиями является температура 80 ^{0}C,давление 200 атмосфер, а также применение этилового спирта как сорастворителя значительно повышает выход хлорофиллов.

В настоящее время в мире возрастает интерес к использованию хлорофиллов, а также их производных в пищевой и фармацевтической промышленности, которое базируется в основном на недопущении деградации материала при обработке и хранении и окраске продуктов питания. Это обусловлено в основном за счет увеличения за последние годы потребительского давления и более требовательными положениями, касающимися использования искусственных красителей[1]. Также хлорофиллы являются биологически активными веществами, которые играют важную роль в жизни растений, животных и человека, регулируя все жизненно важные процессы (дыхание, рост и развитие, обмен веществ и т.д.).

Для проведения работ по сверхкритической экстракции была использована древесная зелень ели обыкнове́нной, или европе́йской (лат. Píceaábies), отобранная в Приморском районе Архангельской области, высушенной под вакуумом влажностью 3,98% (образец №1) и отобранная в феврале 2014 года натуральной влажности 48,32% (образец №2).

В работе использовалась экспериментальная установка: сверхкритический экстрактор MV-10ASFE производства Waters (Milford, USA). Диапазон рабочих параметров: максимальная температура 80 ^{O}C, максимальное давление 350 атм. Давление при экстракции варьировалось от 100 до 350 атмосфер с шагом в 50 атмосфер. Время экстракции 20 минут. Содержание хлорофилла определялось

спектрофотометрическим методом. Оптическую плотность определяли при длине волны 663(75,05) нм.

Были получены экстракты хвои ели образца №1 при температуре 80 и 70 ^{0}C. Скорость подачи угольной кислоты 3 мл /мин. Данные условия экстракции являются не перспективными вследствие небольшого выхода хлорофиллов, который достигает только лишь 7,4 %.

Для получения большего выхода хлорофиллов для аналогичной экстракции был использован этанол в качестве сорастворителя. Скорость подачи этанола 0,3 мл/ мин(10%), углекислого газа 2,7 мл/мин(90%).

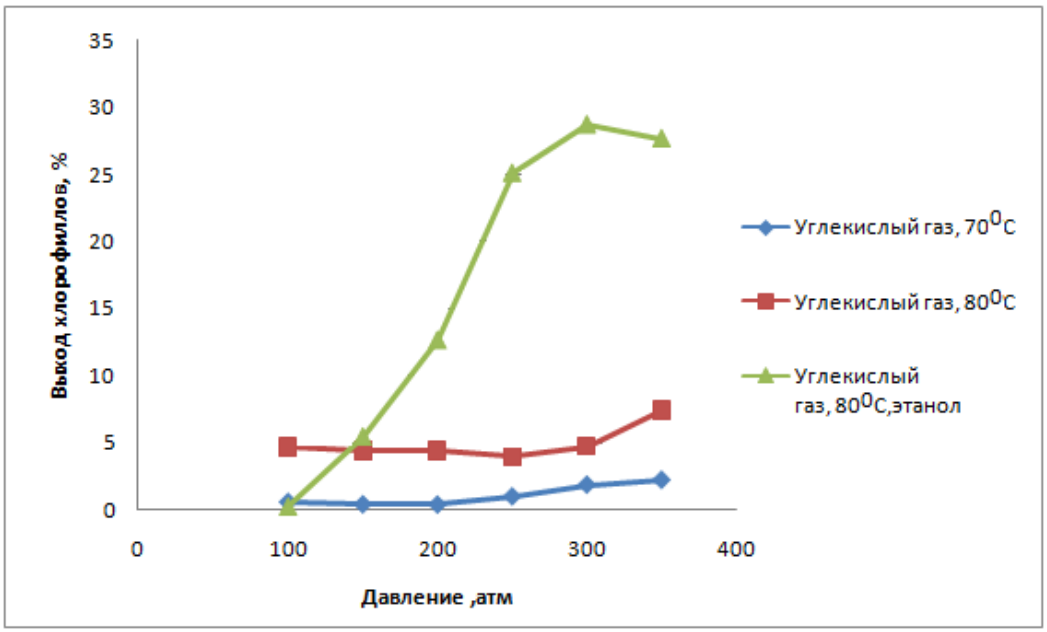


Рисунок 1. Зависимость выхода продукта от давления хвои образца №1 при различных условиях.

Анализируя полученные данные можно сказать, что использование этилового спирта как сорастворителя увеличивает выход продукта примерно в 3 раза. Максимальный выход продукта из хвои образца №1 составил 27%. Небольшая продолжительность самой экстракции, которая длится 20 минут, а также крайне небольшой расход спирта делает данные условия очень перспективными.

Были получены экстракты хвои ели образца №2(влажность 48,32%) при температуре 80 ^{0}C с использованием углекислого газа. Скорость подачи угольной кислоты 3 мл /мин. Также проведена экстракция хвои ели образца №2 в тех же условиях с применением этилового спирта как сорастворителя.

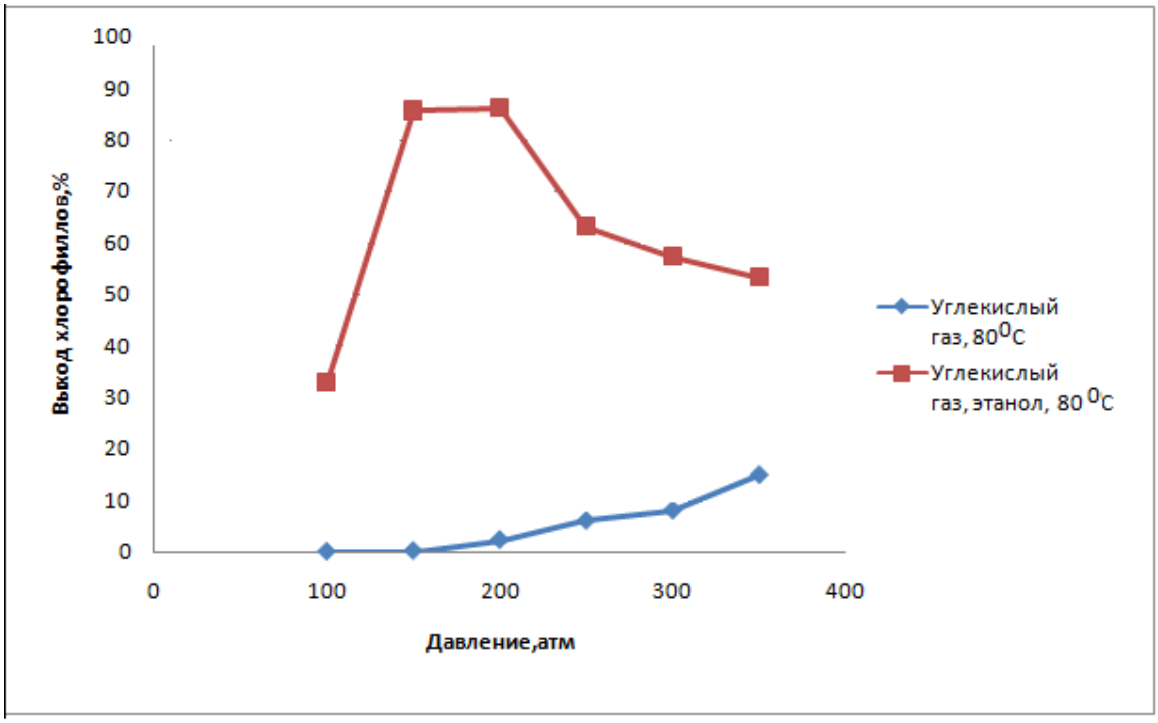


Рисунок 2. Зависимость выхода продукта от давления образца хвои №2 при различных условиях.

Максимальный выход продукта полученный при экстракции хвои ели образца № 2 (влажность 48,32%) почти 15 %, что в 2 раза больше чем выход полученный при экстракции сырья образца №1(влажность 3,98%). Это можно объяснить тем, что хлорофилл в хвое находится в комплексном соединении с белком, которое разрушается только под воздействием воды. Экстракция протекает успешно, если влажность исходного сырья достаточно большая [2]. Максимальный выход, приходящийся на 200 атмосфер, можно объяснить тем, что при высоких давлениях поры клеток хвои ели сжимаются, и макромолекула хлорофилла извлекается из них с большим трудом.

Максимальный выход продукта составил 86 %. Таким образом, данные условия экстракции являются наиболее перспективными по сравнению с ранее приведенными.

Выводы

- Сверхкритическая флюидная экстракция с использованием этилового спирта как сорастворителя является перспективным методом извлечения хлорофиллов из хвои ели и дает возможность получения большого выхода продукта, равного 86 %.
- Увеличение давления при экстракции растительного сырья увеличивает выход хлорофиллов.
- Хвоя ели с природной влажностью в 48,32% является более перспективным исходным сырьем по сравнению с высушенной хвоей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.D. Macías-Sánchez, C. Mantell, M. Rodríguez, E. MartínezdelaOssa, L.M. Lubián, O. Montero .Supercritical fluid extraction of carotenoids and chlorophyll a from Nannochloropsisgaditana //Journal of Food Engineering, Volume 66, Issue 2, January 2005, Pages 245-251.
2. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов: пер. с англ. / ред. М.Н. Запрометова – М.: Мир, 1986. – 422 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ (ВЗРЫВНЫМ АВТОГИДРОЛИЗОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ) НА СТРУКТУРУ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ

А.А. Красикова[1], К.Г. Боголицын[1,2], Я. Гравитис[3], М.А. Гусакова[1], А.Д. Ивахнов[2], Д.Г. Чухчин[2]

[1]Институт экологических проблем Севера, г. Архангельск

[2] Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

[3] Латвийский государственный Институт химии древесины, г. Рига

В работе проведено исследование влияния термохимической активации лигноуглеводной матрицы методами взрывного автогидролиза и сверхкритической флюидной экстракции. Установлена устойчивость спиральной формы микрофибрилл целлюлозы вторичной клеточной оболочки S_2. Показано, что наиболее лабильной составляющей древесного вещества является лигноуглеводный комплекс межклеточного пространства - твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине.

Как известно, согласно концепции термодинамической неравновесности лигноуглеводной матрицы [1] сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) и технологии автовзрывного гидролиза (АГ) можно рассматривать как инструмент для направленного изменения структуры и свойств биокомпозита на молекулярном уровне.

Целью данной работы является изучение особенностей строения древесного вещества и определение лабильных и стабильных участков клеточной стенки при термохимической активации лигноуглеводной матрицы в процессе воздействия паровым взрывом (АГ) и экстракцией сверхкритическим CO_2.

Объектом исследования являлись образцы древесины можжевельника *Juniperus Communis* L. (возраст образца 85±5 лет), произрастающего в зоне северной тайги (республика Карелия), предварительно высушенные до воздушно-сухого состояния и измельченные (фракция 1-2 мм).

Обработка взрывным АГ проводилась на базе Лаборатории экоэффективной биоконверсии Латвийского государственного Института химии древесины в аппарате периодического действия емкостью 0,5 л при давлении 32 атм, температуре 235°С в течение 3 минут, с последующими стадиями водной и щелочной экстракции 0,4%-м раствором NaOH.

СКЭ образцов проводилась в автоклаве емкостью 5 мл SFE-5000, Thar Process, США (температура 35°С, давление 250 атм, время обработки 20 минут, скорость подачи CO_2 - 2,4мл/мин, скорость подачи модификатора - 0,6 мл/мин, домывающий растворитель - ацетон).

По современным представлениям, механизм воздействия на растительную матрицу в процессе автогидролиза заключается в протекании реакции деацетилирования гемицеллюлоз при повышенной температуре с образованием уксусной кислоты, которая выступает в качестве катализатора гидролиза слабых связей в лигноуглеводном комплексе древесины. Гемицеллюлозы являются совместителями термодинамически несовместимых целлюлозы и лигнина за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости с лигнином. Как результат кислотного гидролиза гемицеллюлоз происходит разрушение суперсетки между лигнином и углеводами и повышение термодинамической неравновесности системы. Помимо этого, автогидролиз приводит к деструкции диффузных областей в микрофибриллах целлюлозы, снижению степени полимеризации и росту кристалличности целлюлозы [2]. Как известно, домены лигнина, образованные твердым раствором гемицеллюлоз в лигнине межклеточного пространства, соединены с углеводной матрицей Н-связями, которые легко разрушаются под воздействием кислот [1]. Следовательно, лигнин в таком твердом растворе более подвижен по отношению к углеводной матрице при внешних воздействиях на древесину, благодаря чему происходит его экстракция, а также коалесценция и частичная деполимеризация с образованием низкомолекулярных соединений. Данные процессы происходят во всем объеме обрабатываемого образца за счет диффузии реагентов в структуру клеточной стенки. Перечисленные эффекты подтверждаются экспериментальными данными по химическому составу твердого продукта (Таблица 1).

Таблица 1. Химический состав древесины можжевельника до и после обработки автогидролизом, г/100 г исходной древесины

Образец	лигнин Класона	целлюлоза	Вещества, экстрагируемые горячей водой	Вещества, экстрагируемые этанолом	Зольность
Исходный	30,20	43,10	10,90	4,50	0,20

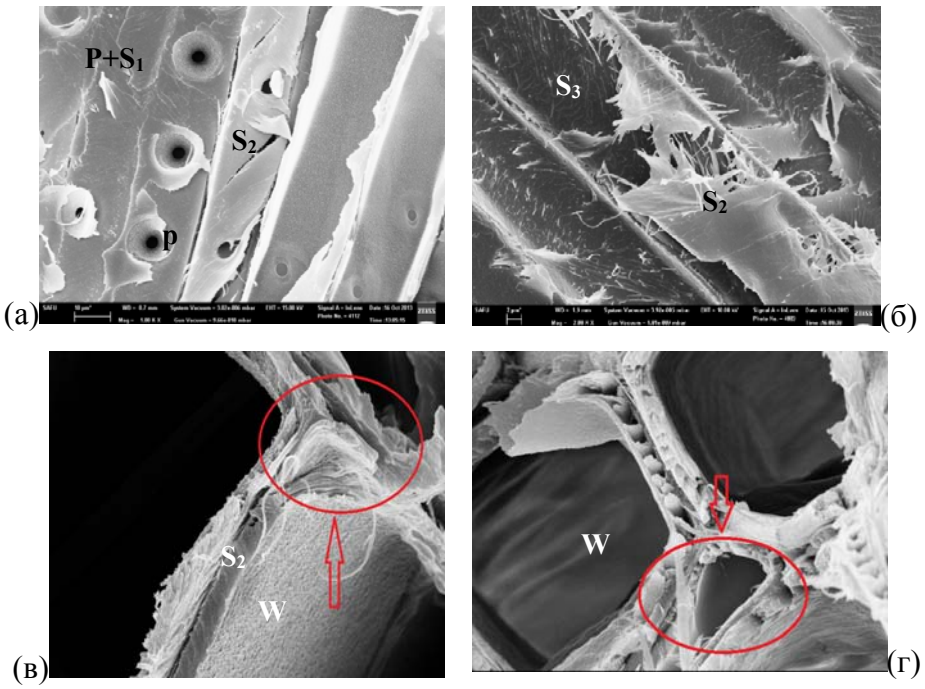
После обработки АГ	17,08	23,84	12,83	15,92	0,23

Таким образом, воздействие, оказываемое на лигноуглеводную матрицу в процессе автогидролиза, определяется двумя составляющими – механической, которая приводит к разрушению зацеплений сегментов макромолекул лигнина и гемицеллюлоз, как между собой, так и с целлюлозой вследствие локального повышения давления, и химической, оказываемой за счет взаимодействия водяного пара и образующейся уксусной кислоты с компонентами клеточной стенки. Следовательно, в результате парового взрыва при расслоении компонентов лигноуглеводной матрицы повышается термодинамическая неравновесность системы и понижается ее внутренняя энергия.

Выдвинутые предположения о повышении гетерогенности системы, деструкции химических и механических связей между компонентами лигноуглеводной матрицы в ходе данных обработок подтверждаются данными, полученными при анализе образцов древесины методом ИК-спектроскопии. Для характеристики относительного содержания лигнина и углеводной составляющей в образцах древесины рассчитаны величины их относительной оптической плотности $K = D_{лиг} / D_{угл}$. Так, при анализе образца древесины, подвергнутого автогидролизу, по сравнению с исходной необработанной древесиной, установлены значительные различия, вызванные уменьшением относительного содержания лигнина (величина К составляет 0.498 для древесины после АГ-обработки, и 0.649 - для исходной древесины).

Проведенные морфологические исследования также подтверждают происходящие изменения в структуре древесного вещества. На рисунке 1 представлены снимки трахеид на продольных и поперечных сколах древесины можжевельника до и после обработки АГ.

В результате воздействия автогидролизом наблюдается растворение первичной оболочки (Р) и отщепление отдельных фибрилл внешнего слоя S_1 вторичной клеточной оболочки, и, как следствие, оголение слоя S_2. Стоит отметить, что наиболее объемный слой вторичной клеточной оболочки S_2 сохраняет спиральную структуру (Рисунок 1б), что свидетельствует об устойчивости подобных структур микрофибрилл целлюлозы слоя S_2 при этом воздействии. Полученные снимки также подтверждают лабильность лигнина межклеточного пространства и его удаление в результате воздействия автогидролизом, о чем свидетельствует наличие пустот в межклеточном пространстве (Рисунок 1г).



(а) (б) (в) (г)

Рисунок 1. Продольные и поперечные сколы клеточной стенки исходной древесины (а,в) и после обработки автогидролизом (б,г); S_1,S_2, S_3, – слои вторичной клеточной стенки; W – бородавчатый слой.

Анализ процессов, протекающих при взрывном автогидролизе, позволяет рассматривать их в качестве прототипа сверхкритических технологий, которые в настоящее время широко применяются для переработки и модификации растительного сырья. Поскольку вышеперечисленные процессы имеют место уже в субкритических условиях при обработке автогидролизом, то можно ожидать усиления наблюдаемых эффектов при переводе реагентов в сверхкритическое состояние. При СК-обработке главными составляющими оказываемого воздействия также являются повышенные температура и давление, и введение модифицирующего реагента из-за отсутствия делигнифицирующей способности чистого СК-CO_2 [3]. В качестве таковой была выбрана уксусная кислота, являющаяся хорошим делигнифицирующим реагентом (параметр растворимости по Гильдебранду δ=12,6), и ввиду ее доказанного значительного участия в процессе автогидролиза. Высокая проникающая способность СК-CO_2 обуславливает усиление химического воздействия за счет улучшения доступа уксусной кислоты к более глубоким слоям клеточной стенки. Химизм процессов, происходящих при СК - и АГ - обработках, аналогичен, и определяется воздействием на слабые химические связи.

Таким образом, следующей ступенью обработки предварительно подготовленной в процессе автогидролиза древесной структуры стала

сверхкритическая флюидная экстракция, проводимая с целью усиления выявленных положительных эффектов и максимального извлечения межклеточного вещества.

Анализ ИК-спектров образца после ступенчатой обработки показал, что СКЭ способствует дополнительному извлечению остаточного лигнина из межклеточного пространства (К = 0,469) благодаря изменению первоначальной макроструктуры древесного вещества и появлению большего количества доступных химическому воздействию участков. Проведение ступенчатой обработки не привело к появлению значительных изменений в морфологическом строении клеточной стенки, но показало, что при сверхкритических воздействиях сохраняется спиральная структура слоя S_2, что подтверждает ее стабильность, а также увеличивается число полостей межклеточного пространства за счет извлечения лигноуглеводного комплекса.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают положения о возможности рассмотрения древесной лигноуглеводной матрицы как нанобиокомпозита, обладающего высокой гетерогенностью структуры и проявляющейся в наличии лабильных и стабильных участков лигноуглеводных образований. Показана стабильность спиралевидных структур микрофибрилл целлюлозы слоя S_2 и подвижность твердого раствора гемицеллюлоз в лигнине межклеточного пространства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. «Физическая химия лигнина», под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. – М.: Академкнига, 2010, 492 с.
2. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы. – Химия древесины, 1987, №5, с.3-21.
3. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Применение сверхкритического диоксида углерода для модификации древесины. Химия и технология растительных веществ. - V Всероссийская научная конференция. – Уфа, 2008.

Исследования выполнены при финансовой поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН (№12-М-45-2012) и гранта РФФИ (№14-03-31551мол_а) на оборудовании ЦКП НО «Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова и ЦКП НО КТ РФ «Арктика» (ИЭПС УрО РАН).

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ CO_2 КАК «ЗЕЛЁНАЯ» СРЕДА ДЛЯ СИНТЕЗА НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Н.С. Нестеров[1,2], *П.М. Елецкий* [1], *В.П. Пахарукова.*[1], *Е.Ю. Герасимов.*[1], *З.С. Винокуров*[1], *О.Н. Мартьянов*[1]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск

[2]ООО «УНИКАТ», г. Новосибирск

В данной работе предложен метод синтеза как Ni-, Cu-, так и Ni-, Cu-, SiO_2-содержащих каталитических систем методом осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода. Методами растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгенофазовым анализом (РФА), а также методом ферромагнитного резонанса (ФМР) получены данные о составе и структуре каталитических систем на различных этапах синтеза. Полученная информация может быть важна при создании катализаторов.

Одной из наиболее распространенных методик приготовления гетерогенных катализаторов является осаждение — для однокомпонентных и соосаждение — для многокомпонентных катализаторов. При традиционном подходе, как правило, используют водные растворы солей металлов, обычно нитратов, что приводит к образованию большого количества сточных вод и оксидов азота на стадии термообработки. Такой метод слабо соответствует принципам «Зеленой химии» [1]. Именно поэтому предпринимаются многочисленные усилия по совершенствованию процессов приготовления каталитических систем.

В настоящее время внимание многих исследователей обращено на использование сверхкритических флюидов (СКФ) для синтеза различных функциональных материалов, в том числе и катализаторов. Так, одной из самых распространенных сред для создании материалов с определенной структурой, морфологией и заданными свойствами является сверхкритический CO_2 (СК CO_2). К преимуществам СК CO_2 можно отнести высокую доступность и низкую стоимость, инертность, нетоксичность, пожаробезопасность, легкость повторного использования, а также низкие критические параметры ($T_{крит}$=303.9 K, $P_{крит}$=7.38 МПа). Одним из наиболее перспективных направлений использования СК CO_2 для синтеза функциональных материалов является его применение в качестве антирастворителя

(supercritical anti-solvent — SAS) [2]. Суть метода SAS состоит в следующем: неводный раствор соли металла распыляют при повышенном давлении через форсунку в поток (объём) СК CO_2. Быстрая диффузия СК CO_2 приводит к резкому пересыщению исходного раствора соли металла и выпадению рентгеноаморфного дисперсного осадка. Важно, чтобы органический растворитель хорошо смешивался со СК CO_2. Ранее с помощью методики SAS были предложены способы получения аморфного ванадилфосфатного катализатора селективного окисления бутана в малеиновый ангидрид [3], CeO_2, как носителя для Au-содержащих катализаторов окисления CO [4], Cu и Mn-оксидных катализаторов окисления CO [5], оксидных катализаторов (Fe_3O_4, NiO, CuO, Co_3O_4) полного окисления пропана [6].

В рамках подходов «Зелёной химии», в данной работе осуществлен синтез Ni-, Cu-содержащих и Ni-, Cu-, SiO_2-содержащих каталитических систем. На различных этапах синтеза (термическая обработка и восстановление водородом) образцы были исследованы с использованием методов растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) в режимах *in-situ* и *ex-situ*, а также ферромагнитного резонанса (ФМР), что позволило получить данные об изменении состава и структуры создаваемых каталитических систем.

В результате проведенных исследований предложен способ получения рентгеноаморфных предшественников каталитических систем различного строения. Использованный метод позволил синтезировать смешанные оксидные системы с различной степенью окисления металлов в зависимости от атмосферы и температуры термического разложения солей-предшественников, а варьирование концентрации SiO_2 позволило регулировать дисперсность как оксидной, так и металлической фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фонда «Сколково» №64.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anastas, P.T., Warner, J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. – New York. Oxford University Press, 1998. – 30 p.
2. Reverchon, E., Porta, G.D., Sannino, D., Ciambelli, P. Supercritical antisolvent precipitation of nanoparticles of a zinc oxide precursor // Powder Technol. – 1999. – V. 102. – P. 127-134.
3. Hutchings, G.J., Lopez-Sanchez, J.A., Bartley, J.K., Webster, J.M., Burrows, A., Kiely, C.J., Carley, A.F., Rhodes, C., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., Mayer, R.W., Schlögl, R., Volta, J.C., Poliakoff, M. Amorphous Vanadium Phosphate Catalysts Prepared Using Precipitation with Supercritical CO2 as an Antisolvent // J. Catal. – 2002. – V. 208. – P. 197-210.
4. Tang, Z.R., Edwards, J.K., Bartley, J.K., Taylor, S.H., Carley, A.F., Herzing, A.A., Kiely, C.J., Hutchings, G.J. Nanocrystalline cerium oxide produced by supercritical

antisolvent precipitation as a support for high-activity gold catalysts // J. Catal. – 2007. – V. 249. – P. 208–219.
5 Kondrat, S.A., Davies, T.E., Zu, Z., Boldrin, P., Bartley, J.K., Carley, A.F., Taylor, S.H., Rosseinsky, M.J., Hutchings, G.J. The effect of heat treatment on phase formation of copper manganese oxide:Influence on catalytic activity for ambient temperature carbon monoxide oxidation // J. Catal. – 2011. – V. 281**.** – P. 279–289.
6 Marin, R.P., Kondrat, S.A., Pinnell, R.K., Davies, T.E., Golunski, S., Bartley, J.K., Hutchings, G.J., Taylor, S.H. Green preparation of transition metal oxide catalysts usingsupercritical CO2 anti-solvent precipitation for the total oxidation of propane // Appl. Catal., B. – 2013. – V. 140-141. – P. 671-679.

ЭКСТРАКЦИЯ СЕМЯН РАПСА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

А.Е. Николайчик, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец
Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Архангельск

Выполнены исследования по выделению рапсового масла из семян рапса (*Canola*) методом сверхкритической флюидной экстракции. Изучено влияние параметров экстракции на выход экстракта, подобраны оптимальные условия выделения рапсового масла.

Рапс (лат. Brassica napus) — вид травянистых растений рода Капуста семейства Капустные (Brassicaceae), важное масличное растение. В семенах рапса содержится 35-50% жира, 5-7% клетчатки, 0,2-1,2% фосфолипидов и пигментов группы хлорофиллов (10-15 мг/кг). [1]

Рапсовое масло находит применение в пищевой, химической, топливной и других областях промышленности. Существует несколько способов выделения растительного масла. В промышленности распространены метод отжима и экстракционный метод. Однако технология отжима не обеспечивает полного извлечения масла. Оставшееся после прессования масло извлекают экстракцией. Метод отжима не обеспечивает полного извлечения масла и требует больших энергозатрат, а экстракционный метод экологически небезопасен и в получаемом продукте могут быть следовые количества органического растворителя, что отрицательно сказывается на качестве продукта. [2] Вследствие этого необходимо искать альтернативные, более выгодные и оптимальные методы, вероятно, одним из них может быть метод сверхкритической флюидной экстракции.

Сверхкритический CO_2 физиологически безопасен, стерилен и бактериостатичен, не оставляет следовых количеств в выделяемой субстанции [3], следовательно, оптимально подходит для выделения рапсового масла из семян рапса, в отличие от метода отжима или экстракционного метода.

В качестве объекта исследования были выбраны семена озимого рапса (Canola), отобранные в Вельском районе Архангельской области. Влажность семян равна 1,4%, содержание масла составляет 38%.

Были проведены эксперименты по выделению рапсового масла из семян рапса сверхкритической экстракцией углекислым газом при его расходе, равном 5 мл/мин. Домывающим растворителем являлся гексан, либо петролейный эфир с расходом, равным 1,5 мл/мин. В каждой серии экспериментов было выполнено по три параллельных опыта.

Исследовано влияние давления и температуры на выход масла. Были выполнены опыты с параметрами давления шагом в 50 атм от 100 до 350 атм и температурах 60, 70, 80ºС. Во всех трех сериях экспериментов выход резко увеличивается до значения p = 250 атм, далее до 350 атм увеличивается более плавно и составляет максимум 27,8% при t = 70°С, p = 350 атм. Результаты экспериментов представлены на графике (рис.1).

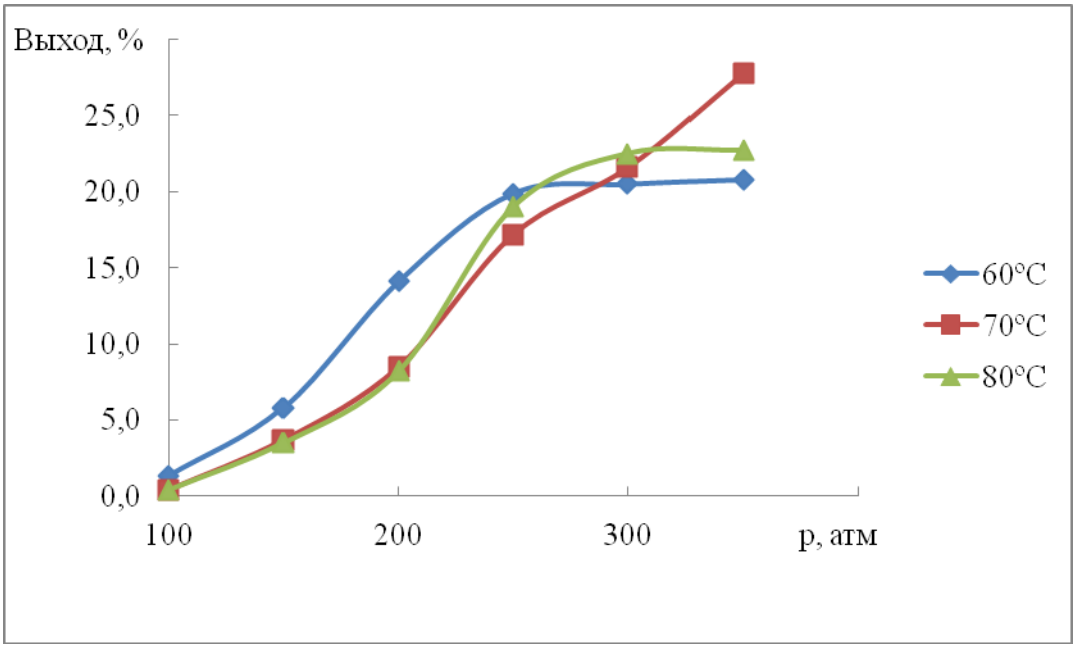


Рис.1. Зависимость выхода рапсового масла от температуры и давления

В результате можно сделать вывод, что оптимальными условиями для выделения масла являются условия t = 70°С, p = 350 атм. При большей температуре выход продукта уменьшается вследствие эффекта Кроссовера – эффекта, при котором при определенных условиях (температуре и давлении) растворяющая способность экстрагента падает по отношению к экстрагируемому веществу.

Вторая серия экспериментов была направлена на исследование зависимости выхода масла от длительности экстракции. Экстракция проводилась в течение 20, 40, 60 и 80 минут. Результаты экспериментов представлены на графике (рис.2)

До продолжительности экстракции в 40 минут выход масла резко увеличивается с 27,8 до 31,4%, а при более высокой продолжительности до 80 минут увеличивается лишь до 32,7%. В результате данной серии экспериментов можно сделать вывод, что

самой оптимальной продолжительностью экстракции является τ = 40 мин, т.к. при более высокой продолжительности, выход увеличивается, но незначительно, а энергозатраты получаются нецелесообразно большими.

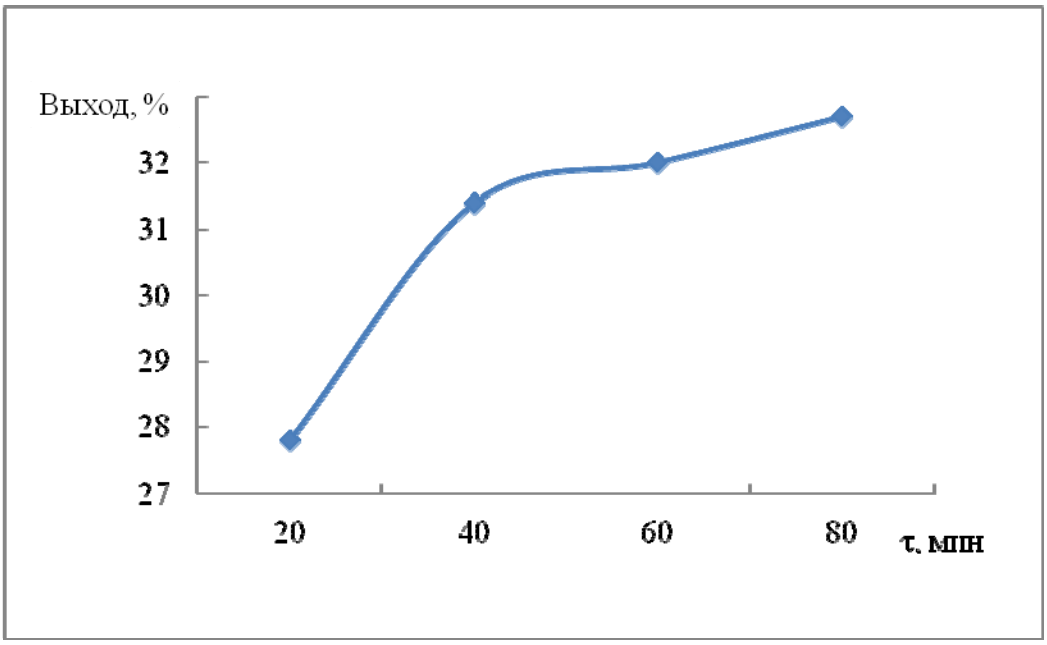


Рис.2. Зависимость выхода рапсового масла от длительности экстракции

В ходе работы были достигнуты следующие результаты:

1) Установлено, что сверхкритическая флюидная экстракция является перспективным методом выделения рапсового масла из семян рапса, оптимальная продолжительность экстракции составляет 40 минут, условия t = 70°C, p = 350 атм;

2) Экстракция семян рапса сверхкритическим диоксидом углерода дает выход масла до 32%;

3) С увеличением давления выход масла увеличивается и с увеличением длительности экстракции при оптимальных параметрах выход масла увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1) А.Н. Лисицын, В. Н. Григорьева, Л. Н. Лишаева «Рапс – высокоценная масличная культура многоцелевого назначения» ГНУ ВНИИЖ Россельхозакадемии УДК 664.34

2) Паронян В. Технология жиров и жирозаменителей. 3.— М.: ДеЛипринт, 2006.- 760 с.

3) Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. – Казань: изд-во «Фэн», 2007. – 336 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д.В. Овчинников[1], *К.Г. Боголицын*[1,2], *Н.В. Ульяновский*[1,2], *Д.С. Косяков*[1], *Д.И. Фалев*[1]

[1]Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск

[2]Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

Подобраны условия одновременного определения 9 фенольных кислот методом сверхкритической флюидной хроматографии с УФ-детектированием на неподвижной цвиттерионной неподвижной фазе. Определены пределы обнаружения исследуемых соединений, находящиеся в диапазоне 0.03 – 0.13 мг/л. Показана возможность применения метода на реальных образцах на примере экстракта плодов черной смородины.

Фенольные соединения играют большую роль в метаболизме растений, в частности, участвуют в поглощении питательных веществ и синтезе структурных компонентов, таких как лигнин или гидролизуемые таннины. Они обладают разнообразными видами биологической активности, например, противоязвенной, противовоспалительной, противовирусной, противоопухолевой, известны своей антиоксидантной активностью [1]. Кроме того, фенольные соединения встречаются во многих фруктах, овощах, или напитках: в кофе, чае, соках, винах и других продуктах.

Наиболее распространенным методом анализа фенольных кислот является обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография в режиме градиентного элюирования [2,3]. Однако этот метод обладает недостатками: большая длительность анализа, большой расход органических растворителей.

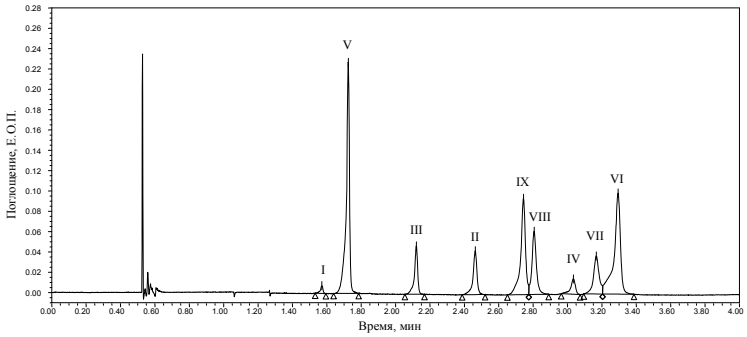
Целью исследования является разработка методики идентификации и определения фенольных кислот методом сверхкритической флюидной хроматографии.

В качестве объектов исследования выбраны коммерчески доступные фенольные кислоты производства Sigma-Aldrich и Fluka: бензойная (I), ванилиновая (II), вератровая (III), 4-гидроксибензойная (IV), коричная (V), кумаровая (VI), синаповая (VII), сиреневая (VIII), феруловая (IX). Хроматографическое разделение осуществлялось с использованием СФХ-системы Acquity UPC^2 (Waters, США), оснащенной диодно-матричным спектрофотометрическим детектором. Детектирование производилось в диапазоне длин волн 200 – 400 нм, для построения градуировочных зависимостей использовались длины волн, соответствующие максимумам поглощения

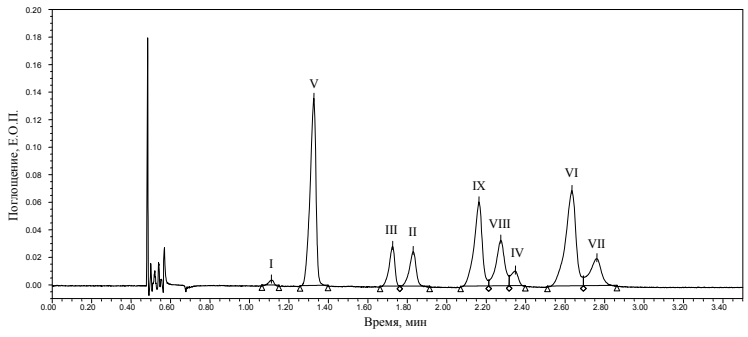
исследуемых соединений. Разделение проводилось на силикагелевой неподвижной фазе BEH (150 x 3.0 мм, размер частиц 1,7 мкм), пентафторфенильной фазе CSH Fluoro-Phenyl (150 x 3.0 мм, размер частиц 1,7 мкм) и цвиттер-ионной фазе Nucleodur HILIC (150 x 2.0 мм, размер частиц 1,8 мкм), представляющей собой внутренний положительно заряженный четвертичный аммоний и наружную отрицательно заряженную сульфогруппу, разделенные тремя метиленовыми группировками. В качестве подвижной фазы использовался углекислый газ (A) с добавкой модификатора (B) – метанола, содержащего 0,1% трифторуксусной кислоты. Обнаружено, что температура и давление не оказывают существенного влияния на качество разделения исследуемых компонентов, эти параметры во всех экспериментах были постоянны и составляли 55ºС и 130 бар.

В ходе исследований для каждой неподвижной фазы подобраны условия градиентного элюирования, обеспечивающие разделение исследуемых компонентов (рисунок 1). Из представленных хроматограмм видно, что использование колонки Nucleodur HILIC позволяет добиться разделения всех исследуемых компонентов с высоким разрешением.

а)



б)



в)

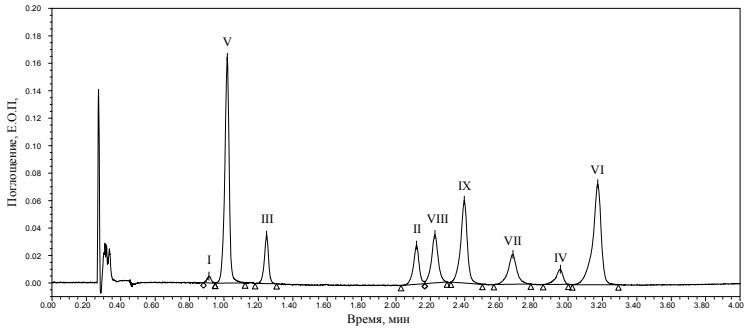


Рисунок 1. Хроматограммы стандартной смеси фенольных кислот, полученные с использованием различных неподвижных фаз, температура 55ºС, давление 130 бар, скорость потока 1,5 мл/мин, объем ввода 7.5 мкл, длина волны – 280 нм; а) BEH; 0 минут – 1%B, 1.5-3.0 минуты – 10%B, 3.5 минуты – 1%B; б) CSH Fluoro-Phenyl; 0 минут – 2.8%B, 1.0-3.0 минуты – 7%B, 3.5 минуты – 2.8%B; в) HILIC; 0 минут – 5%B, 1.0-3.0 минуты – 10%B, 3.5 минуты – 5%B

Изучение градуировочных растворов с концентрациями 0.2 – 20.0 мг/л показало соблюдение линейности градуировочных зависимостей во всем исследуемом диапазоне с коэффициентом корреляции более 0.995 для каждого компонента. На основании 3σ критерия (соотношение сигнал/шум равное 3) и 10σ критерия рассчитаны пределы обнаружения и пределы количественного определения соответственно. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Пределы обнаружения и количественного определения исследуемых соединений

Соединение	Максимум поглощения, нм	Предел обнаружения, мг/л	Предел количественного определения, мг/л
I	225	0.05	0.17
II	255	0.08	0.27
III	255	0.06	0.21
IV	255	0.07	0.23
V	265	0.03	0.09
VI	305	0.06	0.22
VII	315	0.10	0.33
VIII	270	0.13	0.44
IX	315	0.07	0.23

Для апробации разработанных подходов была проанализирована фенольная фракция, выделенная из плодов черной смородины. В виалу объемом 1,5 мл помещалась навеска массой 0.5 г, затем вносилось 0.5 мл ацетонитрила, 0.1 мл соляной кислоты (35-38%), объем раствора доводился до 1.0 мл дистиллированной водой. Раствор помещался в ультразвуковую ванну на 2 минуты, после чего перемешивался в течение 16 часов при температуре 35°С [4]. Гидролизат экстрагировался хлороформом в соотношении 1:1. Хроматограмма полученного экстракта представлена на рисунке 2. В экстракте были обнаружены феруловая кислота (0,60 мг/л), синаповая кислота (0,84 мг/л) и кумаровая кислота (1,02 мг/л).

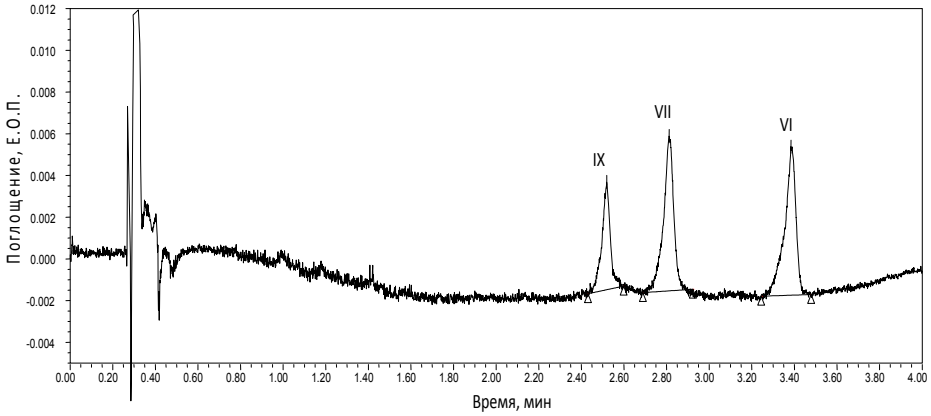


Рисунок 2. Хроматограмма экстракта плодов черной смородины на колонке Nucleodur HILIC, 55ºС, давление 130 бар, скорость потока 1,5 мл/мин, объем ввода 7.5 мкл, длина волны – 315 нм.

Таким образом, подобраны оптимальные условия хроматографического разделения 9 фенольных кислот методом сверхкритической флюидной хроматографии на сорбенте Nucleodur HILIC в градиентном режиме элюирования с УФ-детектированием. Определены линейный диапазон градуировочных зависимостей и пределы обнаружения исследуемых соединений, которые находятся в диапазоне 0.03 – 0.13 мг/л. Проведена апробация предлагаемых подходов на реальном образце – экстракте плодов черной смородины.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mamta Saxena, Jyoti Saxena, Alka Pradhan. Flavonoids and phenolic acids as antioxidants in plants and human health // International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. 2012. Vol.16, №2. P.130-134.

2. L. Gao, G. Mazza. Rapid method for complete chemical characterization of simple and acylated anthocyanins by high-performance liquid chromatography and capillary gas-liquid chromatography // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1994. Vol. 42, P. 118–125.
3. A. Schieber, P. Keller, R. Carle. Determination of phenolic acids and flavonoids of apple and pear by high-performance liquid chromatography // Journal of Chromatography A. 2001. Volume 910, Issue 2, P. 265–273.
S. Häkkinen, M. Heinonen, S. Kärenlampi, H. Mykkänen, J. Ruuskanen, R. Törrönen. Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries // Food Research International. 1999. Volume 32, Issue 5, P. 345–353.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

А.А. Саламатин, А.Г. Егоров
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

В работе изучается оптимизация процесса сверхкритической флюидной экстракции на основе трех управляющих параметров: функция объемного распределения молотых полидисперсных частиц растительного сырья по размеру, способ их упаковки в аппарат и зависимость скорости фильтрации от времени. Процесс описывается моделью сужающегося ядра, в рамках которой определен оптимальный способ упаковки частиц в аппарат, максимизирующий темпы экстракции в каждый момент времени. При степени измельчения, большей некоторого известного уровня, данная упаковка позволяет проводить исчерпывающую экстракцию за минимально возможное время и использовать растворитель наиболее эффективно – у выходного сечения аппарата концентрация масла равна равновесной в течение всего процесса.

Одной из наиболее наукоемких технологий, использующих сверхкритические флюиды [1], является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ). Она проводится при невысоких температурах (от 31°C) за счет фильтрации растворителя через зернистый слой, составленный из частиц измельченного растительного сырья. СФЭ безвредна для окружающей среды, поэтому она постепенно заменяет традиционные методы экстракции, основанные на применении органических растворителей.

Вследствие этого внимание уделяется не только “химическому” [2] направлению оптимизации, но и поиску оптимальных условий работы экстракционной установки, которые обеспечивают наибольшие темпы добычи целевых веществ при минимальных затратах растворителя – “технологическое” направление оптимизации. Соответствующие задачи рассматривают пространственные характеристики аппарата, а также степень измельчения сырья и зависимость расхода растворителя со временем в качестве управляющих параметров.

Полидисперсное приближение молотых частиц сырья подразумевает возможную неоднородность в распределении этих частиц по аппарату. Поэтому в данной работе введена и рассматривается в качестве дополнительного управляющего параметра функция упаковки χ, характеризующая способ упаковки полидисперсных частиц в экстрактор. Численные расчеты и аналитические результаты показывают, что

отклонение функции χ от равномерной упаковки (РУ), соответствующей идеальному перемешиванию частиц в аппарате и предполагаемой при моделировании СФЭ, может существенно сказаться на темпах экстракции.

В данной работе вопросы оптимизации изучались на основе модели сужающегося ядра (модель SC), исходная формулировка которой предложена в работе [3] и обобщена на полидисперсный случай в работах [4-6]. Для удобства изложения основных результатов обозначим через z безразмерную пространственную координату, изменяющуюся от 0 до 1 для входного и выходного сечения аппарата соответственно, t – безразмерное время, a – безразмерный размер частиц сырья (радиус для сфер, полутолщина для пластинок). Через $y(t,z)$ обозначим долю масла, экстрагированного из части засыпки $[0;z]$ к моменту времени t экстракции.

Степень измельчения молотых частиц характеризуется функцией $F(a)$ объемного распределения частиц по размеру и ее плотностью $f(a)$; $dF = fda$. Функция упаковки $\chi(a,z)$ означает плотность объемного распределения частиц по размеру a в сечении z аппарата. Зависимость скорости фильтрации от времени обозначим через $v(t)$. Эти три величины рассматриваются как управляющие параметры в задаче минимизации времени t_+ полной экстракции при ограничении, выражающем закон сохранения числа частиц заданного размера a

$$f(a) = \int_0^1 \chi(a,z)dz\,.$$

Функция y при $z = 1$ определяет важную характеристику процесса $Y(t) = y(t,1)$ – кривую выхода масла (КВМ), измеряемую в эксперименте. КВМ позволяет задать условие для определения t_+: $Y(t_+) = 1$, а также она используется для адаптации модели и характеризует темпы экстракции.

Обозначая через H – высоту, S – площадь сечения аппарата, e – пористость зернистого слоя, θ_* – концентрацию насыщения масла в растворителе, D – коэффициент эффективной диффузии масла по каналам частиц сырья, m_{oil} – исходную массу масла, запасенного в экстрагируемом сырье, выразим масштабы для безразмерных величин, обозначенные индексом “sc”

$$z_{\text{sc}} = H;\quad v_{\text{sc}} = \frac{m_{\text{oil}}}{\theta_* S t_{\text{sc}}};\quad a_{\text{sc}}^2 = 2nDt_{\text{sc}}\frac{\theta_* HS(1-e)}{m_{\text{oil}}};\quad y_{\text{sc}} = m_{\text{oil}}\,.$$

Здесь параметр n равен 1 или 3 для плоских и сферических частиц соответственно, а масштаб времени t_{sc} выбран как время прокачки минимального

объема $q_s = m_{\text{oil}} / \theta_*$ экстрагента, способного полностью растворить исходные запасы масла. Поэтому $t_+ \geq 1$.

При исследовании задачи минимизации времени t_+ аналитически было показано, что для любых законов изменения скорости фильтрации v со временем и для любой функции распределения $F(a)$ достаточно рассматривать единственный способ упаковки, который был назван локально монодисперсная стратифицированная (ЛМС) упаковка. Она подразумевает, что частицы должны быть отсортированы по размеру и упакованы в аппарат монодисперсными слоями так, чтобы размер частиц в слоях монотонно уменьшался от входного сечения аппарата к выходному. Соответствующая зависимость размера частиц $a^\wedge(z)$ от высоты определяется из уравнения $F(a^\wedge) = 1 - z$.

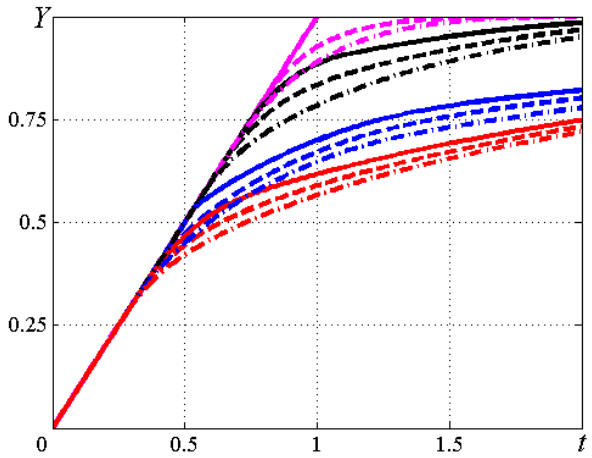


Рисунок 1: КВМ для различных функций распределения (см. Рисунок 2) в случае сферических частиц. Пунктирные, сплошные и штрих-пунктирные линии соответствуют РУ, ЛМС и ОЛМС упаковкам.

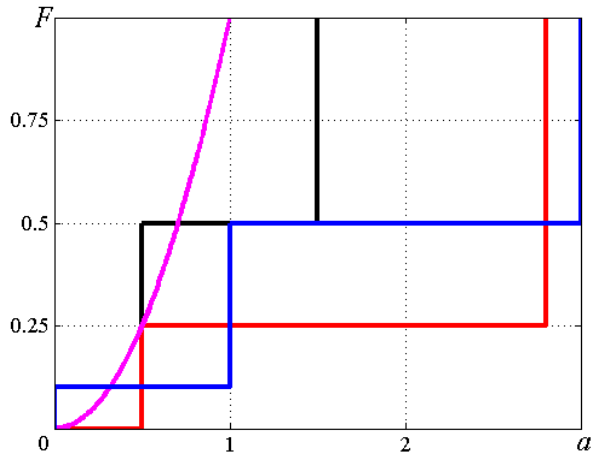


Рисунок 2: функции распределения частиц для расчетных КВМ (см. Рисунок 1). Розовая линия – парабола $F(a) = a^2$ – обеспечивает наилучшие темпы экстракции при ЛМС упаковке и постоянной скорости v.

Отличительной особенностью ЛМС упаковки по сравнению с другими оптимальными упаковками является то, что она максимизирует количество масла, выработанного из аппарата в каждый момент времени СФЭ среди всех возможных способов упаковки. Полностью противоположными свойствами обладает обратная ЛМС (ОЛМС) упаковка – наихудшая упаковка, максимизирующая время полной экстракции и минимизирующая КВМ для каждого t. Она подразумевает, что размер частиц в аппарате монотонно увеличивается к его выходному сечению. Сравнение трех упаковок, выделенных в этой работе, для некоторых функций $F(a)$, изображенных на рисунке 2, приведено на рисунке 1. Здесь изображены расчетные КВМ при $v \equiv 1$ для сферических частиц.

Оказалось, что для каждой функции $v(t)$ можно указать оптимальную область функций F – область, состоящую из функций распределения, ЛМС упаковки которых при фиксированной скорости фильтрации $v(t)$ вырабатывается за время $t_+ = 1$. Например, при $v \equiv 1$ эта область для обоих типов частиц имеет одинаковую форму с границей $F(a) = a^2$ (см. рисунок 2). Существование таких областей говорит о том, что при выбранном законе варьирования скорости фильтрации для проведения СФЭ с минимальными затратами растворителя достаточно измельчить сырье так, чтобы соответствующая функция F проходила внутри этой области, и упаковать сырье в аппарат в соответствие с ЛМС упаковкой. Оптимальность использования растворителя в этом случае связана с тем, что у выходного сечения аппарата концентрация экстрактивных веществ в растворителе равна равновесной в течение всего процесса.

Дальнейшее исследование задачи сводится к поиску скорости фильтрации, максимально расширяющей область оптимальных распределений. Для сферических частиц численные расчеты в программе SFEsim [7] показали принципиальную возможность существенного расширения оптимальной области при рассмотрении монотонно убывающих функций $v(t)$. Определение оптимальной скорости фильтрации позволит максимально снизить требуемую степень измельчения сырья.

В заключение отметим, что так как решение предлагаемой задачи оптимизации наряду с минимизацией времени полной экстракции определяют условия наиболее экономичного использования растворителя, то при рассмотрении нетривиальных функций $v(t)$ становится возможным дополнительно уменьшить время проведения СФЭ, если отказаться от исчерпывающей экстракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Schutz, E. Supercritical Fluids and Applications - A Patent Review / E. Schutz // Chemical Engineering Technology.- 2007.- Vol. 30, № 6.- P. 685-688

[2] Experimental design of supercritical fluid extraction – A review / K.M. Sharif, M.M. Rahman, J. Azmir et. al. // Journal of Food Engineering.- 2014.- Vol. 124.- P. 105-116

[3] Goto, M. Shrinking-core leaching model for supercritical fluid extraction / M. Goto, B.C. Roy, T. Hirose // The Journal of Supercritical Fluids.- 1996.- Vol. 9, № 2.- P. 128-133

[4] Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода / Р.Н. Максудов, А.Г. Егоров, А.Б. Мазо и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика.- 2008.- Т. 3, № 2.- С. 20-32

[5] Егоров, А.Г. Экстракция полидисперсного зернистого слоя молотых семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода / А.Г. Егоров, А.Б. Мазо, Р.Н. Максудов // Теоретические основы химической технологии.- 2010.- Т. 44, № 5.- С. 498-506

[6] Егоров, А.Г. Прямые и обратные задачи сверхкритической экстракции из полидисперсного зернистого слоя растительного материала / А.Г. Егоров,

А.А. Саламатин, Р.Н. Максудов // Теоретические основы химической технологии.- 2014.- Т. 48, № 1.- С. 43-51
[7] Саламатин, А.А. Supercritical fluid extraction simulator (SFEsim) // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014612758 от 06.03.2014.

РЕШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕД.

Ameer Abed Jaddoa, А.А. Захаров, Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров
Казанский национальный исследовательский технологический университет

В работе изучено влияние термодинамических параметров сверхкритического диоксида углеродо на процессы производства и регенерации различных катализаторов. Определены оптимальные параметры проведения этих процессов исходя из растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода.

Технологические процессы, основанные на использовании сверхкритических флюидов (СКФ), являются процессами следующего поколения, которые кардинальным образом превосходят традиционные процессы. Уникальные свойства СКФ обеспечивают резкое повышение эффективности и экономичности, а также экологической чистоты технологии. Кроме того, уже сейчас в СКФ-средах реализуются технологии, которые ранее были вообще невозможны в промышленных масштабах или являлись крайне вредными для экологии. Это обусловлено наличием аномального роста восприимчивости системы «жидкость-пар» в области, наиболее интересной с точки зрения применения сверхкритических флюидов, когда незначительные изменения давления вещества приводят к существенным изменениям его плотности и растворяющей способности. Это, в свою очередь, создает уникальную возможность использования сверхкритических флюидов в каталитической химии, в частности, в таких небезопасных с экологической точки зрения процессах как производство и регенерация катализаторов.

Так, существующим и широко применяемым методом производства катализаторов является метод пропитки, который имеет ряд существенных недостатков, таких как потери активного металла с раствором, неравномерность распределения активных центров металла по носителю в случае опрыскивания носителя раствором и общее снижение активности катализатора в случае пропитки с упариванием раствора. Основными растворителями в рамках этого метода являются различные кислоты, пары которых оказывают вредное воздействие на окружающую среду.

Одним из вариантов решения этой проблемы является осуществление процесса пропитки пористой структуры подложки с использованием сверхкритических флюидов, что позволяет получать равномерное распределение целевого вещества как на поверхности носителя, так и в объёме его пор с минимальными потерями целевой компоненты.

Обзор опубликованных по данной тематике работ свидетельствует о наличии довольно большого числа металлоорганических комплексов благородных металлов, достаточно хорошо растворяющихся в сверхкритическом диоксиде углерода

Однако практически все эти комплексы содержат атомы серы и фосфора, часто негативно влияющие на работу катализатора. Поэтому с нашей точки зрения было бы более целесообразным использовать комплекс, не содержащий данных элементов. С другой стороны, этот комплекс должен быть достаточно устойчивым, легко синтезируемым и обладать невысокой температурой разложения. Всем вышеперечисленным требованиям довольно полно удовлетворяет бензонитрильный комплекс хлорида палладия $PdCl_2$ $(C_6H_5CN)_2$. Синтез катализатора проводился на экспериментальной установке, позволяющей проводить процесс импрегнации в статическом режиме. Результаты экспериментов представлены на рис. 1

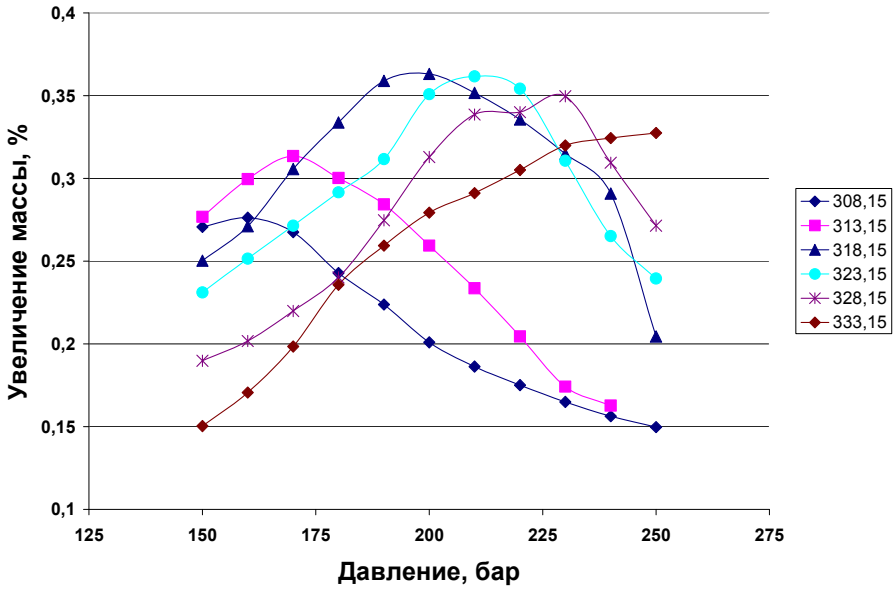


Рисунок 1. Кинетика пропитки носителя катализатора бензонитрильным комплексом хлорида палладия в интервале температур от 308,15 до 333,15 К и давлений от 150 до 250 бар.

Из рисунка видно, что с ростом температуры и давления закономерно степень пропитки увеличивается, проходит через максимум и начинает снижаться. Это объясняется тем, что при более высоких значениях температуры и давления флюида

плотность последнего достаточно высока, что не позволяет провести сброс давления из ячейки с требуемой интенсивностью. При этом в интервале температур 318,15 и 323,15 К и при давлениях от 200 до 210 бар наблюдается максимальная степень пропитки носителя.

Другой важной проблемой каталитических процессов является снижение активности и селективности катализаторов вследствие их дезактивации. Причины дезактивации катализаторов, обусловленные условиями их эксплуатации – отравление каталитическими ядами, агрегация частиц активного металла, накопление механических примесей, являются хорошо изученными и на практике предупреждаются тщательной очисткой сырьевых потоков, применением ловушек каталитических ядов, фильтрующих устройств, соблюдением оптимальных режимов реакции и регенерации.

Дезактивация путём зауглероживания поверхности катализатора обусловлена побочными реакциями, протекающими параллельно целевой, определяет экономику процесса в целом, так как отвечает за межрегенерационный период работы катализатора, срок его службы.

Используемый сегодня метод паровоздушной регенерации катализаторов при 450^{o}C и более не позволяет очищать всю поверхность катализатора, ухудшает его свойства и уменьшает межрегенерационные циклы катализаторов. Кроме того, этот метод требует использования адиабатических реакторов, так как регенерация катализатора при столь высоких температурах может проводиться именно в них. Без регенерации селективные катализаторы работают не более 1 года. Отработанный катализатор, регенерация которого экономически не оправдана, отправляют на утилизацию, процесс которой также экологически вреден.

В качестве альтернативы процесса паровоздушной регенерации возможно применение сверхкритических флюидных растворителей, способных экстрагировать загрязнитель из пор каталитической системы, не нанося ей вреда и существенно продлевая срок службы катализатора, что обеспечивается подбором оптимального флюидного экстрагента и полярного сорастворителя, которые в конечном итоге позволят проводить процесс экстракции загрязнителя при более низких температурах.

Эффективность процесса регенерации смеси катализаторов гидроочистки керосина DN-3531 и Criterion 514 при различных термодинамических параметрах сверхкритического диоксида углерода представлена на рис. 2.

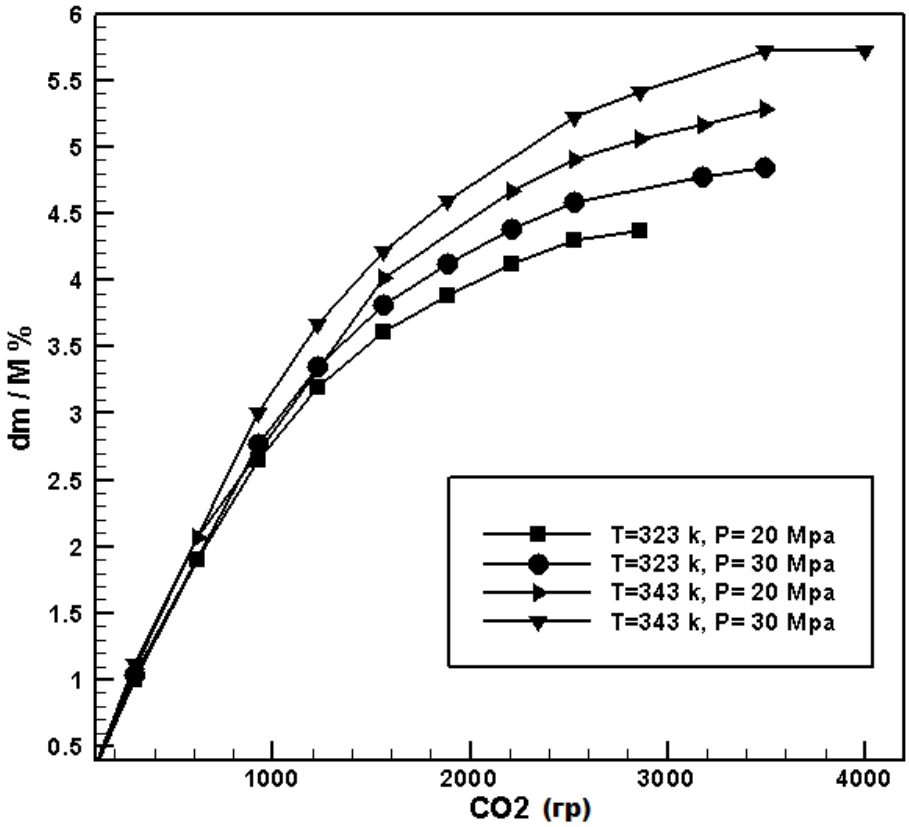


Рис. 2. Регенерация смеси катализаторов гидроочистки керосина DN-3531 и Criterion 514

Из рисунка видно, что наиболее эффективно процесс регенерации проходит при температуре 343 К и давлении 30 МПа, что объясняется возрастанием растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода с ростом температуры. В дальнейшем планируется изучить влияние различных сорастворителей на эффективность этого процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 298 с.
2. Мухлёнов И. П., Допкина Е.И., Дерюжина В. И., Сороко В. Е. Технология катализаторов. // И.П.Мухлёнов, Е.И.Допкина, В.И.Дерюжина, В.Е.Сороко. - Л., Химия, 1989, 272 с.
3. Гумеров, Ф.М., Сабирзянов, А.Н., Гумерова, Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. // Ф.М.Гумеров, А.Н.Сабирзянов, Г.И.Гумерова. - К.: ФЭН, 2000.- 328 с.
4. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. Производство и регенерация катализаторов. // Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров. - Lambert Academic Publishing, 2011. - 153 с.

СУБКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Д.И. Фалёв, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, Д.В. Овчинников
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск

Предложен метод экспрессной аналитической экстракции бетулина, бетулиновой кислоты, лупеола и эритродиола из растительного сырья в субкритических условиях с последующим хроматографическом анализом в режиме ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием. Изучено влияние природы растворителя, температуры и количества циклов экстракции на эффективность извлечения тритерпеноидов. Установлено, что максимальная степень извлечения достигается при использовании в качестве экстрагента метанола при температуре 100 градусов.

ВВЕДЕНИЕ

Пентациклические тритерпеноиды лупанового, олеананового и урсанового типов широко распространены в природе, являясь вторичными метаболитами растений. Их содержание наиболее велико в кожуре фруктов, листьях и коре, и может достигать нескольких процентов [1]. Одним из важнейших промышленных источников тритерпеноидов является кора березы, содержащая в своем наружном слое – бересте - бетулин и ряд родственных ему соединений в количествах до 40% [2].

В последние годы тритерпеноиды привлекают устойчивое внимание исследователей в связи с их высокой биологической активностью, выражающейся в гепатопротекторных, антибактериальных и антивирусных свойствах, а также жаропонижающем и ранозаживляющем действии. Особое значение имеет противоопухолевая активность этих соединений [3].

В связи с этим, целью настоящего исследования является разработка методов определения и выделения пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны коммерчески доступные препараты бетулина (≥98%, Aldrich), бетулиновой кислоты (≥97%, Anal. std., Fluka), лупеола

(≥90%, Anal. std., Fluka) и эритродиола (≥97%, Anal. std., Fluka) без дополнительной очистки. Структурные формулы определяемых соединений представлены на рисунке 1.

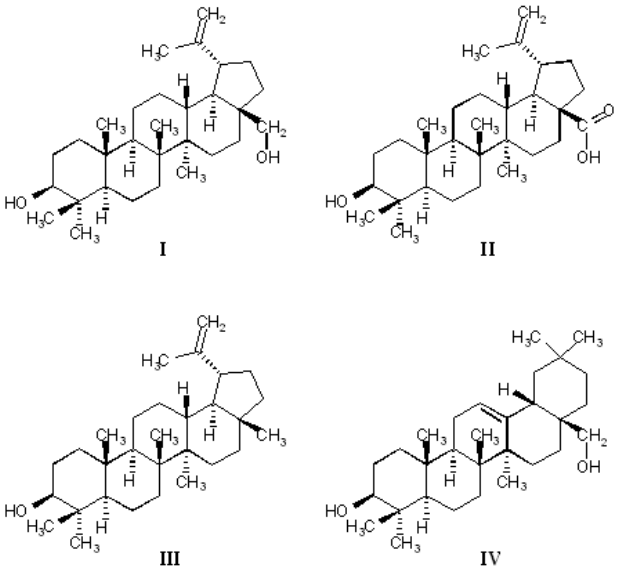


Рисунок 1. Структурные формулы бетулина (I), бетулиновой кислоты (II), лупеола (III) и эритродиола (IV).

Хроматографический анализ проводился с использованием ВЭЖХ-системы Agilent 1220 Infinity LC (Agilent, США). Разделение осуществлялось на колонке Zorbax Eclipse Plus C18 (Agilent, США), размер частиц 3,5 мкм, размер 150 х 3,0 мм

Экстракция проводилась с использованием системы ускоренной экстракции растворителями ASE-350 (Dionex, США), при рабочем давлении 100 атм. В ходе работы варьировались растворители, температуры экстракции и количество циклов стадий экстракции. Подготовка образца для экстракции заключалась в следующем: 1 г измельченной (до 0,5 мм) бересты смешивали с 1 г гранулированной диатомитовой земли и переносили в стальную экстракционную ячейку объемом 10 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Хроматографическое разделение пентациклических тритерпеноидов.

При использовании «традиционного» сорбента с октадецильной привитой фазой Zorbax Eclipse Plus C18 удалось достичь приемлемого разделения всех исследуемых компонентов за 15 минут (рис. 2) при использовании в качестве элюента смеси ацетонитрил – вода, в соотношении 95:5 соответственно.

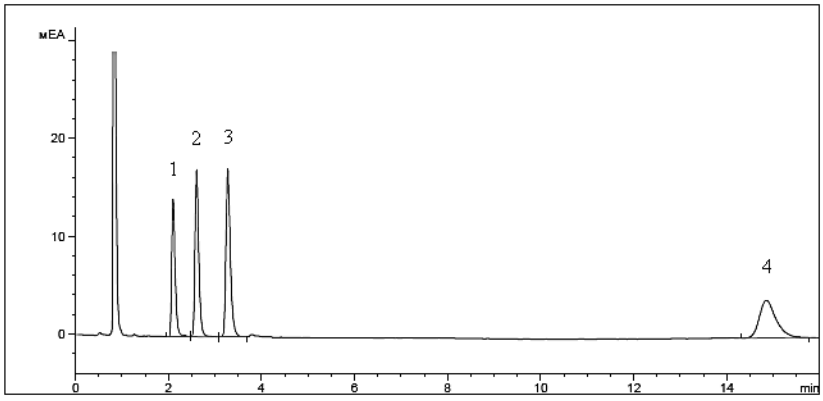


Рисунок 2. Хроматограмма стандартного раствора исследуемых веществ, 1-бетулиновая кислота, 2-бетулин, 3-эритродиол, 4-лупеол.

Экстракционное извлечение пентациклических тритерпеноидов

Классический метод экстракции по Сокслету осуществляется в течение 12 часов при использовании в качестве экстрагента горячего этанола [4] В качестве альтернативы столь трудоемкому методу нами опробована ультразвуковая экстракция при температуре 50˚С в течении 3 часов. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Извлечение тритерпеноидов этанолом методами экстракции по Сокслету и ультразвуковой экстракции (г/кг бересты).

Метод экстракции	Бетулиновая кислота	Бетулин	Эритродиол	Лупеол
По Сокслету	10,1	126	1,88	12,0
Ультразвуковая экстракция	4,62	61,3	0,74	5,37

Очевидно, что использование ультразвука для ускорения извлечения тритерпеноидов не дает существенных результатов, достигаемые за 3 часа степени извлечения примерно в 2 раза ниже, чем при применении аппарата Сокслета. В связи с этим, в качестве основного пути повышения экспрессности экстракции следует рассматривать применение более жестких условий, то есть использование субкритических растворителей при температурах превышающих температуру их кипения.

В таблице 2 представлены результаты ASE экстракции пентациклических тритерпеноидов при давлении 100 и диапазоне температур 100 – 200˚С

Таблица 2. Извлечение тритерпеноидов субкритическими органическими растворителями при различных температурах (г/кг бересты).

Экстрагент	Бетулиновая кислота			Бетулин			Эритродиол			Лупеол		
	100˚C	150˚C	200˚C	100˚C	150˚C	200˚C	100˚C	150˚C	200˚C	100˚C	150˚C	200˚C
Метанол	**20,9**	17,8	15,1	**368**	282	261	**4,09**	2,58	1,76	**10,6**	9,66	8,43
Этанол	**22,3**	20,9	17,3	**301**	280	270	**3,37**	3,23	2,06	**12,3**	9,92	8,06
Изопропанол	**21,7**	20,5	17,9	281	273	269	2,80	2,71	2,46	8,71	8,49	7,79
Ацетонитрил	12,8	18,4	**22,0**	230	261	**300**	2,48	3,03	2,73	**11,4**	8,45	8,85
Хлороформ	13,4	17,5	14,5	217	240	225	2,44	2,79	2,51	7,16	7,55	7,39
Дихлорметан	9,11	13,4	10,9	142	181	169	1,50	2,10	1,50	5,18	5,62	5,49
Ацетон	14,7	14,3	13,9	234	233	232	2,10	2,95	2,07	7,36	7,43	7,70
Гексан	1,37	10,6	13,9	37,8	186	213	1,11	1,38	2,69	6,70	8,51	7,24

Как видно из таблицы, наилучшими экстрагентами в субкритических условиях являются алифатические спирты, позволяющие извлекать тритерпеноиды в количествах, соответствующих литературным данным [2] по их максимальному содержанию в коре и вдвое превышающих значения, достигаемые при проведении экстракции по Сокслету. Повышение числа циклов субкритической экстракции (до 3) не дает существенного прироста степени извлечение, что говорит о достижении полного извлечение исследуемых компонентов в течение одного цикла. Таким образом, оптимальным следует признать проведение процесса экстракции метанолом при температуре 100˚C.

Использование экстракции субкритическим метанолом позволяет не только достичь высокой степени извлечения, но и сократить на порядок время, затрачиваемое на получение экстрактов. Полный цикл экстракции занимает не более 30 минут, что открывает возможности для разработки экспрессных методик анализа растительного сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы получены следующие основные результаты:

- Разработана методика определения бетулина, бетулиновой кислоты, эритродиола и лупеола методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием;

- Разработана методика экспрессного выделения тритерпеноидов из растительного сырья основанная на экстракции субкритическим метанолом при давлении 100 атм. и температуре 100˚C;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Jäger, H. Trojan, T. Kopp, M. N. Laszczyk, A. Scheffler. Pentacyclic Triterpene Distribution in Various Plants – Rich Sources for a New Group of Multi-Potent Plant Extracts // Molecules. 2009, Vol. 14, P. 2016-2031.

2. P. A. Krasutsky. Birch bark research and development // Nat. Prod. Rep., 2006, 23, 919–942.

3. Г.А. Толстиков, О.Б. Флехтер, Э.Э. Шульц, Л.А. Балтина, А.Г. Толстиков. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. С. 1–30.

4. Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, Н.И. Полежаева. Экстракция бетулина низшими алифатическими спиртами из внешней коры березы *Betula pendula roth*., активированной перегретым паром в присутствии щелочи // Химия растительного сырья. 2004. №2. С. 21–24.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ

И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, Ю.Г. Галяметдинов, В.В. Осипова

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

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

Для реализации процесса нанодиспергирования полимеров и фармпрепаратов с использованием метода сверхкритического антирастворителя, была разработана экспериментальная установка (рис. 1). Данная установка позволяет проводит диспергирование полимеров и фармпрепаратов в среде сверхкритического CO_2 при давлениях до 45 МПа, в диапазоне температур до 473,15К, с максимальная скорость прокачки диоксида углерода 50 г/мин, максимальная скорость прокачки раствора активного вещества 50 г/мин.

Рис. 1. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка состоит из систем создания, регулирования и измерения давления, систем измерения и регулирования температуры, системы подачи смеси «органический растворитель-полимер», сосуда образования частиц, ячейки улавливания частиц.

При выборе режимных параметров осуществления процесса диспергирования поликарбоната по методу SAS имела место ориентация на соответствующие области фазовых диаграмм бинарных систем «поликарбонат - дихлорметан», «поликарбонат-диоксид углерода», «дихлорметан - диоксид углерода» [1, 2, 3] и тройной системы «поликарбонат - дихлорметан - сверхкритический диоксид углерода».

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

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

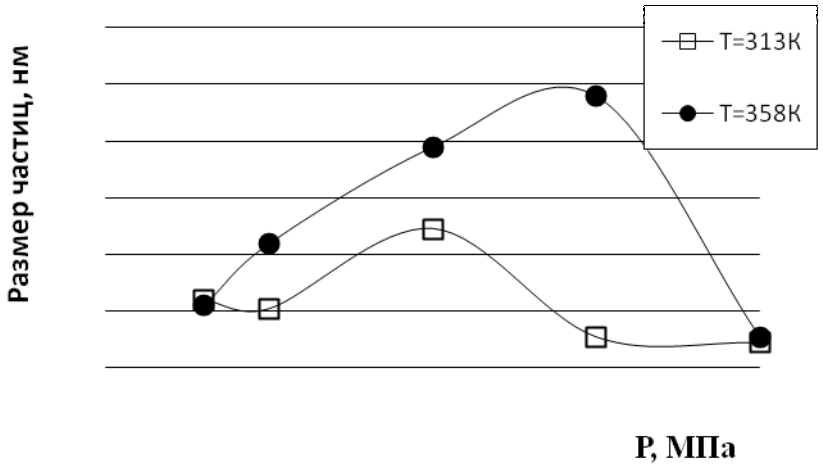


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц от давления (3% концентрация поликарбоната в дихлорметане, диаметр сопла 200 мкм): □ - T=313K и ● - T=358K.

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

Очень важным показателем эффективности примененного подхода инкапсулирования КТ CdSe/CdS в поликарбонате по технологии SAS является сохранение оптических свойств КТ в полученных нанокапсулах, о чем

свидетельствуют спектры фотолюминесценции. Наблюдается батохромный сдвиг пика ФЛ составляющий 5нм, что говорит о незначительной степени агломерации КТ в полимерной матрице[4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Ф. Хайрутдинов, Ф. Р. Габитов, Ф. М. Гумеров, Б. Ле Нейндр, Е. С. Воробьев. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2011. Т.6, **3**, 62-78.
2. A.V. Gonzalez, , R. Tufeu, P. Subra. J.Chem. Eng. Data. 2002, **47,** 492-495.
3. M.J. Lazzaroni, D. Bush, J.S. Brown, C.A. Eckert. J.Chem. Eng. Data. 2005, **50,** 60-65.
4. Т.Р. Ахметзянов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров. Вестник Казанского Технологического Университета, 2013, **10,** 93-95.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СПИРООКСАЗИНОВ, ВВЕДЕННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ В СРЕДЕ СК-CO_2

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва.

Установлено, что низкомолекулярные ароматические электронодонорные (ЭД) соединения, используемые в процессе СКФ-импрегнации термопластов фотохромными индолиновыми спирооксазинами (ИСО), могут не только менять содержание ИСО, но и влиять на состояние их окрашенных форм в матрицах термопластичных полимеров. При этом присутствие ЭД-соединений в импрегнированных термопластах может стимулировать переход окрашенных форм (В и Вх) ИСО друг в друга.

Ранее мы показали, что при введении индолиновых спирооксазинов (ИСО) в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2) в термопластичные полимерные матрицы (поликарбонат – ПК, поливинилхлорид – ПВХ, сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом – Ф-42), содержащие функциональные донорно-акцепторные группы, до 20% молекул фотохромов стабилизируется в полимере в окрашенной мероцианиновой форме. При этом в матрице ПК образуется обычно наблюдаемая при фотовозбуждении спиросоединений в растворах или в инертных полимерных матрицах «синяя» окрашенная форма **В** ИСО, в то время как во фторполимере впервые был обнаружен изомер окрашенной формы **В** – **Вх** («красная» окрашенная форма). В ПВХ присутствовали как форма **В**, так и форма **Вх** спиросоединений. Было высказано предположение, что такая стабилизация окрашенных форм индолиновых спиросоединений в полимерных матрицах осуществляется за счет образования донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда между функциональными группами спиросоединений и донорно-акцепторными фрагментами полимерных цепей. Следует отметить, что окрашенные формы ИСО сохранялись в пленках полимеров в течение длительного времени.

В данной работе с целью изучения функциональных свойств мероцианиновых форм спиросоединений в полимерных матрицах (в частности, их устойчивости и возможности перевода в другие - окрашенные или неокрашенные состояния) была проведена сверхкритическая флюидная (СКФ) импрегнация исследуемых полимеров

индолиновыми спиросоединениями в среде СК-CO_2 в присутствии низкомолекулярных электронодонорных (ЭД) соединений.

Фотохромные спирооксазины: спироантрооксазин – САО, спирофенантрооксазин – СФО и незамещенный спиронафтооксазин – СНО вводили в оптически прозрачные термопласты ПК, ПВХ и Ф-42. Навеска фотохромов составляла 0,015 г. Толщина полимерных пленок варьировалась от 120 до 375 мкм. В качестве ЭД-соединений использовали ароматические (толуол, дибутилфталат – ДБФ, диоктилфталат – ДОФ) и алифатические соединения (хлороформ и диэтиловый эфир), содержание которых в реакторе высокого давления объемом 60 $см^3$ составляло 0,17 – 4,20%об. Описание установки и методика СКФ-импрегнации приведены в работе [1]. Температура СКФ-процесса составляла 85-90^{0}С, давление – 180-200 бар, время эксперимента – 30 минут.

Обнаружено, что присутствие алифатических ЭД-соединений в ходе СКФ-импрегнации может лишь менять содержание ИСО в полимерах: увеличивать содержание САО и СФО в 3-5 раз (за счет увеличения «свободного» объема матрицы в присутствии ЭД-соединений) и уменьшать в 2-3 раза концентрацию СНО (из-за «вымывания» СНО, имеющего наименьшие размеры молекул, из пленки полимеров после сброса давления в реакторе), не влияя при этом на формы введенных фотохромов. Ароматические ЭД-соединения, в свою очередь, могут не только менять содержание спирооксазинов в полимерных матрицах, но и влиять на формы фотохромов, в которых они локализуются в термопластах, при этом важную роль играет природа самих полимерных матриц.

В частности, было показано, что ЭД-соединения - как ароматические, так и алифатические не оказывали влияния на формы фотохромов (САО, СНО, СФО), стабилизирующиеся в пленках ПК (формы А и В), при этом лишь наблюдалось уменьшение содержания окрашенной формы В ИСО в ПК. Кроме того, оказалось, что в матрице ПВХ фотохромные свойства спирооксазинов, введенных в присутствии ароматических ЭД-соединений, определяются природой ИСО. Так, например, при СК-введении СНО в присутствии толуола в пленке ПВХ отсутствовала форма В, тогда как при СК-введении СФО в присутствии толуола в ПВХ отсутствовала форма Вх. Отметим, что в отсутствие ЭД-соединений в ПВХ образуются формы А, Вх и В для всех фотохромов.

Следует отметить, что наиболее интересные результаты были получены для пленок фторполимера. В отсутствие ЭД-соединений САО в Ф-42 стабилизировался только в форме изомера Вх [2]. Однако, при СК-введении САО в матрицу Ф-42 в

присутствии ДБФ фотохром локализуется в матрице в виде нескольких форм: исходной неокрашенной формы А, «синей» окрашенной формы В и изомера окрашенной формы – Вх. В то же время при СКФ-импрегнации Ф-42 спироантрооксазином в присутствии толуола форма САО зависела от количества добавки в реакторе. Так было показано, что при содержании толуола в СК-реакторе выше 3,20 %об. в полимерной матрице Ф-42 стабилизируется только форма Вх САО (как это наблюдалось ранее при проведении импрегнации в отсутствие ЭД-соединений). Но при содержании толуола в СК-реакторе от 0,17 до 3,20 %об. в матрице Ф-42 наряду с «красной» Вх формой САО образуется «синяя» форма В. При этом, концентрация форм В и Вх САО во фторполимере была максимальна при содержании толуола в СК-реакторе, равном 0,5 и 1,67 %об., соответственно. Следует отметить, что после проведения повторной СКФ-обработки указанных образцов, которая проводилась при температуре - 85-90^{0}С и давлении 180-200 бар в течение 30 минут, и удаления из матриц остаточного количества ЭД-соединений форма В САО переходила в форму изомера Вх, при этом цвет образцов менялся с синего на красный.

Очевидно, наблюдаемые закономерности стабилизации разных окрашенных форм САО во фторполимере связаны как со «встраиванием» молекул толуола в донорно-акцепторные комплексы между фрагментами спиросоединения и группировками макромолекул Ф-42, так и с конкурентным связыванием толуола с фрагментами полимерных молекул. Кроме того, разный характер влияния ароматических ЭД-соединений на формы фотохромов, локализующихся при СК-введении в Ф-42, ПВХ и ПК, вероятно, обусловлен разной прочностью связей в донорно-акцепторных комплексах ИСО-полимер.

С целью определения роли толуола в процессах образования различных окрашенных форм САО (В и Вх) при СКФ-импрегнации матрицы Ф-42, был проведен ряд экспериментов. В частности, в работе изучалось набухание фторполимера в толуоле при обычных условиях и определялось влияния сольватации молекул фотохрома толуолом на образование той или иной окрашенной формы САО в Ф-42. Показано, что роль толуола в процессе СКФ-импрегнации фторполимера сводится только к сольватации молекул САО (Ф-42 не набухает в толуоле) и, что «синяя» окрашенная форма В САО в Ф-42 образуется при СК-введении фотохрома исключительно в условиях предварительной сольватации САО толуолом. На основании полученных данных, нами была предложена схема, отражающая динамику процесса переноса молекул САО из среды СК-CO_2 в матрицу Ф-42 и обратно при СК-введении в присутствии толуола и условия стабилизации форм В и Вх САО в Ф-42 (рис. 1).

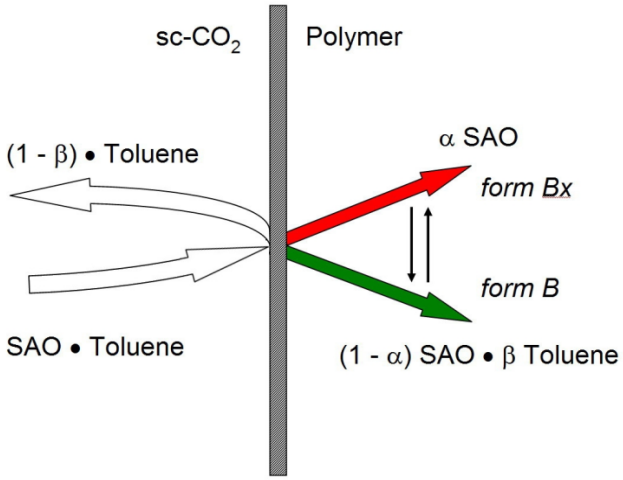


Рис. 1. Схема процесса СКФ-импрегнации матрицы Ф-42 САО в присутствии толуола.

Таким образом, установлено, что при импрегнации в СК-CO_2 условиях полимеров, содержащих функциональные донорно-акцепторные группы (бисфенольные фрагменты, атомы галогенов), индолиновыми спиросоединениями в присутствии низкомолекулярных ароматических ЭД-соединений (толуол, дифталаты) в матрицах полимеров могут образовываться различные окрашенные формы фотохромов, способные в условиях повторной СКФ-обработки переходить друг в друга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Свиридова, А.Б. Соловьева, А.О. Рыбалтовский, В.А. Тимофеева, А.В. Кривандин, О.В. Шаталова, Н.Н. Глаголев, Т.С. Зархина, В.Н. Баграташвили. // СКФТП, 2006, Т. 1, №2, с.с. 13-22.
2. Н.Н. Глаголев, А.Б. Соловьева, А.В. Черкасова, В.П. Мельников, В.Н. Баграташвили, А.Я. Ляпунов, П.С. Тимашев, А.В. Котова, Б.И. Западинский // СКФТП, 2010, Т.5, №1, с.с. 73-78.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХОЛЕСТЕРИНА В ПРИСУТСТВИИ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

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

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

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

Впервые осуществлены реакции фотокаталитического окисления холестерина синглетным кислородом в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2) в присутствии синтезированных в ходе работы фторзамещенных тетрафенилпорфиринов, как растворимых в СК-CO_2, так и иммобилизованных на фторированном сополимере, содержащем концевые сульфогруппы (МФ-4СК). Показано, что в присутствии иммобилизованных ФТФП основным продуктом окисления холестерина являлся 6-формил-B-норхолестан-3β,5β-диол. Наибольшей фотокаталитической активностью в этих условиях обладал ФТФП с гексадецильными заместителями в *пара*-положениях фенильных циклов порфиринового кольца.

Интерес к процессам окисления биологически активных молекул синглетным кислородом ($^1O_2$) с использованием порфириновых фотосенсибилизаторов, наиболее эффективными из которых являются производные тетрафенилпорфирина (ТФП), вызван возможностью образования продуктов окисления, которые трудно получить другими методами. Важными субстратами для фотоокисления $^1O_2$ являются Δ5 – стероидные олефины, прежде всего холестерин, поскольку образующиеся продукты фотоокисления холестерина можно использовать в качестве сырья для производства андрогенных гормональных препаратов. Ранее нами было показано, что при использовании иммобилизованных на сополимере МФ-4СК порфиринов в растворе, процесс протекает с трансформацией в процессе окисления шестичленного B кольца холестерина с образованием 6β-формил-B-норхолестан-3β,5β-диола [1]. Недавно было обнаружено, что производные B-норхолестана, обладают высокой противоопухолевой активностью [2].

Одним из определяющих факторов эффективности процессов окисления синглетным кислородом является время жизни $^1O_2$, вследствие чего перспективной

средой для проведения таких процессов может оказаться СК-CO_2. Действительно, время жизни τ $^1O_2$ в СК-CO_2 (~ 5 мс) [3], что значительно превосходит соответствующие значения (~ 10 мкс) в большинстве органических сред.

Цель данной работы – проведение процесса фотоокисления холестерина в среде СК-CO_2 в присутствии растворимых и иммобилизованных фторсодержащих ТФП и исследование продуктов окисления в зависимости от состояния сенсибилизатора в реакции.

Ранее нами была изучена растворимость в среде СК-CO_2 и фотокаталитическая активность ряда синтезированных ФТФП в процессе фотоокисления модельного субстрата (антрацена) [4]. Было показано, что (пентафтор)-тетрафенилпорфирин (1), а так же ряд порфиринов несущих в *пара*-положениях фенильных циклов длинноцепочечные углеводородные заместители (С5-С16), обладали достаточной растворимостью и активностью в среде СК-CO_2 при окислении субстрата. Показано, что с ростом длины цепи углеводородных заместителей в *пара*-положениях фенильных циклов порфиринов фотокаталитическая активность ФТФП в среде СК-CO_2 увеличивается. Наибольшей фотокаталитической активностью в процессе окисления антрацена обладал порфирин (2) (эффективная константа скорости реакции $К_{эф}$ = 280 л/(моль·с)), несущий гексадецильные заместители (С16) - самые длинные заместители из исследуемых. Кроме того, обнаружена экстремальная зависимость фотокаталитической активности исследуемых порфиринов в среде СК-CO_2 от концентрации сенсибилизатора и максимальное значение $К_{эф}$ наблюдалось при концентрации ФТФП ~ $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Поэтому в качестве сенсибилизатора в процессе окисления холестерина использовали несущий гексадецильные заместители ФТФП (2), продемонстрировавший наибольшую фотокаталитическую активность в реакции окисления антрацена, и (пентафтор)-тетрафенилпорфирин (1) для сравнения их эффективности.

Реакцию фотокаталитического окисления холестерина в среде СК-CO_2 проводили на установке, состоящей из реактора цилиндрической формы объёмом 40 $см^3$, снабженного магнитной мешалкой и световодом для освещения реакционной смеси лазером. Реактор продували смесью кислорода и азота (4:1 об.), затем заполняли CO_2. Концентрация порфирина составляла $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, холестерина - $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, реакцию проводили при 50 ^oC и давлении 10 МПа. Реакционную смесь освещали лазером λ = 405 нм и мощностью 100 мВт. Время реакции составляло 2,5 ч. Продукты фотоокисления исследовали методом ТСХ, элюент – смесь гексана с этилацетатом (7:3

об.). Для приготовления иммобилизованного порфиринового фотосенсибилизатора низкомолекулярную фракцию МФ-4СК (протонированная форма сополимера тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира, содержащего сульфогруппу), растворяли в смеси хлороформа и изопропилового спирта (1:1, об.) и к полученному раствору добавляли раствор порфирина в этой же смеси растворителей и перемешивали 20 минут. Массовое соотношение порфирин : МФ-4СК - 1:18. Структура продуктов окисления холестерина подтверждалась данными ТСХ, ^{1}Н-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Рис 1. Основные продукты окисления холестерина в среде СК-CO_2 в присутствии растворимых и иммобилизованных ФТФП.

Основным продуктом окисления холестерина, в присутствии растворимых ФТФП, оказался 7α-гидроперекись-3β-гидрокси-холест-5-ен, выход которого составил 18-20% (порфирин 1) и 33-35% (порфирин 2). В присутствии иммобилизованных порфиринов окисление протекало с сужением В кольца и образованием 6-формил-В-норхолестан-3β,5β-диола. В этом случае выход реакции составлял 3-5% и 35-40% (в присутствии порфирна 1 и 2, соответственно), что значительно выше значений полученных при проведении реакции в хлороформе (выход продукта 2% и 10%, соответственно). Увеличение выхода производного В-норхолестана в среде СК-CO_2 подтверждает перспективность этой среды для проведения фотокаталитического окисления холестерина.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ржезников В.М., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б. и др. Способ получения 6β-формил-В-норхолестан-3β,5β-диола. Патент РФ №2281289, 2006.
2. Carvalho J. F. S., Silva M. M. C., Moreira J. N. et al. J. Med. Chem., 2009, V. 52, № 13, P. 4007.
3. Okamoto M., Tagaki T., Tanaka F. Chem. Lett., 2000, V. 29, № 12, P. 1396.
4. Шершнев И.В., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б. и др. В Сборнике тезисов докладов VII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации», 2013, с.99-100.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТИДА НА ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЯХ В ОБЫЧНЫХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕДАХ

А.В. Шляхтин[1], *И.Э. Нифантьев*[1], *Д.А. Леменовский*[1], *В.В. Багров*[1], *А.Н. Тавторкин*[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

[2]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва

Замена традиционно используемых органических растворителей все шире используется в различных химико-технологических процессах ввиду возрастания актуальности проблем охраны окружающей среды. К преимуществам СК-сред относятся более высокие коэффициенты теплопереноса и массопереноса, более низкая стоимость, негорючесть, нетоксичность, легкое отделение от продуктов, возможность в значительных пределах регулировать растворяющую способность изменением внешних параметров. Особенно значительные количества растворителей применяются в процессах синтеза и модификации высокомолекулярных веществ. В данной работе впервые исследована возможность проведения полимеризации лактида на органических, не содержащих металлов, катализаторах, в среде СК-CHF_3.

Проведено сравнение процессов полимеризации лактида – циклического эфира молочной кислоты, в обычных органических растворителях (хлористом метилене, толуоле) и в СК-CHF_3.

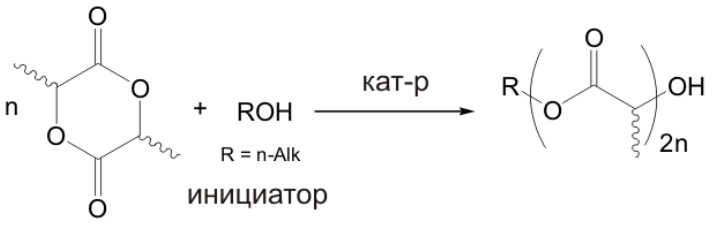
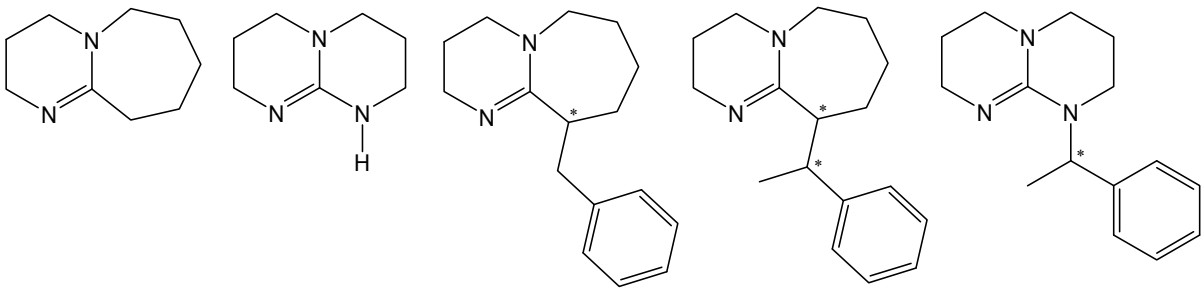


Схема 1. полимеризации лактида с раскрытием цикла.

Полилактид является заменой нефтепродуктов при изготовлении изделий, применяемых в быту и в медицине. В связи с этим, использование органических катализаторов совместно с легко удаляемым фтороформом в растворной полимеризации лактида представляется более перспективным, чем использование металлосодержащих катализаторов (например, октаноата олова (II)) и тяжелых

органических токсичных растворителей (хлористого метилена, тетрагидрофурана). В настоящей работе в качестве катализаторов были исследованы органические основания - **DBU** и **TBD**. Также для изучения возможности проведения стереоселективной полимеризации были исследованы производные этих оснований, содержащие центры хиральности, **- 1**, **2** и **3**.



DBU **TBD** **1** **2** **3**

Исследования растворимости полилактида в среде CHF_3, выполненные в работах [1 - 3], свидетельствуют о его нерастворимости при давлении и температуре, которые использовались в настоящем исследовании (40 ºС, 155 атм). Собственное исследование, выполненное в оптической ячейке высокого давления, показало полную растворимость исходного мономера в условиях реакции. Следовательно, реакция в СК-CHF_3 начинается в гомогенных условиях, в процессе реакции полилактид образует вторую фазу, и система становится гетерогенной. В толуоле и хлористом метилене реакция протекает гомогенно.

Данные по конверсии мономера, молекулярно-массовым характеристикам и стереоселективности процесса приведены в таблице 1.

Сопоставление полученных в хлористом метилене, толуоле и в СК-CHF_3 результатов позволяет сделать следующие выводы.

1) Повышение температуры гомогенного процесса в органических растворителях (№ 1, 2) приводит к уменьшению молекулярной массы полимера за счет возрастания числа процессов обрыва растущих цепей, а также к уменьшению стереоселективности процесса. Аналогичное повышение температуры в СК-CHF_3 (№ 3, 4) не приводит к уменьшению молекулярной массы и значительному снижению стереоселективности, что может быть связано с нерастворимостью полимера в реакционной среде, выходом макромолекул из зоны реакции, следовательно, с торможением процессов обрыва цепей.

Таблица 1. Полимеризация лактидов на органических основаниях, $[мономер]_0$: $[инициатор]_0$: $[катализатор]_0$ = 100 : 1 : 1.

№ п.п.	р-тель	$[мономер]_0$[1]	T, °C	время, ч	$M_n \times 10^{-3}$ (ГПХ)[2]	PD[3]	конв., % (ЯМР)	P_i[4] (ЯМР)
				DBU				
1	CH_2Cl_2	0.992	40	4	11.4	1.3	~ 100	0.61
2	$C_6H_5CH_3$	0.992	80	4	2.3	3.2	~ 100	0.42
3	CHF_3	0.132	40	6	12.0	1.8	87	0.59
4	CHF_3	0.132	80	6	12.3	2.2	89	0.56
				1				
5	CH_2Cl_2	0.992	RT	24	н.д.	н.д.	9	н.д.
6	$C_6H_5CH_3$	0.992	80	4	8.5	1.4	56	0.49
7	CHF_3	0.132	80	6	10.1	1.8	50	0.60
				2				
8	$C_6H_5CH_3$	0.992	80	4	н.д.	н.д.	23	н.д.
9	CHF_3	0.132	40	4	7.7	2.1	58	0.59
				TBD				
10	CH_2Cl_2	0.992	RT	1	12.8	1.2	~ 100	0.59
11	CH_2Cl_2	0.992	-20	1	11.0	1.4	~ 100	0.60
12	CHF_3	0.132	40	1	15.8	2.5	78	0.58
				3				
13	CH_2Cl_2	0.992	20	3.5	8.5	1.3	91	0.66
14	CH_2Cl_2	0.992	40	3.5	10.6	1.3	94	0.59
15	CH_2Cl_2	0.992	-20	5	8.0	1.4	~ 100	0.76
16	CHF_3	0.132	40	3.5	6.2	1.4	55	0.63

[1] – начальная концентрация мономера

[2] – среднечисловая молекулярная масса по данным гель-проникающей хроматографии

[3] – полидисперсность по данным гель-проникающей хроматографии

[4] – стереоселективность полимеризации по данным ^{13}C ЯМР

2) **DBU**, **TBD** и **3** проявляют высокую активность, в отличие от **1** и **2**, например, **3** дает 100 % конверсию мономера в CH_2Cl_2 при - 20 °C за 5 ч (№ 15).

3) В отличие от **DBU**, **TBD**, их производных **1** и **2**, проявивших слабую стереоселективность P_i в полимеризации DL-лактида ($P_i \approx 0.60$), **3** проявил более

высокую стереоселективность P_i (P_i = 0.76 в CH_2Cl_2 при - 20 °C при 100 % конверсии мономера).

Полученные данные указывают на возможность осуществления полимеризации лактида в СК-средах, в т.ч. стереоселективной, на органических катализаторах. Характеристики получаемых в среде СК-CHF_3 полилактидов (стереоселективность, молекулярная масса) не уступают характеристикам полилактидов, получаемых на тех же катализаторах, в CH_2Cl_2 или толуоле. Полученные в СК-CHF_3 продукты представляют собой вспененную массу, не содержащую остатков растворителей и металлов.

Авторы выражают благодарность научно-образовательному центру по сверхкритическим флюидам МГУ имени М.В. Ломоносова (НОЦ СКФ МГУ)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] J. S. Lim, J.-Y. Park, Ch. H. Yoon, Y.-W. Lee, K.-P. Yoo / Cloud Points of Poly(L-lactide) in HCFC-22, HFC-23, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-152a, HFC-227ea, Dimethyl Ether (DME), and HCFC-22 + CO2 in the Supercritical State // J. Chem. Eng. Data. - 2004. - V. 49. - No 6. - P. 1622 - 1627.

[2] B.-Ch. Lee / Effect of Solvent Composition and Polymer Molecular Weight on Cloud Points of Poly(L-lactide) in Chlorodifluoromethane + Carbon Dioxide // J. Chem. Eng. Data. - 2003. - V. 48. - No 4. - P. 774 - 777.

[3] Y.-M. Kuk, B.-Ch. Lee / High-Pressure Phase Behavior of Poly(D,L-lactide) in Chlorodifluoromethane, Difluoromethane, Trifluoromethane, and 1,1,1,2-Tetrafluoroethane // J. Chem. Eng. Data. - 2002. - V. 47. - No 3. - P. 575 - 581.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Научное издание

Материалы
V Всероссийской школы – конференции молодых ученых
«Сверхкритические флюидные технологии
в решении экологических проблем»

Подписано в печать 20.05.2014. Формат 70×104/16.
Тираж 70 экз.

Типография «Испо-Принт» , Москва, ул. Щипок ,28